

아크릴로니트릴 - CR - 메틸 메타아크릴레이트 그래프트 공중합체의 합성과 열적 성질

최 성 근* · 하 창 식 · 허 동 섭** · 조 원 제

부산대학교 공과대학 고분자공학과

*총무처 정부기록보존소

**국립공업시험원

(1989年 10月25日 接受)

Synthesis and Thermal Properties of Acrylonitrile-CR- Methyl Methacrylate (ACM) Graft Copolymer

Sung-Kuen Choi*, Chang-Sik Ha, Dong-Sub Huh**, Won-Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University

*Government Documents & Records Station, Pusan

**National Industrial Research Institute

(Received October, 25, 1989)

ABSTRACT

The graft copolymerizations of acrylonitrile (AN) and methyl methacrylate (MMA) onto chloroprene rubber (CR) were carried out with benzoyl peroxide (BPO) as an initiator. The effect of solvent, mole ratio of AN to MMA, reaction time and temperature, and initiator concentration on graft copolymerization were examined. It was observed that the grafting efficiency increased as increasing mole ratio of AN to MMA. The graft copolymer, acrylonitrile-CR-methyl methacrylate (ACM), was identified by infrared spectroscopy and morphology. Thermal stability of ACM was found to be improved when compared with those of CR.

1. 서 론

새로운 고분자 물질의 합성과 기존 고분자의 개질에 대한 연구는 이론적인 면에서나 공업적인 면에서 매우 중요한 분야이다.¹⁻²⁾ 재료의 개질 방법

에는 화학적 개질 및 단순히 용액상태로나 혹은 기계적으로 혼합하여 새로운 물성을 나타내도록 하는 방법이 알려져 있다. 화학적 개질 방법중에 많이 사용하고 있는 것으로는 그래프트 공중합을 들 수 있다.³⁻⁵⁾ 일반적으로 그래프트 고분자는 열적 성질,⁸⁾ 기계적 성질⁴⁻⁹⁾ 등을 향상시킬 수 있으며 고무와 금속, 고무와 PVC의 접착에 응용된 것도 있다.¹⁰⁻¹⁴⁾

그라프트 중합에 흔히 사용된 단량체는 거의 대부분이 acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene, vinyl acetate 등의 비닐계 단량체에 한정되어 있다. 따라서 비닐기가 고무분자 사슬에 그라프트 되면 호모 폴리머나 혹은 공중합물을 생성하여 결국 공중합체에는 반응기가 남지 않게 되는 것이다. 이렇게 얻어진 반응 중합물은 접착제 원료로 유용하다고 보고되어 있다.¹⁵⁾ Chloroprene rubber(CR)의 가황체는 다른 디엔계 고무보다 내열성, 내오존성 등이 우수하기 때문에 이들 재특성이 복합적으로 요구되는 많은 고무 제품에 널리 이용되고 있다. 그러나 CR에는 아릴계 염소가 존재하므로 내광성, 내후성이 좋지 않은 것이 단점이다.¹⁷⁻²⁰⁾ Gardner와 McNeill¹⁶⁾은 poly(vinyl chloride)와 CR의 분해거동을 비교함으로써 CR의 탈염소는 150°C 이상의 온도에서 흡수된 산소와 밀접한 관계가 있으며 자동촉매적으로 일어난다고 보고하였다.

본 논문에서는 CR의 단점을 개선하기 위하여 경도, 인장강도, 탄성율, 내충격성, 내용재성, 내광성, 내후성이 우수한 methyl methacrylate와 acrylonitrile을 CR에 그라프트 공중합 하였다. 이 그라프트 공중합에 대한 중합 시간, 단량체 농도비, 중합 온도, 개시제 농도의 영향과 합성한 acrylonitrile-CR-methacrylate [ACM]의 열적 성질과 morphology를 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약

1. Acrylonitrile(AN): 일본 Junsei제 특급시약을 5% NaOH 수용액으로 2-3회 반복 세척한 후 증류수로 다시 세척하여 CaCl₂로 탈수시켜 감압 증류한 중간유분(b. p. 40°C/170mmHg)을 사용하였다.
2. Chloroprene rubber(CR): 일본 전기화학공업(주)의 Denka A-30을 사용하였다.
3. Methyl methacrylate(MMA): Tokyo Kasei제 특급 시약을 5% NaOH 수용액으로 두번 씻고 증류수로 씻은 다음 CaCl₂로 탈수하여 감압증

류한 중간유분(b. p. 39°C/73mmHg)을 사용하였다.

4. Benzoyl peroxide(BPO): 일본 Hayashi제 특급시약 10g을 chloroform 40ml에 넣어 용해하여 여과한 후 냉 methanol 100ml에서 재결정하여 진공 데시케이터 속에서 진공 건조시켜 사용하였다.
 5. Acetone, *n*-Hexane, toluene, tetrahydrofuran(THF), ethyl acetate, dimethyl formamide(DMF): 일본 Junsei제 특급 시약을 사용하였다.
 6. Methanol: 공업용을 증류하여 사용하였다.
 7. Argon: 시판 기체를 pyrogallol의 알칼리 용액, 황산, KOH 그리고 실리카겔의 순서로 통과시켜 정제한 기체를 사용하였다.
- 기타 시약은 시판특급을 사용하였다.

