

## 말레산 무수물 그래프팅을 통한 초고분자량 폴리프로필렌의 표면 특성 개선

이현재 · 박동협 · 이강영<sup>†</sup>

한국건설생활환경시험연구원 고분자소재센터  
(2024년 09월 19일 접수, 2024년 10월 10일 수정, 2024년 10월 17일 채택)

### Improving the Surface Properties of Ultra-High Molecular Weight Polypropylene via Maleic Anhydride Grafting

Hyunjae Lee, Dong Hyup Park, Gang-Young Lee<sup>†</sup>

*Applied Polymer Research Center, Korea Conformity Laboratories, Incheon, Republic of Korea*

(Received September 19, 2024; Revised October 10, 2024; Accepted October 17, 2024)

**요약:** 초고분자량 폴리프로필렌(UHMWPP)은 뛰어난 물성에도 불구하고 낮은 표면 에너지로 인해 표면 처리가 어려워 산업적 활용이 제한적이다. 본 연구에서는 용융 반응을 통해 UHMWPP에 말레산 무수물(MAH)을 그래프팅하여 표면 에너지를 증가시키고, 이를 통해 표면처리성을 향상시키고자 하였다. Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR) 및 원소 분석(EA)을 통해 MAH가 UHMWPP에 성공적으로 그래프팅되었음을 확인하였으며, 접촉각 측정 결과 표면의 친수성이 향상되었음을 확인하였다. 또한, surface and interfacial characterization analysis system (SAICAS) 분석을 통해 MAH 그래프팅된 UHMWPP의 초기 접착력이 향상되었음을 확인하였다. 본 연구 결과는 UHMWPP의 표면 특성을 개선하여 다양한 산업 분야에서의 활용 가능성을 확대할 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract:** The low surface energy of ultra-high molecular weight polypropylene (UHMWPP) has restricted its industrial applications. To address this limitation, we grafted maleic anhydride (MAH) onto UHMWPP via a melt reaction. Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis (EA) verified the successful grafting of MAH, leading to increased hydrophilicity as demonstrated by contact angle measurements. Additionally, surface and interfacial characterization analysis system (SAICAS) analysis showed enhanced initial adhesion of the modified UHMWPP. These results highlight the potential of MAH grafting for broadening the application range of UHMWPP through improved surface properties.

**Keywords:** *Ultra-high molecular weight polypropylene, Grafting reaction, Maleic anhydride*

<sup>†</sup> Corresponding author: Gang-Young Lee (lgy2123@kcl.re.kr)

## 1. 서론

일반적으로 폴리에틸렌 고분자에서 높은 분자량은 고분자 간 상호작용을 증가시켜 기계적 물성을 향상시킨다. 이와 같은 관점에서 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)는 뛰어난 물성 덕분에 다양한 산업 분야에서 널리 활용되는 첨단 소재로 자리 잡았다. 특히, 탁월한 내마모성, 내충격성, 낮은 마찰계수 등의 특성은 기존 소재들이 갖지 못한 중요한 장점으로 평가받고 있다[1-3].

반면, 분자량 100만 이상의 UHMWPP는 유사한 구조를 가짐에도 불구하고, UHMWPE와 달리 상업적으로 활용이 늦어졌으나, 최근 들어 이러한 UHMWPP의 양산 및 공급이 활성화되고 있다[4,5].

폴리프로필렌(PP)은 낮은 표면 에너지로 인해 표면 처리가 어렵다는 단점이 있다[6]. 이는 PP의 우수한 화학적 내성과 반비례하여 페인팅, 접착, 코팅 등의 표면 처리 과정에서 문제를 야기한다. 특히 분자량이 높아질수록 이러한 문제는 더욱 두드러진다[7].

PP의 표면 접착력을 높이기 위해 여러 산업적 방법이 사용되었다. 물리적 용융, 화염 및 플라즈마 활성화, 코로나 방전, 고에너지 방사선, 크롬 혼합물 침지방법 등이 그것이다. 프라이머(접착 코팅) 역시 PP 기판의 접착력을 높이는 데 널리 사용된다[8-12].

또한, 고분자 사슬의 말단을 개질하여 표면 에너지를 높여 코팅 및 상용성을 개선하려는 다양한 시도도 이루어졌다[13-15]. 그중 하나로, MAH를 고분자 사슬에 그래프팅하여 극성 고분자와의 호환성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되었다[16-19]. MAH는 PP의 주 사슬에 카보닐 작용기를 도입함으로써 다른 고분자들과의 호환성을 높인다.

