

Atactic Polypropylene에 대한 Vinyl Chloride의 그라프트 공중합

맹기석 · 민병철 · 박인환* · 이상완

충남대학교 화공과 · *한국화학연구소 고분자 제2연구실

(1988년 10월 7일 접수)

Graft Copolymerization of Vinyl Chloride onto Atactic Polypropylene

Ki Suck Maeng, Byung Chul Min, In Hwan Park,* and Sang Wan Lee

Department of Chemical Engineering, Chung Nam University, Taejeon 302-764, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daedeog-Danji, Taejeon 302-343, Korea

(Received October 7, 1988)

요약 : APP에 대한 VCM의 그라프트 공중합에 의해 새로운 APP/VC 그라프트 공중합체가 합성되었다. 그라프트 반응정도 및 homopolymer 생성유무등을 분별 침전 방법을 통해 살폈으며 그라프트 공중합체의 분자량 및 염소함량 측정 자료로 부터 그라프트 반응시 APP의 chain transfer 반응으로 인해 일부가교 반응이 이루어짐을 밝혔다. 또 APP 함량을 늘려서 VCM을 그라프트 반응할시는 그라프트 공중합체의 열안정성을 저해하는 이상구조로 keto allyl group이 그라프트 공중합체의 그라프트 chain들에 형성되었으며 이것은 APP 사용량에 따라 증가하였다. 이러한 그라프트 공중합체는 APP 함량에 따라 인장강도 및 충격강도의 값이 상호간에 증가-감소하는 의존 관계가 뒤따랐으며 특히 충격강도는 APP가 2wt% 포함이 되는 경우 약 2배로 증가하였다. 한편 VC가 그라프트되어 있는 각 공중합체의 IR 특성 peak 상호간의 강도관계로 부터 APP 부분 구조의 각급 수소에 대한 VCM의 상대 반응성비는 $-\text{CH}- > -\text{CH}_2- > -\text{CH}_3$ 의 순서로 나타났다.

Abstract : A new APP/VC copolymer was prepared by graft copolymerizing vinyl chloride (VC) onto atactic polypropylene (APP). The degree of grafting was determined by fractionation on the basis of the different solution behavior of the copolymers or homopolymers. Some crosslinks by APP as a side reaction were observed from the measurements of molecular weight and chlorine content in the copolymers. The keto allyl group which governs the thermal stability of the VC unit in the graft chain of the copolymer was examined by IR and ^1H -NMR spectroscopy and the results showed to increase with increasing the relative amount of APP to VC. The tensile strength of the copolymer decreased but the impact strength increased with the increase of APP content. Especially, the copolymer containing about 2 wt% of APP was found to have about twice impact strength of homo PVC. In the graft copolymerization of VCM onto APP, the relative reactivity of the three kinds of protons contained in the structure unit of APP was examined by FT-IR spectroscopy and the results showed to decrease in the order, methine>methylene>methyl.

서 론

Atactic polypropylene (APP)은 isotactic polypropylene (IPP) 제조공장의 부산물로 무정형이며 분자량이 적고 점성과 접착성이 있기 때문에 섬유나 plastic의 원료로는 사용될 수 없다. 따라서 1960년 초부터 이 부산물의 공업적 이용에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 즉 금속가공윤활제로서의 이용,¹ 고무가공조제로의 이용, 성형조제로의 이용, 직물가공조제로의 이용^{2,3} 그리고 접착제 조성물 성분으로서의 이용^{4,5} 등이 이루어 졌으며 플라스틱 개질제로서의 이용⁶⁻⁹은 APP와 폴리에틸렌과의 blend,¹⁰ APP와 PVC와의 blend¹¹ 등이 발표되었다. 한편 비닐단위체를 APP에 그라프트 시키는 방법으로 APP를 hydroperoxide화시킨후 단위체를 반응시키는 방법¹²⁻¹⁴ 또는 방사선을 이용하는 방법등이 이루어 졌는데 이중 Italy의 Montecatini사가 APP를 benzene에 용해하여 styrene과 그라프트 공중합을^{15,16} 하고 polystyrene에 내충격성을 개선하려고 시도한 바가 있다. 따라서 본연구에서는 IPP 제조시 부생되는 APP 부산물을 이용하여 경질 PVC 수지의 부족한 내충격성을 보완하기 위하여 chemical blend의 수단으로 염화비닐단위체 (VCM)를 APP에 그라프트 반응을 하고 APP의 함량에 따라 여러가지 물성을 지닌 그라프트 공중합체들을 합성, 분석하였고 아울러 관련 물성 및 APP의 각급 수소에 대한 상대 반응성등을 검토하였다.

