

섬유의 표면 처리가 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향

1. 표면처리용 HDPE-g-PAAm의 합성

박 천 욱 · 이 장 우 · 김 창 규 · 조 현 흑* · 문 창 권**
부산대학교 고분자공학과 · *부산대학교 섬유공학과 · **부산수산대학교 재료공학과
(1990년 6월 16일 접수)

The Effect of Surface-Treatment of Fiber on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastics

1. Synthesis of HDPE-g-PAAm for Surface-Treatment

Tchun-Wook Park, Jang-Oo Lee, Chang-Gyu Kim, Hyun-Hok Cho,* and Chang-Kwon Moon**

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

**Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*

***Dept. of Materials Sci. & Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea*

(Received June 16, 1990)

요 약 : high density polyethylene(HDPE)을 matrix로 한 열가소성수지 탄소섬유 강화복합재료의 표면 효과를 검토하기 위하여 탄소섬유 표면 개질용 coupling agent로 HDPE-g-PAAm를 inverse emulsion graft 중합법으로 형성하였다. 중합은 유화제인 Tween #80을 포함하는 분자량 2만의 HDPE의 toluene 용액에 acrylamide(AAm)수용액을 혼합하여 생성된 inverse emulsion에 benzoyl peroxide(BPO)를 개시제로 하여 88°C에서 실시하였으며, 광학현미경으로 colloid를 형성한 유화제 입자표면에 HDPE가 흡착고정되어 중합이 진행됨을 확인하였다. 또한 여러 중합조건이 grafting에 미치는 영향을 검토하였고, 90%이상의 grafting efficiency 및 acrylamide(AAm) conversion 그리고 수백%의 percent grafting 값들을 용이하게 얻을 수 있었다.

Abstract : As a part of the project to investigate the effect of surface modification of fiber on the physical properties or performance of carbon fiber reinforced composites based on thermoplastic resins, the coupling agent, high density polyethylene(HDPE)-g-Polyacrylamide(PAAm), has been synthesized by the "inverse emulsion graft polymerization" technique. The polymerization was carried out at 88°C using benzoyl peroxide (BPO) as initiator in the inverse emulsion system formed by mixing AAm aqueous solution with HDPE(MW=ca. 20,000) in toluene containing Tween #80 emulsifier. The reaction has been confirmed through use of optical microscope to proceed via adsorption and immobilization of HDPE molecules onto the surface of emulsifier colloid particles formed. From the analysis of the effects of various polymerization conditions on the grafting, it has also been found that

the present reaction system can easily yield high(over 90%) grafting efficiency and AAm conversion, and hundreds percents of percent grafting value.

서 론

탄소섬유(CF)의 표면상태는 탄소섬유 및 matrix로 제조되는 복합재료의 물성에 큰 영향을 미친다. 따라서 탄소섬유 계면과 수지와의 접착력을 향상시키기 위한 표면처리법으로 탄소섬유표면에 carboxyl기, carbonyl기, phenol성 수산기 및 중성 수산기등의 극성기를 도입시켜 에폭시수지등과 같은 size제와의 wettability 및 접착성을 향상시키는 습식산화법,^{1~3} 탄소섬유표면에 고분자를 화학결합시켜 물성을 향상시키는 방법,^{4~9} 그리고 수지와의 친화성을 고려하여 여러가지 size제처리에 따라 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)의 층간전단강도(ILSS) 및 충격강도를 향상시키는 방법¹⁰ 등이 있다.

이와 같이 열가소성 CFRP의 ILSS 및 충격강도를 향상시키는 수 많은 방법이 시도되고 있으나, 고분자를 화학결합시키는 방법으로, CF와 친화성이 있으며 쉽게 화학결합이 가능한 고분자 성분과 matrix와 동일한 열가소성 고분자 성분으로 구성된 graft polymer(GP)를 표면개질제로 사용한 연구는 거의 없는 실정이다. 두 고분자 성분의 조성이 상이한 GP를 CF표면에 결합시키므로, 이 GP들의 효과가 특이하게 나타날 수 있으며 이와같은 조성효과는 저자등이 alginic acid-PMMA를 합성하여 glass powder 표면을 개질화시킨 연구^{11,12}에서 찾아볼 수 있다.

