

Acrylonitrile-EPDM-2-Vinylnaphthalene 으로 된 새로운 엔지니어링 플라스틱의 합성과 열적성질

박 덕 제 · 조 원 제*
부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1989년 7월 6일 접수)

Synthesis and Properties of the Newly Designed Engineering Plastic from Acrylonitrile-EPDM-2-Vinylnaphthalene

Duck-Jei Park and Won-Jei Cho

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea.
(Received July 6, 1989)

요 약 : 여러가지 용매 존재하에서 benzoyl peroxide(BPO)를 개시제로 사용하여 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)에 acrylonitrile(AN)과 2-vinylnaphthalene(2-VN)을 60°C에서 그라프트 공중합하였다. 합성한 그라프트 공중합체인, AN-EPDM-2-VN(AEV)는 생성계에 있는 중합물을 methanol에 침전시켜 분리하고 건조한 다음 n-hexane, DMF 그리고 아세톤 순으로 추출하여 분리하였다. 각 단계에서 분리된 중합체의 구조를 IR분광법으로 확인하였다. 그라프트 공중합에 대한 용매, AN에 대한 2-VN의 몰비, 그리고 중합시간등의 영향을 조사하였다. 그라프트효율은 AN에 대한 2-VN의 몰비가 감소함에 따라 증가하였으며 tetrahydrofuran (THF)을 용매로 사용하였을 때 최대 그라프트 효율이 얻어졌다. AEV의 열분해 온도는 417°C이었고 ABS의 열분해온도는 370°C였다. AEV의 열분해온도는 ABS보다 47°C증가하였다.

Abstract : The graft copolymerization of acrylonitrile(AN) and 2-vinylnaphthalene(2-VN) onto ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) was carried out with benzoyl peroxide (BPO) as an initiator in several solvent systems at 60°C. The synthesized graft copolymer, AN-EPDM-2-VN(AEV), was separated from polymeric mixture by the extraction in the order of n-hexane, dimethylformamide(DMF) and acetone. AEV was identified by IR spectroscopy. The effects of solvents, mole ratio of 2-VN to AN and reaction time on graft copolymerization were examined. It was observed that the grafting efficiency increased as decreasing mole ratio of 2-VN to AN. The maximum grafting efficiency was obtained when tetrahydrofuran(THF) was used as the solvent. Decomposition temperatures of AEV and ABS were 417°C and 370°C, respectively. The thermal stability of AEV was higher than that of ABS.

서 론

Acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 고분자는 인장강도와 내충격성이 우수한 열가소성 engineering plastic(EP)이다. ABS는 라디오, TV, VTR 계산기, 가방, 타이프라이터, 전화기, 냉장고문, 자동차 범프등에 많이 사용되고 있다. 그러나 ABS는 난연성과 내열성이 우수하지 못하며 또한 이중 결합을 가지고 있는 butadiene 단위 때문에 내광성과 내후성이 좋지 않은 것이 단점이다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 BR 대신에 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)을 사용하여 styrene과 acrylonitrile을 그래프트 시켜 합성한 acrylonitrile-EPDM-styrene(AES)에 대한 다소의 연구¹⁻⁵가 보고 되어있다. AES는 열, 자외선, 산소 특히 오존에 대한 저항성이 크므로 AES는 ABS보다 내후성이 좋은 것으로 보고 되어있다. 그러나 EPDM에 acrylonitrile과 2-vinylnaphthalene (2-VN)의 그래프트 중합에 대한 연구는 보고되어 있지 않다.

본 연구는 ABS의 단점인 내후성과 내열성을 개선하기 위하여 BR대신에 EPDM을 그리고 styrene 대신에 2-vinylnaphthalene(2-VN)을 사용하여 EPDM에 acrylonitrile과 2-vinylnaphthalene을 그래프트 공중합시켰다. 이 그래프트 중합에 대한 중합시간, 단량체 농도비 및 용매의 영향을 검토하였으며 합성한 그래프트 공중합체인 acrylonitrile-EPDM-2-vinyl naphthalene(AEV)의 열적 성질을 조사하였다.

