

다관능성 모노머의 존재 하에서 전자빔에 의해 가교된 폴리프로필렌의 특성

신승호 · Serguei Petrov* · 이정희 · 한도홍†

영남대학교 응용화학공학부

*부드커 핵물리연구소, 러시아

(2000년 12월 18일 접수, 2001년 5월 8일 채택)

Characteristics of Crosslinked Polypropylene by Electron Beam Irradiation in the Presence of Polyfunctional Monomers

Seung-Ho Shin, Serguei Petrov*, Joung Hee Lee and Do Hung Han†

School of Chemical Engineering, Yeungnam University, Daegu 712-749, Korea

*Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, Russia

(Received 18 December 2000; accepted 8 May 2001)

요 약

3기능성 모노머인 트리메틸프로판트리아크릴레이트(TMPTA)와 트리아릴 시아네이트(TAC)이 가교제로 첨가된 호모폴리프로필렌(homo-polypropylene: HPP)과 랜덤 테르폴리프로필렌(random ter-polypropylene: RTPP)의 전자빔 조사는 비교적 높은 가교도를 보였다. 여기서 TMPTA가 첨가된 HPP와 RTPP의 최대 가교도는 5 kGy에서 각각 67%와 52%인 반면에, TAC가 첨가된 HPP의 가교도는 방사선량에 따라 연속적으로 증가하여서 240 kGy에서 65%에 도달하였다. 젤함량, 용융지수, 팽윤율, 평균분자량 분포와 같은 여러 실험 데이터로부터, TAC가 첨가된 HPP와 TMPTA가 첨가된 RTPP는 TMPTA가 첨가된 HPP보다 높은 조사선량에서 훨씬 높은 방사안정성이 있음을 밝혔다. 용융열 데이터로부터 방사가교는 조사된 폴리프로필렌에서 결정도 변화에 거의 영향을 주지 않으며 가교는 결정영역과 무정형영역의 경계면에서 주로 일어남을 보였다. 2 mmol% 이상의 TMPTA가 첨가된 HPP는 과량의 모노머에 의한 자체의 호모중합 때문에 가교 되기가 어려웠다.

Abstract – Electrons-irradiated homo-polypropylene(HPP) and random ter-polymer of propylene(RTPP), in which trifunctional monomers such as trimethylpropanetriacrylate(TMPTA) or triallylcyanate(TAC) was added as crosslinking agent, showed comparably high degree of crosslinking: wherein the maximum degree of crosslinking was 67% and 52% around at 5 kGy for HPP and for RTPP, respectively, both added with TMPTA, whereas the degree of crosslinking in HPP with TAC continuously increased with radiation dosages, reaching to 65% at 240 kGy. From several experimental data such as, gel content, melt index, swelling ratio, and average molecular weight distribution, HPP with TAC and RTPP with TMPTA were found out to be much higher radiation-stable than HPP with TMPTA, especially at high dosages. The heat of fusion data could show that radiation crosslinking hardly gave an effect on changing of crystallinity in the irradiated polypropylene and could occur mainly at boundaries between crystalline and amorphous phases. It was found that HPP added with more than 2 mmol% of TMPTA were difficult to be highly crosslinked probably due to a homopolymerization by an excess of this monomer.

Key words: Polypropylene, Radiation Crosslinking, Electron Beam, Trifunctional Monomer, Radiation Degradation

1. 서 론

전자빔 에너지는 가교, 그래프팅과 분해 반응을 이용하여 고분자 재질을 크게 향상시킬 수 있다. 전자빔이 조사된 고분자는 여러 형태의 라디칼들을 생성시키며 이들 라디칼들의 결합으로 실온에서 망상구조를 형성한다[1, 2]. 전자빔 조사에 의해서 가교된 고분자는 저온과 고온에서 우수한 기계적 특성을 나타내어 매우 높은 내 화학성, 강도 및 내 열성 등의 물성들을 나타낸다. 고분자 가교기술은 절연 케이블, 열 수

축 튜브 등에 대한 열 안정성을 개량하기 위하여 적용되고[3], 자동차 내장재용 발포제품에도 사용되고 있다. 또한 의료용 재료의 조사 효과에 대한 연구에서 폴리프로필렌은 결정체의 경계면에서 일어나는 분해 과정에 의해 50 kGy 정도의 조사선량에서 용융강도가 떨어진다고 보고된 바 있으며[5, 6], 조사 중 또는 조사 후 2단계 산화에 의해 분해될 수 있다고 밝혔다[7-9]. 고분자사슬을 따라 고 농도의 4개의 탄소원자들을 가지는 폴리이소브틸렌, 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리메틸스타이렌 등은 전자빔이나 감마선에 의해서 주로 분해가 일어나는데, 이는 생성된 라디칼들간의 입체적 재결합을 방해함으로써 사슬의 파괴와 절단이 증대되기 때문이다[10]. 반면에 이와 같은 구조특성이 적은 폴

†E-mail: dhhan@yu.ac.kr

리에틸렌, 폴리스타이렌과 천연고무 등은 주로 가교가 일어난다. 한편, 폴리프로필렌에서 가교가 아닌 가지구조는 질소분위기 하에서 가교반응 전의 비교적 높은 조사선량에서 생성된다고 밝혀졌고[6], 이와 같은 가지구조를 가지는 폴리프로필렌은 용융점도가 높아서 다양한 분야에서 이용될 수 있다.

