

Atactic Polypropylene과 Styrene의 Graft 共重合(I)

動力學的 研究

鄭 基 現 · 白 泰 茂 · 朴 明 煥

인하대학교 공과대학 고분자공학과

(1979년 9월 10일 접수)

Graft Copolymerization of Styrene onto Atactic Polypropylene (I) A Kinetic Study

Ki-Hyun Chung, Tae-Moo Baik, and Myung-Whan Park

Department of Polymer Science and Technology, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received September 10, 1979)

要旨 : Co⁶⁰(10,000 curie)을 방사선원으로 하여 -78°C, 공기존재하에서 APP를 전조사시킨 후 styrene과 80~110°C에서 열중합시켰다. Graft생성물 속에 포함되어 있는 homopoly-styrene을 methyl ethyl ketone을 용매로 사용하여 추출하였으며 graft%는 원심분리법을 이용하여 결정하였다.

그 결과 중합시간에 따라 graft%는 1차적으로 증가하였고 중합온도가 증가함에 따라 graft속도가 증가하였다. 또한 graft중합에 요하는 overall activation energy가 16.8kcal/mole임을 알았으며 선량과 graft속도의 관계로부터 graft속도는 선량의 1.03승에 비례함을 알았다.

Abstract: Atactic polypropylene samples were preirradiated with Co⁶⁰ radiation source (10,000 curie) at -78°C in air atmosphere, and then subjected to thermal graft copolymerization of styrene at 80~110°C. The homopolystyrene contained in the grafted product was extracted with methyl ethyl ketone solvent, and the centrifugal method was employed to determine the graft%.

The results showed that the graft% was directly proportional to the polymerization time and the grafting rate was increased with the polymerization temperature. The overall activation energy of this graft copolymerization was determined to be 16.8 kcal/mole. From the relationship between grafting rate and dose, grafting rate was proportional to 1.03 order of the dose.

1. 序 論

폴리프로필렌 생산공장에서는 프라스틱이나 합성섬유로 이용되는 폴리프로필렌(IPP)에 대하여 약 7~10%의 어탁틱 폴리프로필렌(APP)이 부생된다. 이 APP는 섬유나 프라스틱 원료로 사용될 수 없다. 따라서 1961년경부터 이의 공업적 유효이용에 관한 많은 연구가 시행되어 왔다. 즉 금속가공윤활제로서의 이용¹, 고무가공제로서의 이용^{2,3,4,5}, 성형물로서의 이용^{6,7}, 직물가공제로서의 이용⁸, 그리고 접착성 조성물의 성분으로서의 이용^{9,10,11} 등이 있으며, 프라스틱 개질제로서의 이용 연구로는 APP와 폴리에틸렌과의 blend¹², APP와 PVC와의 blend^{13,14} 등이 발표되었으며, monomer를 APP에 graft시키는 방법으로는 APP를 화학적으로 hydroperoxide화시킨 후 monomer를 반응시키는 방법^{15,16,17}, 또는 방사선을 이용하는 방법^{18,19} 등이 알려져 있다.

Montecatini社⁷에서는 공업적으로 APP를 이용할 목적으로 benzene에 APP를 용해시킨 후 styrene과 benzoyl peroxide를 가하여 graft 공중합시켰으며 얻어진 생성물을 내충격성 polystyrene에 사용하려는 시도를 한 바 있으나 계통적인 연구는 아직 찾아볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 isotactic polypropylene 생산시 부생되는 저분자량체의 APP물성을 개량하기 위한 기초적 연구로서 APP를 Co⁶⁰으로 전조사시켜 styrene을 graft 공중합시켰으며, 이의 동력학적 연구를 행하였다.

2. 實 驗

試料

본 연구에 사용된 APP는 분자량 10,000의 大韓油化社製로서 APP내의 IPP를 추출하기 위하여 n-pentane을 이용 추출 정제후 사용하였다. Styrene은 WAKO社製 1급 시약을 상법에 의해 정제 사용하였으며 그 밖에 본 실험에서 사용한 것은 모두 1급시약을 그대로 사용하였다.

前照射

APP의 Tg(-13°C)이하 온도인 -78°C에서 粉狀의 APP를 시험관에 넣고 dry ice가 채워진 Dwar병속에 넣고 공기존재하에서 조사시켰다. 이때 선원은 Co⁶⁰ (10,000 curie)을 사용하였고 선량율은 각각 0.321, 0.300, 0.642 Mrads/hr로 고정시켰으며 총선량은 시간에 따라 조절하였다.

graft 重合

전조사시킨 APP 2g에 styrene monomer 8.5g을 중합용 시험관에 넣고 swelling시킨 후 freeze & thaw 방법으로 3~4회 degassing시켰다.

