

## 전자선 조사 기상 반응에 의한 PP 기재 공중합체의 합성과 특성

황택성<sup>†</sup> · 박진원 · 이재천<sup>\*</sup>

충남대학교 화학공학과, \*한국지질자원연구원 자원활용연구부  
(2001년 9월 26일 접수, 2002년 5월 11일 채택)

### Synthesis and Their Properties of PP Graft Copolymers by E-beam Radiation and Vapor Phase Reaction

Taek-Sung Hwang<sup>†</sup>, Jin-Won Park, and Jae-Chun Lee<sup>\*</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

<sup>\*</sup>Minerals & Materials Processing Division, KIGAM, Taejeon 305-350, Korea

<sup>†</sup>e-mail: tshwang@cuvic.cnu.ac.kr

(Received September 26, 2002; accepted May 11, 2002)

**요약**: 산소분위기에서 전자선을 조사하여 과산화물을 생성시킨 폴리프로필렌에 benzoyl peroxide (BPO)를 개시제로 사용하여 비닐계 단량체인 스티렌과 glycidyl methacrylate (GMA)를 기상 그라프트 반응시켰다. 합성체의 그라프트율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 단량체가 스티렌의 경우 70 °C에서 최대였으며, GMA의 경우 반응온도 80 °C에서 최대로 나타났다. 반응시간에 따른 최대 그라프트율은 스티렌이 GMA보다 높게 나타났다. 단량체 내 증류수의 조성에 따른 그라프트율은 사용되어지는 단량체의 비등점에 영향을 받는 것으로 나타났다.

**ABSTRACT**: Graft copolymerization of styrene and glycidyl methacrylate (GMA) to the peroxidized polypropylene (PP) fabric with E-beam in O<sub>2</sub> atmosphere was carried out in vapor phase with benzoyl peroxide (BPO) as an initiator. The degree of grafting of copolymers was increased with the increase of the reaction temperature and the highest degree of grafting was obtained at 70 °C with styrene, and at 80 °C with GMA. The highest degree of grafting of styrene grafted PP according to reaction time was higher than that of GMA grafted PP. In vapor phase graft polymerization, the degree of grafting of copolymers according to water composition in monomer mixture was effected by the boiling temperature of monomers.

**Keywords**: synthesis, E-beam, polypropylene, vapor phase reaction.

## 서론

섬유 이온교환체를 제조하기 위해 사용되는 방사선 및 전자선 중합법은 고분자 합성 시 기존의 고분자를 파괴하지 않고 부반응을 최소화할 수 있으며, 중합방법이 간단하고 저온에서 뿐만 아니라 고체상태에서도 용이하게 화학반응을 진행시킬 수 있는 특징이 있어 화학적 방법으로 제조할 수 없는 고기능성 고분자재료의 개발 및 기재와 단량체의 조합에 의하여 생성물

에 여러 가지 성질을 부여할 수 있는 장점을 지니고 있다.<sup>1-4</sup>

이러한 방사선 및 전자선 중합법에는 기재 및 단량체의 조사조건에 따라 동시조사법, 전조사법 및 과산화물법이 있다.<sup>5,6</sup> 동시조사법은 단량체와 기재를 동시에 조사시켜 중합시키는 방법으로 비교적 조작이 간단한 반면 다량의 단일중합체가 생성되어 이들의 제거에 많은 어려움이 있다.<sup>7</sup> 전조사법은 기재를 질소 또는 진공 분위기에서 조사한 후 단량체와 접촉시

키는 방법으로 비교적 단일중합체의 생성이 적은 장점이 있으나 기체에 생성되는 라디칼의 수명이 짧아 보관 및 취급상 어려움이 많은 방법이다.<sup>8-10</sup> 과산화물법은 기체를 산소분위기에서 조사함으로써 기체 내에 과산화물을 생성시킨 후 단량체와의 접촉에 의해 중합시키는 방법으로 비교적 보관 및 취급이 용이하나 방사선 조사 중 산소를 기체에 연속적으로 공급해주어야 하는 단점이 있다.<sup>11</sup>

