

반응 압출 공정을 통한 고분자 주쇄에의 반응성 단량체 그라프팅 반응

이 시 호 · 양 규 민

고기능 플라스틱 재료에 대한 수요가 점차 증가됨에 따라, 기존 고분자의 변성을 위한 연속 반응기로서의 단축 및 이축 스크류 압출기의 이용은 상당한 주목을 받아 왔다. 본 고에서는 고무 또는 열가소성 플라스틱에 단축 및 이축 스크류 압출기를 이용한 반응 압출 공정(reactive extrusion; 이하 REX)을 통하여 반응성 단량체의 라디칼 그라프팅(radical grafting)의 동향에 대해 조사하여 보았다. 특히 반응 압출 공정을 통한 무수 말레인산(maleic anhydride; 이하 MAH)의 그라프팅 반응에 대해 중점적으로 소개하였다.

1. 반응 압출(Reactive Extrusion)

반응 압출이란 압출기를 반응기로 사용하여 고분자의 중합 또는 기존 고분자의 변성을 유도하는 화학적 반응 공정을 말한다. 따라서 압출기는 높은 점도 거동을 나타내는 고분자 용융 수지에 충분한 혼련 및 반응을 유도해야 한다. 반응 압출 종류에 대해 분류하여 보면 다음과 같다.

- 단량체로부터 고분자로의 중합 반응
- 두 고분자 수지의 반응 블렌딩
- 기능성 그룹에 의한 고분자의 변성
- 기존 고분자에 단량체의 그라프팅
- 기존 고분자의 조절된 분해 반응
- 고무의 가교 반응(예: 동적 가교)

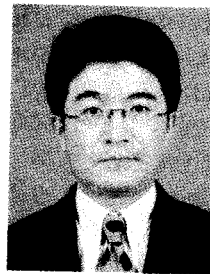
1.1 반응기로서의 압출기 사용 시 장·단점

1.1.1 장점

환경 보호 측면에 있어서 반응 압출 공정은 용매를 사용하지 않는다는 점에서 많은 주목을 받아 왔다. 다양한 반응 압출 공정에서 압출기의 사용은 많은 장점이 존재하

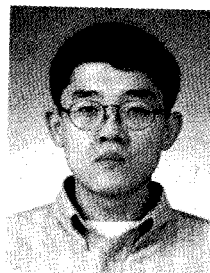
는 바, 그 것들은 다음과 같다.

- 용매가 필요치 않는 고상 반응이 가능하다.
- 원료 투입, 용융, 반응, 가스 제거(devolatilization) 및 이송 영역 등 각 단계별로 정체 부위가 없이 스크류에 의해 다양한 조합 구성이 가능하다.
- 높은 점성을 갖는 반응물의 이동 및 혼련, 혼합이 용이하다.
- 다양한 반응 조건의 설정이 가능하다.
 - 온도 범위; 70~450 °C
 - 압 력; 0~400 기압
 - 반응 시간; 1~7분
- 각 영역별 다른 온도 설정이 가능하다.



이시호

1981 서울대학교 섬유 고분자 공학과 (공학사)
 1983 서울대학교 섬유 고분자 공학과 (공학석사)
 1996 The U. of Akron, Dept. of Polymer Engineering (공학박사)
 1984~ (주)LG화학 기술연구원 고분자 연구소 책임연구원
 1997~ (주)LG화학 테크센터 응용기술 팀장



양규민

1993 Rensselaer Polytechnic Institute 화공과(공학사)
 1995 The U. of Akron, Dept. of Polymer Engineering (공학석사)
 1996~ (주)LG화학 테크센터 응용기술 팀 연구원

Free Radical Grafting of Functional Monomers onto the Polymer Backbone via Reactive Extrusion

(주)LG화학 테크센터 응용기술팀(Shi-Ho Lee and Kumin Yang, Polymer Processing Technology Team, LG Chem./Tech. Center, 84 Jang-Dong, Yu-Sung-Ku, Taejon 305-343, Korea)

- 에너지 사용량이 적다.
- 각각의 새로운 용도에 따라 설계 변경이 용이하다.

1.1.2 단점

이상의 장점에도 불구하고 압출기에서 반응을 수행하는 데는 아래와 같은 몇 개의 부족한 점이 있다.

- 압출기 내에서의 짧고 한정된 체류 시간으로, 비교적 빠른 반응이 요구된다.
- 스크류에 의해 용이한 이송을 위해서는, 반응물이 최소한의 점성을 가져야 한다.
- 압출기 내부에서 열전도가 불량하다.
- 낮은 온도에서의 반응이 적합치 않으며, 점성 발열에 의해 반응물의 온도 제어가 어렵다.

