

Atactic Polypropylene 과 Styrene 의 Graft 共重合 (Ⅰ)

—Graft 共重合體의 분자특성해석—

鄭基現* · 白泰茂* · 金榮俊* · 閔泰益** · 邊衡直***

*인하대학교 공과대학 고분자공학과

**아주공과대학 화학공학과

***한국원자력연구소 방사선화학연구실

(1979년 10월 8일 접수)

Graft Copolymerization of Styrene onto Atactic Polypropylene (Ⅱ)

—Characterization of Graft Copolymer—

Ki-Hyun Chung*, Tae-Moo Baik*, Young-Joon Kim*, Tae-Ik Min**, Hyung-Chick Pyun***

*Dep't of Polymer Science and Technology, Inha University, Incheon 160, Korea

**Dep't of Chemical Engineering, Ajou Institute of Technology, Suwon 170, Korea

***Radiation Chemistry Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea

(Received Oct. 8, 1979)

要約: Co⁶⁰감마선(선량율: 9.9×10^5 rad/hr)을 이용하여 공기 존재하에서 동시 조사법에 의해 atactic polypropylene (APP)에 styrene을 graft 공중합시켰다. CCl₄단일용매를 전개용매로한 薄層크로마토(TLC)분리에 의해 graft반응생성물로부터 미반응 APP를 분리하였으며, Thin layer-FID chromatography를 이용하여 분리된 크로마토그램을 정량한 결과로부터 mother polymer (APP)의 graft효율을 산출하였다. Polymer의 graft효율은 조사선량에 비례함을 알 수 있었다.

Abstract: Atactic polypropylene (APP) was copolymerized with styrene monomer under air atmosphere by simultaneous irradiation method using Co⁶⁰ γ -ray (dose rate: 9.9/hr). Unreacted APP was separated from the graft product by thin layer chromatography (TLC), using CCl₄ as a developer. From the results of the chromatograms obtained by Thin Layer-FID chromatography, graft efficiency of mother polymer (APP) was evaluated. Graft efficiency of polymer was found to be proportional to the total dose.

1. 序 論

불균일계에서 성분 A인 polymer에 대해 성분

B인 monomer를 graft반응시켜 얻은 graft 생성물중에는 homopolymer B 및 미반응 mother polymer A가 존재하는 것은 피할 수 없다. 그러

므로 얻어진 graft중합물로부터 polymer B의 용매로 반응물을 추출하고, polymer A의 중량증가율을 구하여 그 값을 보통 graft효율이라고 부른다^{1,2}. 그러나 그 값을 진정한 의미에서 graft효율이라고 부를 수 없는 것은 쉽게 이해된다^{3,4}. 그 결과 얻어진 graft중합물로부터 true graft공중합체를 분리하는 방법의 개발, 노력이 경주되어 왔다. 그 예로서 density gradient centrifugation 등의 응용연구가 보고되었다^{5,6}. 그러나 液相에 있어서 graft공중합체가 유화작용을 하여 계내에 존재하는 각 성분의 화합물을 분산시키는 효과를 나타낸다고 알려져 있다⁷. 이러한 사실은 true graft공중합체의 분리가 더욱 불가능하다는 것을 시사해 준다.

그런데, 최근 H. Inagaki 등^{8,9,10}은 cellulose에 styrene을 graft공중합시켜 얻은 graft중합물을 산가수분해처리로 cellulose chain을 절단시키고 회수된 polystyrene으로부터 말단에 glucose기를 함유하는 polystyrene과 attendant homopolystyrene의 혼합물을 薄層크로마토法(TLC)에 의해 분리하고, 이로부터 true percentage of graft를 결정할 수 있음을 보고하고 있다.

즉 그들은 상기의 graft중합물을 acetylation시킨 다음 용액으로 만들고 TLC法을 적용하여 미반응 cellulose triacetate (CTA), CTA-g-polystyrene, homopolystyrene의 3성분으로 분리정량화하였다고 보고한 바 있다¹¹.