2.2. 기 기

1. IR spectrophotometer: Perkin-Elmer 1330을 사용하였다.
2. TGA: du Pont 1090을 사용하였다.
3. Fade-o-Meter: Atlas, U. S. A를 사용하였다.
4. Q. UV weathering tester: The Q Panel UV B 313, U. S. A를 사용하였다.
5. Color difference meter: ND-101 DP, Japan을 사용하였다.
6. Dual stage scanning electron microscope: DS-130C AKASI Beam Technology를 사용하였다.

2.3. Poly(AN-co-MMA) 합성 및 확인

환류냉각기가 부착된 500ml의 둥근바닥 플라스크에 70ml의 toluene과 9.3ml(7.5g)의 AN, 5ml(4.68g)의 MMA를 넣은 다음 BPO 0.06g을 toluene 5ml에 녹인 용액을 반응기에 가하였다. 아르곤 가스를 주입하면서 80°C에서 600rpm으로 교반하면서 30시간 동안 반응시킨 후 생성물을 10배의 methanol에 침전시켰다. glass filter(1G3)로 여과하여 진공 건조기속에 함량이 될때까지 건조시킨 다음 평량하였다. 반응 생성물은 IR 스펙트럼으로 확인 하였으며 Fig. 1에

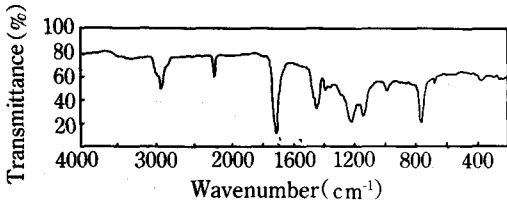


Fig. 1. IR spectrum of poly(AN-co-MMA) (DMF/chloroform film).

나타내었다. 2900 cm^{-1} 에서 지방족 C-H, 2250 cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$ 및 1750 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{O}$ 의 신축 진동과 1450 cm^{-1} 에서 CH_2 , 1375 cm^{-1} 에서 CH_2 의 변각 진동으로부터 poly(AN-co-MMA)를 확인하였다.

2.4. Poly(AN-co MMA) / CR의 blend

중량비 75%의 poly(AN-co-MMA)와 25%의 CR를 DMF와 chloroform 혼합용매(1:1)를 사용하여 완전히 용해시킨 후 2시간 동안 교반하면서 혼합하였다. 혼합이 끝난 다음 혼합물을 methanol에 침전시킨 후 glass filter(1G3)로 여과하여 진공 건조기 속에서 향량이 될때까지 건조시킨 생성물을 열적 성질 및 morphology 측정에 사용하였다.

2.5. 그라프트 공중합

Acrylonitrile-EPDM-styrene 합성에 사용한 방법을 응용하여 acrylonitrile-CR-methyl methacrylate (ACM)을 합성하였다. 먼저 본 실험에 사용한 그라프트 공중합의 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

대표적인 그라프트 공중합의 예를 들면 본 연구실에서 고안한 냉각 효율이 좋은 modified Hopkins 냉각기(CP condenser), 온도계, 적가용 분해 여두, 가스 주입기 등을 장치한 1ℓ의 분리형 사구 플라스크에 3g의 CR을 넣고 100ml의 toluene을 가하여 완전히 녹인후 9.3ml의 acrylonitrile과 5ml의 methyl methacrylate를 넣은 다음 0.06g의 BPO을 10ml에 녹인 용액을 반응기에 가하였다. 아르곤 가스를 주입하면서 80°C에서 600rpm으로 30시간 동안 교반하였다.

반응 완결 후 그라프트 중합 생성물을 10배의 methanol에 침전시켰다. 침전물을 glass filter(1G3)

Table 1. Graft copolymerization conditions used in this study.

Condition	Description
Mole ratio of [AN]/[MMA]	0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5
Polymerization time(hr)	10, 20, 30, 40
Reaction temperature(°C)	60, 70, 80, 90
Solvent system	Toluene/THF = 100/0
	75/25
	50/50
Initiator concentration ($\text{M}/\ell \times 10^{-4}$)	25/75
	0/100
Initiator concentration ($\text{M}/\ell \times 10^{-4}$)	0.62, 1.24, 2.48, 4.95, 9.91

로 여과하여 진공 건조기 속에서 향량이 될때까지 건조시킨 다음 평량하였다. 얻어진 중합체에서 그라프트 중합체인 ACM의 분리과정을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 얻어진