실 험

시 약

APP는 대한유화사의 IPP 생산 공장의 부산물로 crude APP가 1~2%정도 생성되는데 이 시료를 soxhlet 장치를 이용하여 ethyl ether로 추출 IPP와 분리, 정제하고 건조하였는데 이것은 Abe의 방법¹⁷에 의해 IPP의 결정성 peak들(1168 cm⁻¹, 998cm⁻¹, 899cm⁻¹, 839cm⁻¹등)의 부재를 확인

함으로써 Fig. 1과 같은 무정형 APP를 얻게 되었으며 GPC로 측정된 분자량($\overline{M}_w$)은 8000정도였다. VCM 및 분산제인 poly(vinylalcohol) ($\overline{DP}=1500$)은 각각 한양화학(주) 및 일본 Wako사의 것으로 정제없이 그대로 이용하였고 개시제인 benzoyl peroxide (BPO)는 MeOH의 비점에서 용해한 후 여과하고 4℃에서 재결정한 후 40℃ oven에서 24시간 건조하여 썼으며 기타 ethyl ether, MeOH등의 용매들은 특급시약을 정제없이 사용하였다.

기 기

APP 및 그라프트 공중합체의 정성적인 구조 확인을 위하여 Analect사의 FX-6160 FT-IR spectrophotometer 및 Varian사의 FT-80A NMR spectrometer (80MHz)를 이용하였는데 ¹H-NMR spectra의 경우 100% deuterated THF로 internal locking을 하고 spin rate를 25rpm, 시료 주위온도를 50℃로 유지하고 1000회 정도 scan한 후 fourier transform 하여 얻었다. 그라프트 공중합체 성분 에 따른 glass transition temperature(T_g)의 변화는 Perkin-Elmer사의 DSC를 이용하여 10℃/min의 가열속도와 30ml/min 질소기류하에서 측정하였다. 그라프트 공중합체의 분자량 측정($\overline{M}_w$)은 polystyrene 표준시료를 기준으로 하여 THF 용매를 사용하는 gel permeation chromatography를 이용하였다.

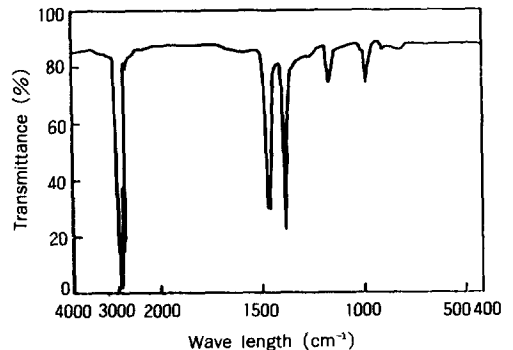


Fig. 1. Infrared spectra of purified atactic polypropylene.

그라프트 공중합¹⁸

APP와 분산제(VCM에 대하여 2wt%)를 넣고 질소기류하에서 분산매(증류수)를 α 치 (분산매에 대한 VCM의 무게비율)가 1.8이 되게하여 분산시키고 계량된 VCM 및 개시제(VCM에 대해 1wt%)를 추가하여 실온에서 30분간 교반하여 재차 분산시키고 난뒤 55~70℃로 반응온도를 올려 반응압력이 반응온도의 최고압력과 비교하여 4kg/cm²이상 떨어지면 반응을 중지시켜 중합을 종료(6~10시간)하고 정제하였으며 이렇게 하여 얻어진 그라프트 공중합체 시료는 표면에 남아 있는 미량의 분산제등을 제거하기 위하여 증류수로 여러번 씻고 40℃로 유지된 진공 건조기내에서 24시간 건조하여 시료로 이용하였다.

그라프트 공중합체중 VCM 성분함량은 Schoniger 방법¹⁹에 의해 염소함량을 정량한 후 계산되었는데 염소함량은 약 0.5g 미만의 그라프트 공중합체 시료의 무게를 측정, 정량용 여과지로 싸고 백금망을 가대로 하여 산소분위기의 플라스크내에서 태워 연소후 나온 HCl을 0.1N KOH 용액에 흡수시키고 과량의 KOH는 1% HNO₃로 중화(pH 7.0)하였다. 용액내의 Cl⁻를 0.1N AgNO₃로 적정하였는데 지시약은 1% K₂CrO₄ 수용액을 썼으며 다음식에 따라 계산하였다.

