

클로로프렌고무와 글리시딜메타아크릴과의 그라프트 공중합 반응과 그 공중합물의 접착능에 관한 연구

東亞大學校 工科大學 工業化學科

孫晉彥 · 崔秉權*

(1976. 3月 15日 接受)

Studies on the Graft Copolymerization of Glycidymethacrylate to Chloroprene Rubber and the Adhesive Nature of the Copolymer.

by

Jin-Eon Sohn, Byong-Kwon Choi

Dept. Ind. Chemistry, College of Eng., Dong-A University, Busan. (March 15, 1976)

ABSTRACT

It has been studied the graft copolymerization of glycidyl-methacrylate monomer containing two functional groups (vinyl- & epoxy-) to chloroprene rubber. The reaction occurred in the manner of chain transfer mechanism was carried out by means of solution polymerization in toluene in the presence of benzoyl peroxide as the radical initiator.

The graft copolymer obtained from this work was analyzed by using IR spectrum, and the physical properties of the polymer such as the thermal behavior were also studied according to TG-DTA methods, and the potency of adhesiveness for the purpose of commercial application was investigated.

Experimental results for the graft copolymerization are summarized as follows.

1) A small amount of initiator (0.5%) and 50% of monomer showed the best result for the grafting of monomer to the polymer chain of rubber while the 15% of rubber solution was found to be most suitable to raise either for the grafting ratio or the polymerization ratio.

2) Optimum temperature for better yield of graft copolymer was proved to be at 75°C~80°C while those of reaction time was to be 1~2 hours.

I. 서 론

고무와 비닐계 단량체와의 그라프트공중합반응과 그 공중합물에 대한 연구는 여러가지 관점에서 많은 연구가 보고되어 있다.^{1)~13)}

또한, 이들 공중합물에는 고무와 금속¹⁴⁾ 혹은 고무와 PVC의 접착에 응용될 것도 있는데¹⁵⁾ 이들에 사용된 비닐계 단량체는 거의 대부분이 AN, MMA, VAC 등으로서 단량체 분자내의 활성기가 중합반응에 기여

하는 비닐기에 한정되어 있다.

따라서, 비닐기가 고무 분자사슬에 그라프트되면, 호모폴리머나 혹은 공중합물을 생성하여, 결국 공중합물에는 반응성이 남지 않게 되는 것이다. 그래서 단량체 분자중에 반응성이 다른 두개의 작용기를 가진 단량체로써, 즉, 비닐기와 에폭시기, 혹은 비닐기와 N-메톡시아미드기를 지닌 단량체로써 고무에 그라프트시키면 중합물 중에는 반응성 에폭시기¹⁶⁾나 N-메톡시아미드기등이 남게 되는 반응성 공중합물이 얻어지게 되며, 고무 뿐만아니라, 합성섬유, 플라스틱등에도 응용되고 있다¹⁷⁾.

이렇게 얻어진 반응성 공중합물은 접착제 원료로서

* 東成化學工業株式會社

도 유용할 수 있으며, 특히 고무 합성첨유의 집착에 유용한 반응성 공중합물이 될 수 있을 것으로 생각되어 본 실험은 단량체 분자내에 비닐기와 에톡시기를 지닌 GMA를 단량체로 하여, 이것을 합성 고무중에서 고무용 집착제 원료로 많이 쓰이고 있는 CR에 그라프트공중합을 시도하였다.

또한, 합성된 그라프트 공중합물을 이용하여 고무 합성첨유 집착에 응용될 수 있는 가를 알기위하여, 그 성능 시험을¹⁸⁾ 행하였다.

본 논문은 이 CR-GMA 그라프트 공중합반응을 지배하는 몇가지 인자에 따라 반응조건을 검토 하였으며 IR 및 TG-DTA 등의 기기 분석을 행하여, 구조 및 열적 성질을 조사하였으며, 응용면에 있어서 반응성 집착제로서의 성능을 조사하여, 그 결과를 다음과 같이 보고하는 바이다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 시약은 1급 시약으로서 CR은, DENKA A-90 (Moony viscosity, ML 1+4 at 100°C, 48±4), GMA는 MITSUBISHI RAYON 제를, NaOH 세척법에¹⁹⁾ 의하여 중합방지제를 제거한 후 사용하였고, BPO는 HAYASHI 제, 톨루엔과 시클로헥산은 및 기타 시약은 일본 WAKO 제를 사용했다.

또한, 중합물 분석에 사용된 IR Spectrophotometer는 JASCO-IRA-JJ (JAPAN)이며, TG-DTA는 Stanton Redcroft HT-F-STA (London)을 사용하였다.