2. 열가소성 수지의 그라프팅 반응

그라프팅 반응을 분류하면 2개의 고분자 물질의 반응 혼합에 의한 이상 혼합(二狀混合)과 고분자 수지의 변성의 2가지로 분류할 수 있다. 대체로 반응에는 개시제가 필수적이다. 일반적으로 이상 혼합은 열가소성 수지에 분산된 고무상으로 구성되는데, 이 고무는 일반 블렌드의 기계적 성질을 향상시키기 위해 사용된다. 먼저 고무를 분해하여 반응성기를 갖게 한 뒤, 매트릭스(matrix) 수지를 혼합시킨다.

그라프팅에 의한 고분자 변성은 수지의 분해 반응 후, 고분자 주쇄에 반응성 단량체를 반응시키는 경로를 따른다. 대표적인 고분자 수지는 올레핀계 수지로, 무수 말레인산(MAH), 아크릴산(acrylic acid)과 기계적 성질의 증진 뿐만 아니라 금속, 유리, 잉크 및 각종 충전재와의 접착 특성을 향상시키기 위한 반응성 단량체에 의한 변성을 부여한다. 대부분의 그라프팅 반응은 반응 압출 공정을 통해 연구되어 왔으며, 특히 상업적으로 무수 말레인산을 사용한 반응이 가장 주목을 받아 왔다. 본 장에서는 대표적인 반응 압출 기구인 동 방향 회전 이축 압출기를 이용한 무수 말레인산의 그라프팅 반응을 모델로 사용하여 설명하고자 한다.

2.1 반응 공정

그라프팅 반응 압출 공정이란 용융된 고분자 수지의 주쇄에 반응성 단량체를 반응시키는 것을 말한다. 반응에 필요한 라디칼 개시제는 고분자 원료와 같이 혼합하여 투입하거나 또는 압출기에 직접 분사한다. 이와 마찬가지로 반응성 단량체도 그라프팅 반응을 시킬 고분자 원료와 같이 혼합하여 투입 또는 압출기에 따로 분사한다. 반응의 후반부에서는 가스빼기(vent)를 통하여 미 반응 잔류 단량체를 제거한다.

그라프팅 반응을 위한 압출기는 고분자 수지와 반응 개시제를 충분히 혼합시킬 수 있는 부분 또는 분사 시스템의

경우, 용융 수지와 개시제가 충분히 접촉할 수 있는 혼합 영역이 필수적이다. 반응성 단량체와 고분자 수지가 잘 혼합되어야 단량체만의 단일 중합(homopolymerization)을 방지할 수 있다.

압출기의 스크류 날개의 개수 및 형상, 채널(channel)의 깊이와 나선선의 각도(helix angle) 등은 혼합 및 압출기 내부에서의 체류 시간과 같은 주요 공정 조건에 영향을 주므로 반응 압출에서 매우 중요하다. 혼합 영역에서의 역 방향 스크류는 혼합을 극대화하며, 가스빼기 영역에서의 압력 증가를 최소화하기 위해서 사용된다. 원료 투입량과 스크류 회전 속도와 같은 운전 조건과 관련된 변수들도 바람직한 거동을 얻는데 사용될 수 있다. 스크류 채널 내의 원료 충전도는 역방향 스크류, 핀, 기어, 파인애플 또는 반죽 디스크 블록(kneading disk block) 등과 같은 특수한 혼합 기구를 사용함으로써 조절할 수 있다. 스크류 채널을 완전히 채움으로써 반응에 필요한 혼합 효과를 얻을 수 있으며, 부분적으로 채워진 스크류 채널에서는 압출기 중간 부위에서의 원료 투입과 미반응 단량체 및 잔류 용매 등의 제거에 필요한 공간을 확보할 수 있다.

한편 혼합(mixing)에는 그 목적 또는 혼합하려는 물질의 특성에 따라 분산 혼합(dispersive mixing)과 분배 혼합(distributive mixing)의 두 경우가 있는데 스크류를 선택하기 전에 어떤 종류의 혼합을 다루고 있는지 하는 것을 판단하여야 한다. 분산 혼합을 위해서는, 단축 압출기인 경우에 머독(Maddock) 스크류가 사용되며 이축 압출기의 경우에는 두께가 넓은 반죽 디스크 블록이 사용된다. 분배 혼합을 위해서는 핀, 기어, 파인애플 형태의 스크류가 단축 압출기용으로 사용되며, 동방향 회전 이축 압출기의 경우에는 두께가 좁은 반죽 디스크 블록이나 SME(screw mixing element), TME(turbine mixing element) 및 ZME(Zahn mixing element) 등과 같은 특수 element가 사용되기도 한다. 이와 같은 정방향, 중립(neutral) 및 역방향(reverse) 반죽 디스크 element를 다양하게 조합함으로써 분산 및 분배 혼련의 효과를 거둘 수 있다.