$$\text{염소함량(wt \%)} = \frac{\text{ml} \times N \times f \times 0.0355}{\text{wt}} \times 100$$

wt : 시료 채취량(g), ml : Ag⁺ 표준액의 소비량

N : Ag⁺ 표준액의 normality,

f : Ag⁺ 표준액의 factor

물성 측정

그라프트 공중합체에 안정제(Ba-St 0.5phr, Pb-St 1.5phr)를 2-roll mill(170℃, 5분)을 이용하여 혼합하고 ASTM D-882 규격에 따라 hot press로 압축성형(200℃, 2분)하여 시편을 만들고 Instron사의 Universal test machine model 1123을 이용하여 인장강도를 측정하고 Tinius Olsen사의 충

격시험기로는 충격강도를 각각 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2와 같은 반응 mechanism²⁰에 의해 전개된다고 사료되는 그라프트 공중합체의 생성반응(반응 III)은 PVC homopolymer 생성반응(반응 I)과의 경쟁 반응인데 만약 이들의 반응속도가 반응 I > III 이면 AH(APP)는 inhibitor 역할을 주로 하게 될 것으로 여겨진다. 또 반응 II에서는 labile bond를 지닌 AH가 선택되거나, R·의 반응성이 크거나, homo PVC 중합시 branch가 많이 생기는 경우거나, 염화비닐 단위체(VCM)에 의해 chain transfer 반응이 많이 생기는 경우라야만 반응 II > I 이 될 것으로 사료된다. 따라서 이러한 복잡한 반응들에 의해 생성된 그라프트 공중합체들을 분별 침전방법을 통해 분석해 봄으로써 Fig. 2에서 여러가지 경로로 예상되는 반응들을 살펴보았다.

여기서는 우선 그라프트 공중합체의 그라프트 정도, homopolymer 생성 유무등을 살펴보기 위하

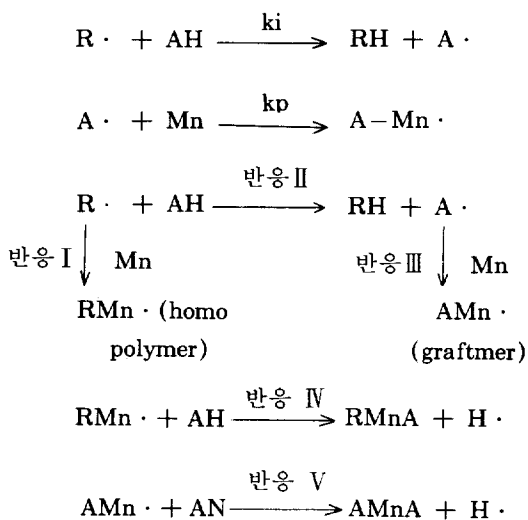


Fig. 2. The mechanism for the graft copolymerization of APP / VC system.

여 Table 1과 같은 요령으로 제조된 그래프트 공중합체 시료를 이들에 대한 양용매로 THF(tetrahydrofuran)를 사용하여 균일 용액으로 만들고 여기에 침전 용매인 *n*-hexane을 2.0~4.5배(vol.) 까지 추가하는 분별 침전을 통하여 여과 건조한 후 각 분율에 대하여 분자량 및 염소함량등을 측

정하였는데 그 결과는 Table 2~6과 같았다. Table 2~6에서 보는 바와 같이 *n*-hexane의 추가량과 그래프트 공중합체의 염소함량과의 관계는 침전 용매인 *n*-hexane이 적을수록 염소함량이 많은 쪽의 그래프트 공중합체가 먼저 침전이 이루어지는 것이 일반적일 것이나 침전되는 순서는 반드

Table 1. The Conditions for Graft Copolymerization of APP/VC at 60℃

Expr.No	Feed Composition(%)		Product Composition(%)		Reaction Time (hr)	Chlorine Content(%)	Yield (%)
	Weight	Mol	Weight	Mol			
1	1/1	1/0.67	1/0.87	1/0.58	6.85	28.77	94.0
2	1/3	1/2.02	1/2.64	1/1.78	8.25	39.78	91.0
3	1/6	1/4.04	1/4.35	1/2.93	8.00	46.30	78.0
4	1/9	1/6.05	1/6.77	1/4.55	7.30	49.22	78.0
5	1/15	1/10.08	1/10.55	1/7.09	8.00	51.87	75.0

* $\alpha=1.5$, where α stands for the ratio of water/monomer in graft copolymerization

* BPO content as a initiator : 1.0 wt% to VCM content.