본 연구에서는 isotactic polypropylene 생산시에 부생되는 비교적 저분자량체인 atactic polypropylene (APP)의 물성을 개량하기 위한 기초적 연구로서 Co⁶⁰감마선을 이용하여 APP에 styrene monomer를 공기존재하에서 동시 조사법에 의해 graft중합을 실시하고, 얻어진 graft생성물로부터 TLC法에 의해 미반응 APP를 분리하였다. 분리된 TLC크로마토그램을 정량화하는데는 TLC plate 위에서 다량분리 分取하여 원소분석 결과로부터 구한 APP의 graft효율과 Thin Layer-FID法으로 부터 결정한 값을 비교검토하였다.

2. 實 驗

2-1. 試 料

본 연구에 사용된 APP와 styrene monomer는 前報¹²와 같이 정제하여 사용하였으며, APP의 분자량은 10,000이었다. 벤젠 및 메탄올은 공업용을 정제하여 사용하였으며, 그 밖에 본 실험에 사용된 것은 모두 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2-2. Graft共重合

약 5 ml의 중합용 시험관에 0.2g의 APP와 소정량의 styrene monomer를 넣고 1시간동안 swelling시킨 후 Co⁶⁰의 source를 사용하여 동시 조사법에 의한 방사선 중합을 하였다.

감마선의 선량율은 $9.9 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ 로 고정하였으며 total dose는 조사시간으로 조절하였다. 중합시킨 sample은 즉시 과량의 메탄올에 침전시켜 중합을 금지시켰으며, 침전된 생성물을 여과시킨 후 감압건조하여 다음 식으로 중량증가율을 결정하였다.

Weight increase(%)

$$= \frac{\text{weight of product} - \text{weight of original APP}}{\text{weight of original APP}}$$

×100

2-3. TLC 分離方法

前報¹³에서와 같이 gypsum binder를 함유하지 않은 silica gel로서 kiesel gel H(E Merk AG, Darmstadt, FGR)를 흡착제로 사용하여 유리판 위에 0.25mm의 두께로 塗裝하여 박층판을 만들었다. Gel상은 사용하기 직전에 120°C에서 1시간 이상 가열하여 활성화시켰다. APP와 graft생성물은 벤젠용매에, 그리고 homopolystyrene은 THF용매에 각각 5g/l의 농도로 용해시켜 stock solution을 조제하였으며, microsyringe를 이용하여 polymer를 약 20μg을 함유하는 stock solution을 박층판의 밀면으로부터 2cm되는 곳에 滴下하였다. 박층판을 실온에서 數分 건조한 후 전개용매가 들어 있는 전개조 내에 설치하였다. 용매의 先端이 밀면으로부터 12cm의 거리에 올라갔을 때 박층판을 전개조로부터 제거하

여 실온에서 건조하였다.

그후 박층판에 thymol blue(에틸알코올-물(용적비 1:1)) 포화용액을, 계속해서 10N-H₂SO₄ 수용액을 분무하면, polymer가 존재하는 부분은 violet색으로 발색하였다.

2-4. TLC分離의 展開溶媒 選定實驗

TLC분리실험에 적합한 전개용매를 선정하기 위해서, 정제한 APP와 homopolystyrene에 대해서 단일 용매를 사용하여 TLC에 의한 전개실험을 한바 그 결과는 Table I과 같다. 여기서 Rf 값은 sample이 滴下된 곳에서 전개용매의先端까지 완전히 이동하였을 때를 1로 하였으며 전혀 이동하지 않았을 때를 0으로 하였다.

또한 Snyder¹⁴에 의한 solvent strength parameter, ϵ° 도 함께 나타냈다. 이 결과에 따르면 APP와 polystyrene의 Rf값의 차이가 많은 CCl₄와 cyclohexane이 가장 양호한 전개제임을 알 수 있었으나, cyclohexane의 경우에는 전개시 약간의 tailing현상이 나타나므로 CCl₄를 전개용매로 선정하였다.

