

아크릴로니트릴-CR-메틸메타크릴레이트 그라프트 공중합체의 내광성과 내후성

최 성 근* · 하 창 식 · 조 원 제
부산대학교 공과대학 고분자공학과 · *총무처 정부기록보존소
(1991년 4월 8일 접수)

Light Resistance and Weatherability of Acrylonitrile-CR- Methyl Methacrylate Graft Copolymer

Sung-Keun Choi*, Chang-Sik Ha, and Won-Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Ministry of Government Administration, Government Archives and Records Service, Pusan 607-073, Korea*

(Received April 8, 1991)

요 약 : 용매 존재하에서 benzoyl peroxide(BPO)를 개시제로 사용하여 폴리 클로로프렌(CR)에 acrylonitrile(AN)과 methyl methacrylate(MMA)를 그라프트 공중합하였다. 합성한 AN-CR-MMA 그라프트 공중합체의 내광성과 내후성을 Fade-o-Meter와 Weather-o-Meter로써 측정하고 색차변화(ΔE)로써 이들을 고찰하였다. 그라프트 공중합체의 내광성과 내후성에 미치는 중합조건의 영향을 고찰한 결과 $[AN]/[MMA]$ 의 몰비가 증가할수록, toluene을 용매로 사용하였을 때와 반응온도 80°C에서 그라프팅 효율의 증가로 가장 좋은 내광성과 내후성을 보였다. AN-CR-MMA 그라프트 공중합체의 이들 물성은 CR에 비해 크게 향상되는 것으로 나타났다.

Abstract : The graft copolymerization of acrylonitrile(AN) and methyl methacrylate(MMA) onto polychloroprene(CR) were carried out in a solvent with benzoyl peroxide(BPO) as an initiator. The effects of the reaction conditions such as mole ratio of AN to MMA, reaction temperatures and used solvents were examined in relation to the light resistance and the weatherability of the graft copolymers. It was concluded that the light resistance and weatherability of the graft copolymer were greatly improved compared with those of CR.

서 론

새로운 고분자 물질의 합성과 기존 고분자의 개질에 대한 연구는 이론적인 면에서나 공업적인 면에서 아주 중요한 분야이다.^{1,2} 재료의 개질 방법에서는 화학적 개질 및 단순히 용액상태로나 혹은 기계적

로 혼합하여 새로운 물성을 나타내도록 하는 방법이 알려져 있다. 화학적 개질방법 중에 많이 사용하고 있는 것으로는 그라프트 공중합을 들 수 있다.³⁻⁵ 일반적으로 그라프트 고분자는 열적 성질,⁸ 기계적 성질⁴⁻⁹ 등을 향상시킬 수 있으며 고무와 금속, 고무와 PVC의 접착제에 응용된 것도 있다.¹⁰⁻¹⁴

Polychloroprene(CR)의 가황체는 다른 디엔계 고무보다 내열성, 내오존성 등이 우수하기 때문에 이들 제특성이 복합적으로 요구되는 많은 고무제품에 널리 이용되고 있다. 그러나 CR에는 알릴계 염소가 존재하므로 내광성, 내후성이 좋지 않아 옥외 사용시 황변현상(yellowing)이 일어나는 것이 단점이다.^{15~17}

따라서 본 연구에서는 CR의 황변현상을 개선하면서, 그래프트 공중합에 의하여 CR의 가황체(vulcanizate)와 같은 우수한 기계적 물성을 갖는 신소재를 제조하고자 하였다.

본 논문에서는 CR의 단점을 개선하기 위하여 경도, 인장강도, 탄성률, 내충격성, 내용제성, 내광성, 내후성이 우수한 methyl methacrylate와 acrylonitrile^{18,19} CR에 그래프트 공중합하였다. 합성된 그래프트 공중합체는 각 성분의 구성비에 따라 기계적 혹은 화학적 물성 등이 다양한 plastic 또는 rubber의 특성을 모두 나타낼 수 있겠지만, 본 연구에서는 CR의 함량은 무게비로 20%로 고정된 채, acrylonitrile과 methyl methacrylate의 몰비를 달리한 그래프트 공중합체를 합성하였다. 그리고, 합성한 acrylonitrile-CR-methyl methacrylate 그래프트 공중합체의 내후성과 내광성에 미치는 그래프트 공중합시의 단량체 농도비, 중합온도 및 용매의 영향을 연구하였다.

실 험

시 약

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.