Table 2. The Fractional Precipitation of APP/VC Graftmer with Mol Ratio of 1/0.67 (Weight Ratio of 1/1)

Fraction	Volume Ratio of Non-Solvent / Solvent	Amount (%) Precipitated	$\overline{M}_w$	Chlorine Content(%)	Mol Ratio of APP / VC
1	3.0	3.5	30900	26.09	1.21
2	3.5	15.1	27900	25.41	1.31
3	4.0	27.5	24200	25.55	1.28
4	4.5	5.2	73000	30.85	0.87
residue	—	48.7	44200	23.13	1.75
Total	15.0	100.0	—	24.40	1.49

* Solvent, Tetrahydrofuran : Precipitating agent, *n*-Hexane

* Concentration of initial polymer, 20W / V%

Table 3. The Fractional Precipitation of APP/VC Graftmer with Mol Ratio of 1/2.02 (Weight Ratio of 1/5,

Fraction	Volume Ratio of Non-Solvent / Solvent	Amount (%) Precipitated	$\overline{M}_w$	Chlorine Content(%)	Mol Ratio of APP / VC
1	3.0	23.1	37800	41.04	0.30
2	3.5	51.1	29900	43.70	0.23
3	4.0	2.8	56600	51.81	0.16
residue	—	23.0	63200	27.82	1.77
Total	10.5	100	—	39.78	0.49

* Solvent, Tetrahydrofuran : Precipitating agent, *n*-Hexane

* Concentration of initial polymer, 20W / V%

Table 4. The Fractional Precipitation of APP/VC Graftmer with Mol Ratio of 1/4.04 (Weight Ratio of 1/6)

Fraction	Volume Ratio of Non-Solvent / Solvent	Amount (%) Precipitated	$\overline{M}_w$	Chlorine Content(%)	Mol Ratio of APP / VC
1	3.0	30.9	56100	46.67	0.26
2	3.5	56.0	46900	47.80	0.20
3	4.0	6.8	46000	48.50	0.17
residue	—	6.3	86600	28.82	1.41
Total	10.5	100.0	—	46.28	0.25

* Solvent, Tetrahydrofuran : Precipitating agent, *n*-Hexane

* Concentration of initial polymer, 20W / V%

Table 5. The Fractional Precipitation of APP/VC Graftmer with Mol Ratio of 1/6.05 (Weight Ratio of 1/9)

Fraction	Volume Ratio of Non-Solvent / Solvent	Amount (%) Precipitated	$\overline{M}_w$	Chlorine Content(%)	Mol Ratio of APP / VC
1	3.0	41.8	56000	47.94	0.21
2	3.5	53.9	75200	50.07	0.14
3	4.0	4.3	100000	51.05	0.12
Total	10.5	100.0	—	49.22	0.17

* Solvent, Tetrahydrofuran : Precipitating agent, *n*-Hexane

* Concentration of initial polymer, 20W / V%

Table 6. The Fractional Precipitation of APP/VC Graftmer with Mol Ratio of 1/10.08 (Weight Ratio of 1/15)

Fraction	Volume Ratio of Non-Solvent / Solvent	Amount (%) Precipitated	$\overline{M}_w$	Chlorine Content(%)	Mol Ratio of APP / VC
1	2.0	51.3	100000	52.53	0.09
2	2.5	40.9	135000	50.98	0.12
3	3.0	7.8	—	52.43	0.09
Total	7.5	100.0	—	51.87	0.10

* Solvent, Tetrahydrofuran : Precipitating agent, *n*-Hexane

* Concentration of initial polymer, 20W / V%

시 그렇지는 않았으며 염소함량이 비슷하거나 다소 차이가 있더라도 그라프트 반응시 APP에 의한 chain transfer 반응에 의해 일부 가교반응도 예상되어서 APP 함량이 많은 그라프트 공중합체 시료들이 이들 가교 반응에 의해 분자량 증가를 동반하여 오히려 늦게 침전되는 경향을 보였다. 다시 말하면, 양용매에 대한 빈용매(침전용매)의 양이 늘어갈수록 침전되는 그라프트 공중합체의 분자량은 작아지다가 다시 커지는 경향을 보

였으며 그라프트 공중합체 염소함량의 크고 작음과도 별관련이 없었다. 즉 양용매 / 빈용매의 혼합비율에 따라 분별 침전된 그라프트 공중합체 시료들은 homo PVC의 빈용매인 *n*-hexane과 관련하여 혼합용매 비율에 따른 비용해성에 의미를 두기는 어렵다고 사료되었다. 또 한편으로는 APP 구조가 polyethylene 구조와 달리 peroxide radical에 의해 APP macro radical을 생성하기 어렵다는 이제까지 Mukherjee의 실험결과²¹를 염두에

