

## Chlorinated Polyolefine (CPO)-g-β Carboxy Ethyl Acid (β-CEA) 수지의 합성 및 이를 Base Polymer로 하는 프라이머의 제조 및 물성

정부영<sup>1</sup> · 천정미<sup>1</sup> · 오상택<sup>1</sup> · 김태균<sup>2</sup> · 천제환<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>한국 신발 피혁 연구소, <sup>2</sup>(주)화승 T&C

(2011년 6월 14일 접수, 2011년 6월 17일 수정, 2011년 6월 20일 채택)

### Preparation and Characterization of Primer and Synthesized Chlorinated Polyolefine (CPO)-g-Carboxy Ethyl Acid (β-CEA)

Booyoung Jeong<sup>1</sup>, Jungmi Cheon<sup>1</sup>, Sangtaek Oh<sup>1</sup>, Taekyun Kim<sup>2</sup>, and Jaehwan Chun<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Footwear Technology, Busan 614-100, Korea,

<sup>2</sup>Hwaseung T&C Co., Ltd., 857-2, Yangsan, Gyeongnam 626-220, Korea

(Received June 14, 2011; Revised June 17, 2011; Accepted June 20, 2011)

**요약:** 본 연구에서는 PP (Polypropylene) 수지에 접착력이 우수한 저유해성 프라이머를 제조하기 위하여, 라디칼 중합법을 사용하여 β-carboxy ethyl acid (β-CEA)가 그래프트 중합된 Chlorinated Polyolefine (CPO)을 합성하였다. 또한 합성된 CPO-g-β-CEA를 이용하여, PP용 프라이머를 제조하고 유해성과 접착특성을 살펴보았다. 합성된 CPO-g-β-CEA의 구조 및 특성을 알아보기 위하여 FT-IR, DSC, UTM을 사용하였으며, 그래프트율은 β-CEA를 5 wt% 사용하였을 때 최적으로 나타났다. 또한 합성된 CPO-g-β-CEA에 접착증진제인 PX-95를 함량별로 사용하여 PP용 프라이머를 제조하고 접착력을 평가한 결과, 접착증진제의 함량이 3 wt%인 경우 접착력이 4.0 kgf/cm로 가장 높게 나타났다.

**Abstract:** In this study, we synthesized a excellent adhesive chlorinated polyolefin (CPO)-g-β-carboxy ethyl acid (β-CEA) by radical polymerization. Also, we prepared low-level toxic primer for polypropylene (PP) using CPO-g-β-CEA and studied toxic and adhesion property. We identified the graft structure and properties of the prepared chlorinated polyolefin-g-β-CEA using FT-IR, DSC, UTM. Graft ratio were optimum value at 5 wt% β-CEA contents in CPO-g-β-CEA. And the primer for PP was prepared with CPO-g-β-CEA and adhesive builder PX-95 content. Finally, optimum peel strength obtained when PX-95 contents was 3 wt%.

**Keywords:** poly propylene, primer, adhesion, CPO, β-CEA

### 1. 서 론

Polypropylene (PP)은 propylene (PP)을 양이온 중합하여 얻어지는 곁결정성 고분자로서 가볍고 내약품성과 성형 가공성이 매우 우수하여 자동차 부품, 신발부품, 가정용 용기, 섬유 등에 사용되는 등 그 용도가 매우 다양하다. 또한 독성이 없고, 투명성 및 물리적 성질이 매우 우수하여 현재 가장 많이 사용되고 있는 플라스틱의 일종이다[1,2].

그러나 PP는 그 조성이 탄화수소로 구성되어 있는

비극성 재질이기에 때문에 소수성의 성질을 가져 염색성, 젖음성, 접착성 등이 좋지 않다. 그러므로 PP의 우수한 물성을 유지하면서 이러한 단점을 보강하고자 블렌드, 화학적 개질, 첨가제 등의 여러 가지 방법이 연구되어져 왔다[3-6].