Polychloroprene(CR) : 일본 전기화학공업(주)의 Denka A-30을 methanol로 3회 세척한 뒤 사용하였다.

Methyl Methacrylate(MMA) : Tokyo Kasei제 특급시약을 5% NaOH 수용액으로 두번 씻고 증류수로

씻은 다음 CaCl₂로 탈수하여 감압증류한 중간유분 (b. p. 39°C/73mmHg)을 사용하였다.

Benzoyl Peroxide(BPO) : 일본 Hayashi제 특급 시약 10g을 chloroform 40ml에 넣어 용해하여 여과한 후 냉 methanol 100ml에서 재결정하여 진공 데시케이터 속에서 진공 건조시켜 사용하였다.

Acetone, n-hexane, toluene, tetrahydrofuran (THF), ethyl acetate, dimethylformamide(DMF), chloroform : 일본 Junsei제 특급 시약을 사용하였다.

Methanol : 공업용을 증류하여 사용하였다.

Argon : 시판 기체를 pyrogallol의 알칼리 용액, 황산, KOH, 그리고 실리카겔의 순서로 통과시켜 정제한 기체를 사용하였다.

기타 시약은 시판특급을 사용하였다.

기 기

1. IR spectrophotometer : Perkin-Elmer 1330을 사용하였다.

2. Fade-o-Meter : Atlas(U. S. A.)를 사용하였다.

3. Q. UV Weathering Tester : Q Panel UV B313 (U. S. A.)를 사용하였다.

4. Color Difference Meter : ND-101 DP(Japan)을 사용하였다.

Poly(AN-co-MMA) 합성 및 확인

환류냉각기가 부착된 500ml의 둥근 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 60rpm으로 교반하면서 30시간 동안 반응시킨 후 생성물을 10배의 methanol에 침전시켰다. glass filter(1G3)로 여과하여 진공건조

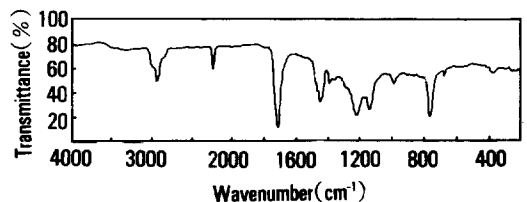


Fig. 1. IR spectrum of poly(AN-co-MMA) (DMF/Chloroform film).

가속에 향량이 될 때까지 건조시킨 다음 평량하였다. 반응생성물은 IR 스펙트럼으로 확인하였으며 Fig. 1에 나타내었다. 2900cm⁻¹에서 지방족 C-H, 2250 cm⁻¹에서 C≡N 및 1750 cm⁻¹에서 C=O의 신축 진동과 1450cm⁻¹에서 CH₂와 1375cm⁻¹에서 CH₃의 변각진동으로부터 Poly(AN-co-MMA)를 확인하였다.

Poly(AN-co-MMA)/CR의 블렌드

위에서 합성된 poly(AN-co-MMA)와 CR을 4 : 1 (무게비)조성비로 DMF와 Chloroform 혼합용매 (1 : 1 v/v)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 될 때까지 건조시켜 블렌드 시료를 얻었다.

그래프트 공중합

Acrylonitrile-EPDM-2-vinylnapthalene 그래프트 공중합체 합성에 사용한 방법을 응용하여¹⁹ acrylonitrile-CR-methyl methacrylate 그래프트 공중합체를 합성하였다. 먼저 본 실험에서 사용한 그래프트 공중합의 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

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 용매 (toluene, THF 혹은 toluene/THF 혼합용매)을 가하여 완전히 녹인 후 정해진 몰비의 acrylonitrile과 methyl methacrylate를 넣은 다음 0.06g의 BPO를

Table 1. Graft Copolymerization Conditions Used in This Study

Condition	Description
Mole ratio of [AN]/[MMA]	0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0
Reaction Temperature(°C)	60, 70, 80, 90
	Toluene/THF = 100/0
	75/25
Solvent System	50/50
	25/75
	0/100

10ml에 녹인 용액을 반응기에 가하였다. 아르곤 가스를 주입하면서 일정온도에서 600rpm으로 30시간 동안 교반하였다.