두면 APP macro radical 생성에 의해 VCM의 그래프트 반응보다는 오히려 peroxide initiator가 VCM을 공격하여 VC glowing radical이 되며 Fig. 2의 반응 IV와 같이 APP 분자가 이들을 chain transfer 시킴으로써 chain termination을 이루어 분자량의 증감이 생기기도 하고 또 반응 V에서와 같이 한개 또는 여러개의 APP에 그래프트된 VC glowing radical이 APP분자에 한개 또는 중첩된 chain transfer 반응을 함으로써 일부 분자량이 커지기도 하고 가교도 될 가능성이 있다. 상기 가교반응과 관련하여 그래프트 공중합체의 APP/VCM의 원료 비율에 따라 분자량의 고저의 차이가 생기는 복잡한 반응의 가능성을 보여주었다. 한편 그래프트 반응시 APP에 대한 VCM 함량이 비교적 적은 경우는 APP를 완전히 용해하기 어렵고 이때 반응액의 점도가 크게 된다고 여겨져 이와같이 VCM 함량이 적게 그래프트된 공중합체의 경우에는 분자량이 비교적 적고 일부 가교반응도 이루어져 각 분별 침전 시료의 염소함량의 차이들이 컸던 것이 아닌가 사료된다. 그러나 그래프트 반응시 APP에 대한 VCM 함량이 비교적 많은 경우는 APP를 완전히 용해할 수 있고 이때 반응액의 점도가 적기 때문에 VCM 함량이 많이 그래프트된 공중합체의 경우에는 각 분별 침전 시료의 염소함량은 비교적 균일하게 검출되어 어느 정도 균일한 그래프트 반응성을 나타내었다. 한편 순수한 APP, homo PVC 등의 유무를 찾아내는 것은 부단히 어려운 일일 것이나 모든 분별 침전 fraction에서 염소함량에 따른 homo PVC(56.6%)는 계산되지 않았으며 각 분별 시료를 THF(PVC의 양용매)에 녹여 이것을 다량의 CCl₄(APP의 양용매)에 넣고 교반해서 APP를 추출하고 추출용액을 증발시켰는데 남는 것이 없어 APP는 추출에 의해서는 발견되지 않았다.

일반적으로 PVC는 VCM 중합시에 생성된 PVC chain 말단기에 이중결합이 형성되거나^{22,23} 생성된 PVC chain 중간 중간에 keto allyl등이 형성

되어²⁴ 이들이 열안정성을 나쁘게 하는 인자들로써 알려져 있다. 그런데 Fig. 3에서 보는 바와 같은 그래프트 공중합체 시료는 IR 분석에 의해서는 1740cm⁻¹ 부근에 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{=}$ peak와 1640cm⁻¹ 부근에 —C=C— peak가 보였으며 또 Fig. 4와 같은 ¹H-NMR 분석결과로는 Jurrian²²등에 의해서 VCM 중합시 생성된다고 밝혀진 PVC chain 말단기 위치상의 이중결합의 형성에서 오는 chemical shift ($\delta=2.6, 4.13, 5.9\text{ppm}$)들이 나타나지 않았고 $\delta=7.35\sim 8.20\text{ppm}$ 부근에 그래프트 반응과 관련된 또다른 chemical shift가 보여서 이를 조사해 본 결과 APP에 대한 VCM의 그래프트 반응시는 반응기내에 미량산소의 존재로 인하여 부

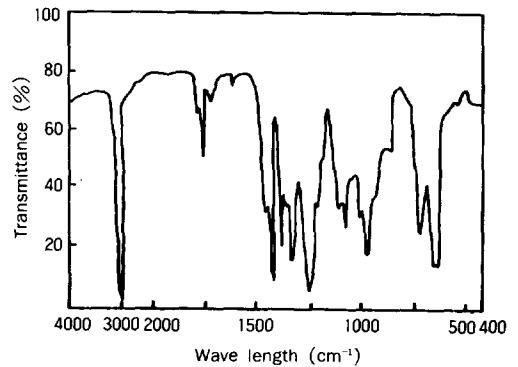


Fig. 3. Infrared spectra of APP/VC graftmer (mol ratio of APP/VC : 1/2.93).

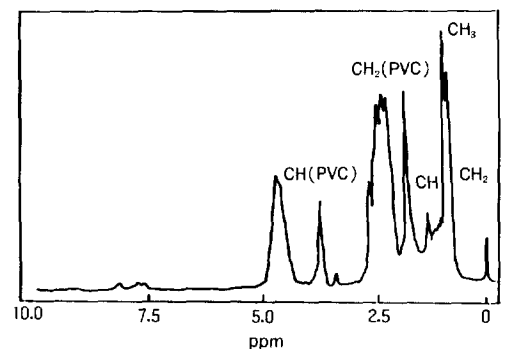


Fig. 4. ¹H-NMR spectra of APP/VC graftmer (mol ratio of APP/VC : 1/2.93).