한편 단량체의 접촉방법에 따라 액상중합과 기상중합법이 있는데 액상중합은 기체에 단량체를 액상으로 접촉시키는 방법으로 장치가 간단하고 조작이 용이할 뿐 아니라 그래프트율이 높아 많이 연구되고 있으나 단일중합체 형성이 많고 단량체의 소모가 많은 단점이 있다. 기상중합은 기체에 단량체를 증기상으로 접촉시키는 방법으로 단일중합체의 생성을 최소화하고 세척공정이 불필요한 장점이 있어 최근 들어 관심이 집중되고 있다. 그러나 기상중합 시 사용되어지는 단량체를 기화시키기 위해 반응온도를 높여야 하므로 이 과정에서 단량체가 열중합하는 단점이 있으며 기체와의 접촉량이 적어 수율이 낮은 단점을 가지고 있다.<sup>12,13</sup>

따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 해결하기 위하여 산소분위기에서 전자선을 조사하여 과산화물을 생성시킨 기체에 개시제를 사용하여 기상 그래프트 공중합 반응을 행하였다. 또한 합성한 공중합체의 구조확인 및 그래프트율을 고찰함으로써 전자선 과산화물법에 의한 기상중합에서의 최적 반응온도, 반응시간 및 단량체 내 용매의 비율이 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

### 실 험

시 약. 폴리프로필렌 (PP) 기체 (trunk polymer)는 전방산업(주)의 중량 100 g/m<sup>2</sup>, 섬유 직경 20 μm의 부직포 형태를 사용하였고, 단량체인 스티렌 및 glycidyl methacrylate (이하 GMA)는 Junsei Chemical 사의 특급시약을 사용하였다. 개시제인 benzoyl peroxide (이하 BPO)는 Wako Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였고, 기상 그래프트 중합에서 단량체를 기체에 공급하기 위한 이동상으로 2차 증류수를 사용하였으며 기타 시약은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로

로 사용하였다.

PP 공중합체의 기상합성. 과산화물법에 의한 PP 공중합체를 합성하기 위해 아세톤과 증류수로 세척, 건조한 PP 부직포 10 g을 폴리에틸렌 bag에 넣고 산소 치환시킨 후 밀봉하고 전자선 가속기로 총 조사선량 (total dose)을 20 Mrad로 하여 조사시켜 PP 부직포에 과산화물을 생성하였다. 과산화물을 생성시킨 PP 부직포를 1 M의 BPO 용액에 1시간 동안 침적하고 교반시킨 후 500 rpm의 속도로 원심분리하여 사용하였다. 기상 그래프트 중합은 Figure 1과 같은 반응기를 이용하였으며 기상 그래프트 중합 시 반응온도, 반응시간 및 용매의 조성에 따른 그래프트 반응을 수행하였다. 이 때 기상 그래프트 중합 시 열에 의한 단일중합체의 생성을 억제하기 위하여 단량체에 1000 ppm의 hydroquinone을 첨가하였고 반응기의 압력을 진공펌프를 이용하여 일정압력으로 감압하였으며 이 상태에서 단량체를 평균 50 mg/min으로 공급하였다.<sup>13</sup>

반응이 종결된 후 생성된 PP 공중합체를 증류수로 세척하고 60 °C 진공오븐에서 감압 건조하여 식(1)에 의해 공중합체의 그래프트율을 계산하였다.<sup>14</sup>

$$\text{Degree of Grafting (\%)} = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

여기서  $W_o$ 와  $W_g$ 는 각각 그래프트 반응 전 후의 시료의 무게를 나타낸다.

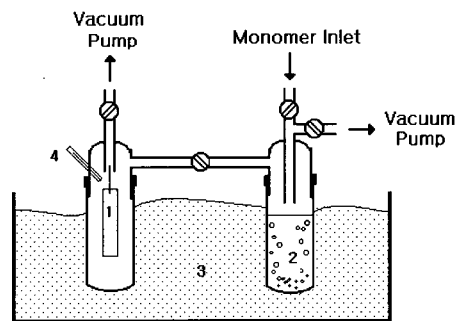


Figure 1. Schematic diagram of vapor phase graft copolymerization apparatus. 1. Trunk polymer, 2. Monomer and water, 3. Oil bath, 4. Thermometer.