2. 실험방법

그라프트 공중합물의 합성은 연쇄이동기구에²⁰⁾ 의하여 폴리마 (CR) 존재하에 개시제 (BPO) 및 단량체 (GMA)를 첨가하여 용액중합을 행하였다. 실험 조건의 한 예를 들면 CR 30g을 삼구 플라스크에 넣고 톨루엔 130g을 넣어 교반 용해시켜 고무 용액을 만든 다음 시클로헥산 250g을 가하고 다시 교반하면서 75°C까지 온도를 상승시킨후 GMA 45g 및 별도로 톨루엔 10g에, BPO 0.5g을 용해시킨 것을 주입하여, 80°C에서 90분 동안 반응을 계속하였다. 반응을 끝낸후 냉각하여 반응물에 10배의 메탄올을 가하여, 침전 정지시킨후 상등액을 분리하고, 침전물을 감압 건조 칭량후 DMF:메탄올=4:3 비율의 용제로 다시 용해 침전 정지후 상등액을 분리하고 침전물을 감압 건조하여 칭량하였다.

3. 성능 시험(집착시험)

3-1. 시 료

- 가. CR-GMA 그라프트 중합물(그라프트율 77%)
- 나. CR 폴(D-TAC 96)
- 다. 가황고무(신발창용 재질고무)
- 라. 나일론 직포(210D/N, 420D/N, 1200D/N,) 산성 염료 염색)
- 마. 경화제 (Desmodur R: Bayer 제)

3-2. 집착 방법

나일론면에 프라이마(primer)로서 CR-GMA 그라프트 중합물을 도포 한후 50~55°C에서 10분 건조후 CR 폴(D-TAC 96)을 다시 도포한 후 50~55°C에서 10분 건조하고, 한편으로 가황고무에, CR 폴을 도포 후 50~55°C에서 10분 건조하여 양 피착제를 집착, 충분히 압착시킨 후 공기압 2.5kg/cm², 수증기압 5kg/cm²의 가황가마에서 45분간 가열 경화 시킨다.

3-3. 박리 시험

가황고무 물리 시험 방법에 의거하여 시험하였다.

III. 결과 및 고찰

1. CR-GMA 그라프트공 중합물의 합성

1-1. 개시제의 농도에 따른 변화

단량체에 대하여, 개시제 (BPO)를 0.5~3%까지 증량하면서 각각 실험한 결과에 따라 중합율 및 그라프트 효율의 변화를, 표 1에 나타냈으며, 그림 1, 2에 나타낸 바와 같이 개시제 양의 증가에 따라 중합율은 증가하는 경향을 나타냈고, 그라프트 효율은 반대로 감소하는 경향을 나타냈는데, 이것은 반응 속도론적으로 구한 그라프트 효율의 이론식²¹⁾과 일치한다.

즉, 호모 중합체의 생성을 억제하기 위하여는, 소량의 개시제를 사용하는 것이 유효하다는 것을 알았다.

Table 1. Effect of graft copolymerization with regard to the quantity of initiator

Quantity of initiator (%)	polymerization ratio (%)	grafting ratio of monomer (%)
0.5	49.9	79.8
1.0	65.6	54.2
1.5	73.8	28.5
2.0	83.2	15.8
2.5	82.3	12.5
3.0	83.0	14.0

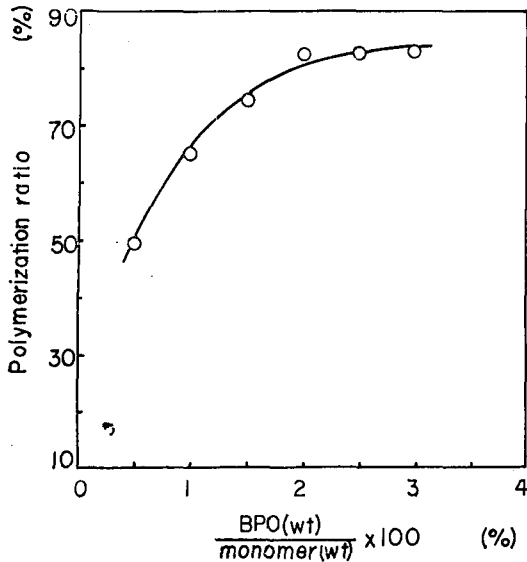


Fig.1 Polymerization ratio according to the quantity of initiator for the graft copolymerization of GMA onto CR.