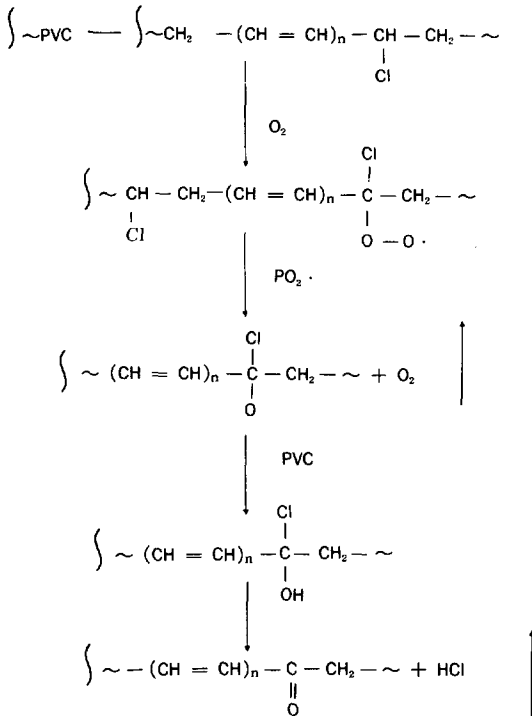


Fig. 5. Mechanism for the formation of keto allyl group.

반응으로써 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Minker²⁴ 등에 의해 생성 mechanism이 밝혀진 keto allyl group이 그래프트 공중합체에 형성됨을 살필 수 있었다. 별도의 실험으로 이러한 이상구조의 생성을 재확인하기 위하여 VCM에 용해성이 좋지 않은 IPP에 VCM을 그래프트시켰는데 Fig. 6과 같은 IR 분석으로 분자구조를 정성해 본 결과 역시 1740cm^{-1} 부근에서 $-\text{C}=\text{O}$ peak와 1640cm^{-1} 부근에 $-\text{C}=\text{C}-$ peak가 매우 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 별도의 실험으로 APP/VC의 그래프트 mol 비율에 따라 일정 반응 온도에서 중합한 그래프트 공중합체들을 keto allyl group 형성과 관련하여 살펴보면 APP/VC의 mol 비율이 클수록 keto allyl group 형성은 많아졌고 APP/VC의 mol 비율이 적을수록 keto allyl group의 형성은 적어졌다. 이것은 APP/VC의 mol 비율이 커지면 VCM에 대한 APP의 용

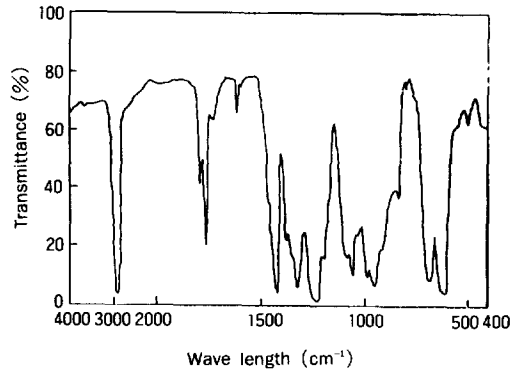


Fig. 6. The infrared spectra of isotactic PP/VC graftmer (mol ratio of APP/VC:1/3, 13).

해성이 떨어지며 점도가 높아져 불균일한 중합 system이 된다는 상기 토의 결과와 부합되는데 결국 이상반응으로 keto allyl group과 같은 부반응을 이루는 것으로 사료되었다. 이들 이상구조 생성과 관련하여 그래프트 공중합체의 내열성을 TGA에 의해 별도 실험한 결과 동일온도(60°C)에서 제조된 homo PVC의 초기 분해온도인 150°C 보다는 APP/VC의 mol 비율이 커짐에 따라 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 까지 낮아져 APP 함량이 많으면 이상구조 생성이 많은 관계로 열안정성이 떨어지는 것으로 나타났다.

APP 구조의 유연성에 따른 APP/VC 그래프트 공중합체의 T_g 값 감소에 대한 기대치는 Table 7에서 보는 것처럼 APP/VC 구조중 rigid한 성질의 Cl원자 효과 때문에 결코 크지는 않았으며 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 이하로 T_g 를 갖도록 APP/VC의 mol 비율을 크게 하면 VC 그래프트 반응시 APP 분자들 chain 상에서 전개된 VC glowing macroradical들의 또다른 APP 분자들에 의해 chain transfer 반응이 이루어짐으로써 가교반응이 일어나 열가소성 수지로써는 의미가 없었다. 한편 이들 그래프트 공중합체들의 VC에 대한 APP의 중량비율에 따른 충격강도, 인장강도등의 물성을 같은 온도(60°C)에서 중합한 homo PVC와 비교해 본 결과 Fig. 7과 같았는데 충격강도는 homo PVC