J. Shimazu 등[7]이 PP와 polystyrene을 블렌드하는 연구를 진행하였고, Sumitomo사에서는[8] PP와 에틸렌비닐에스테르 및 아미노화합물을 블렌드하여 염색이 가능한 PP 개질 연구를 수행하였다. 또한 Jeung 등[9]은 PP와 phenoxy resin 블렌드에 의한 PP의 친수화 연구를 진행하였으며, Lim 등은[10] PP에 poly(vinyl alcohol-co-ethylene)을 첨가 및 용융혼합하여 물성변화를 연구하

<sup>†</sup>Corresponding author: Jaehwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

였다.

이와 같이 PP의 젖음성 향상을 위한 연구는 꾸준히 진행되어 왔으나, PP가 합성된지 수십년이 지난 현재 까지도 PP는 접착이 어려운 난접착재질로 인식되고 있다. 현재 다양한 용도로 사용되는 PP를 접착하기 위해서는 통상적으로 chlorinated polyolefine (CPO) 수지를 유해성 방향족 용제인 톨루엔에 용해시켜 프라이머로 사용하고 있다.

그러나 최근 부품의 다변화 및 기능성화로 인해서 PP에 carbon fiber, glass fiber 등을 포함하는 부품들이 자동차용, 신발용 부품으로 개발 및 사용되고 있는데, 이들 부품은 구조상 접착을 통해 타 부품과 접합되어지며, 높은 접착력을 요구하고 있다.

또한 전 세계적으로 환경문제 및 작업자의 작업환경 개선 등이 이슈가 되고 있어, BTX 등의 방향족 유기용제는 규제가 되어, 기존의 프라이머는 더 이상 사용이 어렵게 되었다[11].

따라서 본 연구에서는 PP에 접착력이 우수한 저유해성 프라이머를 제조하기 위하여 CPO에 β-CEA 그래프트 반응시켜 합성하였고, 프라이머의 base polymer로 사용하기 위하여 구조분석, 기계적 물성, 열적특성 등을 평가하였다. 또한 제조된 CPO-g-β CEA를 사용하여 접착증진제의 함량에 따라 PP용 저유해성 프라이머를 제조하고 접착특성을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

Chlorinated Polyolefine(CPO)-g-β-carboxy ethyl acid (β-CEA)를 합성하기 위한 CPO는 Nippon paper chemical사의 superchlone 930s를 구입하여 사용하였으며, Rodia사의 β-CEA를 정제 없이 사용하였다. 또한 합성반응의 활성화를 위한 개시제로는 Aldrich사의 Benzoic peroxide (BPO)를 구매하여 사용하였다. PP용 프라이머를 제조하기 위한 접착증진제는 (주)코오롱 유화의 PX-95를 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. CPO-g-β CEA의 합성

본 연구에서는 CPO-g-β CEA를 합성하기 위하여 Table 1과 같은 조건으로 환류냉각기가 설치되어 있고, 온도조절과 속도조절이 가능한 pyrex 반응기에 CPO 및 반응개시제인 BPO를 톨루엔과 함께 넣고 반응온도 80°C에서 150 rpm으로 교반하면서 용해시킨 뒤 β-CEA를 천천히 적가하면서 8 h 동안 라디칼 중합을 통하여 CPO-g-β-CEA 합성물을 얻었다. 합성된 CPO-g-β-CEA 용액을 100°C에서 24 h 동안 건조시킨 톨루엔을 제거한 뒤, 메탄올을 과량 사용하여 수차례 세척 및 80°C

Table 1. Synthesis conditions of CPO-g-β-CEA

| Material        | No. | CB-1 | CB-3 | CB-5 | CB-10 |
|-----------------|-----|------|------|------|-------|
| 930s (g)        |     | 100  | 100  | 100  | 100   |
| β CEA (g)       |     | 1    | 3    | 5    | 10    |
| Toluene (g)     |     | 110  | 110  | 110  | 110   |
| BPO (g)         |     | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1   |
| Graft ratio (%) |     | 8    | 12   | 22   | 23    |
| Conversion (%)  |     | 92.0 | 90.6 | 81.9 | 84.7  |

에서 24 h 동안 감압 건조하여 미반응 모노머를 제거하였다.