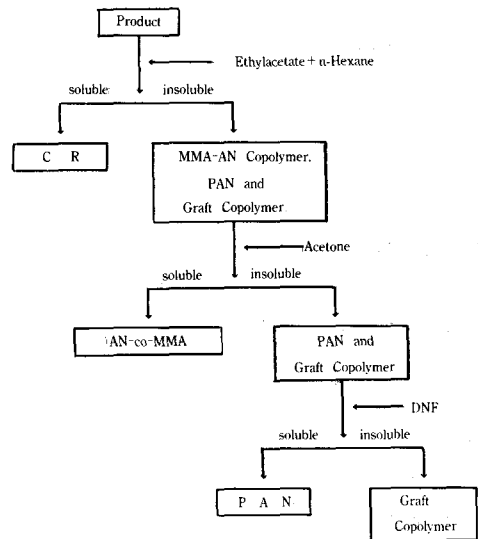


Fig. 2. Block diagram of graft copolymer isolation process.

중합체에 ethyl acetate와 *n*-hexane(6:7)의 혼합 용매를 가한 다음 48시간 동안 교반하여 용해 분리하였다. 미반응 CR을 10배의 methanol에 침전시켜 과한 후 항량이 될 때까지 건조시킨 다음 미반응의 CR 무게를 평량하였다. 혼합 용매에 녹지 않는 혼합물을 Soxhlet 장치에 넣고 acetone을 가한 다음 48시간 동안 환류한 후 AN-co-MMA와 혼합물을 용해 분리하고 10배의 methanol에 침전시켜 건조한 후 평량하였다. 녹지 않는 혼합물과 DMF를 Soxhlet 장치에 넣고 48시간 동안 환류하여 PAN을 용해 분리한 다음 용해 되지 않고 남아있는 그래프트 중합체를 methanol로 씻고 건조한 후 그래프트 중합체의 무게를 구하였다. 얻어진 중합체들로부터 다음 식에 의하여 total conversion(%), 그래프트 율(%), 그래프트 효율(%)을 구하였다.

$$i. \text{ Total conversion}(\%) = \frac{\text{total weight of polymer formed}}{\text{weight of monomer charged}} \times 100$$

$$ii. \text{ Grafting ratio}(\%) = \frac{\text{weight of polymer in grafts}}{\text{weight of substrate}} \times 100$$

$$iii. \text{ Grafting efficiency}(\%) = \frac{\text{weight of polymer in grafts}}{\text{total weight of polymer formed}} \times 100$$

2.6 특성 측정

1. 그래프트 공중합체의 확인

그래프트 공중합에서 얻어진 각종 고분자를 분리하여 IR스펙트럼으로 확인하였다.

2. 열적 성질

시료 10mg 정도를 정확히 측정하여 알루미늄 pan에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 압착한 후 승은 속도 20°C/min로 하여 열적 성질을 측정하였다.

3. Morphology

Sample을 SEM chamber에 넣기전에 1 hr 동안 gold coating을 행한 후 scanning electron microscopy (SEM) (DC-130 C)을 사용하여 전자 현미경

사진을 촬영하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 그래프트 공중합체의 합성

얻어진 acrylonitrile-CR-methyl methacrylate copolymer (ACM)의 IR spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. 2920 cm⁻¹에서 C-H 신축진동, 2240 cm⁻¹에서 C≡N의 신축진동, 1720 cm⁻¹에서 C=O 신축진동, 1650 cm⁻¹에서 C=C의 신축진동, 1485 cm⁻¹에서 CH₂의 scissoring 및 600 cm⁻¹ 부근에서 C-Cl의 신축진동을 보임으로써 ACM을 확인하였다.

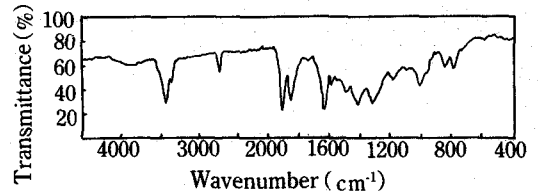


Fig. 3. IR spectrum of graft copolymer: Acrylonitrile-Chloroprene-Methyl methacrylate (ACM) (DMF/chloroform film).

1. AN과 MMA 농도비에 따른 영향

CR의 량, 반응시간, 반응온도, 용매, 개시제 농도를 일정하게 하고 AN과 MMA의 몰비를 0.1-5까지 변화시키면서 각각 중합 반응을 행한 결과를 Table. 2와 Fig. 4에 나타내었다. 총 전환율과 그래프트 효율은 몰비가 증가할수록 증가하였다. AN과 MMA 공중합에 대한 반응성은 $r_1=0.13$, $r_2=1.16$ 으로 보고 되어 있다.²¹⁾ 따라서 MMA는 homopolymer를 형성할 가능성이 많으므로 단일중합보다 공중합이 일어나기 쉬운 AN의 몰비가 증가할수록 poly(AN-co-MMA)가 형성될 수 있는 확률이 커지고 이것이 CR에 그래프트 되게 되므로 그래프트 효율이 증가한다고 볼 수 있다. 따라서 몰비가 3이상에서는 공중합의 형성에 의한 점도의 상승으로 그래프트 중합이 상대적으로 일어나기 힘들기 때문에 효율의 증가폭이 둔화된다고 할 수 있다.