Table 7. Glass Transition Temperature and Molecular Weight of APP/VC Graftmer

Sample	Chlorine Content(%)	T _g (°C)	$\overline{M}_w$	Mol Ratio of APP/VC	Process-ability
A	23.13	66.3	44,200	2.17	none
B	27.82	68.2	63,200	1.51	none
C	41.04	69.5	37,800	1.19	none
D	50.98	77.7	135,000	0.17	none
PVC	56.8	80.0	100,000	0	good
APP	0	-25.0	—	—	—

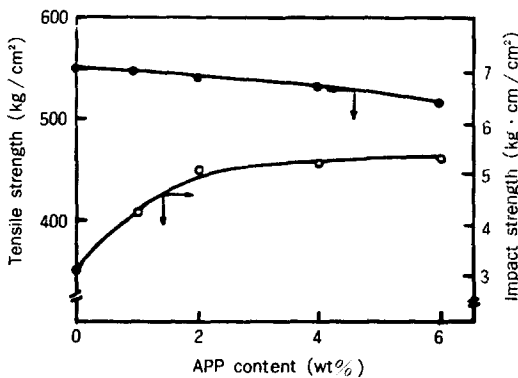


Fig. 7. Tensile and impact strength with the content of APP in APP/VC graftmer.

에 비하여 APP 함량이 2wt%까지는 계속 증가하였으나 이 부근부터 APP 함량이 증가하면서 일부 가교도 일어난다고 사료되어 asymptotic한 plot를 나타내었으며, 인장강도는 APP 함량(wt%)이 증가함에 따라서 서서히 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 그래프트 공중합체 시료에서 상호보완 관계가 아닌 이들 상반되는 물성(인장, 충격강도)을 살펴볼때 유연한 성분으로 APP함량이 2wt% 포함된 APP/VC 그래프트 공중합체에서는 인장강도를 어느 정도 유지하면서 충격강도를 얻을 수 있다고 사료되었다. 그러나 별도의 실험에 의하여 APP 함량이 6wt% 이상 포함된 그래프트 공중합체들은 THF 용매에는 모두 녹는 것처럼 보였지만 압출기 test 결과 180°C에서도 모두 melt가 이루어지지 않아 가공이 불가능하였다. 이는 상기에서 설명한 바와 같이 일부가

교가 원인이 된 것으로 여겨졌다.

별도의 실험에 의하여 APP분자에 대한 VCM의 상대 반응성비 즉 1차 수소($-\text{CH}_3$), 2차 수소($-\text{CH}_2-$), 3차 수소($-\text{CH}-$)에 대한 VCM의 각각의 반응성비를 그래프트 반응시 APP 구조에서 증감하는 각급 수소의 양적인면을 감안, 각 peaks의 absorbance가 계산되는 FT-IR Spectroscopy를 이용해서 각급 수소의 반응성등을 살펴본 결과는 Table 8과 같았다. 여기서는 그래프트 공중합체중 시료 APP 및 VC에 대한 각 특성 peak들을 전부 확인할 수 있도록 APP/VC의 mol 비율을 적절히 선택하고 각각의 반응온도를 55, 60, 65, 70°C로 택함으로써 그래프트 chain의 길이를 다르게 한 4종류의 그래프트 공중합체 시료(G1~G4)를 제조하여 비교하였다. Table 8에서 보는 바와 같이 그래프트 공중합체의 특성 peak들 중 APP와 PVC의 $-\text{CH}_2-$ 특성 peak들의 위치는 각각 1461cm^{-1} 과 1431cm^{-1} 로 구분이 가능하였는데 여기서 APP와 PVC 각급 수소에 대한 상대강도는 FT-IR spectra상의 상대비로 계산하였다. 계산의 기준을 정하기 위하여 $-\text{CH}_2-$ peak의 농도를 1.0으로 하고 기타 각급 수소의 농도를 비교해 보면 모든 그래프트 공중합체 시료들의 경우 VCM이 반응이 되면 일반적으로 $-\text{CH}_2-$ (1431cm^{-1}) peak 강도의 증가와 동시에 $-\text{CH}-$ (1330cm^{-1}) peak 강도의 증가가 뒤따르는데 $-\text{CH}-$ peak의 강도는 오히려 크게 줄고 있어 이들간의 양적인 그래프트 반응정도는 $-\text{CH}->-\text{CH}_2-$ 라 여겨졌으며 또 그래프트 공중합체 중에 존재하는

Table 8. Relative Intensity of Each Group Obtained from Infrared Absorbance Ratio in APP / VC Graftmer

Sample	Peaks (cm ⁻¹)				Mol Ratio of APP / VC
	CH ₂ (1461)*	CH ₃ (1377)	CH(1330)	CH ₂ (1431)**	
APP	1.0	1.047	0.346	—	—
PVC	—	—	0.552	1.0	—
G-1	1.0	1.057	0.759	1.260	1.18
G-2	1.0	1.063	0.739	1.102	1.07
G-3	1.0	1.078	0.676	1.027	1.05
G-4	1.0	1.090	0.719	1.140	1.09

* Intensity for the CH₂ of APP in the APP / VC graftmer.** Intensity for the CH₂ of VC in the APP / VC graftmer.