### 2.3. CPO-g-β CEA의 물성

합성된 CPO-g-β-CEA의 합성 유무를 확인하기 위해 FT-IR (JASCO, FT/IR-6200)를 이용하여 확인하였고, 이때 파장범위 4,000~400 cm<sup>-1</sup>에서 주사회수를 30으로 하였다.

또한 합성된 CPO-g-β-CEA의 graft ratio는 합성된 CPO-g-β-CEA에서 용매를 증발시킨 뒤, 메탄올을 과량 사용하여 수차례 세척 및 건조한 뒤 다음과 같은 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\text{그래프트율(\%)} = \frac{\text{투입시료무게}(g) - \text{나중시료무게}(g)}{\text{투입시료무게}(g)} \times 100 \quad (1)$$

열적 성질은 DSC (Dupont Instrument Model-910)를 질소 기류하에서 -90~200°C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였다. 물리적 특성은 UTM (DTU-900MHA)을 사용하여 응력-변형률 곡선을 얻었으며, 이로부터 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 또한 평가시편은 길이 20 mm, 폭 10 mm, 두께는 약 ± 0.5 mm, cross-head speed는 500 mm/min의 조건으로 하여 상온에서 측정하였다. 기계적 물성은 시편 5개를 측정하여 평균값으로 하였다.

### 2.4. PP용 프라이머의 제조

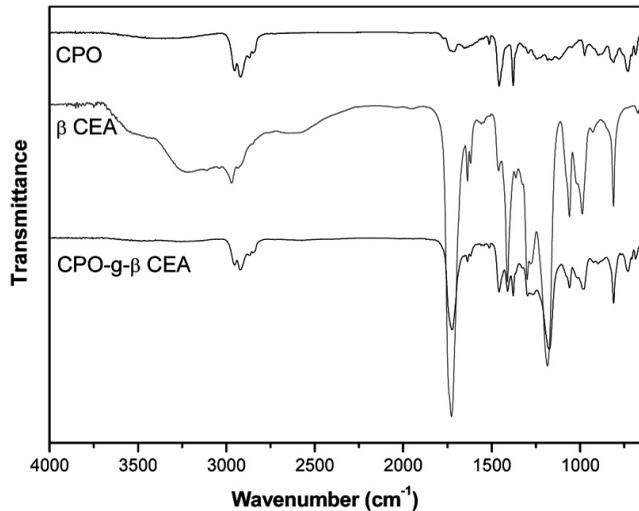
PP용 저유해성 프라이머는 Table 2와 같은 조건으로 합성된 CPO-g-β CEA, PX-95 및 용제를 넣고 50°C에서 5 h 동안 교반하여 제조하였다.

### 2.5. 제조된 PP용 저유해성 프라이머의 접착평가

제조된 PP용 저유해성 프라이머의 접착평가를 위하여 PP 시트와 신발용 고무 가황물(ORS-017)을 접착하였다. PP 시트 및 고무의 접착면은 MEK로 적신 솔로 씻어내어 60°C에서 30 min간 건조시킨 후 사용하였다. 시편의 규격은 20 × 100 mm로 하였으며 고무의 접착면

**Table 2.** Preparation conditions of low VOC-type primer

| Material           | No. | PCB-0 | PCB-3 | PCB-7 | PCB-10 | PCB-20 |
|--------------------|-----|-------|-------|-------|--------|--------|
| CB-3 (g)           |     | 10    | 9.7   | 9.3   | 9      | 8      |
| PX-95 (g)          |     | -     | 0.3   | 0.7   | 1      | 2      |
| MEK (g)            |     | 40    | 40    | 40    | 40     | 40     |
| EAc (g)            |     | 30    | 30    | 30    | 30     | 30     |
| Aceton (g)         |     | 20    | 20    | 20    | 20     | 20     |
| Solid contents (%) |     | 10    | 10    | 10    | 10     | 10     |