초기에는 용액 공정을 이용하여 PP에 MAH를 그래프팅하였고, 높은 반응 수율을 달성할 수 있었다. 그러나 용매 사용의 제한으로 인해 용액 공정의 적용 범위가 한정되었다. 이후 반응성 압출 공정을 통해 MAH를 PP에 그래프팅하는 방법이 개발되었으며, MAH 농도, 개시제의 종류와 양, 공정 조건 등을 변화시키며 연구가 진행되었다[20,21]. 그러나, 분자량 100만 이상의 고분자량을 가지는 UHMWPP 사슬 자체에 MAH를 도입하려는 시도는 낮은 용해성 등의 문제로 인해 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 UHMWPP에 용융반응을 통해 MAH기를 도입하고, 이를 정량화하였다. 이를 통해 UHMWPP에 MAH를 성공적으로 그래프팅하여 표면 에너지를 증가시킬 수 있었다. 또한, MAH 함량에 따라 열적 특성과 표면 특성이 변화하는 것을 확인하였다. 이러한 연구 결과는 UHMWPP의 표면 처리성을 향상시켜 다양한 산업 분야에서의 활용 가능성을 확대할 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 자동차, 전자, 의료 등 표면 처리가 중요한 분야에서

UHMWPP의 활용이 기대된다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

UHMWPP는 대한유화로부터 제공받았다. MAH, tert-butyl peroxybenzoate (TBPB, 98%), polypropylene-graft-maleic anhydride (Mw~9100, MAH 8~10 wt%), PP (Mw~12,000), xylene, diiodomethane (DIM, 99%)은 Aldrich사에서 acetone (99%), glycerin (99.0%)은 삼전화학 제품을 사용하였다.

### 2.2. 합성

MAH가 그래프팅된 UHMWPP 고분자 합성은 둥근 바닥 플라스크에 5 g (119 mol)의 UHMWPP와 xylene 50 ml를 넣고 180°C에서 충분히 용해시킨 후 TBPB 10 mol% (2.3 ml), 20 mol% (4.5 ml)를 각각 천천히 한 방울씩 주입하고, MAH 20 mol% (2.3 g)을 xylene에 녹인 용액을 반응물에 천천히 주입한 후 18시간 이상 중합하였다[22].

### 2.3. 분석

thermogravimetric analyzers (TGA)는 TA사의 TGA55 model을 사용하여 분당 20°C로 800°C까지 온도조절 하였다. differential scanning calorimetry (DSC)는 TA사의 Q20 model을 사용하여 분당 20°C로 30~200°C 범위에서 측정되었고, 20°C, 200°C에서 isothermal time을 5분으로 설정한 후 두 번째 사이클을 사용하여 분석을 진행하였다. 표면 에너지 측정을 위한 접촉각 측정은 KRUSS사의 DSA 100 장비를 사용하여 측정하였으며, 측정 시 온도는 25±5°C, 습도는 50±10%, 증류수 물방울의 용량은 4 μL로 하여 측정하였다. MAH의 그래프팅 여부 확인을 위해 Agilent사의 FTIR 장비를 이용하여 attenuated total reflectance (ATR) 방법을 사용하여 4000~650 cm<sup>-1</sup> 영역에서 분석하였다. EA는 Thermo fisher scientific사의 Flashsmart model과 EA 2000 model을 이용하였으며, 원소 비율을 측정하여 MAH 그래프팅 함량을 분석하였다. 표면 접착력 측정을 위한 SAICAS 분석은 Daipia Wintes사의 SAICAS EN-EX 사용하였으며, 분석은 등속도분석 모드를 사용하여 다이아몬드 커터의 이동은 rake angle 20° clearance angle 10° 수평으로 0.3 μm/s, 수직으로 3 μm/s로 수행하였다.