Table 2. Effect of mole ratio of AN and MMA on the graft copolymerization of CR: solvent ; toluene, temp ; 80°C time ; 30hr, BPO ; 0.06g.

Mole ratio [AN]/[MMA]	Total conversion(%)	Grafting ratio(%)	Grafting efficiency(%)
0.1	55	46	32
0.5	57	69	41
1	59	92	46
2	60	137	51
3	61	182	56
4	63	231	58
5	69	290	61

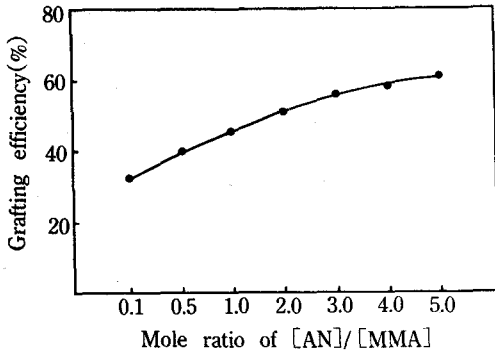


Fig. 4. Plot of grafting efficiency vs. mole ratio of [AN]/[MMA] : solvent ; toluene, temp. ; 80°C, time ; 30hr, BPO ; 0.06g.

2. 반응 온도에 따른 영향

CR의 량, [AN]/[MMA]의 몰비, 중합시간, 용매, 개시제 농도를 일정하게 하고 반응온도의 변화에 따른 그래프트 공중합의 실험에 있어서 그래프트 효율의 변화를 Table 3과 Fig. 5에 나타내었다. 그래프트 효율은 80°C 이하에서는 증가하였으나 80°C 이상에서는 감소하였다. 이러한 현상은 개시제인 benzoyl peroxide (BPO)가 80-85°C에서 가장 활성이 크므로 80°C 이하에서는 온도가 증가할수록 그래프트 효율이 증가하지만 80°C 이상에서는 그래프트 공중합체 보다 각 monomer의 단일중합이나 AN-MMA 공중합체의 생성이 용이한데 기인된다고 할 수 있다.^{22, 23)}

Table 3. Effect of reaction temperature on the graft copolymerization of AN and MMA onto CR : [AN]/[MMA]=3, solvent ; toluene, time ; 30hr, BPO ; 0.06g.

Reaction temperature(°C)	Total conversion(%)	Grafting ratio(%)	Grafting efficiency(%)
60	53	85	31
70	58	105	35
80	61	182	56
90	66	131	36

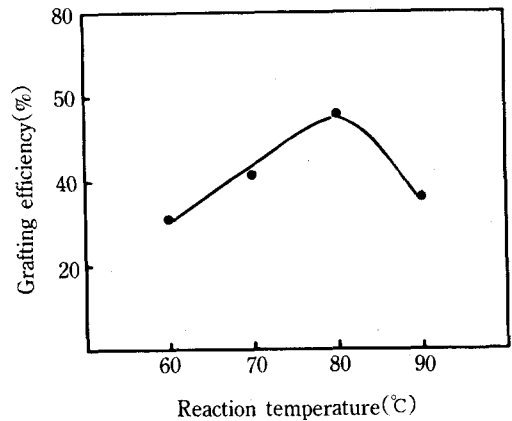


Fig. 5. Plot of grafting efficiency vs. reaction temperature : [AN]/[MMA] = 3, solvent ; toluene, time ; 30hr, BPO ; 0.06g.

3. 반응시간에 따른 영향

CR의 량, [AN]/[MMA]의 몰비, 반응온도, 용매, 개시제 농도를 일정하게 하고 CR에 AN과 MMA의 라디칼 그래프트 공중합에 있어서 반응시간에 따른 실험결과를 Table 4와 Fig. 6에서 나타내었다. 30시간까지는 그래프트 효율이 급격히 증가하나 30시간 이후는 증가폭이 감소함을 알수 있다. 이러한 현상은 계에 반응시간이 증가할수록 반응계 내에 남아있게 되는 미반응 모노머의 양이 상대적으로 감소하며 따라서 그래프트 되는 양도 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 두 개의 분자가 라디칼 반응을 하기 위해서는 분자가 매체(용매)중을 확산한 후 서로 충돌하여 반응이 일어나는데 생성

Table 4. Effect of reaction time on the graft copolymerization of AN and MMA onto CR : [AN]/[MMA]=3, solvent ; toluene, temp ; 80°C, BPO ; 0.06g.