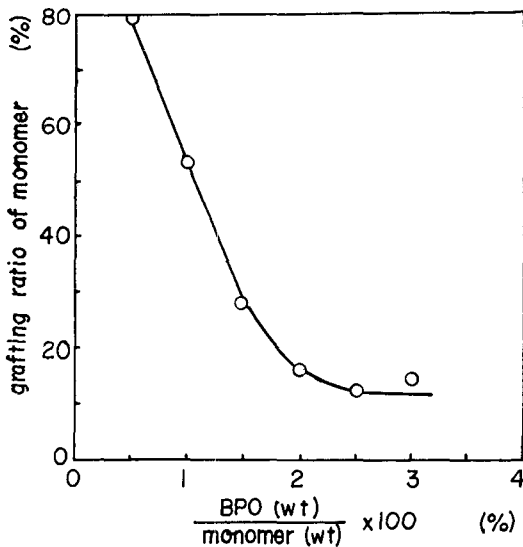


Fig.2 Grafting ratio of GMA according to the quantity of initiator for the graft copolymerization onto CR.

1-2. 단량체의 농도에 따른 변화

CR 30g에 대하여 단량체량을 15g~55g까지 변화시키면서 각각 중합 반응을 행한 결과, 중합율 및 그래프트 효율은 표 2와 같으며, 그림 3, 4와 같이 단량체량의 증가에 따라 중합율은 증가하나, 그 그래프트 효율은 감소한다. 이러한 현상은 단량체의 농도가 증가되면 개시제의 라디칼이 고무 분자 골격에 공격하지 않고, 오히려 단량체와 반응하여 호모 중합이 시작되며, 이 개시 반응의 라디칼은 고무 골격에의 연쇄 이동보다도 호모 중합반응의 성장 반응쪽에 더욱 관여하게 된다는 천연 고무의 경우⁵⁾와 일치한다.

Table. 2. Effect of graft copolymerization at different concentration of monomer

Quantity of monomer (GMA(wt) / CR (wt) × 100)%	polymerization ratio (%)	grafting ratio of monomer (%)
50	28.8	79.2
83	37.2	70.6
117	51.4	60.1
150	63.1	49.9
183	65.6	40.5

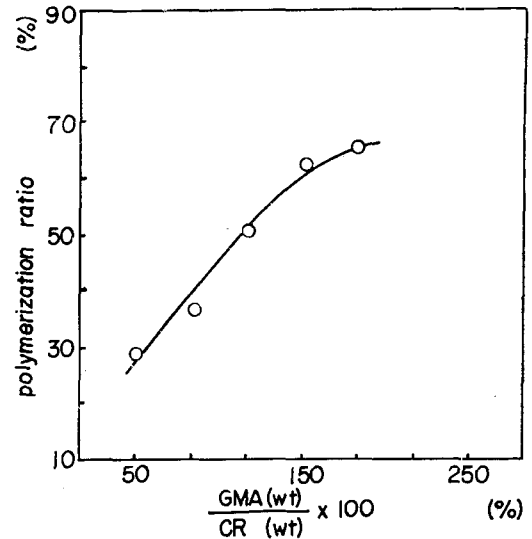


Fig.3. Polymerization ratio according to the quantity of monomer for the grafting onto CR.

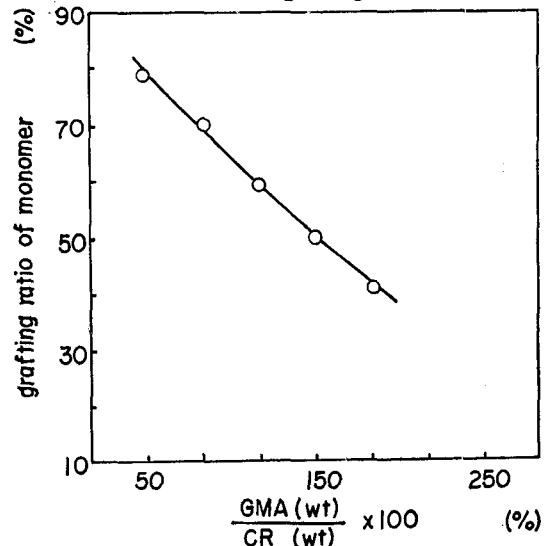


Fig.4. Grafting ratio of GMA according to the quantity of monomer for the graft copolymerization onto CR.

1-3. CR 농도에 따른 변화

CR 용액의 농도를 변화시키면서, 각각 중합반응을 행하였고, 그 결과에 따라 중합율 및 그래프트 효율을

표 3에 나타냈으며, 그림 5, 6에 나타난 바와 같이 농도의 증가에 따라 중합율과 그라프트 효율 모두가 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는, 용제 장애의 감소로 반응이 촉진된 현상이며, 반응을 및 그라프트 효율을 좋게 하기 위하여, 고농도 용액반응이 유효하다는 것을 알았으나, 고무용액 농도 15% 이상에서는 점도가 높아서 반응이 불가능 하였다.