Table I. Results of TLC Developments with Single Solvent

Developer	ϵ° a)	Rf	
		APP	PST
Cyclohexane	0.04	1 ^{b)}	0
CCl ₄	0.18	1	0
P-Xylene	0.26	1	1
Benzene	0.32	1	1
THF	0.45	1	1

a) Solvent strength parameter ϵ° values for alumina are relative to solvent pentane, for which ϵ° is defined equal to Zero.

b) Slightly tailing upward from the starting position.

2-5. 크로마토그램의 大量分離와 元素分析

Graft생성물의 graft효율을 결정하기 위하여 2-3절과 같이 만든 박층판에 주사기를 이용하여 graft생성물을 약 40mg 함유하는 용액을 박층판 밑면으로부터 2~6cm사이에 滴下하였다. 박층판을 실온에서 數分 건조하고 전개용매가 들어

있는 전개조 내에 뚜껑을 반쯤 개방상태로 설치하여 8시간 방치한 후 박층판을 전개조로부터 제거하여 실온에서 건조하였다. 박층판의 upper 부분과 lower 부분을 각각 silica gel과 함께 박층판으로부터 따로 취하여 원통형 여과지에 각각 넣은후 upper부분은 CCl₄, lower부분은 THF로 실온에서 24시간 추출하였다. 이 추출액을 vacuum desiccator를 이용하여 실온에서 농축시킨 다음 과량의 메탄올에 침전시켰다. 이와같이 하여 얻은 sample을 원소분석기(Model-180, F & N scientific Co.)를 이용하여 lower부분과 upper부분의 carbon content를 결정하였다.

2-6. Thin Layer-FID Chromatography

75 μ m의 두께로 silica gel을 塗裝한 길이 148 mm, 직경 0.9mm의 quartz rod (IATROSCAN TH-10)표면에서 분리조작하였다. Stock solution은 graft생성물을 벤젠에 1g/l의 농도로 용해시켜 조제하였으며, microsyringe를 사용하여 polymer 1.5 μ g을 함유하는 stock solution을 rod의 끝에서 3cm 떨어진 곳에 滴下한 다음 용매가 들어있는 전개조내에 rod를 설치하였다.

전개완료후 chromatoplate와 마찬가지로 100°C oven에서 전기용매를 휘발시킨 후 rod를 FID가 장치된 기기(Iatron Thin Chromatograph Model TFG-10, Iatron Co. Ltd., Tokyo, Japan)에서 scanning하였다. 이때 air flow를 310ml/min., hydrogen flow를 1.18kg/cm², chart speed를 240 mm/min, pen range를 0.5V로 고정시켜 scanning하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 照射時間이 重量增加率에 미치는 영향

조사시간과 증량증가율과의 관계는 Table II, III에 표시한 바와 같다. 조사시간이 증가함에 따라 증량증가율과 polystyrene의 수율이 증가함을 알 수 있으며, 이것은 조사시간이 증가함에 따라 APP backbone상에 radical생성이 증가할 뿐만 아니라, monomer의 conversion이 증가함으로 결과적으로 증량증가율이 증가된 것으로 생각된다. 또한 같은 조사시간에서 styrene/APP의 weight ratio가 5.45/1인 것이 3.60/1보다 증

량증가율이 큰 것을 알 수 있다.

이 결과는 $R_p \propto [M]$ 의 관계에 일치하는 것으로서 불균일제에서 방사선 graft공중합에 있어서도 normal polymerization kinetics가 적용된다는 것을 시사해 준다.