본 연구에서는 CF-열가소성수지계 CFRP 복합재료의 ILSS 및 충격강도 향상을 위한 CF표면 개질화를 달성하기 위하여 CF와 친화성이 있으며 화학결합이 가능한 polyacrylamide (PAAm)와 matrix polymer인 HDPE로 구성된 GP(HDPE-g-PAAm)를, 유화제인 Tween #80을 포함하는 분자량 20,000의 HDPE의 toluene 용액에 AAm 수용액을 혼합하여 생성된 inverse emulsion에 BPO를 개시제로 inverse emulsion graft 중합을 실시하여 합성하고, 중

합기구를 규명하는 한편 중합조건이 graft중합에 미치는 영향을 검토하였다.

실 험

시약 및 시료

HDPE는 분자량 2만인 대한유화(주)제품을, AAm는 Junsei Chemical Co, Ltd, 제 1급 시약을 methanol 용액에서 benzene으로 재결정시켜 사용하였으며, 개시제인 BPO와 유화제인 Tween #80 (polyoxyethylene sorbitan monooleate)은 Hayashi Pure Chemical Industries Ltd, 제 1급 시약을 그대로 사용하였으며 methanol, toluene, benzene 등 기타시약은 시판 1급 또는 특급품을 그대로 사용하였다. 특히 toluene을 N₂ gas를 취입하면서 증류하여 산소를 제거하였고, deionized water는 사용전에 N₂ gas 취입하에 비등시켜 사용하였다.

Inverse Emulsion Graft 중합 및 중합체의 분리

HDPE를 condenser가 부착된 500ml의 4-neck flask를 이용하여 항온조 속에서 유화제와 같이 toluene에 교반 용해 시킨 다음, 90℃의 AAm 수용액을 넣고 5분간 400rpm으로 교반하여 혼합물을 inverse emulsion으로 만든 후, 88℃에서 toluene에 용해된 BPO를 투입하여 중합시켰다. 중합이 끝난 후 유탁액에 다량의 methanol을 가하여 침전시키고, 여과, 분리한 후 침전물을 methanol로서 3회 이상 세척하여 미반응 AAm 및 Tween #80을 완전히 제거하여 GP, homo PAAm 및 미반응 HDPE로 구성된 혼합물을 얻고, 이로부터 미반응 AAm을 산출하였다. 다음에는 이 혼합물을 55~60%의 methanol을 함유하는 30% CaCl₂ 수용액으로 처리하여 homo PAAm을 제거하였으며, 그리고 잔존하는 CaCl₂는 4~5회의 물과 methanol 처리하여 미반응 HDPE 및 GP의 혼합물을 얻고, 이것으로부터 grafted PAAm (g-PAAm)량을 산출하였다. 이상과 같은 실험과정

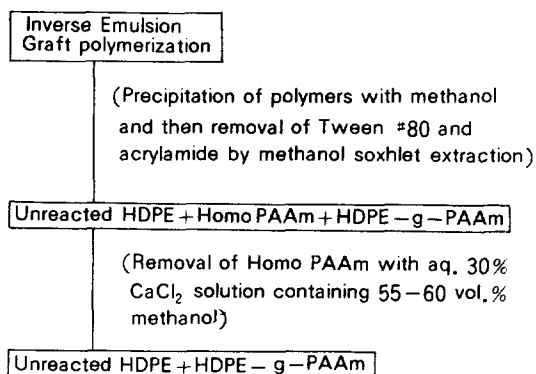


Fig. 1. Experimental procedure.

을 Fig. 1에 나타내었다.

Graft Polymer의 확인

HDPE, homo PAAm 및 HDPE-g-PAAm의 IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 3200 및 3400^{-1} 사이에서 primary amide의 stretching을, 1600 과 1670cm^{-1} 사이에서 acrylamide의 $\text{C}=\text{O}$ stretching과 $\text{N}-\text{H}$ bending을, 그리고 2920cm^{-1} 에서 HDPE의 $\text{C}-\text{H}$ stretching을 관찰할 수 있으므로, 따라서 HDPE에 PAAm가 grafting되었음을 확인할 수 있다.

Graft 중합 과정의 관찰

Inverse emulsion graft 중합이 일어나기 전후의 중합계의 상태를 광학현미경으로 관찰하였다. Fig. 3은 중합이 일어나기 전에 Cyanine Blue B-8000s (우성화학공업(주)제 안료)로써 염색이 된 HDPE가 유화제로 구성된 colloid입자 표면에 흡착되어 있는 상태에서 용매증발로 인하여 입자들이 응집되어 있는 사진이며, Fig. 4는 graft 공중합후 미반응 HDPE, homo PAAm 및 HDPE-g-PAAm이 공존하고 있음을 나타내고 있다.