실 험

시 약

Tetrahydrofuran(THF): 일본 Junsei제 특급시약을 사용하였다.

Benzoyl peroxide(BPO): 일본 Hayashi 제 특급시약을 chloroform에 넣어 용해하여 여과한 후 냉 methanol에서 재결정 시켜 진공대시케이터 속

에서 진공건조 시킨것을 사용하였다.

Acrylonitrile(AN): 일본 Junsei 제 특급시약을 5%NaOH 수용액으로 2-3회 반복세척한 후, 증류수로 다시 세척하여 CaCl₂로 탈수시켜 감압증류한 중간유분(b. p. 40°C / 170mmHg)을 사용하였다.

2-vinylnaphthalene(2-VN): 미국 Aldrich 제 특급시약을 사용하였다.

Ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM): 미국 SP²사제 PE / PP=50 / 50, Mooney Viscosity 55, diene으로 ethyldidenenorbornene이 8%포함되어 있는 시약용을 사용하였다. ABS는 (주) Lucky 제 HI-100을 그리고 AES는 JSR제를 THF로 용해한 후 methanol에 침전시켜 건조한 것을 사용하였다.

Methanol: 공업용을 상압증류하여 사용하였다. 기타 시약은 시판 특급을 사용하였다.

EPDM에 Acrylonitrile과 2-Vinylnaphthalene의 그래프트 공중합

EPDM에 2-VN과 AN의 그래프트 공중합에 대한 2-VN과 AN의 농도비, 용매 및 중합시간등을 Table 1에 나타내었다.

2-VN과 AN 몰비의 영향

Table 1에 나타낸 것처럼 2-VN과 AN의 몰비를 0.5에서 2.0까지 변화시키면서 그래프트 공중합하였다. 대표적인 예로 2-VN과 AN의 몰비가 1.0 일 경우는 다음과 같다.

본 연구실에서 고안한 냉각 효율이 좋은 modified

Table 1. Graft Copolymerization Conditions Used in This Study

Condition	Description
Mole Ratio of [2-VN] / [AN]	0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00
Solvent System	Tetrahydrofuran(THF) (100) THF / Toluene(75 / 25) THF / Toluene(50 / 50) THF / Toluene(25 / 75) Toluene(100)
Polymerization Time(hr)	10, 20, 30, 40, 60, 90

Hopkins 냉각기(CP condenser), 온도계, 적가용 분액여두, 개스 주입기등을 장치한 1 l의 분리형 사구 플라스크에 2.5 g의 EPDM을 넣고 72.5ml의 THF를 가하여 완전히 녹인 후 11.73 g의 2-VN과 4.03 g의 AN을 넣은 다음 0.12 g의 BPO를 5ml THF에 녹인 용액을 반응기에 가하였다. 아르곤개스를 주입하면서 60℃에서 600rpm으로 교반하였다. 충전환율이 15%에 달했을 때 90ml의 THF를 약 3시간 동안 천천히 적가하였다. 반응 완결후, 중합 생성물을 10배의 methanol에 침전시켰다. 침전물을 glass filter(1G3)로 여과하여 vacuum oven 속에서 향량이 될때까지 건조시킨 다음 평량하였다. Soxhlet 장치를 이용하여 얻어진 중합체에서 그래프트 중합체인 AEV를 분리하는 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 얻어진 중합체를 Soxhlet 장치에 넣고 n-hexane을 가한 다음 48 시간동안 환류하여 미반응의 EPDM을 용해 분리하였다. n-hexane에 용해된 EPDM을 10배의 methanol에 침전 여과한 후 향량이 될때까지 건조시킨 다음 미반응의 EPDM무게를 평량하였다. n-hexane에 녹지 않은 혼합물에 DMF를 가하여 60℃