2.2 반응기로서의 단축 및 이축 스크류 압출기의 비교

단축 스크류 압출기는 반응이 어디에서 시작되고 또한 어떻게 진행되는지 명확히 알 수 없고 혼합 능력이 부족하기 때문에 반응 압출 공정시 문제점을 지니고 있다. 반면에 이축 스크류 압출기는 압출기 내에서의 체류 시간 분포의 조절이 가능하고 우수한 혼련 능력과 뛰어난 열전달 및 수지 이송 능력을 가진다. 또한 다양한 반응 형태에 적합하도록 스크류와 배럴의 조합이 용이하다는 장점이 있다(modular type).

이축 스크류 압출기는 두 스크류의 회전 방향에 따라, 동방향(corotating) 회전 압출기와 역방향 회전(count-

er rotating) 회전 압출기로 나뉘는데, 반응 압출 공정에는 동방향 회전 압출기가 고속 회전에서 운전이 가능하고 이로 인해 높은 전단력(shearing force)과 토출량을 얻을 수 있다는 점에서 더 적합한 것으로 알려져 있다.¹⁻³ 치합형(intermeshing) 동방향 회전 이축 압출기의 경우 스크류 날개에 의해 서로 닦아주는 자정작용(self-wiping)에 의해 스크류 채널간 상당한 혼합 작용이 있고, 흐름의 정체 영역(dead zone)이 없어 압출기 내부에서 아주 짧은 체류 시간 분포를 보이며 반응시간이 대체로 일정하다. 비치합형(non-intermeshing) 역방향 회전 이축 압출기의 경우 더욱 향상된 채널간 혼합을 보여주며, 완전치합형(fully intermeshing) 역방향 회전 이축 압출기의 경우 비교적 일정량의 수지를 축방향으로 이송할 수 있다.

3. 반응 압출을 통한 MAH의 그라프팅

3.1 MAH 그라프팅의 난점

MAH가 그라프트된 열가소성 수지는 물성 향상을 위한 상용화제, 접착제, 화학적 커플링제 등으로 유용하게 사용될 수 있다. 그러나 반응 압출 공정으로 실용화하는데 있어서는 여러 가지 문제점들이 해결되어야 하는데,⁴ 그 문제점은 다음과 같다.

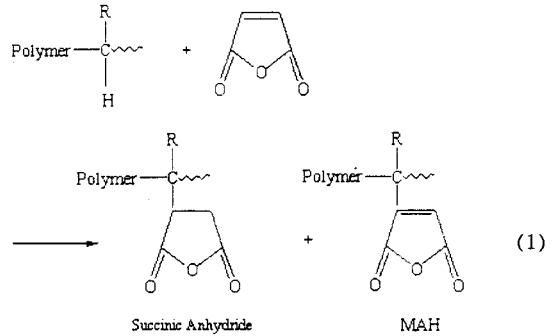
- 반응 조건이 명확하지 않다.
- 반응 개시제로서 사용되는 과산화물(Peroxide)의 투입량이 과다할 경우, 색상 변화, 제조원가 상승, 젤화 등을 일으킨다.
- 인체 유해성 측면 : MAH는 독성은 없으나 대부분의 경우에 인체에 자극을 유발시키며, 이로 인해 작업장에서 취급 시 작업자들에게 문제가 될 수 있으며, 최종 제품 내에 미반응된 잔류 MAH가 남아 있을 경우에는 소비자에게도 문제를 일으킬 수 있다.
- 그라프트율의 한계 : 일반적으로 반응 압출의 그라프트율은 0.2% 정도로, 용액 반응에서 얻을 수 있는 그라프트율보다는 낮은 편이다. 시장가격이나 제품 성능면에서 그라프트율을 높이는 것이 바람직할 경우가 있는데, 반응 압출로 그라프트율을 올리기 위해서는 반응 온도를 높여야 하나 젤화 및 변색을 유발할 수 있다.
- 제품 품질 : 젤화 및 색의 변화를 방지하기 위하여 정밀한 온도제어가 필요하며, 균일한 제품을 얻기 위하여 혼련이 확실히 이루어져야 한다. 또한 미반응 잔류물이 생기지 않도록 가스빼기, 스크류 디자인 기술이 뒷받침 되어야 한다.

3.2 MAH 그라프팅 반응 기구

MAH 그라프트율을 최적화하기 위해서는 그라프트 반응 기구(reaction mechanism)에 대한 확실한 사전 지

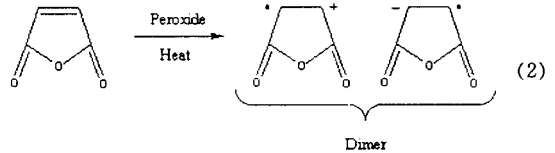
식이 필수적이다.

적당한 반응 조건에서, 용융된 수지는 라디칼 촉매 존재하에 MAH와 반응하여 아래 그림에 나타난 바와 같이 각각 호박산 무수물(succinic anhydride)과 MAH가 그라프트된 고분자를 생성하며, 가교나 분해와 같은 부반응을 동반한다.