용어

논문에 기재된 용어의 정의는 다음과 같다.

AAM Conversion(%)=

$$\frac{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}}{\text{Initial Amount of AAm}} \times 100$$

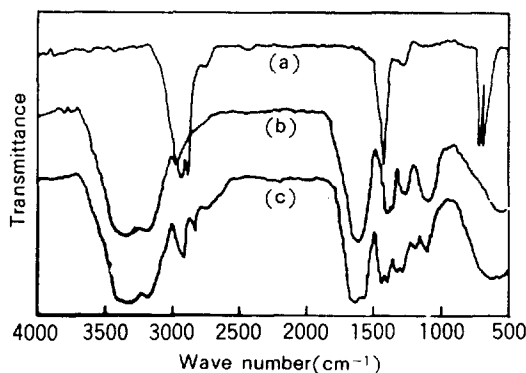


Fig. 2. IR spectra : (a) homo HDPE(xylene film), (b) homo PAAm(water film), (c) HDPE-g-PAAm(water film).



Fig. 3. Microphotograph(x1000) of aggregated colloid particles with the HDPE molecules adsorbed, coloured with Cyanine Blue B-8000s.



Fig. 4. Microphotograph(x1000) of HDPE-g-PAAm, unreacted HDPE, and homo PAAm, subject to colouring treatment with Cyanine Blue B-8000s.

% Grafting(%)=

$$\frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Initial Amount of HDPE}} \times 100$$

Grafting Efficiency(%)=

$$\frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}} \times 100$$

결과 및 고찰

AAm와 같은 수용성 monomer의 수용액을 water-in-oil 유화제를 사용하여 유기매체에 분산시켜 oil-soluble 또는 water-soluble initiator를 개시제로 중합시키는 inverse emulsion polymerization은 Vanderhoff등¹³에 의하여 연구되었다. 이 중합에서는 "reactive loci"의 "compartmentalization"이 가능하여 중합속도가 빠르며 중합도가 큰 중합체를 얻을 수 있는 잇점이 있다. 본 연구에서는 소수성인 HDPE를 연속상인 유기 용매에서 친수성 monomer 수용액을 유화한 유화제 표면에 흡착, 고정시켜 HDPE 분자상에 radical의 생성을 용이하게 할 뿐만 아니라, 유화제 입자로 부터 monomer의 확산 공급을 용이하게 하여 graft중합을 쉽게 진행시킨다. 한편 colloid 입자를 형성하는 유화제에 의하여 연속상에서 생성된 radical의 monomer 농도가 큰 colloid입자 속에 대한 침투를 억제하는 작용^{14, 15}으로 homopolymer의 생성을 감소시켜 grafting efficiency(GE)를 향상시키는 효과를 나타낼 수 있다.

Graillat등¹⁴ 등은 inverse emulsion polymerization에서 primary radical은 oil phase 및 interfacial layer에서 생성되며, oil phase에서는 radical 또는 oligoradical이 생성되며 monomer droplet에 의하여 포획되거나, oil phase에 용해한 monomer분자와 반응하여 (homogeneous)nucleation을 시작하여 homopolymer를 생성한다고 하였다.

본 실험에서와 같이 유화된 입자 표면에 stem polymer가 흡착된 계에서는 oil phase에서 생성되는 growing radical 및 계면층에서 생성되는 radical이 흡착된 stem polymer에 대하여 연쇄이동이 일어나서 homopolymer의 생성은 보다 효율적으로 억제할

수 있을 것이다. 이와 같은 관점에서 toluene에 HDPE 및 유화제(Tween #80)를 용해시키고 여기에 AAm 수용액을 가하여 얻어진 inverse emulsion radical 개시제(BPO)를 사용하여 inverse emulsion graft copolymerization법으로 HDPE-g-PAAm을 합성하였다.