반응 완결 후 그래프트 중합 생성물을 10배의 methanol에 침전시켰다. 침전물을 glass filter(1G3)로 여과하여 진공건조기 속에서 향량이 될 때까지 건조시킨 다음 평량하였다. 얻어진 중합체에서 그래프트 중합체의 분리과정을 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 얻어진 중합체에서 ethyl acetate와 n-hexane (6 : 7 v/v)의 혼합용매를 가한 다음 48시간 동안 교반하여 용해 분리하였다. 미반응 CR을 10배의 methanol에 침전 여과한 후 향량이 될 때까지 건조시킨 다음 미반응의 CR 무게를 평량하였다. 혼합용매에 녹지 않는 혼합물을 Soxhlet 장치에 넣고 acetone을 가한 다음 48시간 동안 환류한 후 poly(AN-co-MMA)과 혼합물을 용해 분리하고 10배의 methanol에 침전시켜 건조한 후 평량하였다. 녹지 않는 혼합물과 DMF를 Soxhlet 장치에 넣고 48 시간동안 환류하여 poly(acrylonitrile)

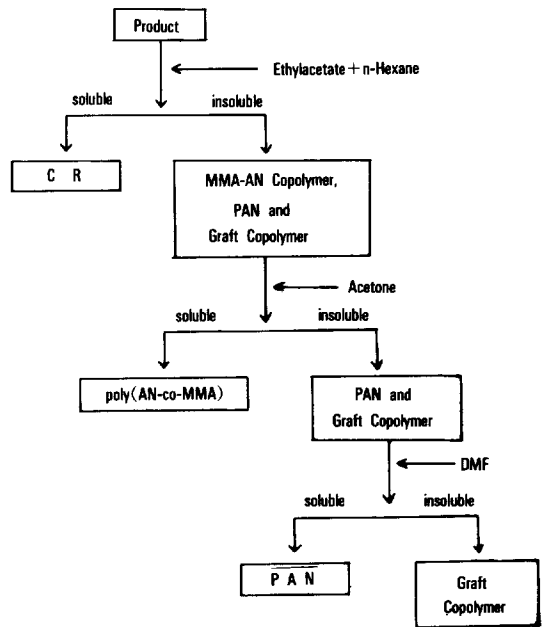


Fig. 2. Block diagram of graft copolymer isolation process.

(PAN)을 용해 분리한 다음 용해되지 않고 남아있는 그라프트 중합체를 methanol로 씻고 건조한 후 얻어진 중합체들로부터 다음식에 의하여 total conversion(%), 그라프트 율(%), 그라프트 효율(%)을 구하였다.²⁰

- 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(%) =
$$\frac{\text{weight of polymer in grafts}}{\text{total weight of polymer formed}} \times 100$$

특성측정

그라프트 공중합체의 확인 : 그라프트 공중합체에 서 얻어진 각종 고분자를 분리하여 IR 스펙트럼으로 확인하였다.

내광성 : PE로 coating한 은폐지(hiding paper)에 시료 1.5g을 THF 5ml에 용해시킨 용액을 도포하여 applicator로 두께 35μm의 film을 만들고 수일 동안 상온에서 향량이 될 때까지 건조하였다. 건조된 film을 5×10 cm²로 절단하여 Fade-o-Meter에 넣고 일정시간(0.5~2.0hr) 동안 U.V.에 노출시킨 뒤 60℃에서 상대습도 65%하에서 내광성을 측정하였다.

내후성 : 내광성 측정에서와 같이 은폐지에 시료용액을 도포하여 만든 film를 3×5cm²로 절단한 각 시편을 Weathering Tester 내에서 일정시간 (0.5~2.0hr) 동안 U.V.와 수분에 노출시킨 뒤 내후성을 측정하였다. 이때 사용한 UV Lamp (ASTM G53)는 315-280nm을 사용하였으며 측정온도는 60℃로 유지하였다.

결과 및 고찰

그라프트 공중합체의 확인

얻어진 acrylonitrile-CR-methyl methacrylate

graft copolymer의 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 그라프트 공중합체를 확인하였다.

그라프팅 효율에 미치는 영향

AN-CR-MMA 그라프트 공중합체의 내광성과 내후성 분석에 앞서 그라프트 공중합체를 얻을 때의 그라프팅 효율에 미치는 제반 실험 조건의 영향을 조사하여 이들을 Table 2에 요약하였다.

AN과 MMA농도비에 따른 영향 : 먼저, 반응온도와 용매를 일정하게 하고 AN과 MMA의 몰비를 0.1~5.0까지 변화시키면서 각각 중합반응을 행한 결과가 Table 2에 나타나 있다.