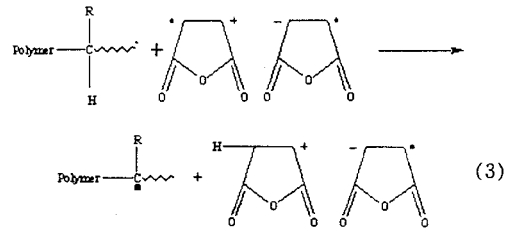


MAH가 고분자 주쇄에 그라프트되는 반응을 가교 및 커플링 반응을 포함하여 단계별로 나타내면 다음과 같은 단계로 진행된다⁵:

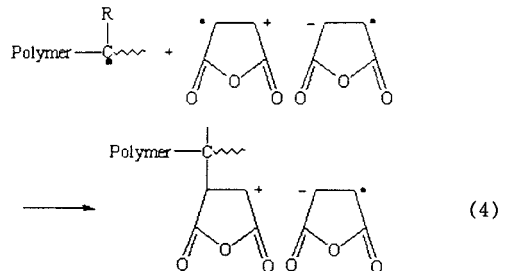
1. 라디칼 촉매 존재하에서 MAH 단량체를 들뜬 이량체(excited dimer)로 전환

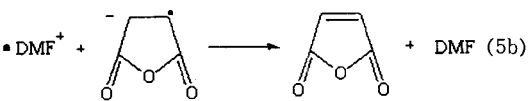
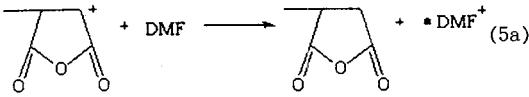
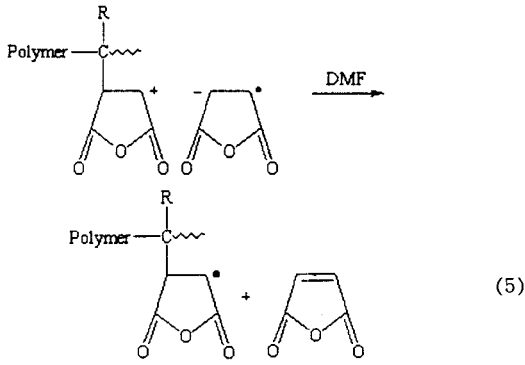


2. 고분자 주쇄에 라디칼의 생성

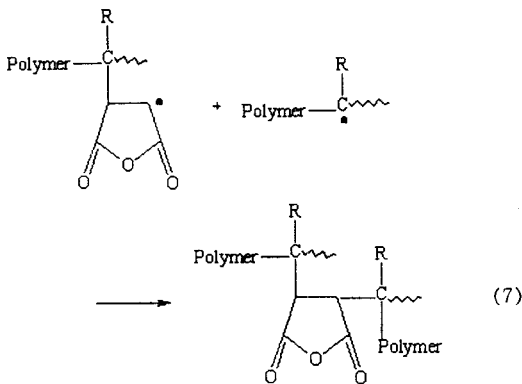
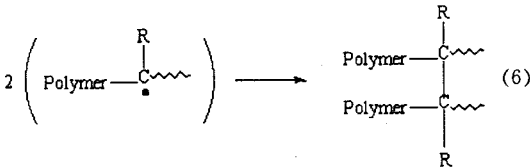


3a. MAH 그라프팅 반응





3b. 라디칼들의 결합에 의한 부반응



과산화물(peroxide) 존재하에서 HDPE, LDPE, LLDPE와 같은 에틸렌 단일 중합체나 EVA, EMA, EAA와 같은 극성을 가진 공중합체는 MAH와 가교반응을 일으키는데 이러한 가교는 MAH의 단일 중합 과정에서 발생한다. MAH의 단일 중합을 방해하는 DMF(dimethylformamide)를 투입하게 되면 반응 수율은 떨어지지만 가교반응은 피할 수 있다.⁶

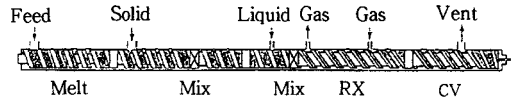


그림 1. Schematic of a twin screw extruder showing zones for melting, mixing/reaction, devolatilization, and pumping.⁹

DCP(dicumyl peroxide)와 같은 라디칼 촉매는 가교반응이 아닌 사슬 절단에 따른 수지의 분해를 유발시켜 분자량의 감소를 가져와 흐름성을 향상시키는 데, 이는 고분자 라디칼의 불균등화 반응(disproportionation)에 기인한다.