반응 시간에 따른 영향

반응시간이 경과함에 따라 Fig. 5에 나타난 것과 같이 AAm conversion 및 % grafting이 급격히 증가하여 60분 정도의 반응시간에서 AAm conversion은 90%, % grafting은 100% 이상의 값들을 보인다. 한편 GE는 반응초기부터 93% 정도의 높은 값을 나타내고 그후 10분간은 다소 증가하나, 그 이후에는 거의 변화가 없으며 반응이 1시간 반 정도에서 완료함을 알 수 있다. 이와 같이, 연속상인 toluene층에서 생성된 radical은 반응초기에는 toluene층 중에 AAm이 다소 존재하기 때문에 homo PAAm를 생성하여 GE값을 저하시키게 되나, 다량의 AAm을 함유하는 AAm 수용액을 유화시킨 입자속으로의 radical의 침투는 반응초기 부터 일어나기 어렵다. 따라서 반응초기부터 높은 GE값을 나타내고 시간의 경과에

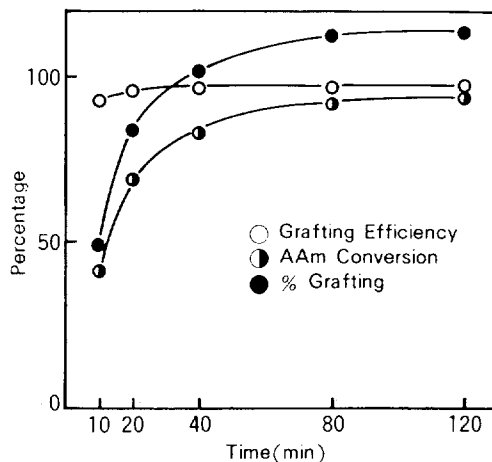


Fig. 5. Effect of reaction time on the graft copolymerization : reaction condition ; HDPE 7g, AAm 1/8 mole, BPO 0.1g, Tween #80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60 ml, 88°C, 80rpm.

따라 BPO가 점차 소모되어 radical의 농도가 감소하는 한편 AAm은 입자 표면에 흡착한 HDPE상의 radical에 공급되어 소모되므로 toluene층에로의 AAm의 확산공급이 부진하게 되어 homopolymer의 생성이 억제되므로 GE값이 상승하는 것으로 사료된다.

개시제 농도에 따른 영향

개시제 종류 및 농도가 inverse emulsion중합에 미치는 영향을 검토한 연구에¹⁴⁻¹⁹ 의하면 oil-soluble 및 oil-insoluble initiator에서 생성되는 radical이 monomer droplet에 대한 침투성 및 stem polymer 상에 대한 radical의 생성능력에 차이가 있다. 본 실험에서는 graft 중합에 더욱 효율적이라고 생각되는 분해온도가 다소 높은 oil-soluble initiator인 BPO를 사용하였다. BPO의 농도가 낮은 경우에는 stem polymer상 및 연속상에서의 radical생성이 부진하여 homopolymerization 및 graft polymerization rate가 작아서 AAm conversion 및 % grafting 값 모두 낮게 나타나지만 BPO 농도가 증가함에 따라 높은 비율로서 증가하나 나중에는 낮은 비율로서 증가함을 Fig. 6에 보여준다. 한편 GE값에 대하여서는 앞절에서 언급한 바와 같이 반응전에 toluene층에 소량 함유되어 있는 AAm에 의한 homopolymer생성이 homo PAAm의 대부분을 차지하며 radical의 유화제 입자

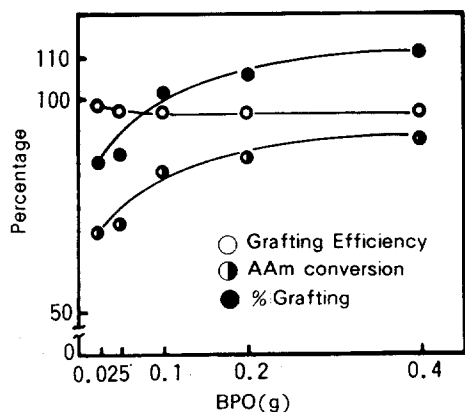


Fig. 6. Effect of BPO amount on the graft copolymerization : reaction condition : HDPE 7g, AAm 1/8 mole, Tween 80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40min, 88°C, 80rpm.