총전환율과 그라프트 효율은 몰비가 증가할수록 증가하였다. AN과 MMA 공중합에 대한 반응성은 r₁ = 0.13, r₂ = 1.16으로 보고되어 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 그라프트 되게 되므로 그라프트 효율이 증가한다고 볼 수 있다. 그러나 몰비가 3 이상에서는 공중합의 형성에 의한 점도의 상승으로 그라프트 중합이 상대적으로 일어나기 힘들기 때문에 효율의 증가폭이 둔화된다고 할 수 있다.

반응온도에 따른 영향 : [AN]/[MMA]의 몰비와 용매를 일정하게 하고 반응온도의 변화에 따른 그라

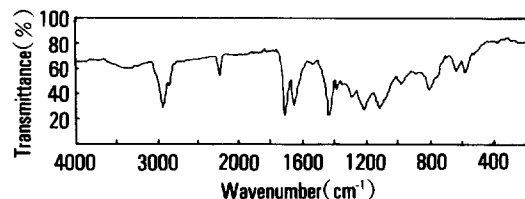


Fig. 3. IR spectrum of Acrylonitrile-CR-Methyl methacrylate graft copolymer (DMF/Chloroform film).

프트 공중합의 실험에 있어서 그래프트 효율의 변화가 역시 Table 2에 나타나 있다.

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 공중합체보다 각 monomer의 단일중합이나 poly(AN-co-MMA) 공중합체의 생성이 용이한데 기인된다고 할 수 있다.^{22,23}

용매의 영향: [AN]/[MMA]의 몰비와 중합온도를 일정하게 하고 toluene과 THF의 혼합비에 따라 그래프트 중합한 결과를 역시 Table 2에 나타내었다.

THF의 양이 증가할수록 그래프트 효율이 감소하였다. 이러한 현상은 용매의 종류 및 용매의 조성에 따라 생성된 중합체들에 대한 용해도 정도가 다른데

기인하는 것으로 생각할 수 있다.^{24,25}

실온에서 용매 test 결과 toluene에는 CR과 그래프트 공중합체가 둘 다 잘 용해되지만, THF에는 CR은 잘 용해되나 생성물인 그래프트 공중합체는 잘 용해되지 않는 현상이 나타났다. 그러므로 반응시간이 경과함에 따라 CR chain에 AN과 MMA의 그래프트양이 증가하게 되면 polymer chain의 conformation을 용매의 용해력으로 고려하여 판단할 때 toluene 용액중에서가 THF 용매 중에서 보다 상대적으로 AN과 MMA가 충돌하기 쉬운 형태를 취할 것으로 생각되며, 따라서 그래프트 효율은 THF-rich쪽에서 toluene-rich 쪽으로 갈수록 큰 것으로 생각된다.

내광성

색차(color difference) 이론에서 삼차원적 측정 방법으로 미국 표준국에서 제정한 NBS(National Bureau of Standards) 단위인 색차이를 나타내는

Table 2. Effect of Mole Ratio of AN and MMA, Reaction Temperature or Solvent on the Graft Copolymerization of AN and MMA onto CR

Experimental Conditions	Total Conversion (%)	Grafting Ratio (%)	Grafting Efficiency (%)	Remarks	
[AN]/[MMA]	0.1	55	46	32	
	0.5	57	69	41	
	1.0	59	92	46	Solvent ; toluene
	2.0	60	137	51	Reaction temp ; 80°C
	3.0	61	182	56	Reaction time ; 30hr
	4.0	63	231	58	
	5.0	69	290	61	
Reaction temperature (°C)	60	53	85	31	Solvent ; toluene
	70	58	105	35	[AN]/[MMA]=3.0
	80	61	182	56	Reaction time ; 30hr
	90	66	131	36	
Solvent	Toluene(100)	61	182	56	
	Toluene/THF (75/25)	58	150	50	[AN]/[MMA]=3.0
	Toluene/THF (50/50)	48	113	46	Reaction temp. ; 80°C
	Toluene/THF (25/75)	49	88	35	Reaction time ; 30hr
	THF (100)	47	79	33	

ΔE 는 Hunter-Schofield의 색차식 $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ 에 의하여 구할 수 있다.^{26~28} ΔE 값이 작을수록 색차이가 작고 따라서 내광성이 나 내후성이 크다는 것을 나타낸다.

시료를 Fade-o-Meter에 각각 2hr동안 빛을 조사한 후 color difference meter에 의해 ΔL , Δa , Δb 값을 측정하여 그래프트 공중합체와 CR, poly(AN-co-MMA)에 대해 계산된 data를 Fig. 4에 나타내었다.