분석, 기상 그래프트 반응을 통하여 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 주사회수를 32, resolution은  $4 \text{ cm}^{-1}$ 으로 하여 분석하였다. 기상 그래프트 중합에 따른 PP 공중합체와 액상 그래프트 반응에 의해 합성한 공중합체의 표면을 비교 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인 뒤 ion sputter 내에서 ion current 5 mA로 gold coating한 후 JEOL사의 JSM-840A Model 주사전자현미경(SEM)으로 150배의 배율에서 시료의 표면을 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

반응조건에 따른 그래프트율, 과산화물이 생성된 PP 부직포에 대한 스티렌 및 GMA 단량체를 Figure 2의 반응경로로 기상 그래프트 중합시켜 공중합체를 합성하였고 이 때 반응조건의 변화에 따른 그래프트율을 계산하였는데 그 결과를 Figure 3~5에 나타내었다.

Figure 3은 반응온도에 따른 공중합체의 그래프트율의 변화를 확인하기 위하여 과산화물이 생성된 PP를 BPO 용액으로 처리한 후 단량체의 농도를 50 vol%로 고정하고 반응시간을 5시간으로 하여 반응온도에 따른 기상 그래프트 중합을 수행하여 얻은 결과이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 단량체로 스티렌을 사용한 경우 70 °C까지는 거의 선형적으로 증가하였으며 최대 82%의 그래프트율을 나타내었다. 또한 단량체로 GMA를 사용

한 경우에는 70 °C까지는 그래프트율이 급격히 증가하였으며 이후 증가폭이 줄어드는 경향을 나타내었으며 80 °C에서 약 70%의 그래프트율을 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 단량체의 종류에 관계없이 그래프트율이 증가하는 것은 Chung 등의<sup>15</sup> 연구결과와 마찬가지로 PP에 존재하는 개시제의 활성화도가 증가하기 때문이며 단량체의 종류에 따라 그래프트율이 차이가 나는 이유는 두 단량체의 비등점의 차이에 기인하는 것으로 사료되어진다. 한편 스티렌에 대하여 70 °C 이상의 온도에서 그래프트율이 감소하는 경향을 나타내는 것은 단량체 내에서 단일중합체가 생성되기 때문으로 사료되어진다.

Figure 4는 기상 그래프트 중합 시 반응시간의 영향을 고찰하기 위하여 산소분위기 하에서 20 Mrad의

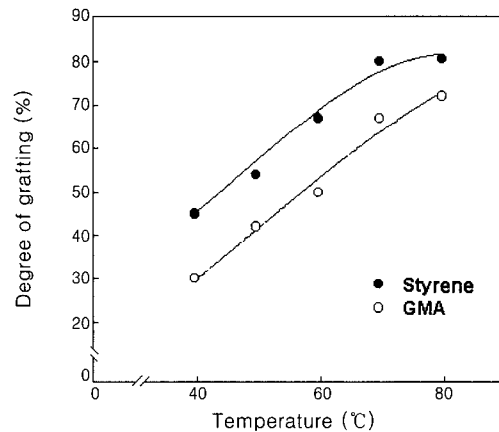


Figure 3. Effect of reaction temperature on the styrene and GMA grafting onto PP fiber.

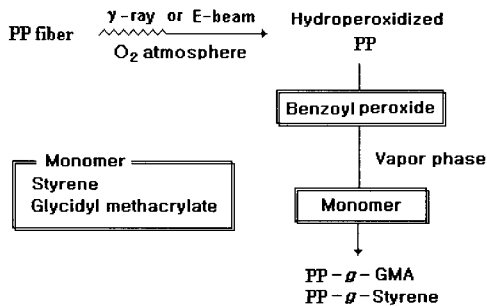


Figure 2. Synthetic diagram of PP copolymers with peroxidation by E-beam.

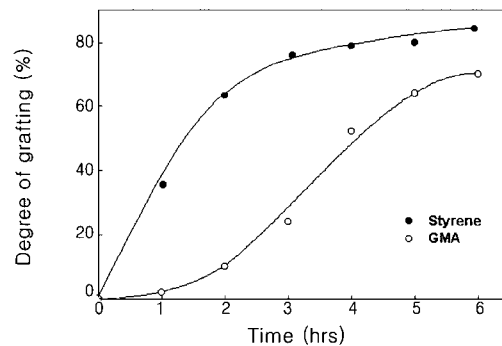
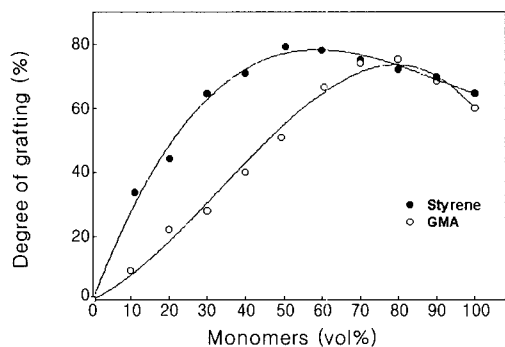


Figure 4. Effect of reaction time on the styrene and GMA grafting onto PP fiber.