고분자는 형태학적으로 결정체, 무정형 영역, 결정체와 무정형 영역 간의 계면으로 나눌 수 있다. 높은 결정성 고분자는 결정체와 무정형간의 계면이 상대적으로 더 감소한다. Dole[11]은 셀룰로스와 라디칼의 감쇄 측정으로부터 가교는 무정형 영역에서 더 잘 생성된다고 주장하였다. 반면에 Keller와 Ungar[12]는 폴리에틸렌에서 가교는 결정영역에서는 일어나지 않으며 결정 표면에서 잘 일어난다고 추정하였다. O'Donnell과 Whittaker[13]는 폴리에틸렌에서 감마선에 의한 라디칼의 생성은 결정체영역에서보다는 결정체와 무정형 영역 간의 계면에서 더 잘 일어나서 사슬의 절단과 가교가 이 계면에서 주로 일어난다고 주장하였다. 여러 연구자에 의하면 폴리에틸렌에서 결정도가 증가함에 따라 가교도는 감소한다고 밝혔다[14-17].

일반적으로 사용되는 열가소성 수지들 중에서 폴리에틸렌과 비교할 때, 폴리프로필렌은 주쇄의 다른 위치에 제3의 탄소원자를 포함하고 있기 때문에 노화, 풍화와 방사에 매우 낮은 내성을 띄고 분해되기 쉽다. 폴리프로필렌은 가교될 수 있지만 동시에 주쇄의 절단이 일어난다. 다기능성 모노머를 고분자에 첨가하면 높은 반응성으로 말미암아 비교적 낮은 전자빔의 조사선량에서도 가교에 의한 망상구조가 형성되는데 효과적이다[10, 11, 18].

본 연구에서는 젤함량, 용융지수, 용해열, 분자량분포와 팽윤율에 대한 실험결과로부터 다 기능성 모노머가 첨가된 호모폴리프로필렌과 랜덤 터폴리프로필렌에 대한 가교 특성들을 살펴보았다.

2. 실험방법

2-1. 실험장치

본 실험에서 사용된 전자빔가속기는 러시아 노보시비르스크(Novosibirsk)에 소재한 핵물리연구소(B.I.N.P)에서 제작된 것으로 최대 빔전류가 50 mA, 최대 빔 에너지는 1.4 MeV인 상업용 고전압 가속기이다(ELV). 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 가속기[1]로부터 방출된 전자빔[2]은 콘베이어 상에 놓여있는 고분자 시편[3]에 균일하게 조사된다. 이때 고분자 시편의 온도는 전자빔에 의해서 상승되므로 시편을 지지하는 알루미늄판[4] 내부에 냉각수를 흘려보내어 최대온도가 약 45 °C 이하에서 유지되도록 하였다. 콘베이어[6]의 운송속도는 직류모터[7]를 제어기[8]와 연결하여 정밀하게 조절하였다.

흡수선량(dose)의 변화는 빔 전류와 시편의 운송속도로서 조절하였

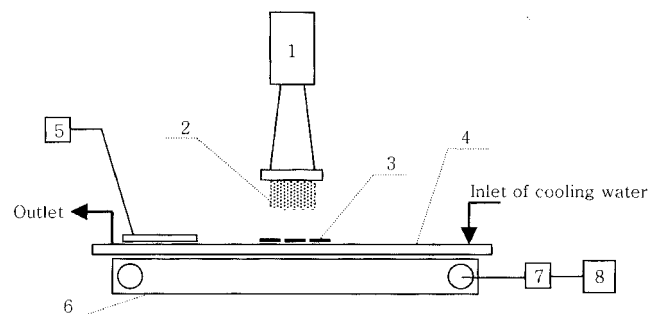


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for crosslinking of polymer.

1. Electron beam accelerator
2. Electron beam
3. Irradiating samples
4. Aluminum target
5. Linear dosimeter
6. Conveyor
7. Motor
8. Motor speed controller

Table 1. Several samples of polypropylenes added with trifunctional monomers[trimethylopropane triacrylate(TMPTA) and triallyl-cyanurate(TAC)]

Sample group	PP powder (g)	TMPTA (mmol)	TAC (mmol)	IR1010 (g)
A*	100	1	0	0.5
C*	100	2	0	0.5
D*	100	4	0	0.5
E*	100	0	2	0.5
G**	100	2	0	0.5

*: Homopolypropylene

** : Random PP included with 2 wt% of ethylene and 1 wt% of 1-butene

다. 콘베이어의 이동속도는 3-6 cm/s 범위였다. 시편의 실제 흡수선량은 재질이 알루미늄인 선형선량 계[5]로부터 선형밀도를 측정하여 계산되었다.

2-2. 재료

본 실험에 사용된 폴리프로필렌은 주식회사 대한유화공업사에서 생산된 촉매 잔사가 300 ppm 정도 포함하는 5014 그레이드의 호모 폴리프로필렌(HPP: MI=1.0)과 8088 그레이드의 랜덤 터폴리프로필렌(RTPP: MI=0.3)이었다. 랜덤 터폴리프로필렌은 2%의 에틸렌과 1%의 1-butene이 포함되어 있다. 전자빔 조사 시 산화반응을 억제시키기 위하여 폴리프로필렌에 페놀 타입의 산화방지제(Irganox 1010)가 첨가되었다. 또한 가교촉진을 위하여 다기능성 모노머인 트리메틸로프로판트리아크릴레이트(TMPTA) 또는 트리아릴시아네이트(TAC)이 첨가되었고 이들 모노머는 특급시약으로서 정제 없이 사용되었다.