이상에서 언급한 사슬절단(chain scission), 가교, 그라프팅과 같은 반응은 적당한 반응조건을 설정함으로써 조절할 수 있다. 예로써, 가교나 사슬 절단과 같은 부반응 및 단량체의 단일 중합은 질소, 인, 또는 황을 포함하는 저분자량의 화합물을 첨가함으로써 방지할 수 있다.^{7,8}

3.3 MAH 그라프팅에 있어서 압출 공정의 효과

반응 압출에는 여러 형태의 압출기가 사용될 수 있으나, 본 장에서는 앞서서도 언급한 바와 같이 가장 효과적으로 알려진 동방향 회전 이축 압출기에 대해서 자세히 논하기로 한다.

반응 압출 공정에서 가장 중요한 변수는 체류 시간과 반응 온도라고 할 수 있다. 이축 압출기에 있어서는 체류 시간 및 반응 온도 이외에 스크류 조합이 또 하나의 중요한 공정 변수이며, 전체 반응의 결과에 커다란 영향을 미칠 수 있다. 따라서 최적의 스크류 조합을 찾는 것이 중요하며, 그러기 위해서는 압출 공정에 대한 이해 및 풍부한 경험이 요구된다.

이축 압출기는 그림 1에 도시한 바와 같이 수지의 공급, 이송, 용융, 혼합 및 반응 뿐 아니라 가스빼기 등으로 이어지는 반응 공정에 따라 스크류 디자인을 변경하여 사용할 수 있다.⁹ 이축 압출기에서는 스크류 조합을 통하여 배럴 위치별로 수지의 충전도를 조절할 수 있다. 대표적인 스크류 형태는 반축 디스크 블록과 이송 스크류(conveying screw element)가 있다. 일반적으로 반축 디스크 블록은 수지의 용융 부위나 혼합 부위에 설치되며 이 영역에서 분산 혼합과 분배 혼합이 일어나게 된다. 반축 디스크 블록이 설치된 부위에서는 충전도가 증가되는 데 디스크의 회전 방향에 따라 정방향, 중립 및 역방향 반축 디스크로 구분되며 그 방향에 따라 수지의 흐름을 방해하여 충전도가 변화한다. 반면에 정방향 이송 스크류가 설치된 부위에서는 수지의 이송 속도가 빠르고 흐름의 방해가 없기 때문에 충전도가 감소하게 된다. 그러나 역방향 스크류는 수지의 흐름을 반대로 하여 어떠한 스크류에 비해 충전도도 증가하며 체류 시간도 크게 된다.

이외에 체류 시간에 가장 큰 영향을 주는 것은 스크류 회전 속도와 토출량으로, 스크류 회전 속도가 낮을 경우에는 수지의 이송 능력이 감소하기 때문에, 수지의 충전

도를 높게 유지할 수 있으며 결과적으로 체류 시간을 늘릴 수 있다. 반면에 수지의 충전도가 높은 경우에도 토출량이 클 경우에는 체류 시간이 증가하지 못하는데, 이는 축 방향으로의 수지의 이송 속도가 빨라지기 때문이다. 또한 스크류의 회전 속도가 높을 경우 수지의 이송 능력은 향상되나 점성 수지에 의한 열 발생으로 압출기 내부에서의 온도 조절이 어려워진다.

3.4 MAH 그래프팅의 연구 동향

동방향 회전 이축 압출기를 이용한 고분자 주쇄에 MAH의 그래프팅에 대한 보고는 상당히 한정되어 있다. Oostenbrinka 등은¹⁰ MAH를 사용하여 EPDM의 변성에 대하여 연구하였다. 수지와 반응 개시제의 마스터 배치 및 수지와 MAH 마스터 배치를 투입구에 함께 투입하였다. 토출량을 증가시킬 경우 압출기 내에서의 체류 시간의 감소로 그래프팅율이 감소했지만, 토출량에 의한 MAH 그래프팅율의 변화는 매우 작은 반면에 반응 개시제의 농도에 따라서 그래프팅율의 차이가 매우 큰 것으로 보고했다. 2 wt% 이상의 MAH를 첨가할 경우, 바닥 상태(ground state) MAH 단량체 양의 증가로 들뜬 상태(excited state) MAH 단량체가 희석되어 그래프팅율이 감소되는 것으로 보고했다. 또한 25 mm 동방향 회전 이축 압출기의 경우 토출량 1 kg/hr, 스크류 회전 속도 150 rpm에서 최대의 체류 시간을 보였다.

Martinez 등은¹¹ 직경이 30 mm인 이축 압출기를 이용하여 PP에 MAH를 그래프팅시켰다. 이들은 주로 가공 조건 측면보다는 화학적인 측면에 대하여 조사하였는데, MAH의 그래프팅율이 반응 개시제와 MAH 단량체의 농도에 의존하는 것으로 나타났다. 이와 유사하게 Hu 등도¹² 올레핀계(PP, PE) 수지에 MAH 그래프팅에 대하여 연구하였는데 MAH의 자유 라디칼의 활성을 증가시킴으로써 그래프팅율이 높아진다고 보고하였다. 또한 PP에 대해서는 사슬 절단이 일어났으며, PE에 대해서는 가교반응이 일어나는 것으로 나타났다. 그들은 30 mm 동방향 회전 이축 압출기에서 체류 시간을 증가시키기 위해 토출량 6 kg/hr, 스크류 회전 속도 75 rpm의 작업 조건을 사용하였다.

