

폴리프로필렌에 UV 흡수제를 갖는 말레이미드의 용융그래프팅

김택현[†] · 나혜선

전남대학교 공과대학 응용화학공학부

(2013년 8월 7일 접수, 2013년 9월 10일 수정, 2013년 9월 17일 채택)

Thermal Melt Grafting of Maleimides Having UV-absorber onto Polypropylene

Taek Hyeon Kim[†] and Hye-Sun Na

School of Applied Chemical Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 7, 2013; Revised September 10, 2013; Accepted September 17, 2013)

초록: 새로운 단량체형의 자외선흡수제를 triethylamine에서 2,4-dihydroxybenzophenone과 *N*-4-chlorocarbonyl-phenylmaleimide의 반응을 통하여 합성하였다. 이 자외선흡수제를 폴리프로필렌에 용융반응에 의해 그래프팅하였다. Maleimide의 그래프팅 수율은 IR 분광 데이터를 이용하여 결정하였다. 용융반응의 최적조건을 구하기 위하여 반응 온도 및 시간, 단량체의 농도의 변화에 대하여 그래프팅 수율을 구하였다. Weatherometer에서 IR 스펙트럼의 카보닐 지수를 이용하여 그래프팅된 폴리프로필렌의 광산화 정도를 조사하였으며, 우수한 광산화 억제작용을 보였다.

Abstract: A novel monomeric UV-absorber was prepared by the reaction of 2,4-dihydroxybenzophenone with *N*-4-chlorocarbonylphenylmaleimide in the presence of triethylamine. This reactive maleimide was grafted onto polypropylene (PP) by the thermal melt-processing in a mini-max-moulder. IR spectroscopic method was used for the quantitative determination of the extent of grafting of monomeric maleimide. To find the optimal reaction conditions, the dependence of reaction temperature and time and the concentration of monomeric UV-absorber was investigated on the grafting yields. The photooxidative effect of the grafted PP was evaluated in the weatherometer comparing to the PP mixed with UV-absorbers using the carbonyl index of IR spectrum. The grafted PP showed an excellent anti-photooxidative effect.

Keywords: melt-grafting, UV-absorber, maleimide, 2,4-dihydroxybenzophenone.

서 론

폴리프로필렌은 많이 사용되는 고분자 중의 하나이다. 그러나 열 및 빛에 의해 쉽게 알킬 라디칼을 형성할 수 있기 때문에 사용 중에 산화되어 분해된다. 따라서 빛에 의한 광산화반응을 방지하기 위하여 자외선 안정제를 사용한다. 특히 자외선 에너지는 고분자의 화학결합을 파괴하여 연쇄절단, 가교결합 등을 발생시키는 자유 라디칼을 형성하고 궁극적으로 변색, 제품표면의 갈라짐, 기계적 물성저하 등을 유발시킨다.^{1,2}

자외선 흡수제는 자외선 빛 에너지를 선택적으로 흡수하여 열에너지로 바꾸어 빛에 의한 분해를 방지한다. 상업적으로 dihydroxyl benzophenone 화합물이 자외선 흡수제로서 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 저분자 물질은 이동 및 추출, 증발에 의해 쉽게 고분자로부터 이탈되어 고분자 성능이 심각히 저하된다. 고분자로부터 첨가제의 이러한 유출은 장기

간 사용에 따라 발생하는 문제일 뿐만 아니라 환경과 안전성 측면에서도 심각하게 고려할 문제가 되었다. 따라서 이런 문제를 해결하고자 첨가제를 고분자화 하거나 영구적으로 고분자에 결합시키는 연구가 진행되었다.³⁻⁵

Sharma 등이 자외선 흡수제로서 저분자 물질인 benzophenone의 acrylate 화합물을 Brabender Plasticorder 믹서기에서 polypropylene(PP) 및 low-density polyethylene(LDPE), polystyrene(PS)에 용융반응에 의해 그래프팅하였다. 그리고 그래프팅 수율을 적외선 분광기를 이용하여 측정하였다.⁶ 일반적으로 acrylic 단량체는 그래프팅에서 쉽게 homopolymerization이 일어나는 것으로 알려져 있다.^{7,8} 본 연구팀은 고분자에 결합된 산화방지제의 모형으로 이를 포함하는 maleimide 기를 활용하여 폴리올레핀 골격에 그래프팅시키는 연구 결과를 보고하였다.⁹⁻¹²