Table II. Effect of the Total Dose on the APP-Styrene Graft Copolymerization¹⁾

Sample Code	Irradiation		Total conv. of styrene (%)	Wt. increase ³⁾ (%)
	Time (hr.)	Total dose ²⁾ ($\times 10^6$ rad)		
G-A4	4	3.96	2.2	8.0
G-A8	8	7.92	12.6	45.5
G-A13	13	12.87	23.3	84
G-A16	16	15.84	33.9	122
G-A19	19	18.81	47.8	172

1) Styrene/APP=3.60/1 by weight

2) Dose rate= 9.9×10^5 rad/hr.

3) Wt. increase(%)=weight of graft product-weight of original APP/weight of original APP $\times 100$

Table III. Effect of the Total Dose on the APP-Styrene Graft Copolymerization¹⁾

Sample code	Irradiation		Total conv. of styrene (%)	Wt. increase ³⁾ (%)
	Time (hr.)	Total dose ²⁾ ($\times 10^6$ rad)		
G-B4	4	3.96	5.1	28.0
G-B8	8	7.92	13.9	75.5
G-B13	13	12.87	25.0	136
G-B16	16	15.84	30.6	167
G-B19	19	18.81	40.0	218

1) Styrene/APP=5.45/1 by weight

2) Dose rate= 9.9×10^5 rad/hr.

3) Wt. increase(%)=weight of graft product-weight of original APP/weight of original APP $\times 100$

3-2. TLC分離

Fig. 1은 전개용매를 CCl_4 로 하여 APP(1), G-A16(2), homopolystyrene(3)을 TLC法으로 전개시킨 결과이다. Fig. 1으로부터 graft생성물은 lower부분과 upper부분으로 분리되었으나, graft공중합체(APP-g-styrene)의 전개이동여부를 확인하기 위하여, 2-5결과 같이 대량분리 분취한 후 원소분석을 하였다.

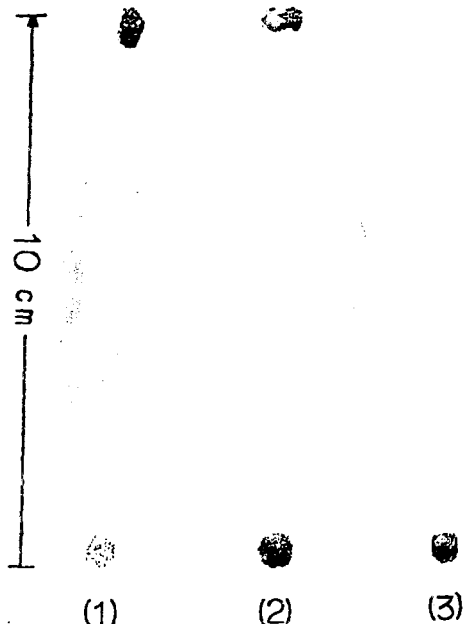


Figure 1. Chromatogram obtained for APP(1), G-A16(2) and homopolystyrene (3) samples by using CCl_4 as a developer. Origin at bottom; Solvent front at top.

3-3. 元素分析에 의한 graft效率(%)의 計算

Table IV는 styrene/APP의 weight ratio가 5.45/1인 series에 대해 원소분석한 결과로서 upper부분은 모두 APP의 carbon content 이론치(85.64%)와 거의 일치하였으며, lower부분은 styrene의 carbon content 이론치(92.26%)보다 적고 APP의 carbon content보다 큰 값을 나타내었다. 따라서 upper부분은 unreacted APP이고, lower부분에는 graft공중합체와 homopolystyrene이 이동하지 않고 존재하는 것으로 사료된다.