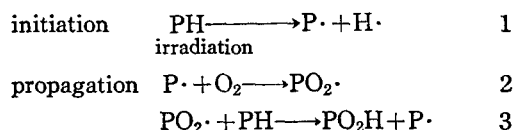
그후 질소를 충전시켜 80, 90, 100, 110°C의 온도에서 각각 열중합시켰다. 열중합체 중의 부생 homopolystyrene을 추출하기 위해 methyl ethyl ketone (이하 MEK로 略稱)을 용매로 사용하여 0°C에서 19,000rpm으로 20분간 원심분리시켜 상층부의 투명한 용액을 제거한 후 다시 MEK를 넣어 향량이 될 때까지 원심분리를 반복시켰다. 이를 감압건조하고 평량한 후 다음식으로 graft%를 결정하였다.

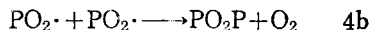
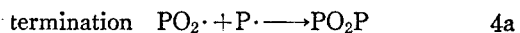
$$\text{graft}\% = (P - P_0)P_0 \times 100$$

여기서 P₀는 graft 전의 무게이고 P는 graft 후의 무게이다. 또한 몇개의 시료에 대하여 원심분리한 후 상층부의 투명한 용액을 과잉량의 methanol에 침전시켰으며 이를 여별하여 감압건조하였다. 이때 얻어진 polymer를 benzene에 녹여 film을 만들었으며 적외선 분광기(Perkin Elmer 521)를 이용하여 film에 대한 적외선 spectrum을 조사하였다.

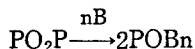
3. 結果 및 考察

공기 존재하에서 APP를 전조사시킬 때의 반응 mechanism은 아래와 같이 복합적인 반응으로 알려져 있다^{20,21,22}.





4a식 또는 4b식과 같이 생성된 polymeric diperoxide는 오직 graft copolymer만을 생성시키는데 반하여 polymeric hydroperoxide는 동량의 graft copolymer와 homopolymer를 생성시킨다.



graft copolymer



graft copolymer homopolymer

위 식에서와 같이 생성된 polymeric hydroperoxide나 polymeric diperoxide는 60~70°C에서부터 분해가 시작되며 상온에서는 상당히 안정하기 때문에 장시간 보관이 가능하다^{22,23}. 또한 APP의 Tg이하 온도에서 전조사시켰기 때문에 polymeric segment의 운동성이 낮아 인접한 polymeric segment로부터 수소원자의 abstraction이 어렵게 되어²⁰ 3식의 반응은 거의 일어나지 않는 것으로 사료된다.

다음 Fig. 1은 원심분리 후 상층부의 투명용액에 용해되어 있는 polymer의 적외선 spectrum이며 polystyrene standard curve와 일치하는 것으

로 본 실험에서의 원심분리추출방법이 유효함을 알았다.

일정한 전조사조건하에서의 중합온도와 중합시간에 따른 graft%를 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 초기중합시간에서 graft%는 중합시간에 따라 1차적으로 증가하고 있으며 직선의 기울기로부터 graft속도를 결정하였다. 또한 중합온도가 높아짐에 따라 graft속도가 증가함을 알 수 있다.

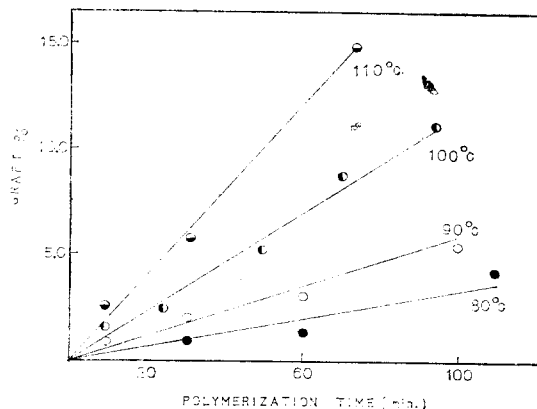


Figure 2. Relationship between polymerization time and graft%.

Preirradiation condition
dose rate 0.3 Mrads/hr.
total dose 6 Mrads

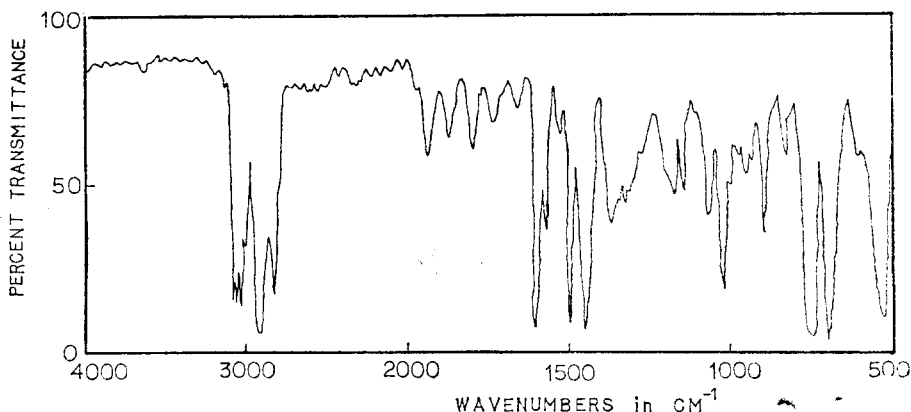


Figure 1. Infrared spectrum of extracted polystyrene.