Strait 등은¹³ MAH 그래프팅에 관한 미국 특허에서 가공조건에 대한 심도있는 분석을 실시하였다. 직경이 53 mm인 이축 압출기를 사용하여 LDPE의 MAH 그래프팅에 대하여 연구하였다. 이들은 토출량 68 kg/hr, 스크류 회전 속도 200 rpm에서 MAH와 용매의 혼합물과 반응 개시제를 각각 별도의 투입구로 투입시켰다. **그림 2**는 LDPE에 MAH의 반응 압출 공정도를 나타냈다. 역방향 스크류(left-handed screw)를 설치하여 수지의 흐름을 지연시킴으로써 충전도 및 혼합도를 증가시켜 혼합, 반응, 미반응 성분 제거 및 압출 등의 4개의 단계로 구분하였다. MAH 그래프팅은 연속된 반축 디스크를 배치하

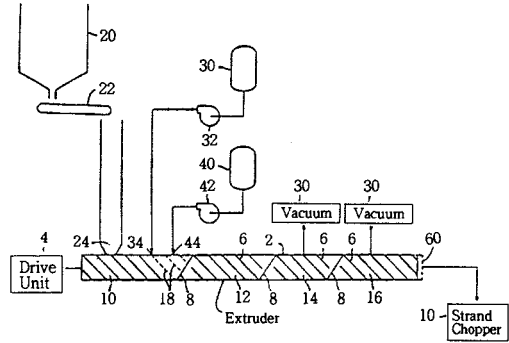


그림 2. Schematic of a REX process for MAH grafting onto LDPE.¹³

여 분배 혼합을 증진시킨 두 번째 영역에서 일어나는 것으로 보고했다. 압출기 끝 부근에는 두개의 진공 가스 빼기를 설치하여 미반응된 MAH 및 용매를 제거했다. 이러한 공정에 의해서 0.55 wt%의 높은 그래프팅율을 갖는 제품을 얻었다.

Gergen 등은¹⁴ 30 mm 직경의 동방향 회전 이축 압출기를 이용하여 SEBS에 MAH를 그래프팅하였다. 그들은 MAH의 그래프팅 위치가 SEBS 공중합체의 중간 부위인 EB라고 보고하였다. Wong은¹⁵ 53 mm 동방향 회전 이축 압출기를 사용하여 PP에 MAH를 그래프팅하였다. PP와 MAH를 미리 혼합하여 투입구에 투입하고 압출기 중간에 스티렌 단량체를 투입하여 MAH가 그래프팅된 PP를 생성하였다. 스티렌 단량체가 없는 경우에는 PP가 사슬 절단에 의해 분해되는 것으로 나타났으며, 스티렌 단량체가 사용된 경우에는 반응 효율이 높게 나타났다. MAH와 스티렌 단량체를 혼합 투입할 경우에는 공중합이 발생하거나, 혼합 용액에서 MAH가 석출되었다고 보고했다.

표 1에 기타 MAH 그래프팅 관련 문헌 및 특허를 간략히 요약하였다.

4. 결 언

지금까지 압출기를 이용한 기능성 단량체의 그래프팅 반응에 대해 알아 보았다. 신규 소재를 개발하는데 드는 비용과 시간을 단축할 수 있다는 점에서 압출기를 통한 제품의 개발은 매우 유용한 방법이라고 할 수 있다. 반응 압출을 통한 그래프팅 반응은 비상용성 알로이의 상용성 증진에 의한 물성 향상 등에 그 이용 가능성이 점차 증가되고 있다. 특히 반응 압출에 있어서는 특정의 반응에 상응하는 압출기의 디자인 및 설계 변경이 자유롭다는 점에서 그 실용화를 위한 연구가 주목을 받아왔다. 반응 압출은 비교적 짧은 시간에 화학 반응이 일어나기 때문에 화

II 1. Supplemental References on MAH Grafting onto the Polymer Backbone via Reactive Extrusion