## 3. 결과

본 실험에 사용된 UHMWPP는 100만 이상의 분자량 (Mv: 10<sup>6</sup> g/mol) 소재를 대한유화로부터 제공받아 실험이 진행되었다. UHMWPP의 경우 Table 2에서 보는 것과 같이 PP와 대비하여 6°C 더 높은 용융특성을 가지고 있으며,

완전한 용융상태는 약 180°C 이상에서 일어난다. 또한 기존의 PP와 달리 대부분의 용매에 용해성을 거의 가지고 있지 않아, MAH기 도입을 위한 용매를 활용한 반응시도에 어려움이 있다. 이에 본 실험에서는 UHMWPP를 완전히 용융시켜 소량의 용매에 분산 후, 과량의 TBPB 개시제를 활용하여 합성을 진행하였다. 일반적으로, PP에 MAH를 도입하는 그래프팅 반응은 고분자 사슬의 움직임이 증가하는 용융상태에서 반응이 그래프팅 정도를 증가시키는 데 유리하며, 그래프팅 반응에서 용매의 극성은 그래프팅 반응을 제한하기도 한다[22,23]. UHMWPP를 충분히 용융시켜 소량의 xylene에 분산 후 180°C에서 과량의 TBPB로 라디칼 상태를 유도한 뒤, MAH를 투입하여, 그래프팅 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후, 과량의 MAH 및 개시제를 제거하기 위하여, 아세톤에 침전을 수행하였으며, 48시간 이상의 soxhlet 추출을 통해 불순물을 제거하였다. 그래프팅 반응은 개시제의 양이 각각 10 mol%, 20 mol% 적용하여 2가지 배치의 UHMWPP-g-MAH1, UHMWPP-g-MAH2가 합성되었다.

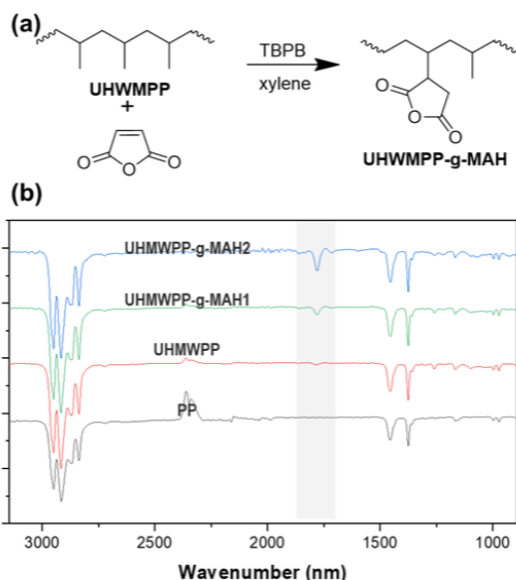
그래프팅 반응이 적용된 UHMWPP-g-MAH의 반응 여부를 확인하기 위하여, 충분히 건조된 분말의 FTIR 분석을

진행하였다. FTIR 결과는 1600~1700 cm<sup>-1</sup> 사이의 흡수 피크가 PP에 접목된 MAH의 C=O 스트레칭에 해당하므로 UHMWPP와 MAH의 그래프팅 현상을 나타냄을 확인하였다. 그래프팅 정도를 확인하기 위하여 원소분석 방법을 사용하여, C, H, O 원소의 비율을 분석하였고, 이에 대한 결과는 Table 1에 요약하였다. O 원소 비율에 따라 최종적으로 1.1%와 2.3%의 그래프팅 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이러한 그래프팅 비율에 따라, Fig. 1에 나타난 바와 같이 1600~1700 cm<sup>-1</sup>의 MAH의 C=O stretching peak의 강도가 차이 남을 통해, EA와 FTIR 결과가 일치됨을 확인할 수 있었다.

합성된 그래프팅 반응이 적용된 고분자의 열특성 분석을 위하여 DSC 및 TGA 분석을 수행하였다. Fig. 2, Table 2에 합성된 고분자 및 표준물질에 대한 DSC 결과를 요약하였다. 앞서 언급한 바와 같이 UHMWPP의 높은 분자량에 따른 특성으로 인해 결정화 온도는 기존의 PP와 거의 비슷한 수준을 보이나, 결정화 엔탈피(ΔH<sub>c</sub>)를 분석한 결과, PP는 89 J/g, UHMWPP는 110 J/g으로 UHMWPP가 상대적으로 높은 결정화도를 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 녹는점에서 PP에 비해, 약 6°C의 큰 차이를 보이고, 이는 MAH가 도입된 경우에도 유사한 경향이 유지되는 것을 알 수 있다. 하지만 결정화 온도가 MAH가 도입됨으로써 높아지고, 결정화도 역시 상대적으로 감소되는 것을 결정화