조사선량으로 PP를 조사한 후 단량체의 농도를 50 vol%로 고정하고 반응온도를 70 °C로 하여 반응시간과 그래프트율의 관계를 도식한 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 스티렌의 경우에는 반응시간이 2시간까지는 그래프트율이 급격히 증가하였으며 그 이후에는 거의 증가하지 않는 경향을 나타내었고, GMA의 경우에는 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Figure 3에서 설명한 바와 같이 단량체의 비등점이 낮은 스티렌의 경우 기상으로 상변화하는 단량체의 양이 많고, 비등점이 이동상으로 사용한 증류수보다 낮기 때문에 증류수가 기화할 때 함께 기체로 이동되어 반응시간에 대한 그래프트율이 GMA를 사용하였을 경우보다 높게 나타나는 것으로 사료되었다.

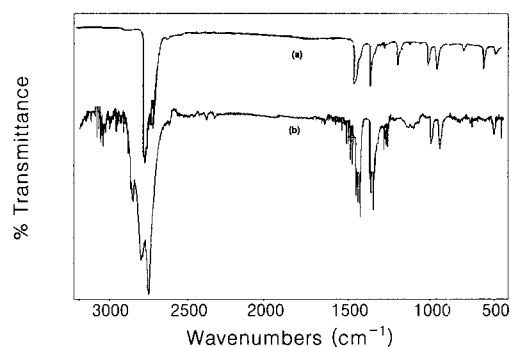
Figure 5는 산소분위기 하에서 20 Mrad의 조사선량으로 PP를 조사하여 과산화물을 생성시킨 후 반응 온도 70 °C, 반응시간을 5시간으로 하고 단량체와 이동상으로 사용한 증류수의 혼합비를 달리하여 기상 그래프트 시킨 결과이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 스티렌을 사용한 경우에는 단량체 중 증류수의 조성비가 50 vol%에서 최대 그래프트율을 나타내었으며 GMA의 경우에는 단량체 중 증류수의 조성이 20 vol%의 혼합비에서 가장 높은 그래프트율을 나타내었다. 이와 같이 스티렌의 경우 단량체 중 증류수의 조성비가 50 vol%에서 가장 높은 그래프트율을 보이는 이유는 스티렌의 비등점이 증류수의 비등점보다 낮아 증류수와 함께 기화되어 기체에 접촉이 용이해



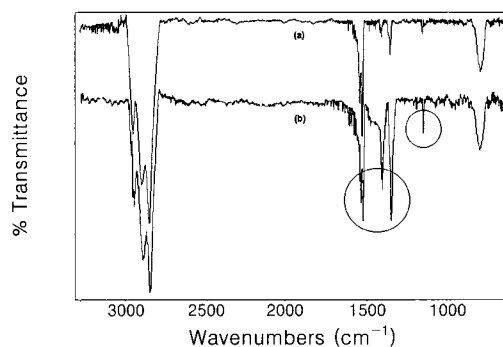
**Figure 5.** Plot of degree of grafting of PP copolymer and monomer contents with water. Grafting conditions : radiation dose, 20 Mrad ; reaction temp., 70 °C.

지기 때문에 사료되어지며, GMA의 경우 단량체 중 증류수의 조성비가 증가할수록 그래프트율이 감소하는 것은 비등점이 증류수의 비등점보다 높아 증류수가 먼저 기화되어 기체의 표면에 응축됨으로써 GMA와의 접촉을 저해시켜 그래프트율이 낮게 나타나는 것으로 사료되어진다.

**FT-IR 스펙트럼 분석.** Figure 6은 산소분위기 하에서 20 Mrad의 E-beam을 기재인 PP에 조사하기 전후의 FT-IR 스펙트럼으로써 Figure 6 (a)에서 보는 바와 같이 3100~2872 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>3</sub>에 의한 신축 진동피크가 나타나 있으며, 1435 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>2</sub> 특성피크를 통하여 PP의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 6 (b)에서 보는 바와 같이 산소분위기 하



**Figure 6.** FT-IR spectra of PP trunk polymer and hydroperoxidized PP. (a) PP trunk polymer and (b) hydroperoxidized PP.