두께가 3 mm인 시편은, 폴리프로필렌 분말에 다기능성 모노머를 첨가하여 실온에서 30분간 교반하고 24시간 이상 저장한 후 200 °C의 압출기에서 압출하여 제작되었으며, 그 조성들은 Table 1에서와 같다.

2-3. 분석

가교에 의해 생성된 고분자의 젤의 함량은 다음과 같이 측정되었다. 먼저 120매쉬 금속망(US-No. 120)을 이용하여 약 40 mm 장방형으로 시편을 둘려 썬 후, 1%의 산화방지제와 350 ml의 자일렌이 담겨진 500 ml 플라스크에 넣고서 120 °C에서 20시간 끓였다. 그리고 졸(sol)이 용출된 고분자 시편을 150 °C의 진공오븐에 넣어 건조하고 다시 테시케이트 속에서 냉각시킨 뒤 무게를 측정하여 다음의 식으로부터 젤 %를 계산하였다.

$$\text{젤 \%} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100$$

여기서, W_1 = 금속망 무게, W_2 = 시편과 금속망 무게, W_3 = 추출 후 남은 시편과 금속망 무게

조사 후 샘플의 용융지수는 맬트플로어인덱스 기기(Toyoseiki co.)를 사용하여 230 °C, 2.16 kg 하중 하에서 지름 2.095 mm의 오리피스를 통하여 10분 동안 흘러내리는 폴리프로필렌의 무게로부터 측정되었다.

조사선량에 따른 고분자의 분자량 변화는 젤크로마토그래피(GPC: Waters-1560-CV)를 이용하여 측정되었다. 즉, 조사된 샘플을 160 °C에서 3시간 동안 트리클로로벤젠(1,2,4-trichlorobenzene: TCB)에 완전히 녹이고 140 °C의 항온조에서 30분 정제한 후에 펠터링을 거친 여액을 140 °C에서 분석하였다.

앞의 젤% 측정과정에서 얻어진 완전히 건조된 젤들에 대한 팽윤율은 다음과 같이 측정되었다. 먼저 TCB가 충분히 젤의 가교구조 내로 침투할 수 있게 하기 위해서, TCB 용제가 담겨진 플라스크에 넣고 100 °C

에서 4시간동안 가열한 후 상온에서 24시간 방치하였다. 그리고 80 °C 진공 오븐에서 8시간 건조한 시편의 무게를 정량하여, 젤 무게에 대한 침투된 TCB용제의 무게 백분율로서 팽윤율이 계산되어졌다.

고분자의 용융열은 질소분위기 하에서 10 °C/min의 가열 및 냉각속도로 열시차 분석기(DSC : Perkin-Elmer, DSC-1B)를 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 다기능성 모노머 첨가에 따른 PP의 가교 효과

3-1-1. 젤화도

여러 연구자들에 의하면[4, 10, 19], 폴리에틸렌에 감마선이나 전자빔과 같은 방사선이 조사되면 가교반응이 주로 일어나고, 반면에 폴리프로필렌에서는 가교반응과 체인 절단에 의한 분해 반응이 동시에 일어나지만 분해가 주된 반응이라고 밝혀지고 있다. Fig. 2는 가교제가 첨가되지 않은 순수한 폴리에틸렌과 폴리프로필렌에 대해서 전자빔에 의한 가교를 서로 비교한 것이다. 폴리에틸렌은 가교제의 첨가 없이도 전자빔에 의한 가교구조가 형성되었고, 그 가교도는 전자빔의 조사선량에 따라 증가하여 300 kGy에서 63.6%를 나타내었다. 반면에 가교제가 첨가되지 않은 폴리프로필렌은 매우 낮은 가교도를 보였다.

방사화학에 의한 고분자의 가교와 분해는 고분자의 구조, 즉 결정성과 밀접한 관계가 있다. 결정성이 높은 고분자는 고분자사슬의 낮은 유동성으로 사슬간의 가교구조 형성이 어렵다. 이는 생성된 라디칼이 결정체 내에 장시간 포획되어 이들 라디칼들에 의해 분자사슬의 파괴가 일어나기 때문이다[20]. 본 연구에서 사용된 폴리프로필렌은 95% 이상의 등방성(isotacticity)과 높은 결정성 구조를 가지기 때문에 전자빔 조사에 의한 가교반응이 어렵다고 본다. 반면에 고밀도 폴리에틸렌은 적절한 결정성으로부터 결정체와 무정형 영역 간의 표면적이 상대적으로 높고 또한 선형 구조로부터 사슬의 유동성이 유지되기 때문에 가교구조의 형성이 용이하다고 판단된다.