이 논문에서는 자외선 흡수기능이 있는 것으로 알려진 dihydroxyl benzophenone(DHBP)을 포함하는 maleimide 자외선 흡수제를 합성하고 폴리프로필렌 골격에 그래프팅한 다음에 이들의 자외선에 대한 산화방지 효과를 알아 보고자 한다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: thkim@jnu.ac.kr

실 험

단량체 자외선 흡수제의 합성. 2,4-Dihydroxybenzophenone (1.82 g, 8 mmol)을 무수 CH_2Cl_2 에 녹여서 상온에서 교반하고, Et_3N (1.3 g, 12 mmol)를 넣은 다음, 여기에 *N*-4-chlorocarbonylphenylmaleimide(2.0 g, 8.5 mmol)를¹³ CH_2Cl_2 에 녹인 후, 상온에서 적하하여 30분 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 CH_2Cl_2 로 추출하고, 증류수로 3회 세척한 후 건조하여, CH_2Cl_2 /n-hexane(9/1)을 사용하여 재결정하였다. *N*-(4-benzoyl-3-hydroxyphenoxy-carbonylphenyl)maleimide(PCPM): 60% 수율; $R_f=0.3$ (CH_2Cl_2); m.p. 189-191 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 12.31 (1H, s, OH), 8.30 (2H, d, COCHCHCO), 7.72-6.76 (12H, m, phenyl); IR (CDCl_3 , cm^{-1}) 3465 (OH), 1741 (C=O), 1723 (C=O); Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{NO}_6$: C 69.73, H 3.66, N 3.39; found C 70.03, H 3.71, N 3.41.

그래프팅 및 정제. 반응용기로는 mini-max-molder CS 183MM-065(custom scientific instruments)의 제품을 사용하였다. 합성한 자외선 흡수제는 mortar에서 가는 분말 상태로 만들어 PP와 혼합하였다. 반응기의 회전수는 모든 조건에서 동일하게 100 rpm으로 고정하였으며, 대기압력에서 실시하였고, 온도의 변화(170~230 °C), 반응시간의 변화(5~30 min), UV 흡수제의 양 변화(0.01~0.06 g per PP 1 g) 등의 변수를 가지고 실험하였다. 얻어진 grafted 고분자는 xylene을 사용하여 150 °C에서 약 2시간 동안 끓여 완전히 녹인 다음, 끓는 THF로 세척하였다. 세척을 통하여 미반응 단량체와 단일 중합체는 제거되고 이 때 침전된 grafted PP와 ungrafted PP는 여과를 통하여 얻었다. 미반응 단량체와 단일중합체의 완전한 제거를 위하여 같은 과정을 3회 반복하였다.

그래프팅 수율 분석. 그래프팅된 PP를 압축기(Carver, inc)를 이용하여 15000 psi의 압력으로 170 °C에서 3분간 압축하여 0.05~0.20 mm의 두께로 필름을 제조하여 FTIR 분광기로 분석하였다. 그래프팅 수율은 PP의 경우 C-H 피크인 2725 cm^{-1} 를, 자외선 흡수제는 카보닐 피크인 1710 cm^{-1} 를 기준 피크로 정하고, 이 피크들의($1710/2725$) 적분비를 이용하여 결정하였다.¹⁴ IR 피크의 보정선은 단량체 자외선 흡수제와 PP를 단순 혼합하여 얻은 데이터를 이용하였다. 이는 혼합되거나 결합된 PCPM 사이의 해당하는 IR 피크의 흡수차이를 무시할 수 있다는 가정 하에 단량체의 농도 대 피크의 적분비를 플로팅하여 사용하였다. 결과적으로 그래프팅 수율은 다음과 같이 측정하였다.

$$\text{그래프팅 수율}(\%) = \text{Mg}/\text{Mi} \times 100$$

여기서, Mg 및 Mi는 PP에 그래프팅된 PCPM의 질량과 처음에 사용된 PCPM의 질량을 각각 나타낸다.