**Table 1.** Grafting results of UHMWPP-g-MAH1 and UHMWPP-g-MAH2 based on EA

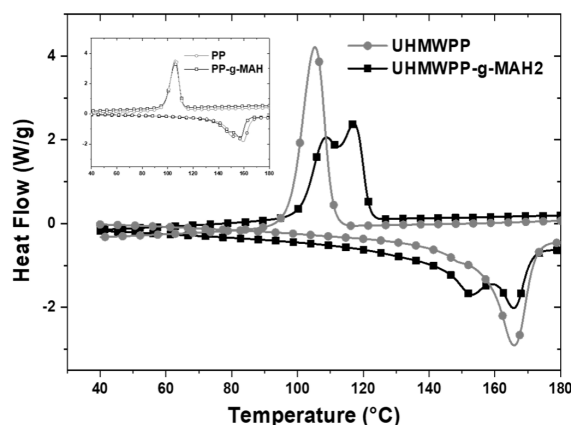
Sample	C (%)	H (%)	O (%)	Grafting (%)
UHMWPP-g-MAH1	84.9	13.9	1.2	1.1
UHMWPP-g-MAH2	84.0	13.6	2.4	2.3



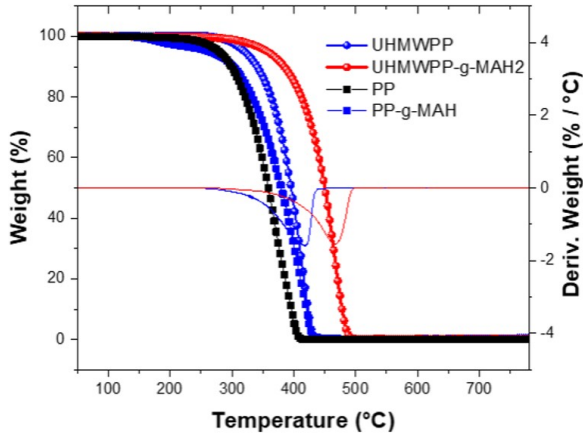
**Figure 1.** (a) Scheme of UHMWPP-g-MAH, (b) FTIR spectra of PP, PP-g-MAH, UHMWPP-g-MAH1 and UHMWPP-g-MAH2.

**Table 2.** T<sub>m</sub>, T<sub>c</sub> of PP, PP-g-MAH, UHMWPP and UHMWPP-g-MAH2

Sample	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
PP	159	106	89
PP-g-MAH	157	106	77
UHMWPP	165	105	110
UHMWPP-g-MAH2	153, 165	109, 117	95



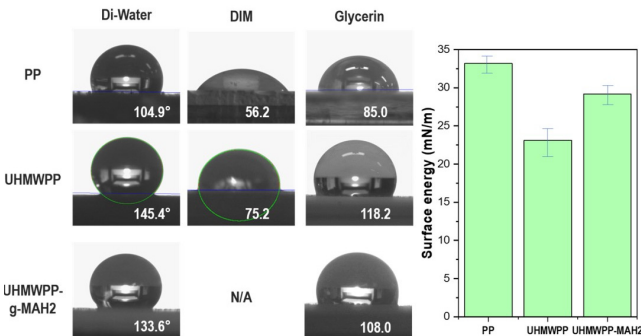
**Figure 2.** DSC curve of PP, PP-g-MAH, UHMWPP and UHMWPP-g-MAH2.



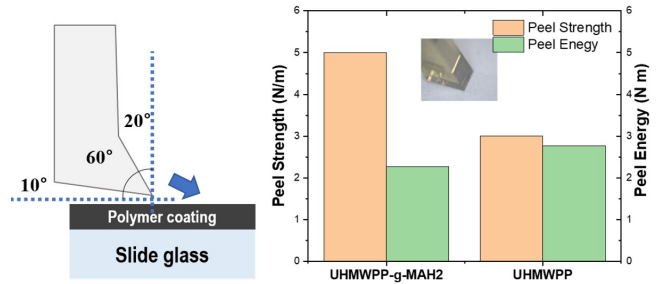
**Figure 3.** TGA curve of PP, PP-g-MAH, UHMWPP and UHMWPP-g-MAH2.