Table 3. Effect of graft copolymerization at different concentration of CR Solution of solvent

Concentration of CR solution (%)	polymerization ratio (%)	grafting ratio of monomer (%)
5	55.4	40.1
10	62.0	55.4
15	68.3	61.2

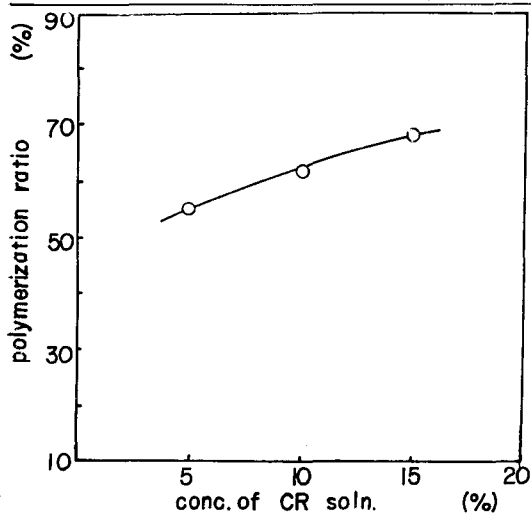


Fig. 5. Polymerization ratio according to the concentration of CR solution for the graft copolymerization of GMA onto CR.

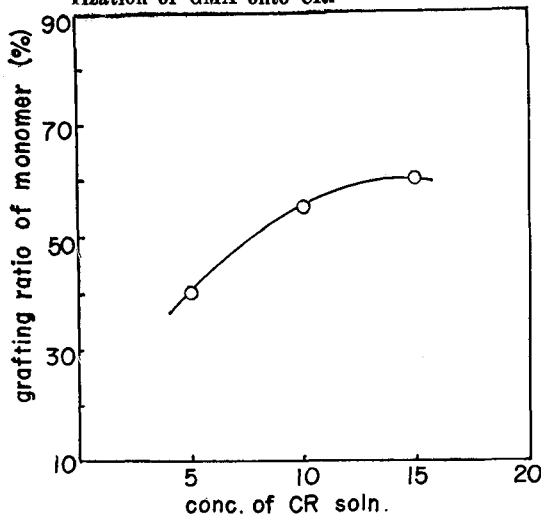


Fig. 6. Grafting ratio of monomer according to the concentration of CR solution for the graft copolymerization of GMA onto CR.

1-4. 반응 온도에 따른 변화

반응 온도에 따른 변화는 개시제(BPO의 톨루엔 용액의 분해 온도가 74°C이므로 75°C~95°C까지 온도

Table 4. Result of graft copolymerization at various reaction temperature.

Temp(°C)	polymerization ratio (%)	grafting ratio of monomer (%)
75	24.9	83.5
80	66.2	57.3
85	73.8	46.5
90	76.1	35.2
95	75.7	26.3

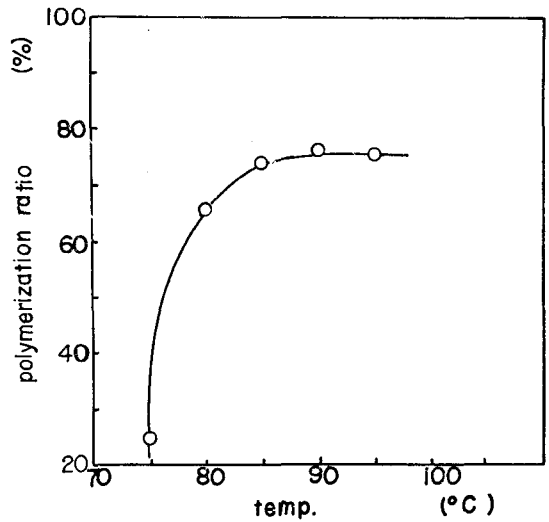


Fig. 7. Polymerization ratio according to the reaction temperature for the graft copolymerization of GMA onto CR.

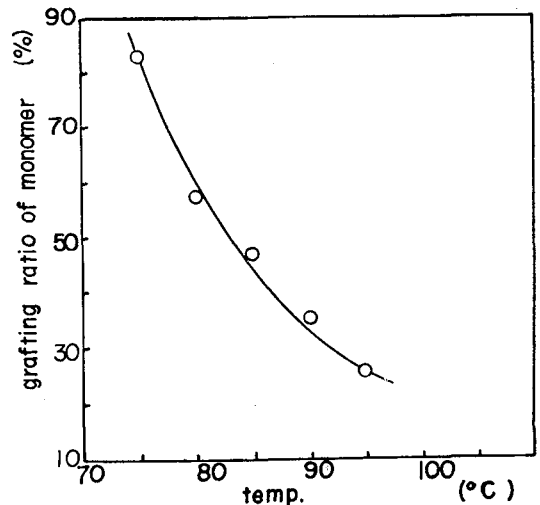


Fig. 8. Grafting ratio of monomer according to the reaction temperature for the graft copolymerization of GMA onto CR.