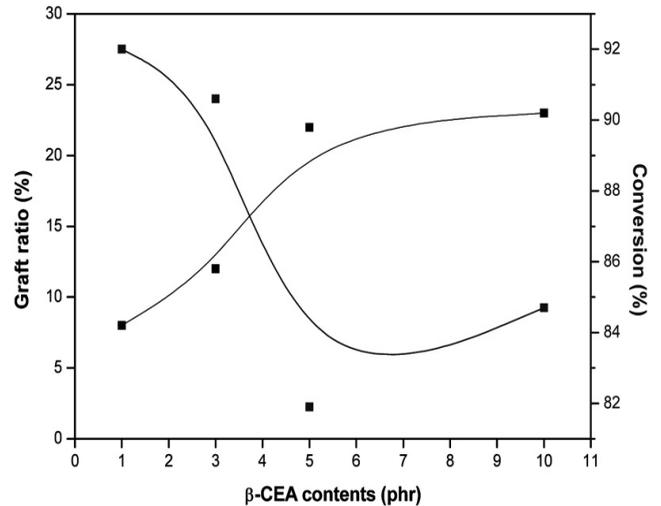
**Figure 1.** FT-IR spectra of CPO,  $\beta$ -CEA and CPO-g- $\beta$ -CEA.

에 고무용 프라이머인 D-ply 007를 1회 도포하고 60°C에서 5 min간 건조시켰다. 또한 PP 시트에 제조된 프라이머를 1회 도포한 후 60°C에서 5 min간 건조하였다. 프라이머가 처리된 PP sheet 및 고무 시편에 용제형 폴리우레탄 접착제를 도포하여 60°C에서 5 min간 건조한 후 피착체를 서로 접합시키고, hand roller를 사용하여 약 3~4 kgf의 하중을 가하여 양면 2회 압착하여 접착하였다. 제조된 시편은 접착 후 실온에서 30 min 및 24 h 방치 후 만능인장시험기(DTU-900HMA)를 사용하여 인장속도 200 mm/min로 180°박리강도를 측정하였다. 이때 평가값은 동일시편 5개를 평가하여 평균값으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. CPO-g- $\beta$ CEA의 구조분석

본 연구에서 합성된 CPO-g- $\beta$  CEA가 합성되었는지 확인하기 위한 FT-IR 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 CPO-g- $\beta$  CEA의 IR spectrum에서 CPO의 IR spectrum에서 관측되지 않던  $\beta$ -CEA

**Figure 2.** Plot of graft ratio and conversion of CPO-g- $\beta$ -CEA.

의 카보닐기에 의한 특성피크가 1,720  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 강하게 나타나고, 1,184  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 에스테르에 의한 C-O-C 신축진동에 의한 특성피크가 나타나는 것으로 보아 CPO-g- $\beta$ -CEA가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. CPO-g- $\beta$ CEA의 물성 분석

합성된 CPO-g- $\beta$  CEA의 열적 특성 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이  $\beta$ -CEA가 graft된 CPO-g- $\beta$  CEA의 경우 -75°C 부근에서 CPO에서는 관찰되지 않던  $T_g$ 가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 추정하건대 이는  $\beta$ -CEA의 carboxyl 구조가 CPO에 그래프트되어 고분자 사슬 내에서 유연하게 작용되어 나타난 결과로 보여진다.

합성된 CPO-g- $\beta$ -CEA의 graft ratio를 식 (1)에 따라 측정하였으며, 그 결과를 Table 1 및 Figure 3에 나타내었다. Table 1 및 Figure 3에서 보는 바와 같이 graft ratio는  $\beta$ -CEA의 함량이 5 phr까지는 급격히 증가하다가, 5 phr 이상인 경우에는 거의 증가하지 않는 결과를 보였다. 본 결과로 보아 CPO-g- $\beta$ -CEA의 합성을 위한  $\beta$ -CEA의 최적 함량은 5 phr임을 확인하였다.