Reaction time(hr)	Total conversion(%)	Grafting ratio(%)	Grafting efficiency(%)
10	49	89	36
20	54	131	47
30	61	182	56
40	77	229	59

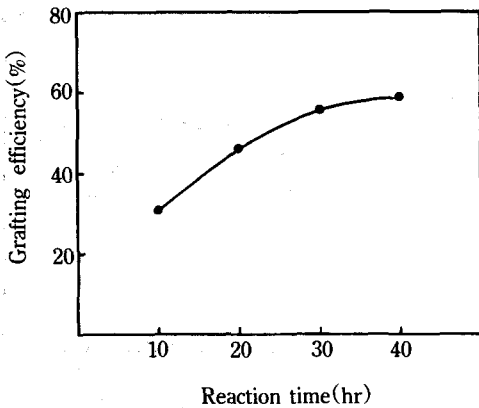


Fig. 6. Plot of grafting efficiency vs. reaction time : [AN]/[MMA] = 3, solvent ; toluene temp ; 80°C, BPO ; 0.06g.

몰의 증가에 따른 접성이 증가하여 CR에 AN과 MMA분자의 확산과 충돌이 어려워지는 것도 원인이 될 수 있다고 여겨진다.²⁴⁻²⁵⁾

4. 개시제 농도에 따른 영향

[AN]/[MMA]의 몰비를 일정하게 하고 80°C에서 개시제 농도를 변화시키면서 CR에 AN과 MMA의 라디칼 그래프트 공중합의 실험 결과를 Table 5와 Fig. 7에 나타내었다. 2.48×10^{-4} (Mole/l)까지는 충전환율과 그래프트 효율이 크게 증가하였으나 그 이상에서는 충전환율은 증가하지만 그래프트 효율은 증가하지 않음을 알 수 있다. 이러한 현상은 개시제 농도가 증가할수록 AN-MMA 공중합체와 단일중합체 생성이 용이한데 기인하는 것으로 생각할 수

있다.

Table 5. Effect of initiator concentration on the graft copolymerization of AN and MMA onto CR : [AN]/[MMA]=3, solvent ; toluene, temp ; 80°C ; time ; 30hr.

Initiator concentraion (M/l $\times 10^{-4}$)	Total conversion(%)	Grafting ratio(%)	Grafting efficiency(%)
0.62	38	63	33
1.24	51	177	45
2.48	61	182	56
4.95	82	333	53
9.91	92	356	51

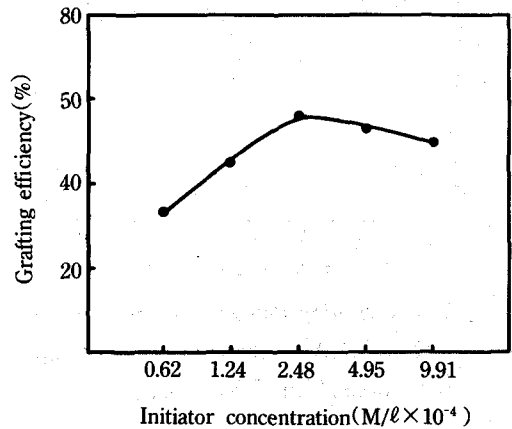


Fig. 7. Plot of grafting efficiency vs. initiator concentration : [AN]/[MMA] = 3, solvent ; toluene, temp ; 80°C, time ; 30hr.

5. 용매의 영향

CR에 [AN]/[MMA]의 몰비, 중합시간, 중합온도, 개시제 농도를 일정하게 하고 toluene과 THF의 혼합비에 따라 그래프트 중합한 결과를 Table 6과 Fig. 8에 나타내었다. THF양이 증가할수록 그래프트 효율이 직선적으로 감소하였다. 이러한 현상은 용매의 종류 및 용매의 조성에 따라 생성된 중합체들에 대한 용해도 정도가 다른데 기인하는 것으로 생각할 수 있다.²⁶⁾

Table 6. Effect of solvent on the graft copolymerization of AN and MMA onto CR : [AN]/[MMA]=3, temp ; 80°C, time ; 30hr, BPO ; 0.06g.

Solvent	Total conversion (%)	Grafting ratio (%)	Grafting efficiency (%)
Toluene (100)	61	182	56
Toluene/THF (75/25)	58	150	50
Toluene/THF (50/50)	48	113	46
Toluene/THF (25/75)	49	88	35
Tetrahydrofuran(THF) 100	47	79	33

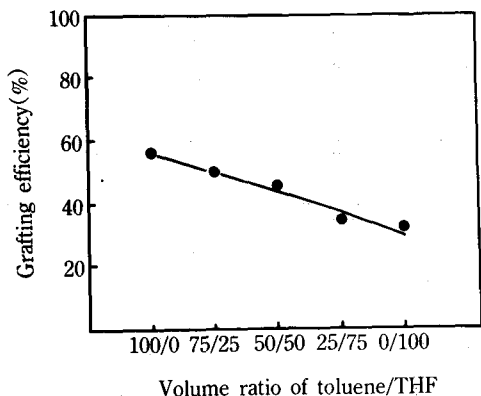


Fig. 8. Plot of grafting efficiency vs. volume ratio of toluene/THF : [AN]/[MMA] = 3, time ; 30hr, temp ; 80°C, BPO ; 0.06g.