**Figure 7.** FT-IR spectra of styrene grafted PP copolymers in various water/styrene ratio. (a) Water : Styrene (80 : 20) and (b) Water : Styrene (50 : 50). Grafting conditions : radiation dose, 20 Mrad ; reaction temp., 70 °C ; reaction time, 5 hrs.

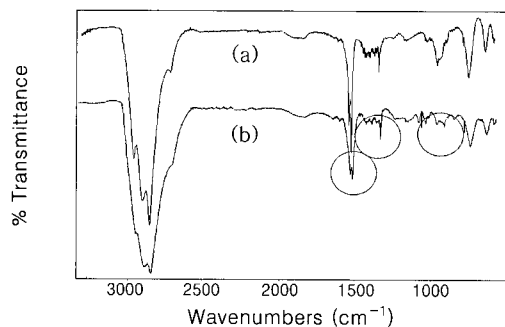
에서 E-beam을 조사함에 따라  $3100\sim 2872\text{ cm}^{-1}$  및  $1100, 1300\text{ cm}^{-1}$ 에서 과산화물의 특성피크를 확인할 수 있었다.

Figure 7의 FT-IR 스펙트럼은 20 Mrad의 E-beam을 산소분위기 하에서 PP부직포에 조사하여 과산화물을 생성시킨 기재에 스티렌을 단량체로 하고, 반응온도를  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 반응시간을 5시간으로 한 후 단량체 중 증류수의 조성에 따른 그래프트 공중합체를 제조한 후 측정된 결과이다.

Figure 7에서 보는 바와 같이 비닐기의 CH 신축 진동 피크가  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 스티렌의 방향족 -CH 특성피크가  $3030\text{ cm}^{-1}$ 부근에서, C=C 특성피크가  $1450\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 것으로 보아 스티렌이 그래프트 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 단량체 중 증류수의 조성이 20 vol%일 때 보다 50 vol%일 때 스티렌 특성피크의 세기가 증가하는 것으로 보아 Figure 4에서 설명한 바와 같이 단량체 내의 증류수의 조성변화가 공중합체의 그래프트율에 영향을 미친다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다.

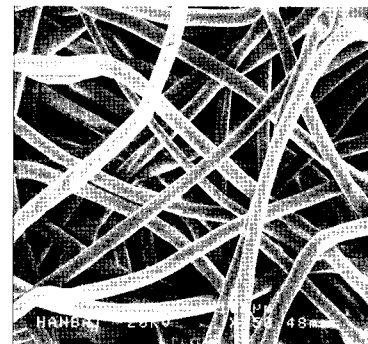
Figure 8은 단량체를 GMA를 사용하고 반응온도는  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 반응시간은 5시간으로 하고 단량체 중 증류수의 조성을 달리하여 그래프트 반응을 수행한 공중합체의 구조 분석을 위해 측정된 FT-IR 결과이다.

Figure 8에서 보는 바와 같이 그래프트 반응에 따라 GMA의 에폭시기에 의한 특성피크가  $910\text{ cm}^{-1}$ ,



**Figure 8.** FT-IR spectra of GMA grafted PP copolymers in various of water/styrene ratio. (a) Water : GMA (50:50) and (b) Water : GMA (20 : 80). Grafting conditions : radiation dose, 20 Mrad ; reaction temp.,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; reaction time, 5 hrs.

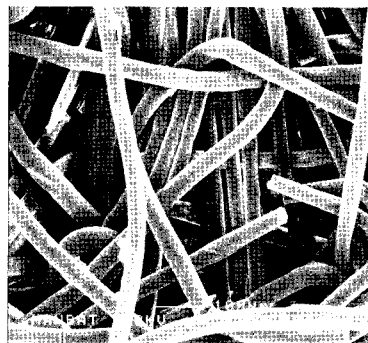
에스테르기에 의한 특성피크가  $1750\text{ cm}^{-1}$  그리고 방향족 C=C 결합피크가  $1650\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었으며 단량체 중 증류수의 조성이 증가할수록 GMA의 특성피크의 세기가 감소하는 것으로 보아



(a)



(b)



(c)

**Figure 9.** SEM photograph of styrene-grafted PP fibers synthesized in liquid and vapor phase. (a) PP fiber, (b) liquid phase, and (c) vapor phase.