합성된 CPO-g- $\beta$ -CEA의 기계적 물성을 평가한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이  $\beta$  CEA의 함량이 5 phr까지는 인장강도가 증가하였으나, 그 이후로는 거의 일정한 결과를 나타내었다. 이는 CPO와  $\beta$ -CEA의 가교결합으로 인해 인장강도가 증가하였으나,  $\beta$ -CEA의 함량이 5 phr을 초과하면 CPO-g- $\beta$ -CEA의 그래프트율이 증가하지 않기 때문에 변화가 거의 없는 것으로 판단된다. 또한 신율의 경우에는 CPO-g- $\beta$ -CEA가 합성 반응을 진행하지 않은 CPO에 비하여 높게 나타났다. 이는 열적분석 결과와 동일한 이유인 것으로 보여진다.

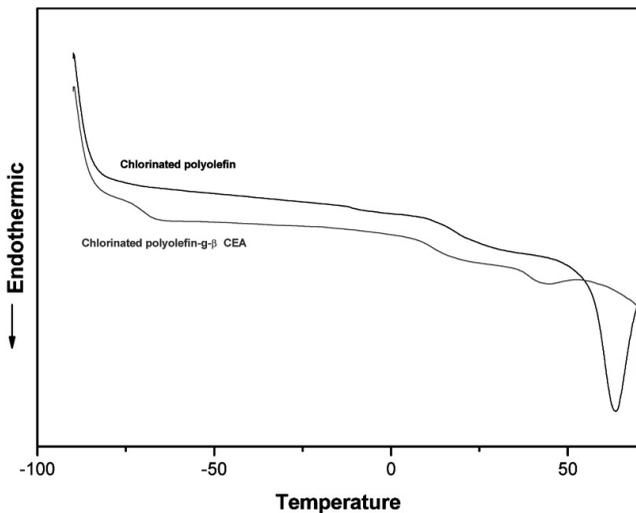


Figure 3. DSC thermograms of CPO and CPO-g-β-CEA.

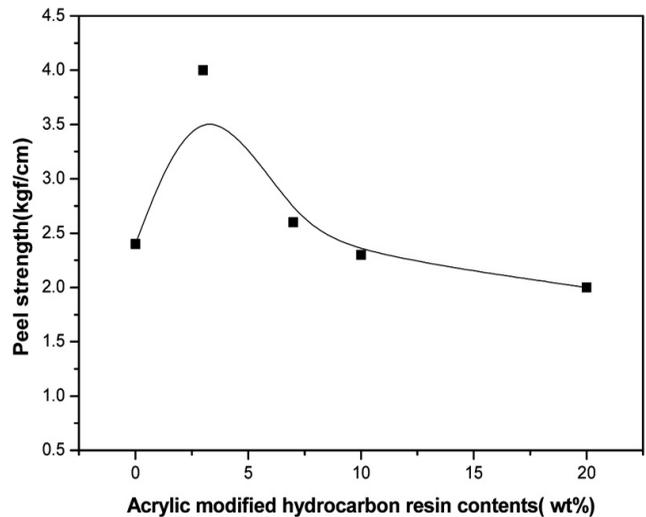


Figure 5. Peel strength of low-level toxic primer for polypropylene.

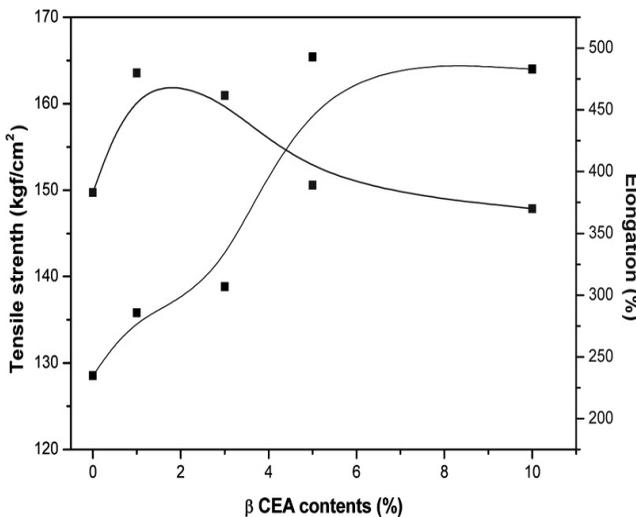


Figure 4. Mechanical properties of CPO-g-β-CEA.