를 상승시키면서 각각 실험을 행하였고, 이때 얻어진 각 온도에서의 중합율 및 그래프트 효율은 표 4와 같으며, 그림 7, 8에 나타낸 바와 같이 온도 상승에 따라 중합율은 증가하고 그래프트 효율은 감소하는 경향을 나타내고, 75~80°C의 온도가 반응 온도로 적합함을 알수 있었다. 이러한 온도 상승에 따른 그래프트 효율의 저하는 연쇄 이동 반응의 활성화 에너지 보다도 중합 개시의 에너지가 크기 때문이라고 알려져있다.²¹⁾

1-5. 반응 시간에 따른 변화

개시제 및 단량체를 가한후 1~5 시간 까지 각각 반응시켜 얻은 결과는 표 5와 같으며, 그림 9, 10에 나타낸 바와 같이, 반응 시간이 길어짐에 따라 중합율은 증가하고 그래프트 효율은 감소 하나, 2시간 후에는 현저한 차이가 없음을 보아, BPO 활성 기간이 2~3시간 임을 알았다.

Table.5. Result of graft polymerization at different reaction time.

Time (hr)	polymerization ratio(%)	grafting ratio of monomer (%)
1	20.8	75.0
2	64.2	46.4
3	69.3	41.5
4	71.5	40.1
5	73.9	40.0

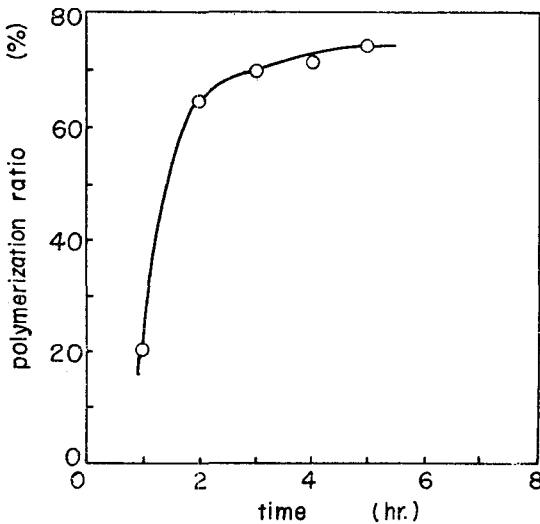


Fig.9. Polymerization ratio according to the reaction time for the graft copolymerization of GMA onto CR.

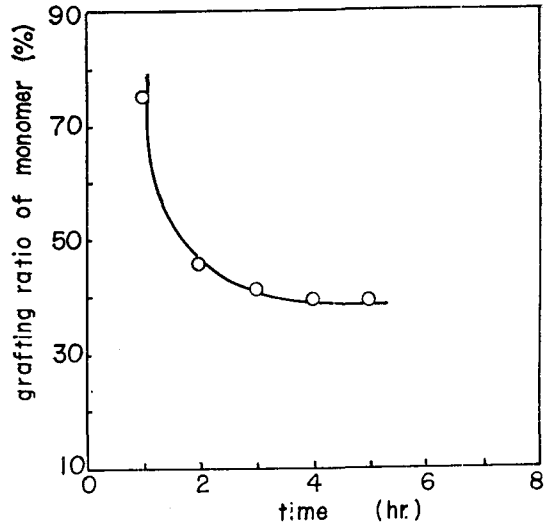


Fig.10. Grafting ratio of monomer according to the reaction time for the graft copolymerization of GMA onto CR.

1-6. 고무폴리머 용액에 BPO 첨가후 단량체 첨가 시간에 따른 변화

BPO가 분해하여, 라디칼이 형성되어 고무폴리머를 공격하여, 고무폴리머 라디칼 형성에 따른 중합율 및 그래프트 효율을 각각의 반응에서 관찰한 결과는 표 6과 같으며, 그림 11, 12에서 나타난 바와 같이 중합율은 시간에 따라 서서히 감소하고 40분 이후에는 일정한 값을 나타냈고, 그래프트 효율은 BPO 첨가후 10분후에 단량체를 첨가 하는 것이 가장 효과적임을 알았다.

Table.6. Result of graft copolymerization by various charging time of monomer in the charge of BPO to CR solution

Time(min)	polymerization ratio(%)	grafting ratio of monomer (%)
0	67.5	57.4
10	63.5	62.1
20	61.7	61.3
30	60.5	38.1
40	58.5	36.2
50	59.0	35.2
60	59.0	34.1

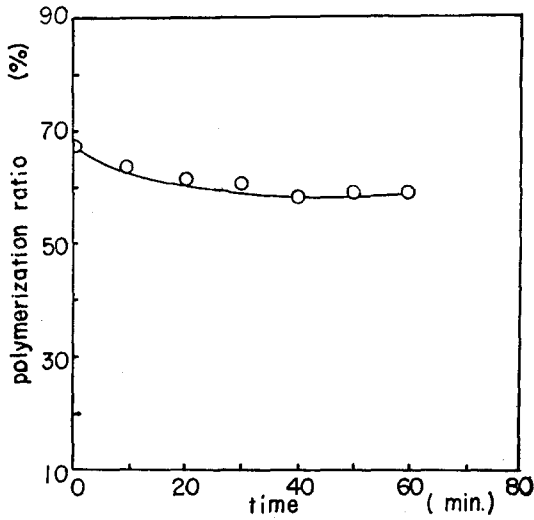


Fig.11. Polymerization ratio according to the charging time of monomer.