속으로의 침투에 의한 homopolymer의 생성은 유화제의 억제작용 및 입자표면에 흡착된 HDPE분자의 영향으로 크게 억제되므로 20배에 가까운 개시제 농도의 증가에 있어서도 radical의 침투가 어려워 2~3% 정도의 값의 저하에 그치고 있으며, 본 실험범위에서는 96%이상의 높은 값을 나타내며 개시제의 농도가 적은 경우에는 98%이상의 값을 나타내고 있다.

아크릴아미드 수용액의 부피에 따른 영향

AAm수용액의 농도를 일정하게 하고 첨가되는 수용액의 부피만을 변화시키는 경우, 부피가 작을 때는 유화제에 의하여 수용액이 모두 micelle로 유화되며, HDPE가 micelle 표면에 흡착고정되어 graft 중합 및 toluene층에서의 homopolymerization이 용이하게 진행되며 AAm conversion이 증가한다. 한편 용액의 부피가 클 경우에는 monomer의 reservoir인 monomer droplet의 생성이 증가하며, 이는 graft 중합 및 homopolymerization에 크게 기여하지 않으며, 따라서 부피가 증가할 수록 이 reservoir의 생성이 증가하여 AAm conversion값이 저하한다.

한편 GE는 용액의 부피가 작을 때는 toluene층에의 AAm의 분포에는 영향을 미치지 않으므로 homopolymerization은 거의 불변이나 graft 중합은 수용액을 유화한 micelle의 양이 적으므로 부진하게 되어 92%의 다소 낮은 값을 보인다. 반면 용액의 부피가 큰 경우는 유화한 micelle수가 많으며 HDPE가 이 micelle 표면에 균일하게 분포되어 graft 중합이 잘 이루어지고 homopolymerization은 부피의 증가에 비하여 증가폭이 작으므로 부피의 증가와 더불어 증가하고 있다. % grafting은 수용액의 부피의 증가와 더불어 AAm의 공급이 잘 이루어지므로 거의 직선적으로 증가하고 있음을 Fig. 7에 보여준다.

아크릴아미드 수용액의 농도에 따른 영향

투입하는 수용액의 부피를 일정하게하고 AAm수용액의 농도를 증가시킬 수록 AAm conversion은 증가하여 96%이상의 높은 값을 보여준다. AAm의 농도가 증가할 수록 AAm의 확산공급이 증가하여 graft 중합 및 homopolymerization이 모두 촉진되어 일어

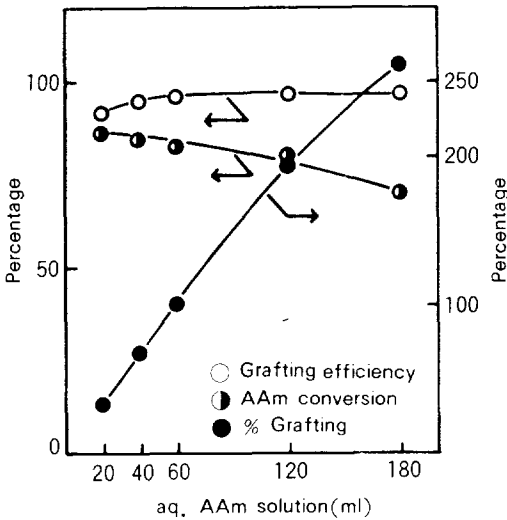


Fig. 7. Effect of volume of aq. AAm solution on the graft copolymerization : reaction condition : HDPE 7 g, BPO 0.1g, Tween #80 0.3ml, aq. sol'n 1/8mole AAm in 60ml H₂O, toluene 200ml, 40min, 88°C, 80rpm.

나는 현상이다. 한편 GE의 경우에는, AAm의 농도가 낮으면 stem polymer상의 radical에의 AAm의 공급이 부진하여 용매인 toluene에의 연쇄이동에 의한 termination으로 grafting이 중단되는 반면, homopolymerization의 기회가 증가하여 결과적으로 GE값이 낮게 나타난다. 만약 AAm의 농도가 증가하면 grafting이 증진되는 반면에 homopolymerization이 억제되므로 98.5%란 높은 GE값을 나타내고 있다. 또 % grafting은 AAm농도가 증가할수록 AAm의 공급이 촉진되어 grafting의 중단됨이 없이 급속히 이루어 지므로 농도에 비례하여 직선적으로 증가하고 있으며, 전술한 바와 같이 AAm 수용액의 부피를 일정하게 하고, 농도를 증가시키거나 AAm 수용액의 농도를 일정하게 하고 부피를 증가시켜서 반응계에서의 AAm의 함량이 같은 경우를 대비하여 % grafting값을 비교해 보면 농도가 높을수록 % grafting값이 크게 나타남을 Fig. 7, Fig. 8에서 알 수 있다.