### 3.3. 제조된 PP용 저유해성 프라이머의 접착평가

합성된 CPO-g-β-CEA를 사용하여 PP용 저유해성 프라이머를 제조하고 그 접착평가 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 PX-95의 함량에 따른 접착평가 결과는, PX-95 3%를 사용하였을 때 가장 우수하게 나타났으며, PX-95의 함량이 증가함에 따라 접착력은 감소되는 결과를 나타내었다. 접착증진제의 경우 이미 전보에서 non-polar한 구조를 가지고 있는 접착증진제보다 말단에 acryl기가 포함되어 있어 polar한 구조를 가지고 있는 PX-95가 표면 접착성능이 우수하게 나타났음을 보고한 바 있다[11]. 또한 CPO-g-β-CEA와 접착증진제 함량에 따른 접착평가 결과는 PX-95가 3 wt% 포함되었을 때 가장 우수한 결과를 보였다. 이는 프라이머의 접착성능에서 base polymer는 응집력

및 접착력을 나타내고 접착증진제는 젖음성 및 초기 고정성에 영향을 미치는 것에 기인하며, 접착증진제 함량이 3 wt% 초과되면 프라이머 내에 저분자량이 증가함에 따라 접착력이 저하되는 것으로 판단된다[12].

## 4. 결 론

Chlorinated polyolefin-g-β-CEA를 합성하고 이를 이용하여, PP용 저독성 프라이머를 제조하여 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) PP용 프라이머를 제조하기 위한 Chlorinated polyolefin-g-β-CEA를 합성하고 FT-IR을 사용하여 구조분석한 결과 Chlorinated polyolefin-g-β-CEA가 합성되었음을 확인할 수 있었다.
- 2) 합성된 Chlorinated polyolefin-g-β-CEA의 기계적 물성을 평가한 결과, β-CEA의 함량이 5 phr까지는 인장강도가 증가하였으나, 그 이후로는 거의 일정한 결과를 나타내었다.
- 3) 제조된 PP용 프라이머의 접착평가 결과, Chlorinated polyolefin-g-β-CEA와 접착증진제인 PX-95의 함량이 3 wt%일 때 접착력이 가장 높게 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 2010년 산업원천 기술개발사업 및 2010년 중소기업청 기술혁신개발 과제의 연구비 지원에 의해 일부 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. I. Krupa and A. S. Luyt, *polym. Degrad. Stap.*, **72**, 505 (2001).
2. J. Bojarski, Z. Burlinska, I. Kaluska, Z. Zimek, and D. Szwojnica, *Radiation Phys. Chem.*, **46**, 801 (1995).
3. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997).
4. M. Farber, *Am. Dyestuff Rept.*, **55**, 536 (1966).
5. C. D. Shah and D. K. Jain, *Text. Res. J.*, **53**, 274 (1983).
6. F. Sundardi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3163 (1978).
7. J. Shimizu, N. Okui, T. Yamamoto, M. Ishii, and A. Takaku, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T-1 (1982).
8. Br. Pat, 1,071,367, Summitomo (1971).
9. J. H. Jeung, S. K. Lim, T. W. Son, B. H. Moon, and S. S. Kim, *J. Korean Fiber Society*, **34**, 6 (1997).
10. S. K. Lim, T. W. Son, W. S. Yoon, and D. H. Chang, *Proceeding of the 4th Asian Textile Conference*, Taipei Tiwan, p. 110 (1997).
11. B. Y. Jeong, J. M. Cheon, S. T. Oh, J. H. Chun, and N. J. Jo, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 1 (2011).
12. J. M. Cheon, B. Y. Jeong, S. T. Oh, T. K. Kim, and J. H. Chun, *J. Adhesion and Interface*, **11**, 1 (2010).