4.2. 열적 성질

각 반응조건에 따른 TGA curve의 변화를 Fig. 9-11에 나타내었고 초기분해 온도 및 최종분해 온도 또는 500°C에서의 잔존량을 Table 7-9에 정리하였다.

Fig. 9(또는 Table 7)는 AN/MMA 몰비의 영향을 보인 것으로서 몰비가 1인 경우에 초기분해 온도는 355°C 최종분해 온도는 454°C 이었으나 몰비가 5인 경우 초기분해 온도는 355°C 및 최종 분해온도 483°C로 MMA에 대한 AN의 몰비가 증가할수록 열적 안정성이 어느 정도 향상됨을 볼 수 있었다. 특히 500

Table 7. Decomposition temperatures of ACM obtained from various mole ratios

Mole ratio [AN]/[MMA]	Initial decomposition temperature (°C)	Final decomposition temperature (°C)
0.1	351	452
0.5	353	453
1.0	355	454
2.0	365	461
3.0	369	468
4.0	370	474
5.0	371	483

Table 8. Decomposition temperatures of ACM obtained from various reaction temperatures

Reaction temperature (°C)	Initial decomposition temperature (°C)	Final decomposition temperature (°C)
60	360	463
70	366	465
80	369	468
90	365	463

Table 9. Decomposition temperatures ACM obtained from of various solvent systems

Solvent	Initial decomposition temperature (°C)	Final decomposition temperature (°C)
Toluene (100)	369	468
Toluene/THF (75/25)	355	501
Toluene/THF (50/50)	358	503
Toluene/THF (25/75)	358	507
Tetrahydrofuran(THF) 100	358	351

°C에서의 잔존량을 기준으로 볼때 몰비가 5인 경우 (20%) 몰비가 1인 경우(40%)에 비해 약 2배의 값을 가져 AN의 몰비증가로 난연성도 향상됨을 간접적으로 입증할 수 있었다. 중합반응 온도에 따른 생성물의 열적 안정성의 영향을 Fig. 10 및 Table 8

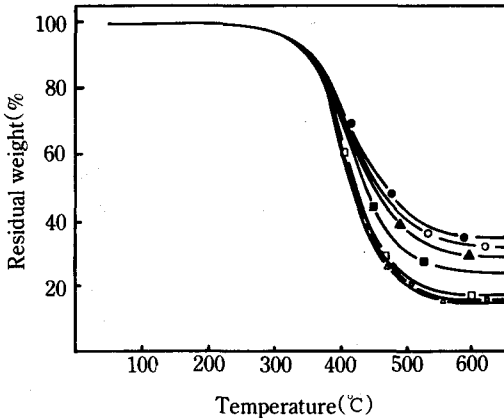


Fig. 9. TG curves for ACM obtained from various mole ratio: heating rate = 20°C/min in air.

- △ — : [AN]/[MMA] = 0.1
- ○ — : [AN]/[MMA] = 0.5
- □ — : [AN]/[MMA] = 1.0
- ■ — : [AN]/[MMA] = 2.0
- ▲ — : [AN]/[MMA] = 3.0
- ○ — : [AN]/[MMA] = 4.0
- ● — : [AN]/[MMA] = 5.0

에 나타내었는데 반응온도에 따른 큰 변화는 없었으나 실험범위 내에서는 80°C에서 중합한 생성물이 초기분해 온도 369°C, 최종 분해 온도 458°C로 가장 좋은 내열성을 보였다. 이러한 경향은 80°C에서의 그라프트 효율이 가장 높은 경향과 일치한다.

Fig. 11 및 Table 9는 용매 THF와 toluene의 부피비 변화에 대한 열적 안정성의 영향을 나타낸 것으로 toluene을 용매로 사용한 경우가 THF 만이나 toluene과 THF 혼합 용매를 상용한 경우보다 약간 우수한 내열성을 보였는데 역시 그라프트 효율에 대한 용매의 영향과 같은 경향을 보인다고 할 수 있다. 반응시간과 개시제 농도에 따라서는 열적 안정성이 거의 변화가 없었으므로 도시하지 않았다.

한편, Fig. 12는 CR homopolymer, poly (AN-co-MMA), poly (AN-co-MMA)/CR blend 및 ACM의 TGA curve를 보인 것이다. 관련 data는 Table 10에 정리하였다. 여기서 ACM은 AN-MMA 몰비 3의 조건으로 80°C에서 30시간 중합하여 얻어진 대표적인 ACM을 나타낸 것이다.

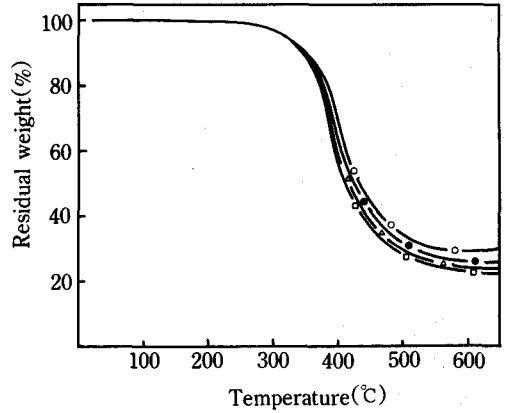


Fig. 10. TG curves for ACM obtained from various reaction temperatures: heating rate = 20°C/min in air.