에서 48시간동안 환류하여 녹지않는 부분의 EPDM-co-2-VN과 녹은 부분의 acrylonitrile-co-2-vinylnaphthalene(AN-co-2-VN)과 AEV를 분리하였다. 녹지 않는 부분은 향량이 될때까지 건조시킨 후 평량하였고 녹은 부분은 10배의 methanol에 침전시켜 건조한 후 평량하였다. 녹은 부분을 침전시켜 얻은 것을 Soxhlet 장치에 넣고 acetone을 가하여 48시간 동안 환류하여 AN-co-2-VN을 용해분리한 다음 평량하였고, 용해되지 않고 남아있는 부분에서 AEV를 얻었다. 분리한 AEV를 80℃에서 향량이 될때까지 건조한 다음 평량하여 AEV의 무게를 구하였다. 얻어진 중합체들로부터 다음식에 의하여 충전환율(total conversion) 그래프트율(grafting ratio) 및 그래프트효율(grafting efficiency)을 구하였다.

i) Total conversion(%)=

$$\frac{\text{total weight of polymer formed}}{\text{weight of monomer charged}} \times 100$$

ii) Grafting ratio(%)=

$$\frac{\text{weight of polymer in grafts}}{\text{weight of substrate}} \times 100$$

iii) Grafting efficiency(%)=

$$\frac{\text{weight of polymer in grafts}}{\text{total weight of polymer formed}} \times 100$$

용매의 영향

2.5 g의 EPDM, [2-VN]/[AN]=0.75, 0.12g의 BPO 그리고 중합시간을 40시간으로 고정하고 용매를 5가지로 변화시키면서 60℃에서 그래프트 공중합 하였으며 2-VN과 AN의 농도변화에서와 같은 과정으로 AEV를 얻었다.

중합시간의 영향

2.5 g의 EPDM, [2-VN]/[AN]=0.75, 0.12 g의 BPO 그리고 용매를 THF로 고정하고 중합시간을 10~90시간으로 변화시키면서 60℃에서 그래프트공중합 하였으며 분리과정은 2-VN과 AN의 농도 변화에서와 같은 과정으로 AEV를 얻었다.

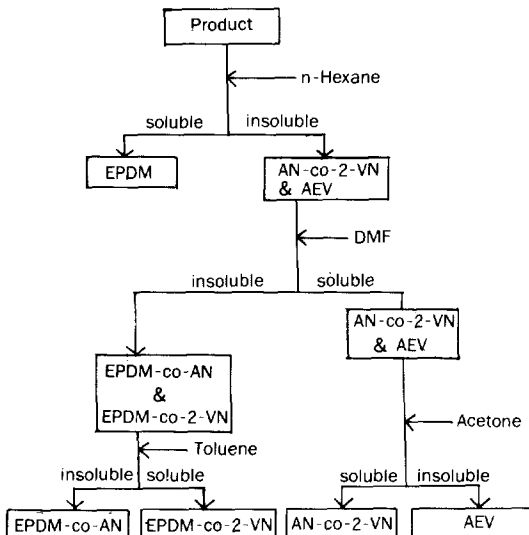


Fig. 1. Block diagram of graft copolymer(AEV) isolation process.

특성 측정

구조 확인: 그래프트 공중합에서 얻어진 각종 고분자를 용해 분리하여 미국 Perkin Elmer 1330 IR spectrophotometer를 사용하여 확인하였다.

열분해 온도: 열무게 측정기(Thermogravimeter, 일본 Shimadzu-DT 30A)를 사용, 시료 10mg 정도를 정확히 평량한 다음 알루미늄 pan에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 압착한 후 승온 속도를 15°C/min로 하여 열분해를 온도 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자의 확인

그래프트 공중합에서 얻어진 각 중합체들을 Fig. 1에서와 같은 방법으로 분리하여 IR spectrum으로 확인하였다. Fig.2에 그래프트중합 생성계에서 분리한 미반응 EPDM의 IR spectrum을 나타내었다.

Fig. 2의 2900cm⁻¹에서 지방족 C-H의 신축진동, 1465cm⁻¹ CH₂의 scissoring, 1375cm⁻¹에서 CH₃의 bending peak로부터 EPDM을 확인하였다.