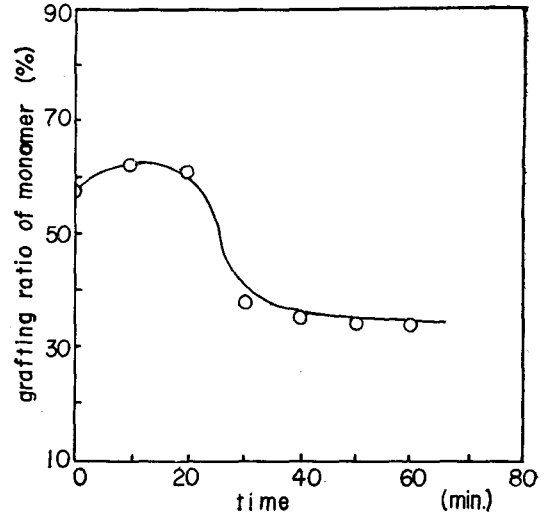


Fig.12. Grafting ratio of monomer versus charging time of monomer.

2. CR-GMA 그래프트 공중합물의 분석

2-1. IR에 의한 구조결정

반응전의 CR 및 GMA의 IR 스펙트럼은 그림 13, 15 이고, 또한 그래프트 중합물의 IR 스펙트럼은 그림 14

와 같이 910cm^{-1} , 943cm^{-1} , 1090cm^{-1} 에서 CMA의 에폭시 구조를 따랐으므로, 그래프트 중합이 된 것을 정성적으로 알 수 있었으며, 또한 3000cm^{-1} 와 1650cm^{-1} 에서 비공액 C=C를 나타내고 있는데, 이것은 GMA의 불포화기에서 나타났던 흡수곡선은 없어지고 CR의 불포화기만을 나타내는 것이므로, 이것은 고무분자의 2중 결합은 그대로 있고 GMA의 2중 결합이 포화되