120분 동안 광조사했을 때 CR의 ΔE 값은 42.76 이고 그래프트 공중합체는 4.26으로 그래프트 공중합체의 내광성이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 사실은 PMMA의 우수한 내광성에 기인한 것으로 생각할 수 있다. Fig. 4에 poly(AN-co-MMA)/CR 블렌드의 ΔE 값도 함께 나타내었는데 120분 동안 광조사했을 때 ΔE 값은 18로 AN과 MMA 성분이 CR의 내광성을 크게 개선시키는 효과를 가짐을 알 수 있다. 블렌드의 ΔE 값과 비슷한 조성을 갖는 그래프트 공중합체의 ΔE 를 비교하면 단순 블렌드에 의한 내광성 향상 효과보다는 그래프트 공중합에 의한 내광성 향상 효과가 훨씬 우수한 것을 알 수 있다.

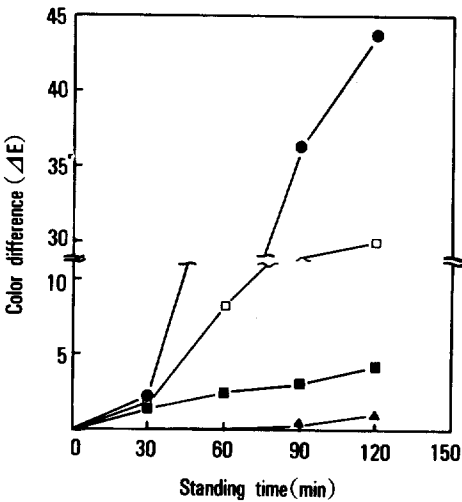


Fig. 4. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation for various samples : (—●—) CR, (—▲—) poly(AN-co-MMA), (—□—) poly(AN-co-MMA)/CR blend (4 : 1 by wt.%), (—■—) AN-CR-MMA graft copolymer.

Fig. 5에서는 [AN]/[MMA]의 몰비에 따른 내광성 값으로 몰비가 증가할수록 ΔE 값이 약간씩 감소하는데 이는 물론 AN과 MMA 성분의 내광성 향상 효과에 기인한다. 그러나 Fig. 5를 자세히 관찰하면 [AN]/[MMA]의 몰비가 3.0까지는 큰폭으로 내광성이 향상되나 3.0 이상에서는 그 경향이 둔화되는 것을 볼 수 있는데 이 현상은 [AN]/[MMA] 몰비에 따른 그래프트 효율과도 어느 정도 관계가 있음을 의미한다. 즉 앞에서 기술하였듯이 [AN]/[MMA]의 몰비가 증가할수록 [AN]과 [MMA]의 그래프트 효율이 증가하나 몰비가 3.0이상일 때에는 그래프트 효율의 증가폭이 둔화되고 따라서 AN과 MMA의 그래프트에 의한 내광성 향상 효과가 둔화된다고 생각 된다.

Fig. 4에서 고찰하였듯이 비슷한 조성을 갖는 poly(AN-co-MMA)/CR의 단순 블렌드에 비해 그래프트 공중합체의 경우가 내광성 향상 효과가 더 크다는 결과로부터, 본 논문에서는 [AN]/[MMA]의 몰비에 따른 내광성 결과를 그래프트 효율만으로 설명하

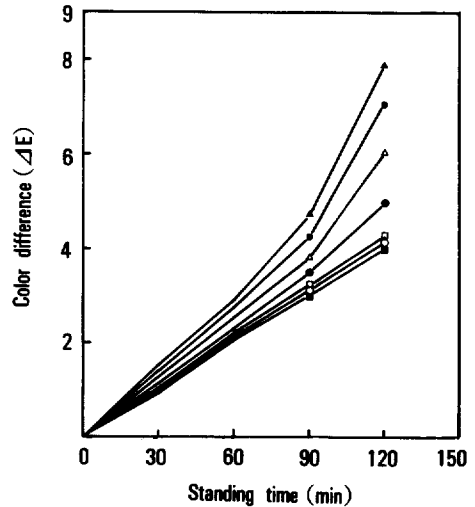


Fig. 5. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation for various mole ratios : (—▲—) [AN]/[MMA]=0.1, (—●—) [AN]/[MMA]=0.5, (—△—) [AN]/[MMA]=1.0, (—●—) [AN]/[MMA]=2.0, (—□—) [AN]/[MMA]=3.0, (—○—) [AN]/[MMA]=4.0, (—■—) [AN]/[MMA]=5.0.