Graft공중합으로 얻어진 생성물에는 unreacted APP, APP-g-styrene, attendant homopolystyrene이 존재하므로 (1)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Product의 중량} = \text{UA중량} + \text{GA중량} + \text{GS중량} + \text{HS중량} \cdots (1)$$

여기서 UA는 unreacted APP, GA는 grafted APP, GS는 APP에 graft된 polystyrene이며 HS

Table IV. Results of the Elemental Analysis

Sample code		Carbon content (%)	Hydrogen content (%)
G-B 4	upper	85.62	14.38
	lower	91.20	8.80
G-B 8	upper	85.65	14.35
	lower	91.14	8.86
G-B13	upper	85.66	14.34
	lower	90.97	9.03
G-B19	upper	85.64	14.36
	lower	90.95	9.05

는 homopolystyrene이다. 원소분석 결과로부터 upper부분이 순수한 APP라는 것을 알았으므로 lower부분에는 GA+GS+HS가 있음을 알 수 있다. 따라서

$$GA+GS+HS=1 \cdots \cdots (2)$$

로 하였을 때 (3)식으로부터 GS+HS의 weight fraction을 구할 수 있다.

$$c=92.26x+85.64(1-x) \cdots \cdots (3)$$

(3)식에서 c 는 lower부분의 원소분석 결과의 carbon content이고

$$x=GS+HS \cdots \cdots (4)$$

이다.

또한 (2)식과 (4)식으로부터 GA값도 구할 수 있다.

$$GA=1-x \cdots \cdots (5)$$

그런데 2.2절에서

$$\text{중량증가율}(\%) = \frac{GS+HS}{GA+UA} \times 100 \cdots \cdots (6)$$

으로 하였으므로 Table III에서 (6)식의 중량증가율의 값을 알 수 있고, (4)식과 (5)식에서 GS+HS와 GA의 weight fraction을 구할 수 있으므로 UA의 weight fraction을 결정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 mother polymer인 original APP 중 graft반응에 참여한 APP의 정도를 mother polymer의 graft효율(%)^{3,15}로 정의하였으며, (7)식과 같은 방법으로 결정하였고, 그 결과를 Table V에 나타내었다.

mother polymer의 graft효율(%)

$$= \frac{GA}{GA+UA} \times 100 \cdots \cdots (7)$$

Table V에서 조사시간이 증가함에 따라 mother polymer의 graft효율(%)이 증가함을 알 수 있으며, 이것은 조사시간을 증가시켜줌에 따라 chain상에 radical이 생성된 APP polymer의 분자수가 증가되어 mother polymer의 graft효율(%)이 조사시간에 비례하여 증가되었음을 시사해 준다.

Table V. Results of the Elemental Analysis and Comparison of Graft Efficiency of Mother Polymer and Weight Increases(%)

Sample code	Carbon content(%)	Graft efficiency of the mother polymer(%)	Wt. increase(%)
G-B 4	91.20	5.3	28.0
G-B 8	91.14	15.4	75.0
G-B13	90.97	32.9	136
G-B19	90.95	53.8	218

3-4. Thin Layer-FID Chromatography에 의한 Graft效率(%)의 결정

본실험에 이용된 FID가 [장치된 기기의 APP 양에 따른 calibration curve는 Fig. 2와 같다. Response는 APP의 양에 따른 peak의 면적으로 나타내었으며, Fig. 2에서 보던 APP양이 2.5 μ g 까지 calibration curve가 직선적으로 변하는 것을 알 수 있다.

G-B series sample에 대한 thin layer-FID chromatographic scanning curve를 다음 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 upper부분의 peak면적을 구하여 Fig. 2의 calibration curve로 부터 unreacted APP의 양을 결정하였으며, Table III의 weight increase(%)로부터 G-B series sample에 대한 stock solution 1.5 μ g중 용해되어 있는 APP양과 unreacted APP양(UA)을 구하고, 이로부터 graft반응에 참여한 APP양(GA)을 구하여 (7)식으로부터 mother polymer의 graft효율(%)을 결정하였다. 또한 그 결과를 Table V에 나타내었다.