Fig. 3에 poly(acrylonitrile-co-2-vinylnaphthalene) [Poly(AN-co-2-VN)]의 IR spectrum을 나

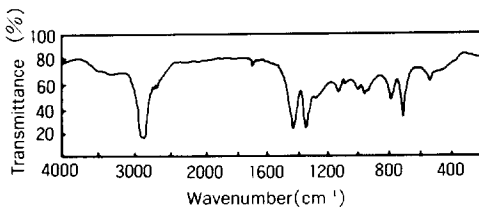


Fig. 2. IR spectrum of ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM), (chloroform film).

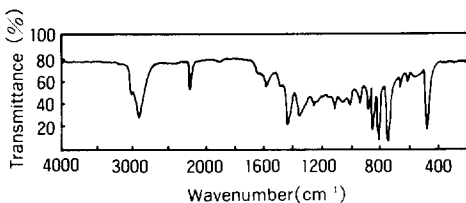


Fig. 3. IR spectrum of poly(acrylonitrile-co-2-vinylnaphthalene), (solid phase, KBr).

타내었다. Fig. 3의 3015cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2920cm⁻¹에서 지방족 C-H 2220cm⁻¹에서 -C≡N 신축 진동, 960cm⁻¹와 900cm⁻¹에서 방향족 C-H 면의 변각 진동 peak로부터 poly(AN-co-2-VN)을 확인하였다.

Fig.4에서 EPDM-co-AN의 IR spectrum을 나타내었다. Fig. 4의 2930cm⁻¹에서 지방족 C-H, 2225 cm⁻¹에서 -C≡N 신축진동, 1465 cm⁻¹에서 -CH₂의 scissoring, 1375cm⁻¹에서 -CH₃의 bending peak로 부터 EPDM-co-AN을 확인하였다.

Fig. 5에서 EPDM-co-2-VN의 IR spectrum을 나타내었다. Fig.5의 3015cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2920cm⁻¹에서 지방족 C-H, 1450cm⁻¹에서 -CH₂의 scissoring, 1375cm⁻¹에서 -CH₃의 bending peak 및 800cm⁻¹근처에서 방향족 C-H 면외변각 진동 peak 로부터 EPDM-co-2-VN을 확인하였다.

Fig. 6에 그래프트 공중합체인 AEV의 IR spectrum을 나타내었다. Fig. 6의 3025cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2920cm⁻¹에서 지방족 C-H, 2225cm⁻¹에서 -C≡N의 신축진동, 1465cm⁻¹에서 -CH₂의 scissoring, 860cm⁻¹와 820cm⁻¹에서 방향족 C-H의 면외 변각 진동으로 부터 AEV를 확인하였다.

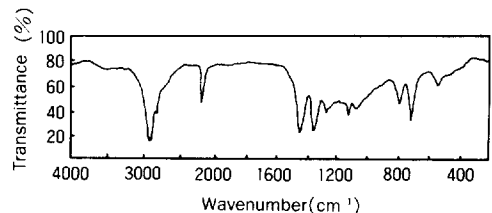


Fig. 4. IR spectrum of EPDM-co-AN, (dimethyl sulfoxide film).

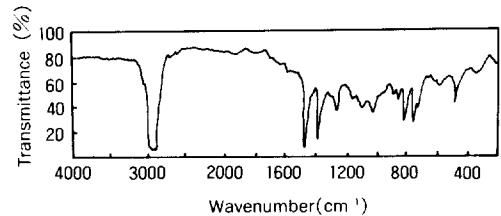


Fig. 5. IR spectrum of EPDM-co-2-VN, (chloroform film).

단량체 농도비에 대한 영향

EPDM에 AN과 2-VN의 몰비를 0.5에서 2.0까지 변화시키면서 한 실험 결과를 Table 2와 Fig. 7에 나타내었다.

Table 2과 Fig. 7에서 $[2-VN]/[AN]$ 의 몰비가 0.5에서 2.0으로 증가할수록 그래프트효율은 감소하였다.