였다.

그러나 Fig. 5의 결과에 대한 보다 정확한 해석은 그래프트 사슬내의 AN과 MMA의 구성비를 정확히 알아야만 가능할 것으로 생각된다. 그래프트 공중합체의 내광성 경향은 AN과 MMA성분 자체의 상대적인 조성에 따라 달라질 것으로 예상되기 때문에, 그래프트 효율과 그래프트 공중합체의 정확한 microstructure 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 6에서는 중합 온도에 따른 그래프트 공중합체의 내광성을 나타내었다. 80°C에서 4.26으로 가장 우수하였다.^{22,23} 개시제인 benzoyl peroxide(BPO)의 활성을 고려하면 80°C 이하에서 그래프트 효율이 온도에 따라 증가하나 그 이상에서는 감소하기 때문에 [AN]과 [MMA]에 의한 내광성 향상 효과는 80°C에서 가장 큰 것으로 여겨진다.

Fig. 7에서는 용매효과에 의한 그래프트 공중합체의 내광성을 나타내었으며 toluene에 대한 THF의 양이 증가할수록 ΔE 값이 크게 증가하였다. toluene과 THF의 혼합용매에서는 THF비가 증가할수록, toluene의 비가 감소할수록 내광성은 감소하였다. 즉 toluene을 용매로 사용할 때가 THF를 용매로 사용할 때보다 내광성이 우수함을 알 수 있다.

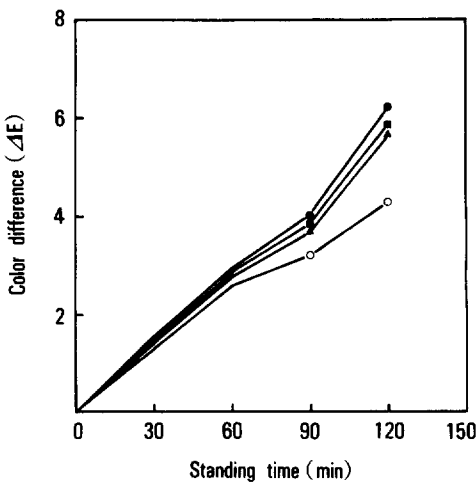


Fig. 6. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation for various reaction temperatures : (●) 60°C, (■) 70°C, (○) 80°C, (▲) 90°C.

물론 이러한 현상은 용매의 종류 및 용매의 조성에 따라 생성된 중합체들에 대한 용해도 정도가 다르고 그에 따라 그래프트 효율이 달라지는데 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

내후성

그래프트 공중합에서 합성한 그래프트 공중합체와 CR, poly(AN-co-MMA)의 시료를 Weather-o-Meter에서 2시간 동안 U.V.와 물을 조사한 후 color difference meter에 의한 ΔL , Δa , Δb 값을 측정하여 Hunter식에 의해 계산된 data를 Fig. 8에 나타내었다.

CR의 ΔE 값은 62.65이고 poly(AN-co-MMA)/CR 블렌드의 ΔE 값은 24.05이며 그래프트 공중합체에서는 8.32로 그래프트 공중합체의 내후성이 CR보다 8배 증가하였다. 이러한 사실은 poly(AN-co-MMA)의 ΔE 값이 1.18로 그래프트 공중합에서 내후성이 좋은 AN과 MMA가 CR에 그래프트 되는데 기인한다고 할 수 있다.

Fig. 9에서는 [AN]/[MMA]의 몰비에 따른 내후성을 나타낸 것으로 내광성의 경향과 마찬가지로

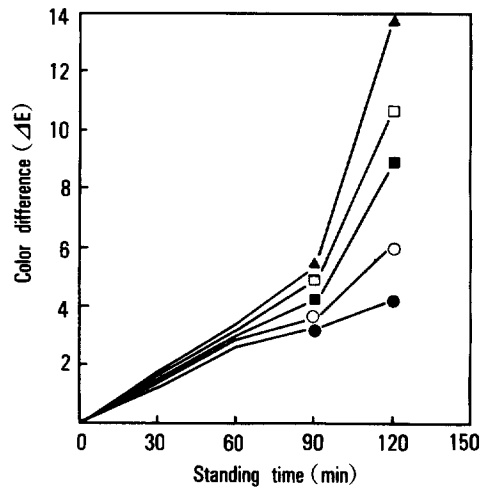


Fig. 7. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation for various solvent systems : (●) toluene (100), (○) toluene/THF (75/25), (■) toluene/THF (50/50), (□) toluene/THF (25/75), (▲) THF (100).