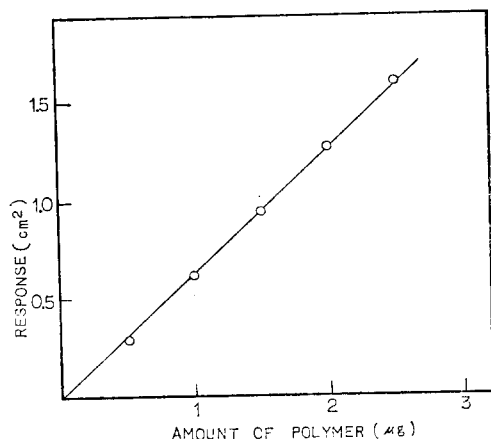


Figure 2. Calibration curve for the amount of polymer and scanner response.

Table V, VI의 조사시간에 따른 mother polymer의 graft효율을 다음 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보던 원소분석과 thin layer-FID chromatography에 의해 결정한 graft효율은 거의 일치하고 있으나, G-B19 sample의 경우, 원소분석에 의해 얻은 graft효율이 thin layer-FID chromatography에 의해 구한 graft효율 보다 상당히 큰 것을 알 수 있다. 이는 원소분석의 경우 G-B 13과 G-B 19 sample의 carbon

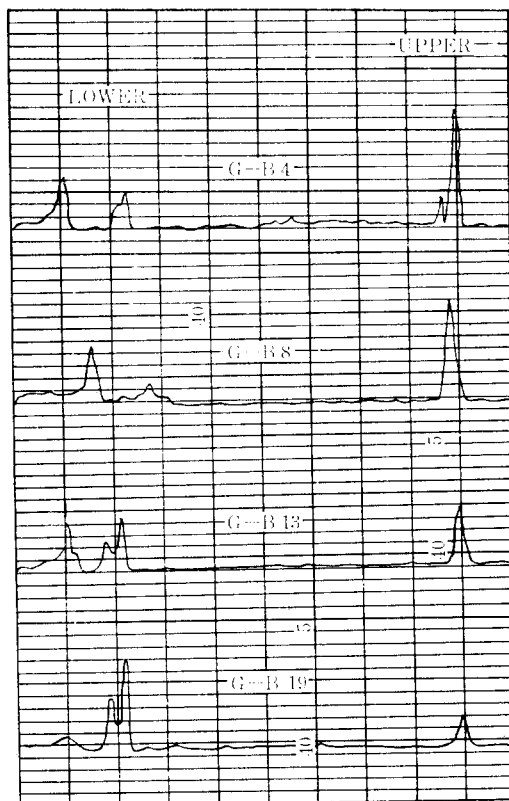


Figure 3. Thin layer-FID chromatographic scanning curves for G-B series samples.

Table VI. Graft Efficiency of Mother Polymer Measured by Thin Layer-FID Chromatography

Sample code	Wt. increase (%)	Wt. fraction of APP	Amounts (μg) in the 1.5 μg of stock solution			Graft efficiency of the mother polymer (%)
			APP	UA	GA	
G-B 4	28.0	0.781	1.172	1.085	0.087	7.42
G-B 8	75.0	0.571	0.857	0.70	0.157	18.32
G-B13	136	0.424	0.636	0.42	0.216	33.96
G-B19	218	0.314	0.472	0.30	0.172	36.44

content차이가 원소분석의 error범위에 들어가는 데 기인하는 것으로 사료된다.

다음 Fig. 5는 CCl₄ 60ml에 THF 0.25ml를 혼합한 전개용매속에서 APP, homopolystyrene, graft생성물(G-B series sample)에 대한 TLC전개 결과이다. Fig. 5에서 G-B series sample에 있어서의 upper부분인 unreacted APP의 상대적

량이 조사시간이 증가함에 따라 점차 감소하고 있는 것을 직관할 수 있으며, 이는 결과적으로 조사시간이 증가함에 따라 mother polymer의 graft효율이 증가하는 것을 의미한다.