- □ — : 60°C
- △ — : 70°C
- ○ — : 80°C
- ● — : 90°C

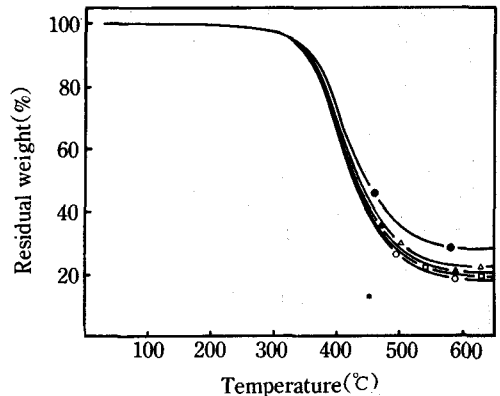


Fig. 11. TG curves for ACM obtained from various solvent systems: heating rate = 20°C/min in air.

- ● — : Toluene (100)
- ○ — : Toluene/THF (75/25)
- □ — : Toluene/THF (50/50)
- ▲ — : Toluene/THF (25/75)
- △ — : THF (100)

Fig. 12에서 CR, poly(AN-co-MMA) 및 poly (AN-co-MMA)/CR blend에 비해 ACM이 우수한 내열성을 가짐을 알 수 있다. 특히 500°C에서의 잔

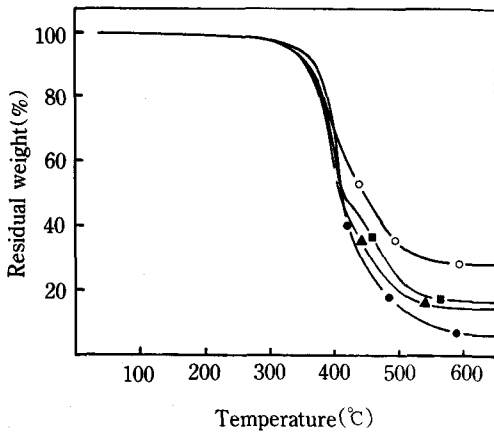


Fig. 12. TG curves for various samples : heating rate = 20°C/min in air.

- ■ — : C R
- ● — : AN-co-MMA
- ▲ — : AN-MMA/CR blend
- ○ — : A C M

Table 10. Decomposition temperature and percent weight residue of various samples

Sample	Initial decomposition temperature(°C)	Weight residue at 500°C(%)
CR	362	24
AN-CR blend	375	20
AN-co-MMA	383	15
A C M*	369	35

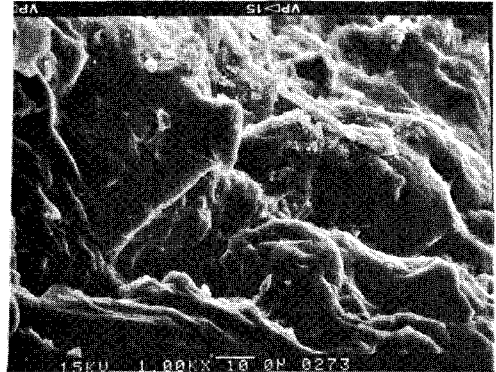
* [AN]/[MMA]=3

존량을 기준으로 비교할 때 CR에 비해서 (24%) 높은 잔존량을 (35%) 가짐으로써 잔존량을 난연성의 간접적인 자료로 고려한다면 ACM은 역시 난연성도 어느 정도 향상시킨 재료라고 할 수 있다.

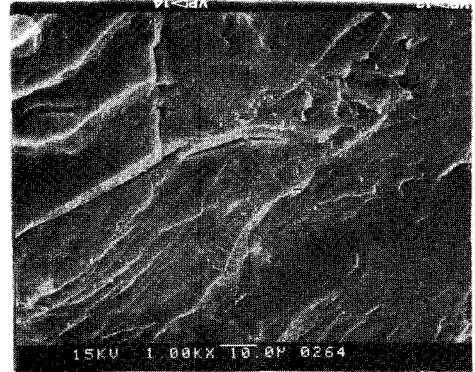
4.3. Morphology

CR, poly (AN-co-MMA), CR/poly (AN-co-MMA) blend 및 ACM의 SEM 사진을 Fig. 13 a)-d)에 정리하였다. 이때 ACM은 AN/MMA 몰비 3에 80°C에서 30시간 반응시켜 얻은 ACM이다. d)