폴리프로필렌은 기능성 모노머가 첨가되면 기능성 모노머의 높은 반응성 때문에 낮은 조사선량에서 고분자에 가교구조를 만드는데 효과적이고 열 안정성 같은 물성 개량에도 유용하다고 알려지고 있다[11]. Fig. 3은 3기능성 모노머인 트리메틸프로판트리아크릴레이트(TMPTA)와 트리아릴시아네이트(TAC)를 폴리프로필렌에 첨가했을 때 가교도를 나타낸 실험결과이다. 호모 폴리프로필렌에 TMPTA를 첨가 한 시편(A)

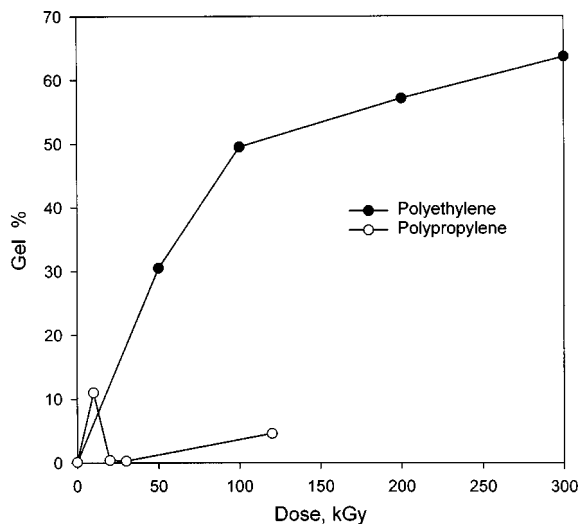


Fig. 2. Gel% of EB-irradiated polypropylene and polyethylene in no presence of crosslinking agent.

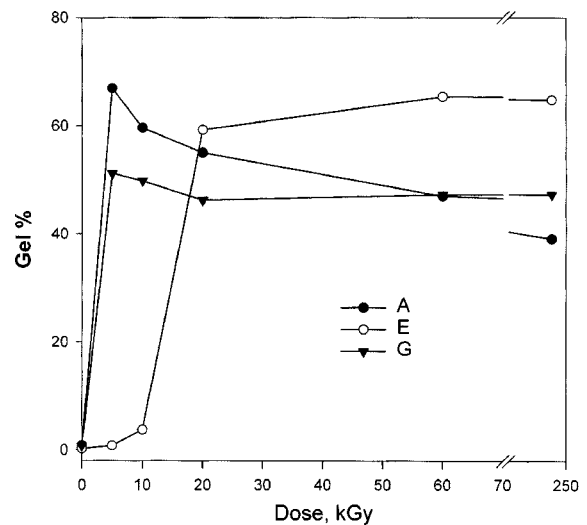


Fig. 3. Gel% of irradiated HPP and RCPP added with TAMPA and TAC, wherein the samples are as mentioned in Table 1.

의 가교도는 5 kGy 부근에서 67%의 최대치를 나타내고 10 kGy부터 다시 감소하여 240 kGy에서는 39%를 나타내었다. 반면에 랜덤 터폴리프로필렌에 TMPTA를 첨가한 시편(G)은 5 kGy 부근에서 호모 폴리프로필렌 보다 낮은 51%의 최대 가교도를 나타내고 20 kGy부터 240 kGy 사이에서 일정한 젤화도를 보였다. 따라서 랜덤 터폴리프로필렌은 전자빔에 대한 방사 안정성이 좋다고 할 수 있다. TAC이 첨가된 호모 폴리프로필렌(E)은 10 kGy까지 가교반응이 거의 하지 않다가 20 kGy부터 급격히 젤이 생성되고 전자빔의 흡수 선량이 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다. 이 또한 랜덤 폴리프로필렌과 같이 방사 안정성이 우수하다고 할 수 있다.

3-1-2. 용융열

Table 2는 전자빔의 흡수선량에 따른 고분자의 용융열을 열 시차분석기(DSC)를 사용하여 측정한 결과이다. 가교된 폴리프로필렌의 용융열은 고분자의 결정성과 관계되는 열역학 특성치로서, 결정도가 높을수록 용융열은 높은 값을 나타낸다. 조사선량이 증가함에 따라 용융열이 크게 감소하지 않은 것으로 보아 가교에 따른 고분자의 결정도 변화는 크지 않다고 할 수 있다. 이는 가교가 결정체 격자 내에서는 일어나기 어려움을 의미한다. 만약에 결정구조 내에서 사슬간의 가교가 본 연구에서와 같이 50%이상 일어났다면 결정도 감소로 말미암아 용융열은 상당히 감소되었어야 할 것이다.

또한 자일렌 용매로 가교된 고분자의 졸 부분을 용출시킨 후 남은 순수한 젤에 대한 용융열은 가교된 고분자의 전체(졸 + 젤)에 대한 용융열에 비해 약간 낮은 값을 나타내었다. 이는 결정영역에서의 폴리프로필렌의 사슬들이 무정형 영역에 있는 사슬들과 두 영역의 경계면을 통하여 서로 가교되기 때문에 용제추출 후 젤의 결정도의 변화가 크지 않다고 본다. 그렇지 않고 가교가 무정형 영역 또는 결정영역에서만 대부분 일어난다면 가교 후의 순수한 젤의 결정도는 크게 변화되어야 할 것이다.

3-1-3. 용융지수

고분자가 가교에 의한 망상구조를 띄거나 주쇄에서 가지구조밀도가 증가하면 용융지수가 감소되어 용융점 부근에서 기계적 강도가 증가하게 된다. Fig. 4는 Fig. 3에서와 동일한 샘플에 대해서 용융지수를 측정한 결과이다. TMPTA가 첨가된 랜덤 터폴리프로필렌(G)과 TAC이 첨가된 호모폴리프로필렌(E)은 초기의 높은 용융지수로부터 전자빔이 조사되면 급격한 감소를 보이면서 240 kGy의 높은 선량까지 거의 0에 가까운 값을 나타내었다. 반면에 TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌(A)

Table 2. The heats of fusion in gel+sol and gel of irradiated polypropylenes from DSC analysis