교반속도의 영향

교반속도의 증가에 따라 유화한 colloid입자의 운동이 심하게 되어 표면에 흡착한 HDPE의 배향이

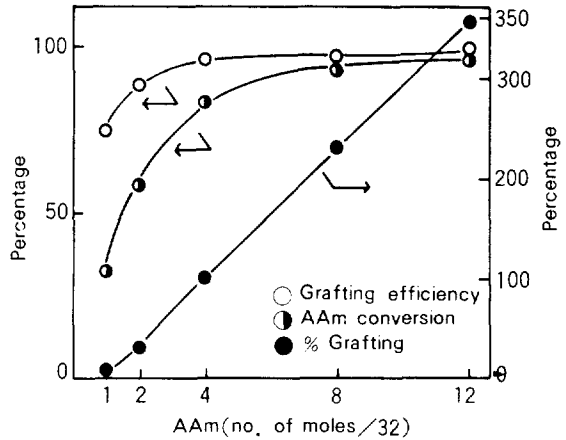


Fig. 8. Effect of AAm amount on the graft copolymerization : reaction condition : HDPE 7g, BPO 0.1g, Tween #80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40min, 88°C, 80rpm.

부진하게되므로 개시제에 의한 HDPE상에서의 radical 생성이 어려워진다. 또 입자표면에 흡착되어 graft 중합이 진행중인 HDPE에 대한 colloid 입자 내부에서의 AAm의 확산공급이 교반에 의하여 AAm 수용액을 유화한 유화제의 배향이 호트리지므로 입자상의 HDPE에의 확산이 유화제의 외각 부분의 운동에 의하여 방해되어 부진하게 되므로 연쇄이동에 의한 정지반응을 유발시켜 graft 중합이 억제되는 반면 homopolymerization이 다소 일어나게된다. 또한 HDPE상의 radical 및 공급된 AAm과의 "holding time"이 교반에 의하여 감소되어 graft 중합을 억제하게된다. 이상과 같은 이유로서 % grafting값은 교반속도의 증가와 함께 급격히 감소하고있다. 한편 GE는 rpm 320에서도 94%이상으로, rpm 20에서의 97.5%에 비하여 다소 감소하고 있으나 크게 떨어지지 않는 것으로 보아, 교반속도가 증가하더라도 AAm농도가 큰 수용액을 유화한 colloid 입자 내부에 radical이 침투하여 많은 양의 homopolymer를 생성하지 않음을 알 수 있다. 한편 AAm conversion은 graft 중합 및 homopolymerization에 의한 AAm의 소비에 의하여 결정되므로, toluene층에의 극소량의 homopolymer 생성의 증가와 graft 중합의 극심한

억제에 따른 AAm의 소비억제를 상쇄할 수 없으므로 AAm의 소비가 급격히 감소되어 교반속도의 증가에 따라 AAm conversion 역시 급격히 감소하고 있음을 Fig. 9에서 알 수 있다.

유화제농도의 영향

Inverse emulsion polymerization에서는 유화된 입자를 생성시키는 유화제의 종류 및 농도에 따라서 중합속도 및 중합도 등에 큰 영향을 미치고 있는 사실이 여러연구^{14, 17~19}에 의하여 밝혀 졌으며, 유화제들을 blend시켜 중합전후의 emulsion의 안정성등에 관한 연구^{20, 21}도 이루어지고 있다. 본 inverse emulsion graft 중합법에 의하면, 유화제의 입자표면에 stem polymer가 흡착 고정되므로 연속상에서 입자내부로로의 radical의 침투억제에 의하여 homopolymer 생성의 감소에 의한 GE값의 상승 및 % grafting 값의 향상등이 이루어지고, 이 효과는 사용한 유화제의 종류 및 농도에 크게 영향을 받을 것이 예상된다. 따라서 유화제로써는 w/o형인 Tween #80을 사용하여 유화제 농도가 graft 중합에 미치는