Fig. 2에서 결정된 graft속도의 대수를 온도의 역수에 대해 plot한 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3의 Arrhenius plot의 기울기로부터 graft공중합 시킬 때 초기중합반응시간에 있어서의 overall activation energy가 16.8kcal/mole이 됨을 알았다.

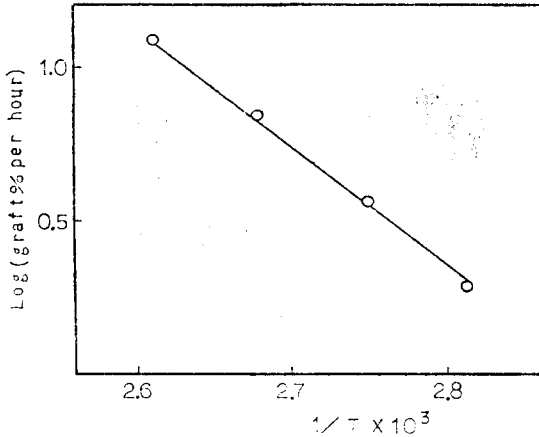


Figure 3. Arrhenius plots of the rate of grafting styrene onto preirradiated APP.
Preirradiation condition
dose rate 0.3 Mrads/hr.
total dose 6 Mrads

일정한 중합조건에서 선량과 선량율이 graft속도에 미치는 영향을 Fig. 4에 도시하였다. 일정한 선량율에서는 선량이 증가함에 따라 graft속도가 증가하며 각 직선의 기울기는 1.03이었다. 즉 graft속도는 선량의 1.03승에 비례하였다.

$$V = KD^{1.03}$$

여기서 K는 비례상수이다. 또한 일정한 선량하에서 선량율이 증가하면 graft속도가 감소함을 알 수 있다. 위의 2식과 4c식은 경쟁반응이며 선량율이 커지면 polymer radical의 농도가 커져서 radical 농도의 제곱에 비례하는 4c식의 반응이 우세하게 된다.

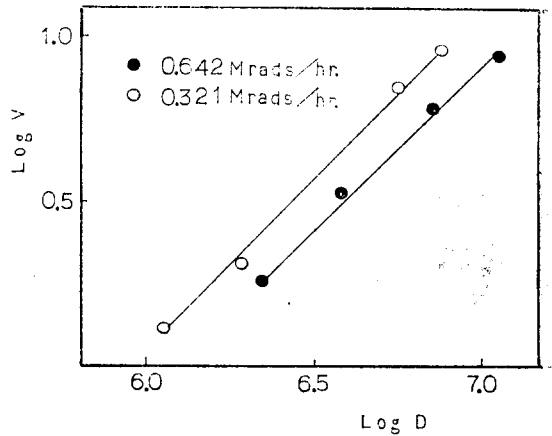


Figure 4. Influence of the dose on the rate of grafting styrene onto APP.
Polymerization condition
polymerization temperature 100°C
polymerization time 1 hour

그결과 생성되는 peroxide radical의 농도 (2식에 의한 반응)가 감소하여 상대적으로 graft속도가 감소하는 것으로 사료된다.

4. 結 論

전조사 APP에 styrene monomer를 graft공중합시킨 결과 일정한 전조사 조건하에서 중합시간에 따라 graft%는 1차적으로 증가하였으며 중합온도가 높아짐에 따라 graft속도가 증가하였다. 또한 온도와 graft속도와의 Arrhenius plot으로부터 graft중합에 요하는 overall activation energy가 16.8 kcal/mole이 됨을 알았다. 일정한 중합조건에서 graft속도는 선량의 1.03승에 비례하였고 일정한 선량하에서 선량율의 감소에 따라 graft속도가 증가하였다.

引 用 文 獻

1. 特公 昭, 40-27733.
2. 箕浦 他, 日本ゴム協誌, **38**, 740(1965).
3. 箕浦 他, 日本ゴム協誌, **37**, 590 (1964).
4. 箕浦 他, 日本ゴム協誌, **38**, 496 (1965).
5. 箕浦 他, 日本ゴム協誌, **38**, 993(1965).
6. 特公 昭, 36-6691.
7. 特公 昭 34-4289.
8. 特公 昭 42-1035.
9. 特公 昭 49-4063.
10. 特公 昭 48-47539.
11. 特公 昭 42-13528.
12. N. V. stamicarbon, *Brit.* 927881(1963).
13. E. H. Herz, *J. Polymer Sci.*, **22**, 325 (1956).
14. N. E. Davenport, *Brit. Plast.*, **33**, 549(1959).
15. 特公 昭 34-3237.
16. 特公 昭 35-1840.
17. Montecatini, *Ital.* 580203.
18. 特公 昭 36-22884.
19. 特公 昭 36-2241.
20. A. Chapiro, *J. Polymer Sci., Symposium* No. 50, 181 (1975).
21. A. Chapiro, *Radiat. phys. Chem.*, **9**, 55(1977).
22. 祖父 江 他, 工業化學雜誌, **64**(8). 181(1961).
23. R. A. Veselovskii et al, *Vysokomol. Soyed.*, **A10**(4), 760 (1968).