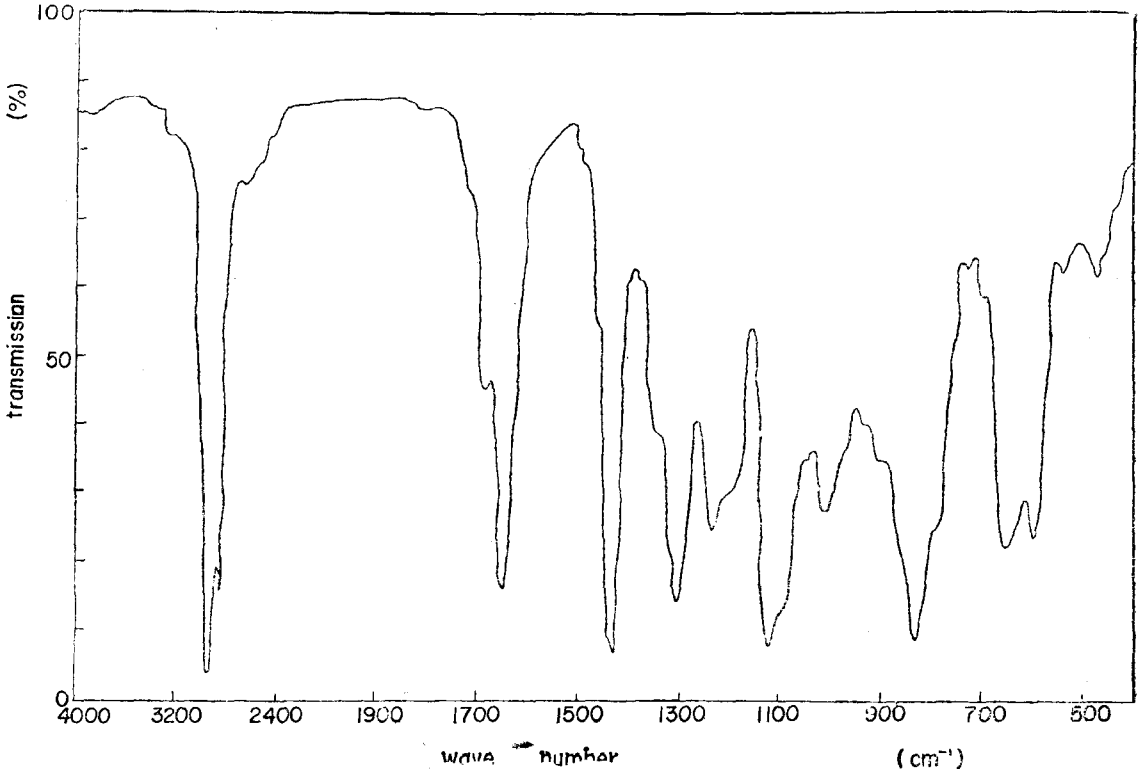


Fig.13. IR spectrum of chloroprene rubber.

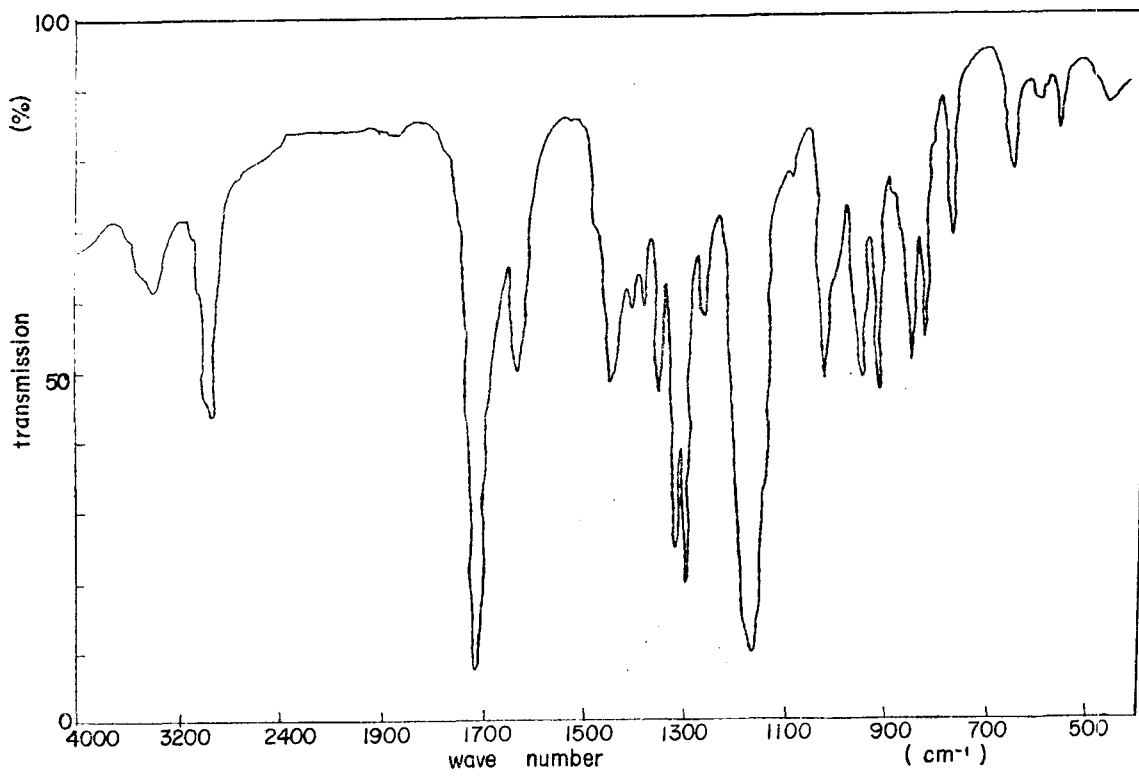


Fig.14 IR spectrum of glycidylmethacrylate.