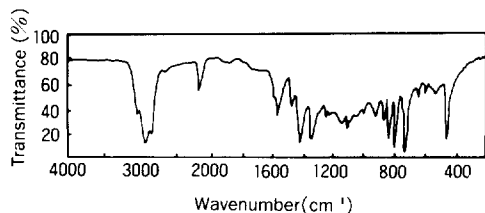


Fig. 6. IR spectrum of acrylonitrile-EPDM-2-vinyl-naphthalene (AEV), (Chloroform film).

Table 2. Effect of Mole Ratio of 2-VN and AN on the Graft Copolymerization of EPDM: Solvent, THF; Temp., 60°C; Time, 40hr; BPO, 0.12 g

Mole Ratio [2-VN]/ [AN]	Total Conversion (%)	Grafting Ratio (%)	Grafting Efficiency (%)
0.50	46	123	54
0.75	43	135	51
1.00	42	138	45
1.50	33	118	37
2.00	26	106	34

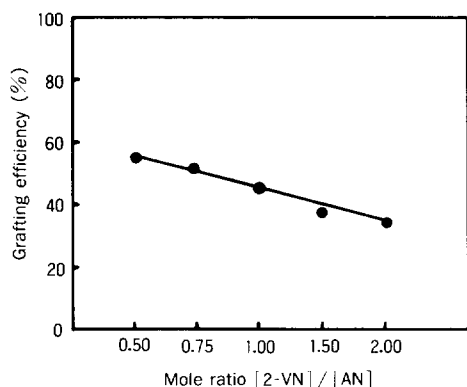


Fig. 7. Plot of grafting efficiency vs. mole ratio of $[2-VN]/[AN]$ in the graft copolymerization: solvent, THF; temp., 60°C; time, 40hr; BPO, 0.12 g.

용매의 영향^{6~9}

EPDM의 농도, 2-VN의 농도, AN의 농도, 개시제농도 및 중합 온도를 일정하게 하고 용매의 조성을 변화시키면서 그래프트 중합한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 것처럼 THF 단일 용매계에서의 총전환율은 43%, THF/toluene 혼합 용매계에서는 toluene이 증가할수록 감소하였으며, toluene단일 용매계는 36%이었다. 그래프트 효율은 THF 단일 용매계에서 51%, THF/toluene 혼합용매계에서는 toluene이 증가할수록 감소하였으며, toluene단일 용매계는 40%이었다. 이러한 사실은 각각의 용매계가 반응계 내에 존재하고 있는 EPDM, AEV 및 AN-co-2-VN 등에 대한 용해 능력에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.^{10~13}

실온에서 용매 test 결과 THF에는 EPDM과 AEV가 둘다 잘 용해 되지만, toluene에는 EPDM은 잘 용해되나 생성물인 AEV는 잘 용해되지 않는 현상이 나타났다. 그러므로 반응시간이 경과함에 따라 EPDM chain에 2-VN과 AN의 그래프트 양이 증가하게 되면 polymer chain의 conformation을 용매의 용해력을 고려하여 판단할 때 THF 용액중에서가 toluene 용액 중에서도 상대적으로 2-VN과 AN이 충돌하기 쉬운 형태를 취할 것으로 생각되며, 따라서 그래프트 효율은 toluene rich

Table 3. Effect of Solvent on the Graft Copolymerization of 2-VN and AN onto EPDM: $[2-VN]/[AN]=0.75$; Temp., 60°C; Time, 40hr; BPO, 0.12g

Exp. No	Solvent	Total Conversion (%)	Grafting Ratio (%)	Grafting Efficiency (%)
1	Tetrahydrofuran (THF) (100)	43	135	51
2	THF/Toluene (75/25)	43	132	49
3	THF/Toluene (50/50)	40	113	47
4	THF/Toluene (25/75)	39	110	45
5	Toluene(100)	36	96	40

쪽에서 THF rich 쪽으로 갈수록 큰 것으로 사료된다. 이러한 결과는 nylon, polyethylene에 대한 styrene의 그래프트 중합에서 용매 효과에 대한 Odian의^{10~12} 연구결과와 일치한다.