4. 結 論

APP와 styrene monomer를 Co⁶⁰ source를 이
Polymer (Korea) Vol 3, No.6, November 1979

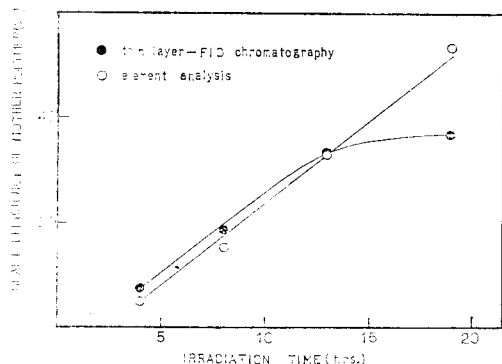


Figure 4. Effect of irradiation time on the graft efficiency of the mother polymer.

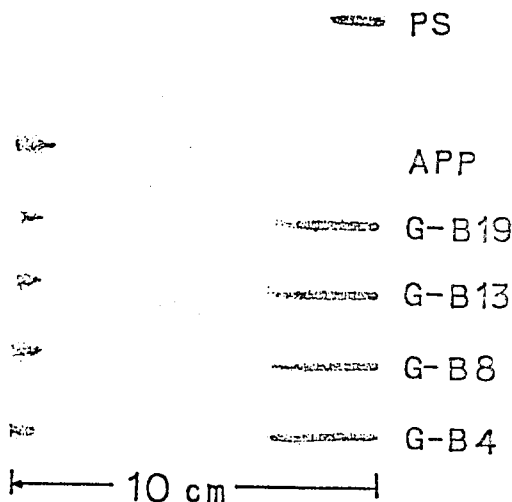


Figure 5. TLC chromatograms obtained with CCl_4 -THF (240:1 by volume) for grafted product (G-B series), APP and homopolystyrene. Origin at bottom; Solvent front at top.

용하여 공기중에서 동시조사법에 의해 graft공중합시켰다. 이때 dose rate는 $9.9 \times 10^5 \text{ rad/hr}$ 로 고정하였으며, total dose는 시간으로 조절하였다. Graft생성물을 TLC법에 의해 분리시킨 후 분리된 polymer를 각각 원소분석한 결과, mother polymer의 graft효율 조사시간에 따라 증가함을 알 수 있었다. 또한 thin layer-FID

chromatogram으로부터 얻어진 graft 율과 원소분석에 의해 얻어진 graft 율은 비교적 잘 일치하였다. 따라서 APP에 styrene graft공중합 생성물의 characterization에 thin layer-FID chromatography가 유용함을 알았다.

引用 文 獻

1. Robert Y.M. Huang, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 325 (1966).
2. 桜田一郎, 坂口康義, 日本纖維學會誌, **18**, 834 (1962).
3. 井手文雄, グラフト重合とその応用, p. 3, 高分子刊行會, (1977).
4. 桜田一郎, *Annual Report on the Research Institute for Chemical Fibers, Japan*, **27**, 51 (1970).
5. H.A. Ende and V. Stannett, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4047 (1964).
6. J.J. Hermans and H.A. Ende, *J. Polymer Sci.*, **C2**, 519 (1964).
7. Y. Ikada, F. Horri and I. Sakurada, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 27, 41 (1973).
8. T. Taga and H. Inagaki, *Angew Makromol. Chem.*, **33**, 129 (1973).
9. H. Inagaki, T. Kotaka and T.I. Min, *Pure & Appl. Chem. (England)*, **46**, 61 (1976).
10. T. I. Min and H. Inagaki, *Polymer (England)*, in press.
11. T.I. Min, Ph. D. Thesis, Kyoto University, 1977.
12. 鄭基現, 白泰茂, 朴明煥, *Polymer (Korea)*, in press.
13. 閔泰益, *Polymer (Korea)*, **2**, 147 (1978).
14. L.R. Snyder, "*Principles of Adsorption Chromatography*", Marcel Dekker, New York (1968).
15. 井手文雄, 日本高分子加工, **5**, 238 (1974).