영향을 검토하는 한편, 유화제를 사용하지 않은 "emulsifier-free graft polymerization"을 동시에 실시 비교함으로써 유화제의 효과를 검토하였다. water-toluene계에서 유화제가 존재하지 않을 경우에서 AAm의 중합에 관한 연구^{14, 15, 22}는 보고되어 있으나, water-toluene 계에서 HDPE에 대한 AAm의 graft 중합에 대한 연구는 찾아보기 어려운 실정이다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 유화제가 없는 water-toluene계 dispersion graft 중합에서는 % grafting 및 GE값이 각각 77% 및 71%의 값을 나타내고 있다. aqueous AAm solution-toluene 계에서는 AAm이 "co-surfactant"의 역할¹⁵을 함으로써 유화제 없이도 다소 안전한 분산계를 만들며, 연속상의 toluene층에 용해되어 있는 HDPE에 대하여 AAm의 확산이 비교적 잘 이루어 지므로 77%의 비교적 높은 % grafting값을 나타내고 있다. 한편 0.01ml의 미량의 유화제가 공존하는 경우에는 % grafting값은 94% 이상, GE값은 92% 이상으로 급격히 상승하고 있다. 이 계에서는 미량의 유화제에 의해서도 많은 유화된 monomer droplet가 생성되고, 이 droplet표면에 HDPE가 흡착 고정되어 쉽게 활성화 되고 AAm의

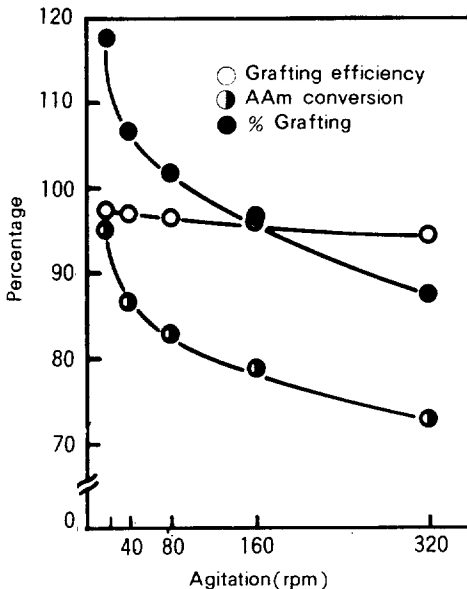


Fig. 9. Effect of agitation speed on the graft copolymerization : reaction condition : HDPE 7g, AAm 1/8 mole, BPO 0.1g, Tween #80 0.3ml, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40min, 88°C.

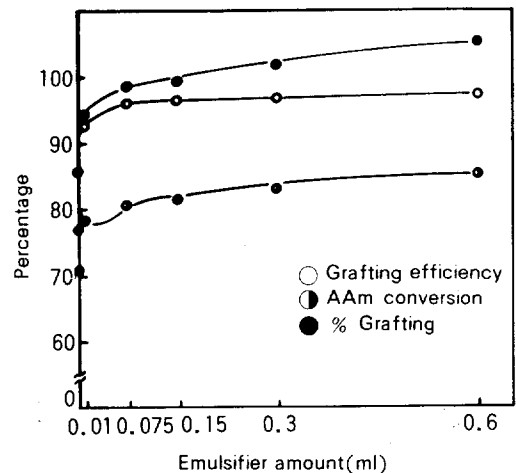


Fig. 10. Effect of emulsifier amount on the graft copolymerization : reaction condition : HDPE 7g, AAm 1/8mole, BPO 0.1g, toluene 200ml, H₂O 60ml, 40 min, 88°C, 80rpm.

공급이 입자 표면의 유화제를 통하여 효율적으로 쉽게 이루어지는 결과라고 생각된다. 한편 AAm conversion은 유화제가 없을 경우에는 86%인데 반하여, 미량의 유화제 공존시에는 78%로 저하된다. 이 사실은 유화되지 않은 monomer droplet에 대하여는 radical의 침투가 용이하여 다량의 homopolymer가 생성되므로 AAm conversion 값이 높게 나타나지만, 유화제로 둘러싸인 monomer droplet 내부에서 radical의 침투는 유화제에 의하여 억제되므로 일어난 현상이다. 유화제량의 증가에 따라 monomer micelle의 생성이 monomer reservoir생성보다 우세하게 되어,¹⁴ HDPE의 활성화 및 AAm의 공급이 촉진되어 graft중합은 증진되는 반면에 homopolymerization은 억제되므로, % grafting 및 GE값이 계속 증가하고, AAm conversion값은 homopolymerization의 억제보다 graft중합이 증진되어, 계속 증대하여 0.6ml의 첨가에서는 85.4%, 1.2ml의 첨가에서는 91%의 높은 값을 나타낸다.