반응시간의 영향

Table 4와 Fig. 8에서 약 60시간까지는 그래프트 효율이 62%로 급격히 증가하나 60시간 이후는 서서히 증가함을 알 수 있다. 이러한 사실은 반응시간에 따른 단량체 농도의 감소와 생성물에 의한 점도 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 4. Effect of Reaction Time on the Graft Copolymerization of 2-VN and AN onto EPDM: [2-VN]/[AN]=0.75; Solvent, THF; Temp., 60°C; Time, 40hr; BPO, 0.12g

Reaction Time(hr)	Total Conversion (%)	Grafting Ratio (%)	Grafting Efficiency (%)
10	24	37	27
20	31	65	34
30	40	111	45
40	43	135	51
60	58	221	62
90	63	244	64

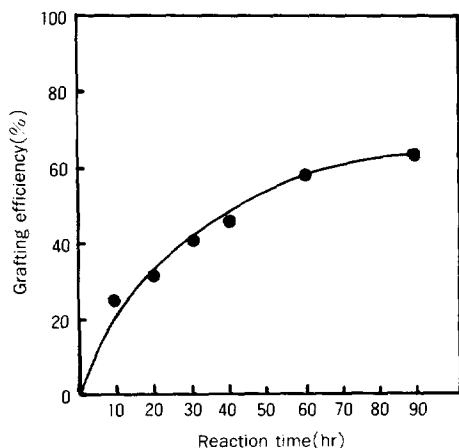


Fig. 8. Plot of grafting efficiency vs. reaction time in the graft copolymerization: [2-VN]/[AN]=0.75; solvent, THF; temp., 60°C; BPO, 0.12 g.

열 분해 온도

Fig. 9과 Table 5에 용매를 변화시켜 합성한 AEV의 분해온도를 나타내었다. Fig. 9과 Table 5에서 분해 온도는 toluene 단일 용매계가 360°C이고, THF 단일 용매계는 400°C임을 알 수 있다. toluene 단일계보다 THF 단일계의 경우는 40°C 증가하였으며, THF양이 증가할수록 분해 온도는 완만히 증가함을 알 수 있다. 이러한 사실은 그래프트 중합의 용매 영향에서 설명한 바와 같이 사용한 용매가 출발 물질인 EPDM과 생성물질인 AEV 등을

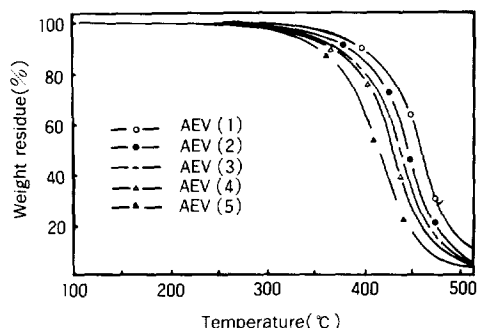


Fig. 9. TG A curves of various samples :heating rate =15°C/min in air. The number of parentheses denotes the solvent used in the graft copolymerization: (1) THF(100); (2) THF/Toluene(75/25); (3) THF/Toluene(50/50); (4) THF/Toluene(25/75); (5) Toluene(100).

Table 5. Decomposition Temperature and Weight Residue of Various Samples

Samples*	Decomposition Temperature (°C)	Weight Residue at 450°C (%)
AEV(1)	400	64
AEV(2)	398	44
AEV(3)	390	34
AEV(4)	385	27
AEV(5)	360	17

The number of parentheses denotes the solvent used in the graft copolymerization

(1) THF(100); (2) THF/Toluene(75/25); (3) THF/Toluene(50/50); (4) THF/Toluene(25/75); (5) Toluene(100).

* Synthetic condition of AEV: [2-VN]/[AN]=0.75; Temp., 60°C; Time, 40hr; BPO, 0.12 g.