Ref. No.	Authors	Ref. Type ^a	Mixer Type ^b	Claims/Notes
16	Saito et al.	P	S	MAH grafting onto SB or SIS block copolymer using a $\phi 20$ mm SSE(L/D= 22). Residence time in the extruder maximized by using a low screw speed (30 rpm, ca. 3 min. residence time). Grafting reaction with long residence time or without radical inhibitors or in the presence of DCP gave product with 2 ~58% toluene insolubles.
17	Akkappeddi et al.	J	S	MAH grafting onto PPE(polyphenylene ether) in the presence of N-bromosuccinimide(NBS) using a $\phi 25$ mm SSE(L/D=24). 0.6 wt% bound MAH was obtained.
18	Shiraki et al.	P	S	A $\phi 20$ mm SSE(L/D= 24) was utilized to graft MAH onto SEBS block copolymer. The product showed excellent impact property, adhesion, and thermal stability.
19	Bergstrom et al.	P	S	EVA, EBA, or LDPE/EBA was grafted with MAH using a $\phi 19$ mm extruder with L/D= 20, compression ratio of 3 : 1 and at 41 rpm. Products showed good adhesion to metals and polar materials.
20	Shyu et al.	P	M	PP was grafted with MAH using a Brabender mixer at 180 °C and 60 RPM under nitrogen atmosphere. A mixture of MAH, peroxide, and catalyst were added in four portions over 8 min. after complete melting of PP. Total residence time was 10 min. 2.3 wt% bound MAH was obtained with PP degradation.
21	Fukui et al.	P	M	Crystalline ethylene propylene random copolymer(EP) was grafted with MAH using a Henschel mixer. The product showed excellent adhesive and impact properties compared to unmodified EP.
22	Wong et al.	P	S, T	Either a single screw extruder with a mixing head or a TSE was utilized to graft MAH onto ethylene /1-butene copolymer. Products showed applications in the coating field.
23	Grant et al.	P	co-T	A $\phi 28$ co-rotating TSE was utilized to graft MAH onto ABS. The product was melt mixed with polyamide to provide a blend without delamination.
24	Kawata et al.	P	co-T	A co-rotating TSE was utilized to graft MAH onto a mixture of PP/ethylene propylene rubber/SAN-g-EPDM at 50 rpm. The average residence time in the extruder was 1 min. Products showed excellent adhesion property suitable for automobile coating applications.
25	Tabor et al.	P	co-T	A co-rotating TSE was utilized to graft MAH onto HDPE. Dicumyperoxide(DCP) was utilized as an initiator. The product had 0.5 wt% attached MAH.
26	Krebaum et al.	P	co-T	HDPE was grafted with MAH using a co-rotating TSE at 300 rpm. MAH was dissolved in acetone, sprayed onto HDPE, and then the solvent thoroughly evaporated. The extruder consisted of 5 heating zones with a mixture of 5 pph dibutyl maleate(DBM) and <i>t</i> -butylhydro-peroxide (TBHP) added to zone 2. Products showed 110% tensile elongation compared to without DBM, and less than 12% elongation.
27	Hogt. A.	J	co-T	PP was grafted with MAH using a $\phi 25$ co-rotating TSE at 200 rpm and 200~240 °C temperature gradient. Chain scission of PP was found to be more severe with MAH and catalyst than with catalyst alone. Effects of MAH and catalyst on the grafting conversion and PP degradation is discussed.
28	Caywood, S.	P	co-T	A $\phi 53$ mm co-rotating TSE was utilized at 12 rpm to graft MAH onto ethylene-propylene-1,4-hexadiene copolymer(61.4, 32, 6.6 wt%). Barrel sections were divided into a short feed section, four reaction sections, one vacuum port section, one cooling section, and a die section. Molten MAH was fed into the first forward portion of the reaction section. The screws were composed of kneading blocks, reverse pitch screws, and transport screws arranged to generate 0.7~1.4 MPa in the reaction zone and no pressure in the vacuum section. The extruded product had ca. 2.2 wt% MAH incorporation.
29	Ganzeveld et al.	J	counter-T	MAH grafting onto HDPE using a $\phi 40$ mm counter-rotating TSE(L/D= 15). Optimization of the grafting reaction was difficult because of the non-simple reaction mechanism, and contrasting behaviors. A minimum in the grafting conversion versus the screw speed was observed due to the competing mechanism of improved mixing and decreasing residence time with increasing screw speed. Increasing the barrel wall temperature improved the conversion due to the enhanced initiator activity. An increase in the number of fully filled screw elements favored conversion due to both positive residence time and mixing in the extruder.
30	Yamamoto et al.	P	Extruder	Techniques for improved removal of unreacted MAH monomer using a $\phi 50$ mm extruder(L/D=32) at 110 rpm. At L/D=16 from the hopper, glycidoxypropyl trimethoxysilane was injected under pressure and a vent port was located at L/D=24. Products claimed to have improved odor, improved peel strength to aluminum, and improved adhesion to glass fibers.
31	Motooka et al.	P	Extruder	A $\phi 20$ mm extruder with L/D=20 was utilized to graft MAH onto ultra high molecular weight PE (UHPE). A 30/70 UHPE powder and paraffin wax was dry blended with MAH. Products had enhanced adhesive property, and retained inherent excellent abrasive and mechanical properties of UHPE.
32	Ide et al.	P	Extruder	A $\phi 30$ mm extruder was utilized to graft MAH onto PP powder. Products claimed to have excellent adhesion onto glass fibers.
33	Ohmura et al.	P	Extruder	A $\phi 40$ mm extruder with L/D=28 was utilized to graft MAH onto ethylene/1-butene copolymer. The product had 0.35 wt% grafted MAH.
34	Luijk et al.	P	?	MAH grafting onto polyisoprene to produce a novel thermoplastic elastomer.