엔탈피 비교를 통해서 확인할 수 있고, 이는 그래프팅된 MAH에 의해 분자 간 interaction이 감소되었음을 의미한다. 고분자의 열분해 안정도를 분석하기 위해 TGA 분석을 Fig. 3과 같이 수행하였다. UHMWPP-g-MAH2 시료는 UHMWPP 시료에 비해 분해가 시작되는 온도가 더 높게 나고, 또한 derivative thermogravimetry (DTG) 데이터에 알 수 있듯, UHMWPP-g-MAH2 시료는 UHMWPP 시료에 비해 분해 속도가 더 느리게 나타남을 알 수 있다. 이는 MAH 접목에 의해 고분자 사슬이 더욱 안정화되어 열에 의한 분해가 억제되었음을 의미한다. 이러한 MAH 도입을 통한 열적 안정성 향상에 대한 사례는 PP, PP-g-MAH에서도 다양하게 보고되고 있다.

UHMWPP-g-MAH2의 표면특성을 분석하기 위해 접촉각 분석을 수행하였다. 접촉각은 DI-water, DIM, glycerin을 4  $\mu\text{L}$ 을 드랍하여, 이루어졌으며, 샘플은 세척된 유리기판에 PP, UHMWPP, UHMWPP-g-MAH2를 약 20  $\mu\text{m}$  두께로 딥코팅하여 진행하였으며, 관련된 결과를 Fig. 4에 요약 정리하였다. DI-water의 접촉각을 이용하여 UHMWPP와 UHMWPP-g-MAH2를 비교하였을 때, UHMWPP-g-



**Figure 4.** The surface energy on contact angles of PP, UHMWPP and UHMWPP-g-MAH2.



**Figure 5.** Peel strength and peel energy of UHMWPP and UHMWPP-g-MAH2.

MAH2가 11.8° 감소한 것을 통해 표면특성이 상대적으로 개선된 것으로 볼 수 있다. DIM의 경우, UHMWPP-g-MAH2의 용해성 문제로 접촉각 측정이 불가능하였기 때문에 DI-water와 glycerin을 활용하여 Owen-Wendt method의 이성분계 방식으로 표면에너지를 계산하였다. 이에 PP와 UHMWPP, UHMWPP-g-MAH2의 표면에너지는 각각 33.1, 23.1, 29.2 mJ/m<sup>2</sup>로 나타났다. UHMWPP는 높은 분자량으로 인해 상대적으로 매우 하이드로포빅한 표면이 형성됨이 확인되었다. UHMWPP-g-MAH2의 경우, 소량의 친수성 MAH 기능기로 인해 표면특성이 상대적으로 개선되었음을 확인할 수 있다.

UHMWPP와 UHMWPP-g-MAH2의 낮은 표면에너지로 인해 정량적으로 접착 또는 코팅력을 분석할 수 있는 방법이 제한된다. 이에 본 실험에서는 낮은 수준의 코팅 특성을 분석하기 위해, 코팅층을 절삭 및 박리하면서 결착 특성을 측정할 수 있는 SAICAS를 활용하여, 기판과 코팅층의 peel strength 및 energy를 평가하였다. SAICAS는 마이크로 칼날로 복합전극을 특정 깊이까지 절삭하고 집전체와 평행방향으로 복합전극을 박리시킬 때 걸리는 수평 방향의 힘을 측정하여 접착특성을 평가할 수 있다. 수직속도(Vv)=0.3  $\mu\text{m/s}$ , 수평속도(Vh)=3  $\mu\text{m/s}$ 로 정속도 분석을 통해 평가가 진행되었고, 이에 대한 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5와 같이 peel strength에서는 UHMWPP-g-MAH2가 높아 더 높은 초기 접착 특성을 가지고 있으나, peel energy에서는 MAH 도입 유무와 상관없이 유사한 수준을 보임을 확인할 수 있다. 본 실험은 상대적으로 표면이 매끈한 상태에서 진행된 실험으로, 실제 소재가 코팅되는 표면의 거칠기에 따라, 이러한 차이는 접착특성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

### 4. 결론

본 연구는 초고분자량을 가지는 UHMWPP의 표면특성을 개선하기 위해 MAH를 그래프팅하는 방법을 제시하고, 그 효과를 다각적으로 분석하였다. 용융반응을 통해 UHMWPP에 MAH를 성공적으로 그래프팅하였으며, FTIR 및 원소분석을 통해 그래프팅 정도를 정량적으로 확인하였다. 이렇게