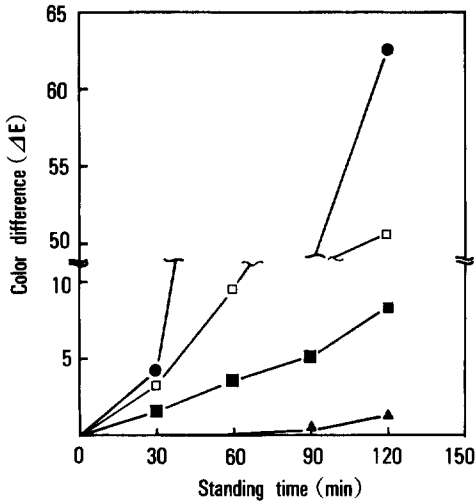


Fig. 8. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation and water shower for various samples : (—●—) CR, (—▲—) poly(AN-co-MMA), (—□—) poly(AN-co-MMA)/CR blend(4 : 1 by wt.%), (—■—) AN-CR-MMA graft copolymer.

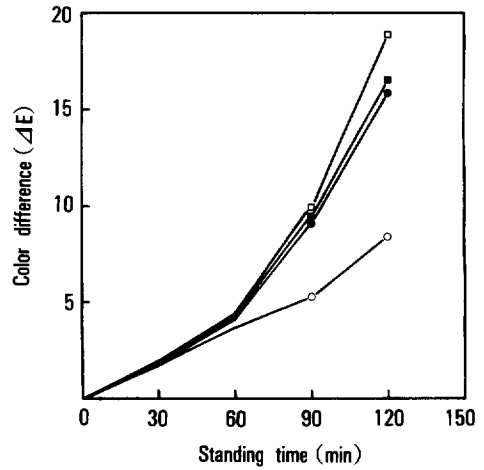


Fig. 10. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation and water shower for various reaction temperatures : (—□—) 60°C, (—■—) 70°C, (—○—) 80°C, (—●—) 90°C.

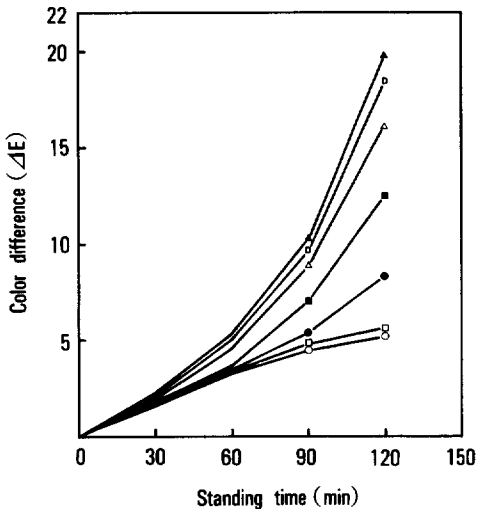


Fig. 9. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation and water shower for various mole ratios : (—▲—) [AN]/[MMA]=0.1, (—◇—) [AN]/[MMA]=0.5, (—△—) [AN]/[MMA]=1.0, (—■—) [AN]/[MMA]=2.0, (—●—) [AN]/[MMA]=3.0, (—□—) [AN]/[MMA]=4.0, (—○—) [AN]/[MMA]=5.0.

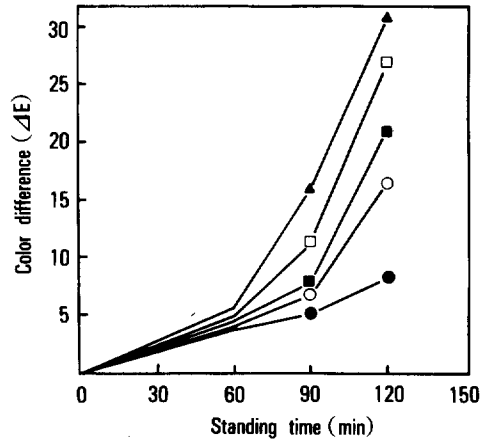


Fig. 11. Plot of color difference vs. standing time under UV irradiation and water shower for various solvent systems : (—●—) toluene (100), (—○—) toluene/THF (75/25), (—■—) toluene/THF (50/50), (—□—) toluene/THF (25/75), (—▲—) THF (100).