그래프팅된 PP의 광산화 시험 및 카보닐 지수. 기준물질로 PP, 저분자 형인 DHBP(1 wt%)와 PP에 그래프팅된 자외

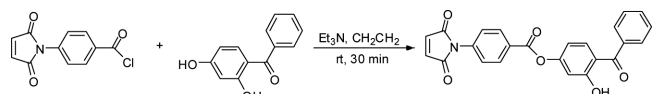
선 안정제 각각의 시편에 대하여 PP 필름을 제조한 다음에 xenon-carbon weatherometer(xenon lamp 7500 W)에서 조사(18분 동안 물을 뿌려주고 102분 동안 아크가 조사되는 사이클, 일반적으로 100시간은 옥외노출 0.5년에 해당됨)한 후 광산화의 정도를 IR 분광기를 이용하여 분석하였다. PP의 산화에 의해 형성되는 1715 cm^{-1} 의 카보닐 피크와 2725 cm^{-1} 의 PP의 고유 피크와의 적분비를 카보닐 지수(A_{1715})로 하고 이를 상대 비교하여 산화 정도를 비교 분석하였다. 즉, 지수 값이 증가할수록 고분자의 광산화가 많이 진행된 것을 의미한다.¹⁵

결과 및 토론

단량체형 자외선 안정제(PCPM)의 합성. PCPM은 상온에서 무수 CH_2Cl_2 용매에서 2,4-dihydroxybenzophenone과 *N*-4-chlorocarbonyl phenylmaleimide을 반응하여 60% 수율로 합성하였다(Scheme 1). 발생하는 HCl은 Et_3N 을 이용하여 포집하였다. 카보닐기의 진동 피크는 1741 및 1723 cm^{-1} 에서 보였다. NMR 및 원소분석을 통하여 구조를 결정하였다.

그래프팅 반응과 그래프팅된 PP의 IR 및 UV 스펙트라. 첨가제를 폴리올레핀에 결합시키는 가장 일반적인 방법은 자유 라디칼을 생성시킨 다음에 자외선 안정제를 그래프팅하는 방법이다. 라디칼 개시제(BPO 및 AIBN)를 사용하여 합성한 PCPM을 PP와 190 °C에서 10분 동안 용융하여 반응을 실시한 후에 IR과 UV 분광기를 이용하여 그래프팅이 진행되었음을 확인하였다. 그러나 이 반응은 PP의 가교가 진행되었음을 젤상수 측정을 통하여 알 수 있었다. 열에 의하여 라디칼이 형성될 수 있기 때문에 개시제를 사용하지 않고 같은 온도에서 용융 반응을 실시하였다. 마찬가지로 열에 의하여 그래프팅이 됨을 알 수 있었다. PP의 가교도 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. PCPM의 그래프팅을 확인하기 위하여 반응물을 끓는 xylene에 녹인 다음에 THF로 침전하고 이를 3회 반복하여 미반응 PCPM 및 가능성 있는 단일중합체를 완전히 제거한 다음 IR 및 UV 데이터를 얻었다. Figure 1은 단량체형 자외선 안정제, 순수한 PP, 그래프팅된 PP의 IR 데이터를 보인다. 그래프팅된 PP의 1710 cm^{-1} 피크는 단량체형 자외선 안정제의 카보닐 피크에 해당된다.

또한 그래프팅된 PP 필름에 대하여 자외선 흡수 스펙트럼을 얻었다. 카보닐 밴드의 $n \rightarrow \pi^*$ 및 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당하는 345 및 270 nm에서 흡수가 일어난다(Figure 2). PP의 경우는 이들의 흡광이 관찰되지 않았다.



Scheme 1. Preparation of PCPM.

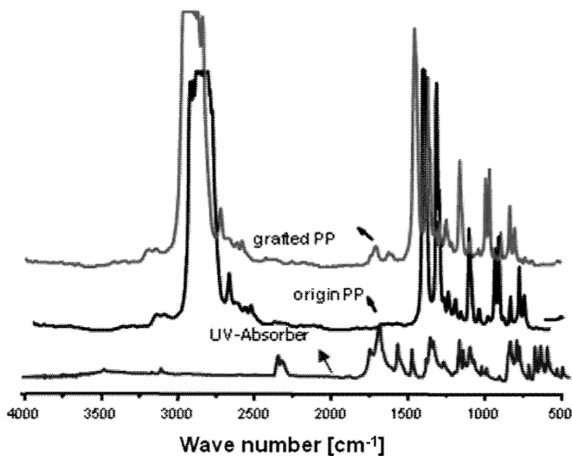


Figure 1. FTIR spectra; UV-absorber (monomeric maleimide), origin PP, and grafted PP.