Dose(kGy)	Heat of fusion for gel + sol, J/g(crystallinity, %)			Heat of fusion for gel, J/g(crystallinity, %)		
	Sample A	Sample E	Sample G	Sample A	Sample E	Sample G
0	107.5(72)	103.6(69)	79.1(52.7)	—	—	—
5	103.3(69)	104.0(69)	77.5(51.7)	100.4(66.9)	—	69.9(46.6)
10	107.0(71)	—	—	100.9(67.3)	—	67.9(45.6)
20	97.6(65)	103.9(69.3)	75.8(50.5)	98.6(65.7)	103.6(69.1)	68.3(45.5)
30	101.8(68)	—	—	—	—	—
60	101.1(67)	95.0(63.3)	72.8(48.5)	94.6(63.1)	95.0(63.3)	64.2(42.8)
120	99.8(67)	—	—	—	—	—
180	98.7(66)	94.4(62.9)	—	—	—	—
240	—	—	70.8(47.2)	88.6(59.1)	84.9(56.6)	64.0(42.7)

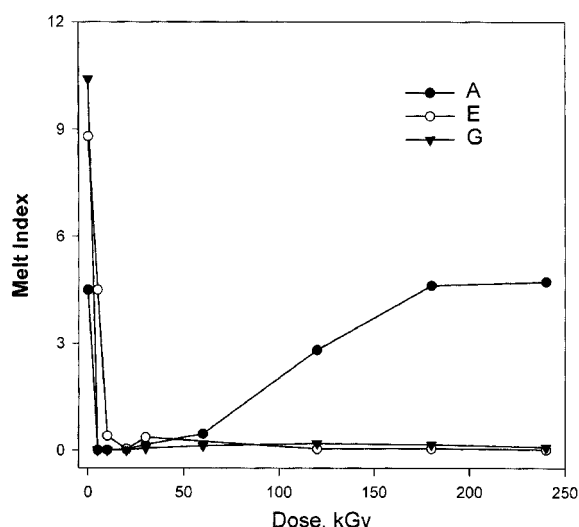


Fig. 4. Melt index of the irradiated polypropylenes in Fig. 3.

은 4.5의 초기 용융지수로부터 5 kGy에서 0.005값으로 급격히 감소하고 30 kGy까지 낮은 값을 유지하다가 60 kGy부터는 조사선량에 따라 빠르게 증가하여 180 kGy부터는 초기 용융지수 값에 다시 도달하였다. 이와 같은 결과로부터, 가교촉진제 TAC를 첨가한 호모폴리프로필렌(E)과 TMPTA를 첨가한 랜덤 티폴리프로필렌(G)에서는 고분자 사슬의 절단에 의한 분해 반응이 억제되고 전자빔의 높은 흡수선량에서도 안정성이 높은 망상구조가 유지된다고 본다. 반면에 TMPTA가 첨가된 HPP(A)에서는 어느 이상의 조사선량에서는 고분자 사슬의 절단이 일어나서 용융지수가 상승되었다고 판단된다. 이와 같이 동일한 폴리프로필렌에 대해서 가교제에 따라 상이한 결과를 나타내는 것은 전자빔에 대한 가교제의 반응특성의 차이로부터 기인된다고 할 수 있다. 즉, Fig. 5에서 보듯이 TAC는 고리구조를 가지고 있지만 TMPTA는 가지구조를 띤다. 일반적으로 고리구조 화합물은 이온 방사에 대해서 안정하며 전자를 흡수하는 성질이 있기 때문에 높은 조사선량에서도 분해 반응이 억제될 수 있다[10, 21]. 한편, 2%의 에틸렌과 1%의 1-butene이 첨가된 랜덤 티폴리프로필렌은 TMPTA가 첨가되어도 높은 조사선량에서 분해반응이 억제되고 비교적 높은 가교도를 보였다. 이는 Table 2에서 보았듯이 초기 랜덤 티폴리프로필렌의 용융열이 다른 호모폴리머에 비해 낮기 때문에, 폴리에틸렌과 같이 상대적으로 낮은 결정도로부터 결정체와 무정형 영역간의 가교가 일어날 수 있는 큰 표면적과 높은 사슬간의 유동성으로 말미암아 높은 조사선량에서도 분해보다는 가교반응이 주로 일어날 수 있다고 판단된다.

3-1-4. 팽윤율(swelling ratio)

TAC이 첨가된 폴리프로필렌(E), TMPTA이 첨가된 호모폴리머(A)와

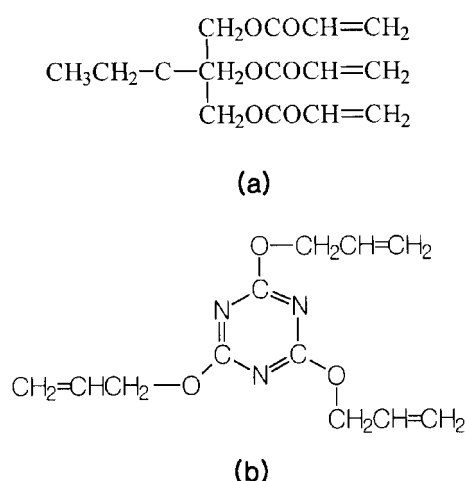


Fig. 5. Molecular structures of TMPTA(a) and TAC(b).