Table 6. Decomposition Temperature and Weight Residue of Various Samples

Samples	Decomposition Temperature(°C)	Weight Residue (%)
ABS	370	13
AES	390	25
AEV*	417	53

* AEV synthesized from the graft copolymerization of 2-VN and AN onto EPDM : [2-VN] / [AN] = 0.50; solvent, THF; Temp., 60°C; Time, 40hr; BPO, 0.12 g

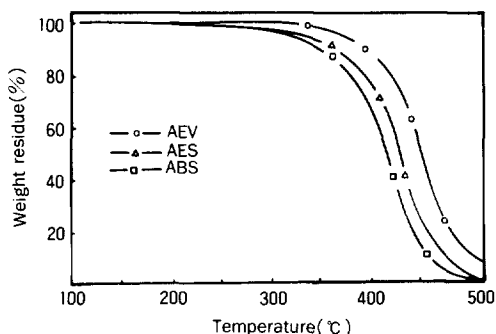


Fig. 10. TGA curves of ABS, AES, and AEV: heating rate=15°C / min in air.

잘 녹일 때 EPDM에 AN 및 2-VN이 많이 그라프트된 데 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Table 6과 Fig. 10에서 ABS의 분해 온도는 370°C 이고 AES의 분해온도는 390°C 그리고 THF를 용매로 사용하여 합성한 AEV의 분해 온도는 417°C 이며 AEV의 분해온도는 ABS보다 47°C 증가하였음을 알 수 있다. 분해온도가 높은 순서는 AEV > AES > ABS 순이었다.

결 론

EPDM에 대한 acrylonitrile(AN)과 2-vinylnaphthalene (2-VN)의 라디칼 그라프트 공중합에 관한 여러가지 중합 조건의 영향과 합성한 그라프트 공중합체인 AN-EPDM-2-VN(AEV)의 열적 성질에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 그라프트 효율은 [2-VN] / [AN]몰비 값이 0.5에서 2.0으로 증가할수록 감소하였다.

2. Tetrahydrofuran(THF) 단일 용매 계에서의 그라프트 효율은 51%로 가장 좋았으며, THF와 toluene 혼합용매에 대한 그라프트 효율은 용매 중 toluene의 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

3. 그라프트 효율은 60시간까지는 급격히 증가하였으며 60시간에서 그라프트 효율은 62%이고, 60시간 이상에서는 아주 완만하게 증가하였다.

4. AEV의 열분해 온도는 THF 단일 용매 계에서 합성한 것이 400°C로 가장 높았으며 용매 중 toluene의 함량이 증가함에 따라 얻어진 AEV의 열분해 온도는 감소하였다.

5. AEV의 열분해 온도는 417°C, ABS의 열분해 온도는 370°C로써 47°C 높은 열분해 온도를 보였다.

본 연구는 1988년도 문교부 신소재 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Morimoto, *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 261 (1981).
2. M. Morimoto, T. Sanijiki, H. Horiike, and M. Furuta, U.S. Pat. 3,904,709 (1975).
3. M. Morimoto, T. Sanijiki, H. Horiike, and T. Oyamada, U.S. Pat. 3,876,730 (1975).
4. M. Morimoto, T. Sanijiki, H. Horiike, and T. Oyamada, U.S. Pat. 3,984,496 (1976).
5. C. L. Meredith, R. E. Barrett, and W. H. Bishop, U. S. Pat. 3,538,190 (1970).
6. H. Omichi and V. T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3059 (1985).
7. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2655 (1985).
8. S. Munari, G. Tealdo, F. Vigo, and C. Rossi, *Eur. Polym. J.*, **4**, 241 (1968).

9. S. Dilli and J. L. Garnett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 859 (1967).
10. G. Odian, A. Rossi, and E. N. Trachtenberg, *J. Polym. Sci.*, **42**, 575(1960).
11. G. Odian, M. Sobel, A. Rossi, and R. Klein, *J. Polym. Sci.*, **55**, 663 (1961).
12. G. Odian, T. Acker, and M. Sobel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 245(1963).
13. P. J. Burchill, D. M. Pinkerton, and R. H. Stacewicz, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1A**, **14**(1), 79(1980).