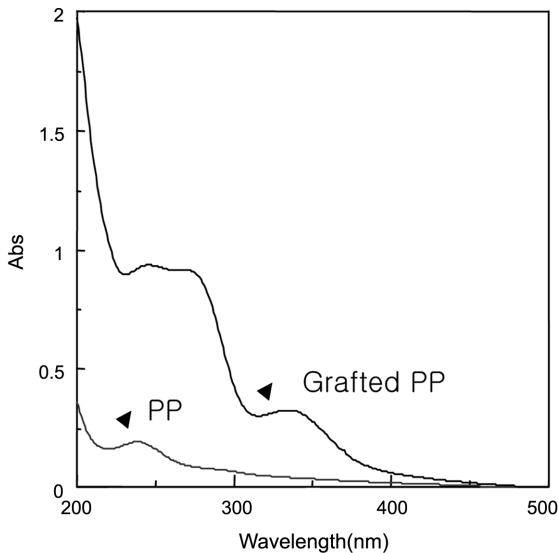


Figure 2. UV spectra; PP and grafted PP.

IR 및 UV 흡수데이터를 이용하여 PP에 합성한 자외선 흡수제가 열에 의하여 그래프팅되었음을 확인할 수 있었다.

높은 온도에서 PP 골격은 열산화 분해에 의해 카보닐기가 생성된다. 단량체 없이 같은 조건에서 열 처리한 PP는 IR에서 카보닐 피크가 보이지 않았다. 따라서 카보닐 피크는 자외선 안정제의 카보닐기에서 나온 것임을 알 수 있다. 용융 그래프팅 중에 PCPM은 공중합, PP는 β-scission 등이 부가적으로 일어날 수 있다. 이 반응들을 방지하기 위하여 반응 온도, 반응시간, PCPM의 농도 등에 대한 최적의 반응조건을 구하는 실험을 하였다.

반응온도와 그래프팅 수율. PP(1 g)와 PCPM(0.02 g)을 다양한 온도(170 및 190, 210, 230 °C)에서 질소 대기에서 10분 동안 용융혼합하였다. 그래프팅된 고분자를 정제한 후에 필

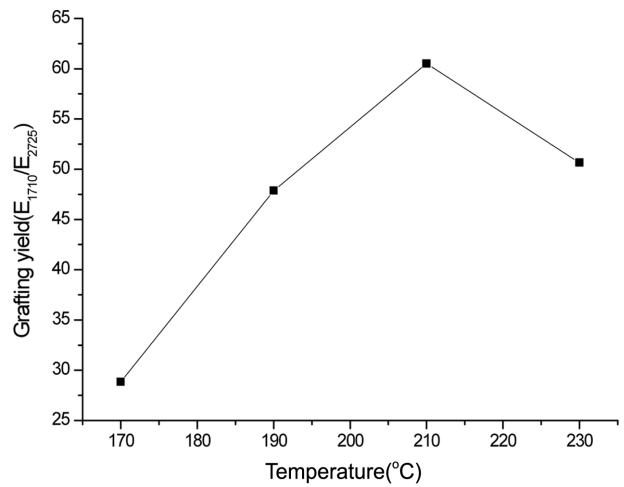


Figure 3. Temperature dependence of grafting yield (monomer concentration, 0.02 g per 1 g of PP; reaction time, 10 min).

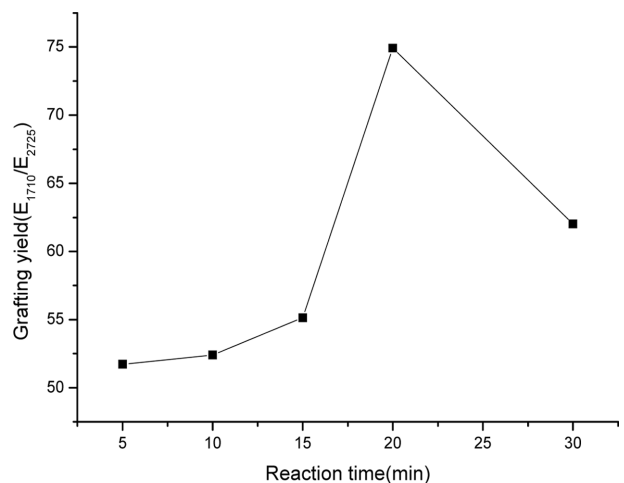


Figure 4. Reaction time dependence of grafting yield (monomer concentration, 0.02 g per 1 g of PP; reaction temperature, 210 °C).