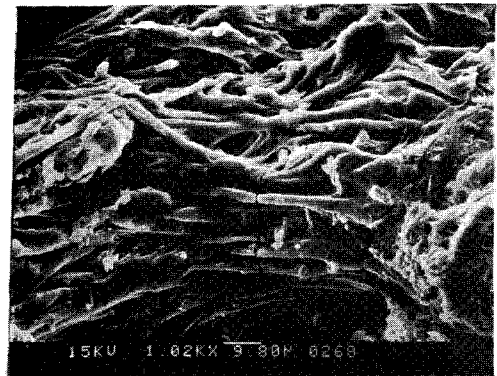
ACM의 사진을 보면 CR에 AN과 MMA가 그래프트된 표면을 하고 있으며 c) CR/poly (AN-co-MMA) blend는 CR과 AN-CO-MMA의 상분리된 표면을 나타내고 있다.



a)



b)



c)



d)

Fig. 13. SEM micrographs of various samples :
 a) CR, b) poly(AN-co-MMA)
 c) poly(AN-co-MMA)/CR blend ACM.

그러므로 본 실험의 중합체인 ACM이 blend가 아님을 확인할 수 있었다. a) 는 CR의 rubbery nature에 의한 ductile fracture 단면의 대표적인 모습을 보여주고 있고 b) 는 poly (AN-co-MMA)에서의 AN 및 MMA 성분에 의한 brittle fracture된 파단면의 morphology를 잘 보여주고 있다.

5. 결 론

CR에 acrylonitrile (AN)과 methyl methacrylate (MMA)의 라디칼 그래프트 공중합에 대한 중합 조건의 영향과 그래프트 공중합체인 AN-CR-MMA (ACM)의 특성에 관한 결론은 다음과 같다.

1. 그래프트 효율은 $[AN]/[MMA]$ 몰비의 값이 증가할수록 증가하였다.
2. 중합 온도가 80°C 까지는 그래프트 효율이 증가하나 80°C 이상에서 감소하였다.
3. 중합 시간에 따른 그래프트 효율은 30시간까지는 급격히 증가하였으나 그 이상에서는 완만히 증가하였다.
4. 개시제 농도가 2.48×10^{-4} (mole/l)까지는 그래프트 효율이 급격히 증가하였으나 그 이상에서는 서서히 감소하였다.
5. 그래프트 효율은 THF의 혼합비가 증가할수록

감소하였다.

6. CR의 열분해 온도는 ACM보다 7°C 증가하였으며 $[AN]/[MMA]$ 의 몰비가 증가할수록 열분해 온도가 약간씩 증가하였다.
7. ACM은 CR/poly (AN-co-MMA) blend의 표면상태와는 큰 차이가 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. O. Olabisi, "Polyblends" in "Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 18, J. Wiley & Sons, New York (1982).
2. W. J. Macknight, F. E. Karasz and J. R. Fried in "Polymer Blend", Vol. 1 (D. R. Paul and S. Newmaned.), Academic Press (1988).
3. M. T. Show, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 449 (1974).
4. V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.*, **33**, 1601(1978).
5. D. J. Park, C. S. Ha, J. K. Lee and W. J. Cho, *고무학회지*, **24**, 2, 110 (1989)
6. J. A. Blanchett and L. E. Nielson, *J. Polym. Sci.*, **20**, 317 (1956).
7. E. M. Bevilacqua, *J. Polym. Sci.*, **24**, 292 (1957).
8. H. Jabloner, R. H. Humma, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **10**, 763 (1973).
9. M. Matsuo, *Polymer Eng. Sci.*, **9**, 206(1963).
10. S. Lenka, P. L. Nayak, I. B. Mohanty and S. N. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 2711 (1985).
11. G. Sudesh kumar, V. Kalpagam and U. S. Nandi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 915 (1985).
12. Hajime Miyama, Hiroshi Shimada, Nobuyuki Fujii and Yoshio Nosaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 115 (1988).
13. J. Gassot, *Rev. Gen. Caoutchouc*, **26**, 273 (1949).
14. S. Prabhakara Rao & M. Santappa, *J. Polym. Sci.*, **11**, 2681 (1967).

15. 日特公, 昭 32-8935, 昭 34-2325.
16. D. L. Gardner and I. C. McNeill, *J. Eur. Polymer*, **7**, 569, 593, 603 (1975).
17. H. C. Bailey, *Rev. Gen. Caoutchouc, Plast.*, **44**, 1495 (1967).
18. Y. Iwakura, T. Kurosaki and N. Nakabyashi, *Macromol Chem.*, **44**, 570 (1961).
19. M. Morimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261 (1981).
20. C. L. Meredith, R. E. Barrett and W. H. Bishop U. S. Pat. 3,538,190 (1970).
21. J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed. Wiley, New York (1975).
22. 前川, 林晃, 宇野, 岡村, 高化, **21**, 323 (1964).
23. C. W. Wilson and E. R. Santee, *Sci.*, **8**, 97 (1965).
24. H. Omichi and V. T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3059 (1985).
25. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2655 (1985).
26. H. Omivhi and V. T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3059 (1985).