^a Ref. Type : P=U. S. Patent, J=Journal; ^b Mixer Type: M=Brabender Mixer, S=Single Screw Extruder, T=Twin Screw Extruder.

학 반응을 제어하는 능력 및 이에 적합한 압출 설비 디자인, 조건 설정 등이 필수적이므로 그 기술의 개발도 꾸준한 관심을 가져야 할 것이라고 사료된다.

참 고 문 헌

1. W. Michaeli and A. Grefenstein, *Adv. Polym. Tech.*, **14**, 263 (1995).
2. A. Addeo, C. Morandi, and A. Vezzoli, *Macromol. Symp.*, **78**, 313 (1994).
3. C. Tzoganakis, *Adv. Polym. Tech.*, **9**, 321 (1989).
4. R. Kowalski, "Reactive Extrusion: Principles and Practice", ed. by M. Xanthos, p. 12, Carl Hanser Verlag, New York, Munich, Vienna, 1992.
5. N. Gaylord, "Reactive Extrusion: Principles and Practice", ed. by M. Xanthos, p. 58, Carl Hanser Verlag, New York, Munich, Vienna, 1992.
6. N. Gaylord and M. Mehta, *J. Polym. Sci.: Polym. Letters Ed.*, **20**, 481 (1982).
7. N. Gaylord, U. S. Patent 4,506,056 (1985).
8. N. Gaylord and M. Mehta, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 1189 (1988).
9. J. Biesenberger, "Reactive Extrusion: Principles and Practice", ed. by M. Xanthos, p. 228, Carl Hanser Verlag, New York, Munich, Vienna, 1992.
10. A. Oostenbrink, R. Borggreve, and R. Gaymans, "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology", eds. by P. Lemstra and L. Kleintjens, p. 123, Elsevier Applied Science, New York, 1989.
11. J. Martinez, J. Taranco, O. Laguna, and E. Collar, *Intern. Polym. Processing*, **9**, 4 (1994).
12. G. H. Hu, J. J. Flat, and M. Lambla, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **52**, 2775 (1994).
13. C. Strait, G. Lancaster, and R. Tabor, U. S. Patent 4,762,890 (1988).
14. W. Gergen, R. Lutz, and R. Gelles, U. S. Patent 4,762,890 (1986).
15. C. Wong, U. S. Patent 4,857,254 (1989).
16. A. Saito, A. Yamori, and T. Ibaragi, U. S. Patent 4,292,414 (1981).
17. M. Akkapeddi and J. Gervasi, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **29**, 567 (1988).
18. T. Shiraki, F. Hayano, and H. Morito, U. S. Patent 4,628,072 (1986).
19. C. Bërgstrom, B. Björkqvall, B. Stenlund, J. Huttunen, and C. Johansson, U. S. Patent 4,746,704 (1988).
20. W. Shyu and D. Woodhead, U. S. Patent 4,753,997 (1988).
21. O. Fukui, Y. Inuizawa, S. Hinenoya, and Y. Takasaki, U. S. Patent 4,562,230 (1985).
22. C. Wong and R. Zelonka, U. S. Patent 4,612,155 (1986).
23. T. Grant and D. Howe, U. S. Patent 4,740,552 (1988).
24. T. Kawata, Y. Matsuo, K. Makino, and N. Oshima, U. S. Patent 4,739,011 (1988).
25. R. Tabor and J. Allen, U. S. Patent 4,684,576 (1987).
26. L. Krebaum, W. Wu, and J. Machonis, U. S. Patent 3,882,194 (1975).
27. A. Hogt, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **46**, 1478 (1988).
28. S. Caywood, U. S. Patent 4,010,223 (1977).
29. K. Ganzeveld and L. Janssen, *Polym. Eng. Sci.*, **32** (1992).
30. N. Yamamoto, M. Isoi, M. Yoda, and S. Wada, U. S. Patent 4,146,529 (1979).
31. M. Motooka and H. Mantoku, U. S. Patent 4,616,059 (1986).
32. F. Ide and I. Sasaki, U. S. Patent 4,003,874 (1977).
33. Y. Ohumura, S. Maruyama, and H. Kawasaki, U. S. Patent 4,339,555 (1982).
34. P. Luijk, E. Gelderen, and G. Schipper, U. S. Patent 3,644,248 (1972).