름을 제조하여 IR 적분비와 보정선을 이용하여 그래프팅 수율을 구하였다.

Figure 3에서 보이는 것처럼, 수율은 210 °C까지 증가하다가 더 높은 온도에서는 감소한다. 이는 높은 온도에서 빠르게 라디칼 종료가 진행되어 그래프트 길이가 짧아짐에 따라 수율이 감소하는 것으로 추정된다.¹⁶

반응시간과 그래프팅 수율. PP(1 g)과 PCPM(0.02 g)에 대해 210 °C에서 일정한 시간(5, 10, 15, 20, 30분)동안 반응시켰다.

그래프팅된 고분자를 정제한 후에 필름을 제조하여 IR 적분비와 보정선을 이용하여 그래프팅 수율을 구하였다(Figure 4). 수율이 15분까지는 서서히 증가하여 20분 정도가 최적시간이었으며 이후 오랜 시간에서는 아마도 형성된 그래프팅이

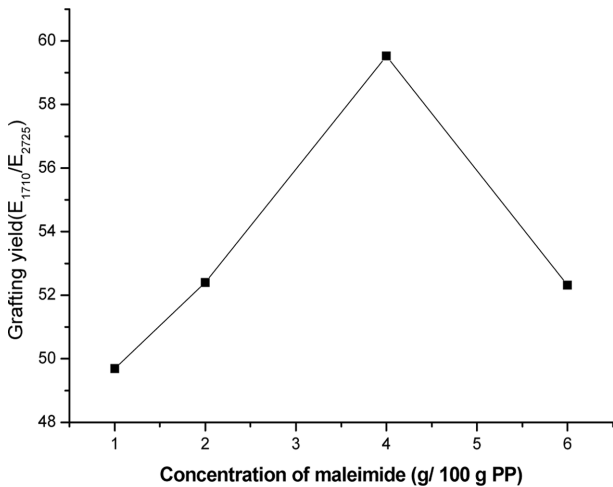


Figure 5. Monomer concentration dependence of grafting yield (reaction temperature, 210 °C; reaction time 10 min).

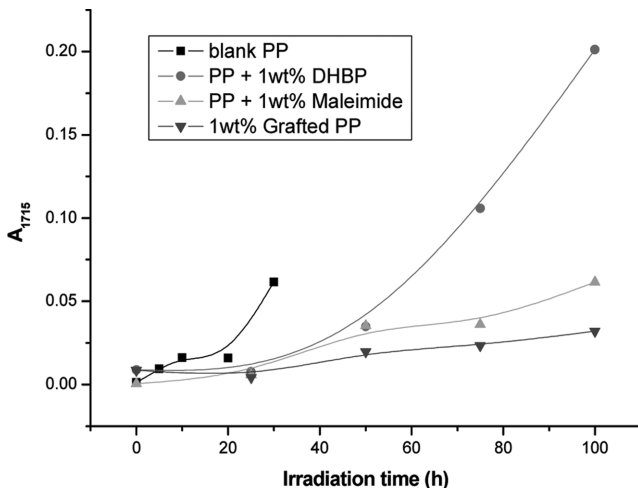


Figure 6. Carbonyl index; blank PP, PP+1 wt% DHBP, PP+1 wt% maleimide, and 1 wt% grafted PP.

분해되어 급격히 감소하는 것으로 추정된다.¹⁶

단량체의 농도와 그래프팅 수율. PP(1 g)와 각각의 PCPM (0.01 및 0.02, 0.04, 0.06 g)에 대해 210 °C에서 10분 동안 반응하였다. 그래프팅된 고분자를 정제한 후에 필름을 제조하여 IR 적분비와 보정선을 이용하여 그래프팅 수율을 구하였다(Figure 5).