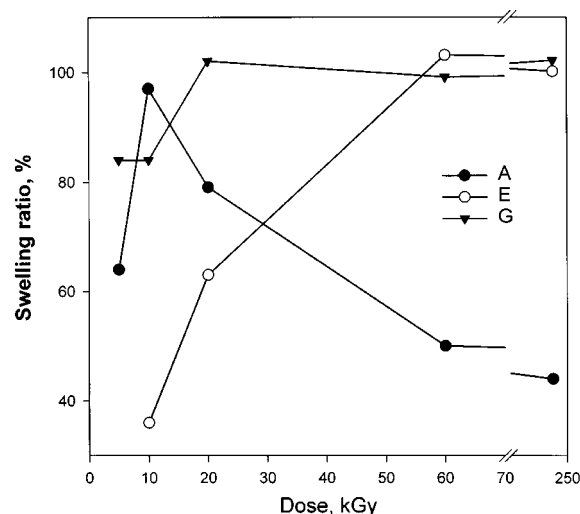


Fig. 6. Changings of swelling ratio versus radiation dosages for the gels extracted from irradiated polypropylenes in Fig. 3.

랜덤 티폴리프로필렌(G)의 가교형태의 차이를 살펴보기 위해서, 가교된 폴리프로필렌들의 팽윤율을 서로 비교하였다. Fig. 6에서 보듯이, TAC이 첨가된 폴리프로필렌의 팽윤율은 10 kGy에서는 36%의 낮은 값을 나타내고 전자빔의 조사선량이 증가함에 따라 계속 상승하여 60 kGy에서 약 100%에 도달되고 이후부터는 거의 일정한 값을 나타내었다. TMPTA를 첨가한 랜덤 티폴리프로필렌의 팽윤율은 5 kGy의 낮은 조사선량에서 이미 84%에 도달되고 20 kGy이상 부터는 거의 100%의 일

Table 3. $M_{w,s}$, $M_{n,s}$, polydispersity(pd), melt index(MI) and gel% for irradiated polypropylenes

Dose (kGy)	Sample A					Sample E				
	$M_{w,s}^a$	$M_{n,s}^b$	pd ^c	MI	gel, %	$M_{w,s}^a$	$M_{n,s}^b$	pd ^c	MI	gel, %
0	245,211	54,095	4.53	4.5	0.81	225,805	70,910	3.18	8.8	0.22
5	277,377	42,348	6.55	0.005	66.9	279,401	65,713	4.25	4.5	0.8
10	—	—	—	—	—	296,213	56,151	5.28	0.4	3.70
20	267,769	38,533	6.95	0.028	55.0	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	201,643	69,553	2.90	0.360	59.2
240	200,114	24,881	8.04	4.7	39.0	53,948	29,756	1.81	0.009	64.7

a: weight average molecular weight in sol

b: number average molecular weight in sol

c: polydispersity in sol

정한 값이 유지되었다. 반면에 TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌(A)의 팽윤율은 10 kGy 부근의 흡수선량에서 97%의 최대치를 나타내고 조사선량이 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하여 60 kGy에서 50%, 240 kGy에서 44%를 나타내었다. 일반적으로 고분자가 가교에 의한 망상구조를 가지면 용매가 망상구조내에 침투하여 팽윤되며 동일한 가교도에서는 가교밀도가 증가할수록 팽윤율은 감소한다고 밝혀졌다[10]. 이미 Fig. 3과 4에서 살펴보았듯이, TMPTA가 첨가된 호모폴리머(A)는 랜덤 터폴리프로필렌(G)이나 TAC이 첨가된 호모폴리프로필렌(E)와는 달리 5 kGy에서 최대치의 가교도를 나타내고 이후부터는 감소하였으며 (Fig. 3), 높은 조사선량에서는 고분자 체인이 절단되어서 용융지수가 급격히 증가하였다(Fig. 4). 따라서 TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌(A)은 조사선량이 증가됨에 따라 망상구조의 크기가 증가되다가 어느 조사선량 이상에서는 망상구조의 일부 또는 고분자 사슬이 절단되어 망상구조의 단위 크기가 작아져서 팽윤율이 감소된다고 본다. 만약에 가교밀도의 증가에 의해서 팽윤율이 감소된다면 용융지수는 조사선량에 따라 증가되지 않아야 한다. 더욱이 가교된 시편의 가교도를 측정하기 위해서 자일렌 용매로 추출한 후 얻어진 겔의 형태를 실제로 관찰한 결과, TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌(A)의 겔은 어느 조사선량 이상에서는 작은 입자로 구성된 분말 형태였고 TAC이 첨가된 호모폴리프로필렌이나 TMPTA가 첨가된 랜덤 터폴리프로필렌의 겔은 큰 덩어리 형태로 존재하였다.

3-1-5. 평균 분자량

조사 후 기능성 모노머가 첨가된 폴리프로필렌을 1,2,4-트리클로로벤젠(TCB)에 녹이면 용해되는 졸과 용해되지 않는 겔로 구분된다. 용해된 졸을 GPC(gel permeation chromatograph)로 분자량을 측정하면, 분포곡선은 조사 선량이 증가됨에 따라 사슬의 절단이 일어나서 낮은 분자량 쪽으로 단계적 이동이 일어나고 넓은 분자량 분포를 갖는다고 알려졌다[23, 24].