APP 구조의 $-\text{CH}_2-$ (1461cm⁻¹) peak와 $-\text{CH}_3$ (1377cm⁻¹) peak의 각각의 강도를 비교해 보면 원래 APP의 각급 수소 강도에 비하여 $-\text{CH}_3$ (1377cm⁻¹) peak가 조금씩 커지고 있다. 여기서 APP의 $-\text{CH}_3$ (1377cm⁻¹) peak가 그래프트 반응을 이루면 $-\text{CH}_3$ (1377cm⁻¹) peak의 강도는 줄고 $-\text{CH}_2-$ (1431cm⁻¹)나 $-\text{CH}-$ (1330cm⁻¹) peak의 강도가 증가한다는 사실을 감안하고 원래 APP의 각급 수소의 강도와 비교해 볼때 그래프트 공중합체 내의 APP 구조중에서 1차 수소와 2차 수소의 양적인 반응성비 크기가 $-\text{CH}_2->-\text{CH}_3$ 순서였다. 여기에서 APP 각급 수소의 수소수까지 감안한다면 APP에 대한 VCM의 상대 반응성의 크기는 $-\text{CH}->-\text{CH}_2->-\text{CH}_3$ 의 순서로 사료되었다.

결 론

양용매 / 빈용매에 대한 용해성 차이를 이용하여 APP / VC 그래프트 공중합체들을 분별침전하고 이들 각 분율에 대한 분자량 및 용해성의 변화와 keto allyl group과 같은 이상구조를 살핌으로써, APP에 대한 VCM의 그래프트 반응시 APP 자신에 의한 chain transfer 반응이 일부 이루어짐을 인지할 수 있었으며, 이 반응으로 인하여 유추될 수 있는 반응기구들을 여러가지 반응 경로와 함께 토의 하였다. 또 이들 그래프트 공중합체들의 인장 및 충격강도등 물성을 측정하여

인장강도를 유지하면서 내충격성을 얻기 위한 적절한 APP 함유량은 2wt% 전후임을 밝혔다. 한편 APP 부분 구조의 각급 수소에 대한 VCM의 상대 반응성은 $-\text{CH}->-\text{CH}_2->-\text{CH}_3$ 순서로 나타났다.

본 연구는 과학기술처(KRICT BS N88-0089) 및 한국학술진흥재단의 재정적인 지원에 의해 이루어진 바 이에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. Dupont사, J. Pat. 40-27733 (1940).
2. 中井章能, 多田吉宏, 接着, 9723 (1965).
3. 中井章能, 多田吉宏, 接着, 9801 (1965).
4. Sun Oil사 : J. Pat. 49-4063 (1949).
5. Mitsubishi Pet. Chemical사 : J. Pat. 48-47539 (1948).
6. Stamicarbon사, Brit. Pat. 927881 (1963).
7. E. H. Herz et al, J. Polym. Sci., **22**, 325(1956).
8. N. E. Davenport et al, Brit. Plast., 33549 (1959).
9. Hochst사, J. Pat. 35-14930 (1935).
10. Stamicarbon사, Brit. Pat. 927881 (1963).
11. N. E. Davenport et al, Brit. Plast., 33349 (1963).
12. J. Pat. 34-3237 (1934).
13. J. Pat. 35-1840 (1935).

14. Montecatini사, Ital. Pat. 580203.
15. J. Pat. 36-22884 (1936).
16. J. Pat. 36-2241 (1936).
17. K. Ave and K. Yanagisawa, *J. Polym. Sci.*, **36**, 576 (1959).
18. K. Pat. Pub., 87-8414 (1987).
19. W. Schöniger, *Anal. Chem.*, **181**, 28(1961).
20. G. Smets and M. Claesen, *J. Polym. Sci.*, **8**, 289 (1951).
21. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *Vysokmol. Soyed.*, **A19**, 1069(1983).
22. M. Jurrian, *Makromol. Chem.*, **180**, 2937(1979).
23. T. Braun, *Dev. Polym. Degr.*, **3**, 101(1981).
24. K. S. Minker, S. V. Kolesov and G. Ye. Zaikov, *Vysokomol. Soyed.*, **A23**, 3498(1981).