1 g의 PP에 대하여 0.04 g의 PCPM에서 가장 좋은 수율을 보인 후에 감소하는 경향을 보였다. 그렇지만 PP에 결합되어 있는 단량체의 절대적인 양은 낮은 농도에서 유리함을 알 수 있다. 높은 농도의 단량체는 극성때문에 PP와 상용성이 좋지 않기 때문에 응집되어 고분자의 라디칼 사이트와 접근이 어려워져 반응이 잘 진행되지 않는 것으로 추정된다.

그래프팅된 PP의 광산화효과. 그래프팅된 PP의 자외선 흡

수체의 광산화 효과를 weather-o-meter(xenon lamp 7500 W)를 이용하여 4개의 샘플(blank PP 및 PP+1 wt% DHBP, PP+1 wt% 단량체형 maleimide, 1 wt% grafted PP)을 50 μm 두께의 필름으로 만들어, 시간의 변화에 따른 광산화 정도를 카보닐 인덱스를 측정하여 알아보았다(Figure 6).

기대한 것처럼 blank PP는 카보닐 지수가 급격히 증가하여 30분 후에는 필름이 분해되어 기계적으로 부서져 IR 측정이 불가능하였다. 현재 상업적으로 사용되는 저분자 DHBP와 PP를 단순 혼합하여 만든 샘플도 카보닐 지수가 시간이 지남에 따라 급격히 증가함을 보였다. 이는 물에 의하여 저분자 자외선 흡수제가 추출되기 때문이다. 그러나 우리가 합성한 maleimide와 혼합된 PP는 완만한 증가세를 보였다. 이는 필름을 제조하기 위하여 용융 혼합하는 동안에 그래프팅 반응이 어느 정도 일어났음을 알 수 있다. 그리고 마지막으로 최적조건에서 그래프팅된 PP는 weatherometer 시험에서 가장 우수한 광산화방지 효과를 보였다. 즉, 자외선 흡수제가 고분자 골격에 결합되어 추출이 되지 않고 지속적으로 작용하고 있음을 알 수 있다.

결론

PP의 용융 그래프팅에 의하여 라디칼 개시제를 사용하지 않고 새로운 고분자에 결합된 자외선 흡수제를 성공적으로 합성하였다. 그래프팅의 확인은 PCPM의 카보닐 피크를 가공된 PP의 IR 및 UV 분광 데이터에서 확인하여 가능하다. Mini-max-molder에서 그래프팅 반응의 반응온도는 210 °C, 반응시간은 10분이 최적조건이었다. 그리고 카보닐 지수는 weatherometer에서 100시간 동안 거의 변하지 않았다. 이를 통하여 광산화방지 효과가 우수함을 알 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(일반연구자지원사업)에 의하여 지원되었으며, 한국기초과학연구원 광주분소의 화합물 분석지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. T. Lutz, Jr., *Thermoplastic Polymer Additives; Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1989.
2. F. Gugumus, *Plastics Additives*, 3rd Ed., Oxford Univ. Press, New York, 1990.
3. D. Munteanu, *Developments in Polymer Stabilization-8*, G. Scott, Editor, Applied Science Publishers, London, 1987.
4. J. Pospisil, *Angew. Makromol. Chem.*, **158/159**, 221 (1988).
5. J. A. Kuczkowski and J. G. Gillick, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 621 (1984).
6. Y. N. Sharma, M. K. Naqvi, P. S. Gawande, and I. S. Bhardwaj,

- J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2605 (1982).
7. D. Munteanu and C. Csunderlik, *Polym. Deg. Stab.*, **34**, 295 (1991).
 8. S. Al-Malaika and N. Suharty, *Polym. Deg. Stab.*, **49**, 77 (1995).
 9. T. H. Kim, H.-K. Kim, D. R. Oh, M. S. Lee, K. H. Chae, and S. Y. Kaang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2958 (2000).
 10. T. H. Kim and N. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 1809 (2003).
 11. T. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2117 (2004).
 12. T. H. Kim and D. R. Oh, *Polym. Deg. Stab.*, **84**, 499 (2004).
 13. T. Oishi and M. Fujimoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1821 (1992).
 14. T. Vainio, G.-H. Hu, M. Lambla, and J. V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 843 (1996).
 15. M. S. Rabello and J. R. White, *Polym. Deg. Stab.*, **56**, 55 (1997).
 16. Z. Song and W. E. Baker, *Angew. Makromol. Chem.*, **181**, 1 (1990).