Figure 5의 결과를 다시 한번 확인할 수 있었다

**SEM 관찰.** Figure 9는 기상 및 액상 그래프트 공중합방법에 의하여 80%의 그래프트율을 갖는 공중합체의 morphology 변화를 확인하기 위한 SEM 관찰 결과이다. Figure 9의 (b),(c)에서 보는 바와 같이 액상 및 기상 그래프트 반응이 진행됨에 따라 기재인 PP섬유보다 섬유 직경이 증가하는 경향을 보였다. 또한 Figure 9 (b)의 경우에는 그래프트 반응을 통하여 합성한 공중합체의 표면은 심하게 변형되어 있는 것을 확인할 수 있다. 한편 Figure 9 (c)는 기상반응을 통하여 합성한 그래프트 공중합체로 Figure 9 (b)의 액상중합에 의한 공중합체의 표면과 다르게 순수 PP 섬유의 형태와 큰 차이가 없었으며 이는 Ohguchi 등의<sup>16</sup> 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

### 결 론

산소분위기 하에서 전자선을 조사하여 과산화물을 생성시킨 PP 섬유를 BPO 개시제로 처리한 후 스티렌과 GMA 단량체를 각각 기상으로 접촉시켜 PP 공중합체를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기상 그래프트 반응시 반응온도가 증가함에 따라 그래프트율은 스티렌의 경우 70 ℃까지, GMA의 경우 80 ℃까지는 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다.
2. 반응시간에 따른 그래프트율은 스티렌의 경우에는 반응시간이 2시간, GMA의 경우에는 4시간까지 직선적으로 증가하며 그 이후 평형에 도달하는 경향을 나타내었다.
3. 단량체 내의 종류수의 조성에 따른 그래프트 반응의 영향은 스티렌의 경우에는 50 vol%에서, GMA는 20 vol%의 혼합비에서 가장 높은 그래프트율을 나타내었다.
4. 공중합체의 morphology 관찰결과 액상 그래프트 중합한 공중합체의 경우 표면의 구조가 심하게 변형된 반면 기상 그래프트 중합한 공중합체의 표면 구조는 변형이 없었음을 확인할 수 있었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 해양수산부에서 지원하는 2001 해양수산연구과제의 한국지질자원연구원 위탁연구과제에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
2. T. Sugo and K. Saito, *Membrane*, **71**, 58 (1990).
3. K. M. El-Salmawi, A. M. El-Naggar, H. M. Said, and A. H. Zaharan, *Polymer International*, **42**, 225 (1997).
4. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. Kanno, A. Katakai, N. Seko, and T. Sugo, *Radi. Phys. and Chem.* **59**, 405 (2000).
5. A. Bhattacharya, *Progress in Polymer Science*, **25**, 371 (2000).
6. Y. C. Nho, *Polymer Sci. and Tech.*, **3**, 488 (1992).
7. Y. Izumi, H. Nagaïke, S. Tabuse, Y. Yoshida, and S. Tagawa, *Radiation Physics and Chemistry*, **62**, 83 (2001).
8. H. Egawa, *Polymer Processing Japan*, **32**, 38 (1983).
9. M. H. Zohdy, S. M. Sahar, M. S. Hassan, E. M. Khalil, M. El-Hossamy, and A. M. El-Naggar, *Polymer Degradation & Stability*, **63**, 187, (1999).
10. A. C. Patel, R. B. Brahmhatt, P. V. C. Rao, K. V. Rao, and S. Devi, *Euro. Poly. J.*, **36**, 2477 (2000).
11. O. H. Kwon, Y. C. Nho, and H. S. Yang, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 934 (1997).
12. K. Uezu, K. Saito, T. Sugo, and S. Armaki, *AIChE Journal*, **42**, 1095 (1996)
13. I. W. Cho and J. B. Kim, *Polymer(Korea)*, **1**, 93 (1977).
14. J. S. Park, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **21**, 701 (1997).
15. H. W. Chung, *J. of the Korean Soc. of Clothing and Textiles*, **10**, 79 (1986).
16. M. Ohguchi, K. Igeda, and T. Yasumura, *Sen-I Gakkaishi*, **35**, 70 (1978).