도입된 MAH의 영향으로 결정화 온도와 결정화도가 감소하는 경향을 보였으며, 열 안정성은 향상되었다. 이는 MAH가 고분자 사슬 간의 상호 작용에 영향을 미쳐 결정화 거동을 변화시키고, 동시에 열적 안정성을 높이는 효과를 나타냄을 의미한다. 또한 도입된 MAH의 친수성으로 표면의 친수성이 향상되는 것을 확인하였고, SAICAS 분석 결과, MAH 그래프팅된 UHMWPP는 초기 접착력이 향상되었음을 확인하였다. 이는 MAH가 표면 에너지를 증가시켜 다른 물질과의 접착력을 향상시켰기 때문으로 해석된다. 이러한 고분자 후반응을 통한 말단개질은 여전히 표면특성을 개선시킬 수 있는 효과적인 접근이고, UHMWPP의 다양한 분야의 활용성을 높여줄 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업(소재부품 기술개발-패키지형) 고강성·저비중 UHMWPP 복합소재 및 내충격성, 내마찰성이 우수한 자동차 응용제품 개발(20011130)의 연구비 지원을 받아 수행하였습니다.

### References

1. T. Ogita, Y. Kawahra, C. Sawatari, F. Ozaki, and M. Matsuo, *Polym. J.*, **23**, 7 (1991).
2. Z. Zheng, X. Tang, M. Shi, and G. Zhou, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **42**, 3 (2004).
3. L. Fang, Y. Leng, and P. Gao, *Biomaterials*, **26**, 17 (2005).
4. B. Kim, G. Vishal, G. Kim, and W-K, Lee, *J. Macrom. Sci. Part B*, **61**, 9 (2002).
5. V. Gavande, M. Jeong, and W-K, Lee, *Polymers*, **15**, 21 (2023).
6. Karger-Kocsis, *J. Polymer Science*, **2** (1999).
7. Y.C. Zhang, H.Y. Zhu, H.Y. Wu, and Y.P. Qiu, *Mater. Sci. Forum*, 610-613 (2009).
8. S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duo, S. Mancinelli, and L. Piergiovanni, *Polymer*, **51**, 16 (2010).
9. M. Strobel, V. Jones, C.S. Lyons, M. Ulsh, M.J. Kushner, R. Dorai, and M. C. Branch, *Plasmas polym.*, **8**, 1 (2003).
10. F. Moroni, F. Musiari, C. Sciancalepore, and M. Messori, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **102**, 102650 (2020).
11. L. F. Macmanus, M. J. Walzak, and N. S. McIntyre, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 14 (2000).
12. M. Rejeb, A. Kouga, F. Elleuch, F. Godard, S. Migneault, B. Bouslimi, M. Khelif, and H. Mrad, *Coatings*, **11**, 7 (2021).
13. M. Kumar, P. S. Gehlot, D. Parihar, P.K. Surolia, and G. Prasad, *Europ. Polym. J.*, **152**, 110448 (2021).
14. J. Sheng, X. L. Lu, and K. De Yao, *J. Macrom. Sci. Part A-Chem.*, **27**, 2 (1990).
15. M.A. Vega-Hernandez, G.S. Cano-Diaz, E. Vivaldo-Lima, A. Rosas-Aburto, M.G. Hernandez-Luna, A. Martinez, J. Palacios-Alquisira, Y. Mohammadi, and Penlidis, *Processes*, **9**, 375 (2021).
16. N. Yang, Z.-C. Zhang, N. Ma, H.-L. Liu, X.-Q. Zhan, B. Li, W. Gao, F.-C. Tsai, T. Jiang, C. Chang, T.-C. Chiang, and D. Shi, *Results in Physics*, **7** (2017).
17. C. Shen, and S. Xu, *Mater. Res. Express*, **7**, 015316 (2020).
18. A. Tariq, N.M. Ahmad, m. A. Abbas, M F. Shakir, Z. Khaliq, S. Rafiq, Z. Ali, and A. Elaissari, *Polymer*, **13**, 495 (2021).
19. M. Y. Al-Haik, W. Siddique, M. M. Kabir, S. Aldajah, and Y. Haik, *Mater. Res. Express*, **6**, 105367 (2019).
20. D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, J. Yin, and G. Costta, *Polymer*, **42**, 13 (2001).
21. T-T. Li, S-B, Cheng, L-F. Feng, X-P. Gu, J-T. Duan, M-Z. Jiang, and C-L. Zhang, *Chem. Eng. Sci.*, **278**, 118916 (2023).
22. S. N. Sathe, G. S. S. Rao, and S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 239-245 (1994).
23. K. S. Iyer, and I. Luzinov, *Macromolecules*, **37**, 9538-9545 (2004).