[AN]/[MMA] 몰비가 증가할수록 CR에의 AN과 MMA의 그래프트 효율은 증가하고 따라서 내후성은 증가한다. 여기서도 내광성 결과와 마찬가지로 이 결과를 더욱 정확히 고찰하려면, 그래프트 효율과 그래프트 사슬내의 AN 및 MMA의 구성비의 관계에

대한 보다 상세한 연구가 필요하다고 본다.

Fig. 10에서는 중합온도에 따른 그래프트 공중합체의 내후성을 나타내었으며 내광성의 경향과 마찬가지로 80°C일 때가 가장 우수하였다. Fig. 11에서는 용매변화에 따른 그래프트 공중합체의 내후성을 나타내었으며 THF의 양이 증가할수록 ΔE 값이 크게 증가하였다. 즉 toluene을 용매로 사용할 때가 THF를 용매로 사용할 때나 혹은 toluene과 혼합용매에서 THF의 양이 증가할 때보다 합성된 그래프트 공중합체의 내후성이 우수하였으며 이러한 경향도 내광성의 경우와 동일하였다.

결 론

CR에 acrylonitrile(AN)과 methyl methacrylate (MMA)을 라디칼 그래프트 공중합시키고 중합된 그래프트 공중합체의 내광성과 내후성에 미치는 중합 조건의 영향을 고찰한 결과 [AN]/[MMA]의 몰비가 증가할수록 toluene을 용매로 사용할 때와 반응온도가 80°C일 때 합성된 그래프트 공중합체의 효율이 높은 것으로 나타났고, 그래프트 효율이 높은 조건에서 그래프트 공중합체의 내광성과 내후성이 양호한 것으로 나타났다.

결론적으로 AN-CR-MMA 그래프트 공중합체는 CR보다 내광성과 내후성이 상당히 우수함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- O. Olabisi, "Polyblends" in Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 18, John Wiley & Sons, New York (1982).
- W. J. MacKnight, F. E. Karasz, and J. R. Fried, in "Polymer Blend", Vol. 1 (D. R. Paul and S. Newman ed.), Academic Press, New York (1978).
- M. T. Shaw, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 449 (1974).
- V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.*, **33**, 1601 (1978).
- T. Sulzberg, *J. Appl. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2747 (1970).
- J. A. Blanchett and L. E. Nielson, *J. Polym. Sci.*, **20**, 317 (1956).
- E. M. Bevilacqua, *J. Polym. Sci.*, **24**, 292 (1957).
- H. Jabloner and R. H. Humma, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 763 (1973).
- M. Matsuo, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 206 (1963).
- S. Lenka, P. L. Nayak, I. B. Mohanty, and S. N. Mishra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 2711 (1985).
- G. Sudesh Kumer, V. Kalpagam, and U. S. Nandi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 915 (1985).
- H. Miyama, H. Shimada, N. Fujii, and Y. Nosaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 115 (1988).
- J. Gassot, *Rev. Gen. Caoutchouc*, **26**, 273 (1949).
- S. P. Rao and M. Santappa, *J. Polym. Sci.*, **11**, 2681 (1967).
- Y. Iwakura, T. Kurosaki, and N. Nakabyashi, *Macromol. Chem.*, **44**, 570 (1961).
- M. Morimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261 (1981).
- C. L. Meredith, R. E. Barrett, and W. H. Bishop, U. S. Pat. 3,538,190 (1970).
- Y. O. Bae, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2,121 (1991).
- D. J. Park and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **14**, 1, 1 (1990).
- A. Dipak and K. Raval, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2201 (1988).
- J. Bandrup and E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley, New York (1975).
- 前川, 林晃, 宇野, 岡村, 高分子化學, **21**, 323 (1964).
- C. W. Wilson and E. R. Santee, *Science*, **8**, 97 (1965).
- H. Omichi and V. T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3059 (1985).
- G. Odian, A. Rossi, and E. N. Trachtenberg, *J. Polym. Sci.*, **42**, 575 (1960).
- W. S. Stiles and J. M. Burch, *Optics Acta.*, **2**, 168 (1955).
- N. I. Speranskaya, *Optics and Spectroscopy*, **7**, 424 (1959).
- F. Schofield; Nat'l. Paint, Varnish, Lacquer Assoc. Scient. Soc. Circular., **644** (1943).