Table 3에서 보듯이 전자빔이 조사되지 않은 TMPTA와 TAC이 첨가된 호모폴리머들(A, E)의 겔 함량이 각각 0.81%, 0.22%이므로 GPC에서 측정된 무게 평균 분자량과 수 평균 분자량은 고분자 전체의 평균 분자량이라고 할 수 있다. TMPTA와 TAC이 첨가된 호모폴리프로필렌의 졸 부분의 무게 평균분자량($M_{w,s}$)은 거의 비슷하지만 수 평균 분자량($M_{n,s}$)에서는 TAC이 첨가된 경우가 TMPTA보다 더 크다. 이는 TAC의 함량이 2 mmol%인 반면에 TMPTA의 함량은 1 mmol%이므로 저분자량의 가교 촉진제가 상대적으로 많이 포함되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같은 시편들이 전자빔에 의해서 조사되면, 조사 선량이 증가됨에 따라 무게 평균 분자량이 약간 증가되다가 감소되는 경향을 보였다. 이는 가교에 의해서 분자량이 증가되어서 용출되는 졸의 분자량도 약간 증가된다고 할 수 있다. TAC이 첨가된 폴리프로필렌(E)은 높은 선량(240 kGy)에서 졸 부분의 무게 평균 분자량이 급격히 감소하였다. 반면에 TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌(A)은 조사선량

에 따른 무게 평균분자량의 변화 폭이 TAC이 첨가된 폴리프로필렌(E)보다 크지 않음을 알 수 있다. 이는 TAC이 첨가된 폴리프로필렌은 조사선량에 따라 가교도가 증가되고 체인 절단에 의한 분해반응은 억제되기 때문에, 가교 후 용출되는 졸의 분자량은 상대적으로 낮다고 할 수 있다. 반면에 TMPTA가 첨가된 폴리프로필렌은 조사선량이 어느 이상에서는 가교반응과 체인 절단에 의한 분해반응이 동시에 일어나므로 초기 무게 평균 분자량에 비해 큰 폭의 감소는 보이지 않았다고 판단된다. 분자량 분포도와 관련된 분산도(polydispersity)는 TMPTA가 첨가된 폴리프로필렌(A)에서는 조사선량이 증가됨에 따라 증가되어서 240 kGy에서 약 8인 반면에 TAC이 첨가된 폴리프로필렌(E)에서는 조사선량이 증가됨에 따라 증가하다가 높은 가교도를 나타내는 흡수선량에서 다시 빠른 속도로 감소하여 240 kGy에서 1.81의 낮은 값을 나타내었다. 높은 분산도는 분자량 분포가 넓다는 것을 의미하며 이는 분자들의 사슬 절단으로부터 기인될 수 있다.

3-2. 기능성 모노머의 첨가량에 따른 가교도의 영향

TMPTA의 첨가량을 변화시켜서 기능성 모노머의 첨가량에 따른 가교도의 영향을 살펴보았다. Fig. 7에서 보듯이, 2 mmol%와 4 mmol%의 TMPTA가 각각 첨가된 폴리프로필렌(C, D)의 가교도는 1 mmol%가 첨가된 폴리프로필렌(A, Fig. 3)에 비해서 가교도가 매우 낮음을 알 수 있다. 2 mmol%가 첨가된 폴리프로필렌(C)의 가교도는 조사선량이 증가함에 따라 약간 증가되지만 240 kGy의 흡수선량에서는 4.6%에 불과

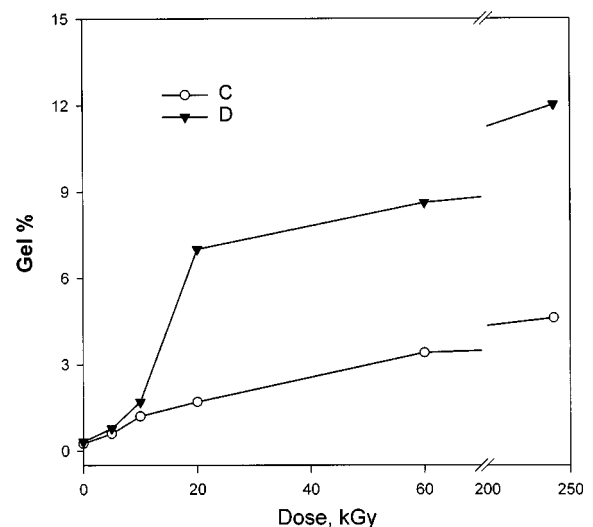


Fig. 7. Gel % of irradiated homopolypropylene added with different contents of TMPTA, wherein the samples are as mentioned in Table 1. C: 2 mmol% of TMPTA, D: 4 mmol% of TMPTA

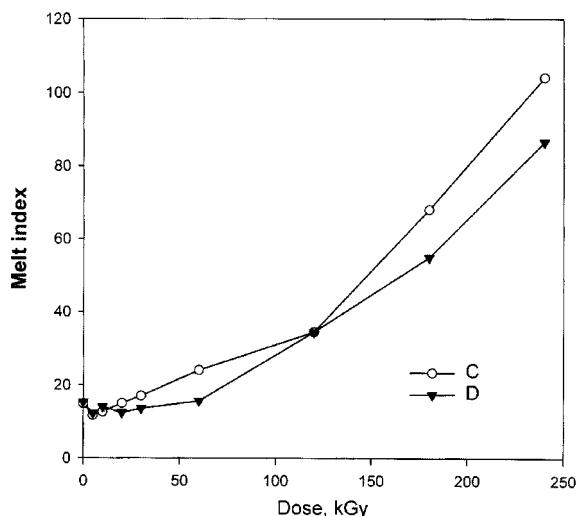


Fig. 8. Melt index of irradiated homopolypropylenes in Fig. 7.