결 론

HDPE의 toluene 용액과 acrylamide(AAm) 수용액을 Tween #80을 유화제로하여 inverse emulsion을 만들어 BPO를 개시제로 하여 HDPE에 AAm를 graft 중합시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. AAm수용액을 유화한 입자표면에 HDPE가 흡착고정되어 HDPE의 활성화가 쉽게 이루어지므로 활성화한 HDPE에 대한 입자내부로 부터의 AAm의 확산 공급이 원활해져 graft 중합이 잘 일어난다. 반면 입자내부에서의 radical의 침투에 의한 homopolymer의 생성 및 toluene층에서의 homopolymer의 생성이 억제되므로 90%이상의 GE 및 % grafting값이 용이하게 얻어지며 중합은 1.5시간 이내에서 종료됨을 알 수 있다.

2. 개시제의 농도가 증가하여도 유화입자 속으로 radical의 침투가 이루어 지지 않아, 높은 GE를 나타낸다.

3. AAm수용액의 농도가 증가 할 수록, 활성화된

HDPE에의 AAm의 확산 공급은 촉진되어 graft 중합은 증진되는 반면, homopolymer 생성은 어느 농도 까지는 억제되어 AAm conversion, % grafting 및 GE 값이 모두 급격히 상승하며, 특히 % grafting은 동일한 AAm의 함량에서 수용액의 농도를 증가시키는 경우의 효과가 더욱 크다.

4. 교반속도가 낮을 수록 AAm conversion, % grafting 및 GE값이 증가한다.

5. 미량의 유화제를 첨가한 경우가 유화제를 사용하지 않은 graft 중합에 비하여 % grafting 및 GE값이 크게 증가하였다.

본 연구는 1988년도 문교부 신소재분야 연구의 지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)으로 진행되었기에 이에 감사로 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Clark, et al., Proceedings of 2nd Carbon Fiber Conf. 7(1974).
2. D. W. McKee, *Chemistry and Physics on Carbon*, **8**, 202(1973).
3. R. J. Bokka, et al., AFML-TR-69310, Part 1, 145 (1966).
4. A. Tanaka, et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 2267 (1980).
5. M. Berie, et al., *Fiber Sci. Technol.*, **6**, 47(1973).
6. G. Riess, et al., Proceeding of 2nd Carbon Fibers Conf, 8(1974).
7. P. V. Snbramanian, et al., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 590 (1978).
8. idem., *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 1929(1980).
9. A. Benata, et al., 39th Ann. Tech. Conf. SPI, 3-F (1984).
10. P. E. McMahon, et al., 2nd International SAMPE Conf. June(1982).
11. 박천옥, 이재열, 이옥균, 부산공대 연구보고, **37**, 213(1989).

12. 이옥균, 김창규, 박천옥, 부산공대 연구보고, 39, 133(1990).
13. J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, M. L. Tarkowski, J. B. Schaffer, and R. M. Wiley, *Ad. Chem. Ser.*, 34, 32(1962).
14. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. Elaasser, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 24, 427 (1986).
15. F. Candau, Y. S. Leong, R. M. Fitch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, 193(1985).
16. CT. Visioli "Formation and Stabilization of Inverse Emulsion Polymers" Ph. D. dissertation, Lehigh University, 1984.
17. V. F. Kurenkov, T. M. Osipova, E. V. Kuznetsov, and V. A. Myagchenkov, *Vyskomol. Soedin. Ser. B* 20, 647(1978).
18. V. Baade and K. H. Reichert, *Eur. Polym. J.*, 20, 505(1984).
19. K. H. Richert and W. Baade, *Angew. Makromol. Chem.*, 123/124, 361(1984).
20. M. T. Mokechnie Proceedings of the Conference on Emulsion Polymers, London, June 1982, paper No. 3.
21. C. Graillat, C. Pichot, and V. Glukhikh, *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 199(1985).
22. V. F. Kuninkov, A. S. Verizhnikova, E. V. Kustnetzov, and V. A. Myagchenkov, *Int. Polym. Sic. Technol.*, 9, 65(1982).