하였다. 4 mmol%의 TMPTA에서는 10 kGy의 흡수선량까지는 2 mmol%에서와 같이 가교도가 약간 증가되다가 20 kGy에서 비교적 큰 폭으로 증가되며 240 kGy에서는 12%의 가교도를 나타내었다.

Fig. 8에서 보듯이, 2 mmol%와 4 mmol%의 TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌의 용융지수는 각각 10-20 kGy와 20-30 kGy범위에서는 약간 감소되다가 흡수선량에 따라 다시 증가되어서 240 kGy에서는 각각 104와 86의 높은 용융지수를 나타내었다.

이상의 결과로부터 기능성 모노머의 첨가량이 어느 이상일 때는 도리어 고분자의 가교반응은 억제되고 분해반응이 지배적임을 알 수 있다. 이는 과량의 모노머가 존재할 때는 전자빔에 의해서 생성된 라디칼들이 모노머에 의해 둘러 쌓여서 사슬간의 가교 반응은 억제되고 모노머간의 중합반응(homopolymerization)이 주로 일어나게 되므로 가교도는 낮은 값을 나타내었다고 할 수 있다[22].

4. 결 론

(1) 기능성 모노머 TMPTA 또는 TAC을 첨가한 폴리프로필렌은 비교적 낮은 전자빔의 조사선량에서 높은 밀도의 가교구조가 형성되었다.

(2) TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌의 가교도는 전자빔의 높은 흡수선량에서는 사슬분해에 의해서 감소되고, 반면에 TAC이 첨가된 호모폴리프로필렌과 TMPTA가 첨가된 랜덤 터폴리프로필렌은 높은 조사선량에서도 높은 가교도와 비교적 안정된 가교구조가 유지되었다.

(3) TAC이 첨가된 호모폴리프로필렌과 TMPTA가 첨가된 랜덤 터폴리프로필렌은 전자빔의 가교로부터 고분자당어리 전체가 거대한 망상구조를 나타내지만 TMPTA가 첨가된 호모폴리프로필렌은 방사분해반응에 의해서 소 단위들로 구성된 망상구조를 가지고 있다.

(4) 전자빔으로 가교된 폴리프로필렌은 가교로 인한 결정도의 변화가 적었으며, 가교는 결정격자와 무정형 영역 사이에서 주로 일어난다고

판단된다.

(5) 호모폴리프로필렌에 첨가된 TMPTA의 첨가량이 어느 이상일 때는 가교구조 형성이 어렵고 높은 흡수선량에서 분해반응이 급격히 증가되었다.

참고문헌

1. Wang, U.-P.: *J. Industrial. Irradiation. Technology*, **1**(1), 1(1983).
2. Scheve, B. J., Mayfield, J. W. and Denicola, A. J.: U.S. Patent, 4,916,198 (1990).
3. Fouassier, J. P. and Rabek, J. F.: "Radiation Curing in Polymer Science and Technology," Elsevier Science Publishers Ltd., England, **1**, 193 (1993).
4. Bradley, R.: "Radiation Technology Handbook," Marcel Dekker, Inc., New York, **299**, 134(1984).
5. Yoshii, F., Sasaki, F., Makuuchi, K. and Tamura, N.: *J Appl. Polm. Sci.*, **31**, 1343(1986).
6. Zaharah, A. K., Yoshii, F., Makuuchi, K. and Ishikaki, I.: *Polymer*, **30**, 1425(1989).
7. Yoshii, F., Meligi, G., Sasaki, T., Makuuchi, K., Rabei, A. M. and Nishimoto, S.: *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 315(1995).
8. Makuuchi, K. and Hagiwara, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 401(1984).
9. Ynushu, X., Yoshii, F. and Makuuchi, K.: *J. Macromol. Sci. Schem.*, **A32**(10), 1803(1995).
10. Clough, R.: "Radiation-resistant Polymer," in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 667(1988).
11. Dole, M.: *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **13**, 41(1979).
12. Keller, A. and Ungar, G.: *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 155(1983).
13. O'Donnell, J. H. and Whittaker, A. K.: *Pure Appl. Chem.*, **A29**(1), 1 (1992).
14. Dole, M. and Patel, V. M.: *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 433(1977).
15. Mitsui, H. and Shimizu, Y.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **17**, 2805(1979).
16. Hadlos, V. N. and Singer, K. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3375(1976).
17. Basheer, R. and Dole, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 949(1983).
18. Sawasaki, T. and Nojiri, A.: *Radiat. Phys. Chem.*, **31**(4-6), 877(1988).
19. Soebianto, Y. S., Kusuhata, I., Kotsumura, Y., Ishigure, K., Kubo, J., Kudoh, H. and Seguchi, T.: *Polymer degradation and stability*, **50**, 203(1995).
20. Geuskens, G. and Nedelkos, G.: *Makromol. Chem.*, **194**, 3349(1993).
21. Horng, P. L. and Klemchuck, P. P.: *Plast. Eng.*, **4**, 35(1984).
22. Yoshii, F., Makuuchi, K., Kikukawa, S., Tanaka, T., Saitoh, J. and Koyama, K.: *J. Appl. Polm. Sci.*, **60**, 617(1966).
23. Hegazy, E. S. A. and Zaharan, A. H.: *Radiation Physical Chemistry*, **27**, 323(1986).
24. Yoshii, F., Meligi, G. and Sasaki, T.: *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 315(1995).