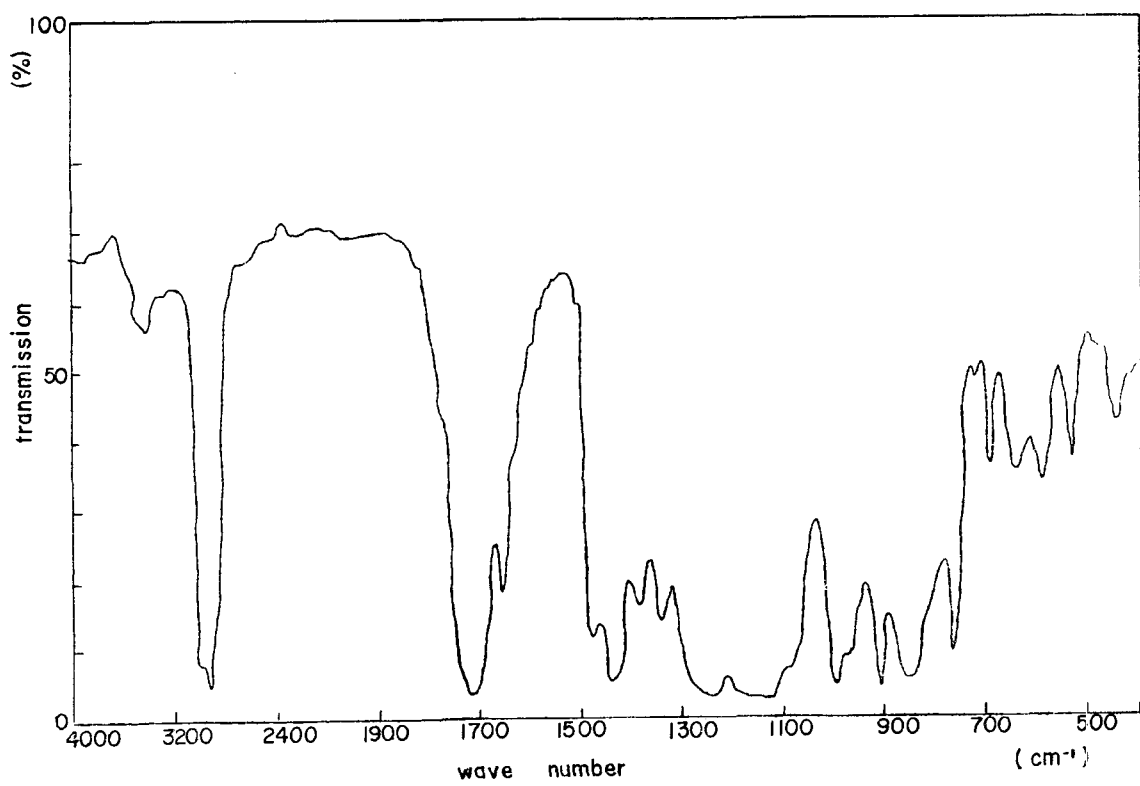
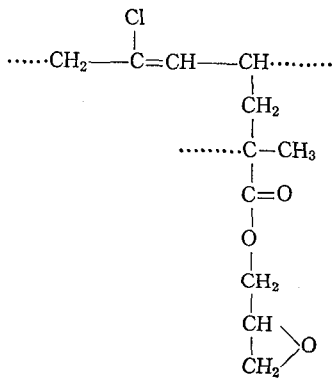


Fig.15, IR spectrum of CR-GMA graft copolymer.

어 고무분자에 그래프트 하고 있음을 의미하는 것이다 한편 2920cm⁻¹과 2850cm⁻¹에서, 분자내 연쇄 구조에 -CH₂-기가 함유되어 있음을 알 수 있고, CR 스펙트럼에서 볼 수 없던 1735cm⁻¹와 1440cm⁻¹에서 에스테르 결합을 나타내는 흡수 곡선이 있으므로, 이것은 고무 분자에 그래프트된 GMA의 에스테르구조에 의한 것이며, 1380cm⁻¹에서의 흡수곡선도 그래프트된 GMA 내에 있는 가지난 -CH₃의 흡수에 기인한 것이다 추측된다. 730cm⁻¹, 580cm⁻¹의 흡수 곡선은 CR의 C-Cl(axial)의 존재를 의미하므로 CR에 다음 구조와 같은 중합이 일어났다고 정성적으로 추정할 수 있다.



2-2. CR-GMA 그래프트 공중합물의 열분석

그림 16에서 CR과 GMA 호모중합물의 각 DSA 곡선과 그래프트 공중합물의 DTA 곡선을 비교해 보면 그래프트 공중합물의 곡선은 CR보다 (390°C) 낮은 온도인 190°C, 350°C에서 2개의 완만한 발열곡선을 나타내고 있다. 이것은 GMA 호모중합물의 곡선에서 나타나는 에폭시고리의 개환 (345°C)과 산화에 의한 (400°C) 2개의 발열곡선과 비슷한 현상이 이보다 낮은 온도에서 일어난 것이다. 한편 분해흡열곡선은 CR의 곡선과 비슷하게 490°C 부근에서 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 CR-GMA 그래프트 공중합물의 예상구조와 정성적으로 잘 일치하는 것이다.

또한 TGA 곡선을 검토해 보면 GMA 호모중합물은 일반적으로 메타아크릴계 중합물처럼 140°C부터 급격한 중량감소가 시작되어 400°C 부근에서는 70%의 중량감소가 일어나고, CR은 250°C에서 서서히 시작되어 500°C에서 50%의 중량감소를 나타내는 한편, 합성한 그래프트공 중합물은 140°C에서 중량감소가 시작되어 400°C에서 35%, 500°C 근처에서 60%의 중량감소를 나타내고 있다. 이때 이들 중합물의 열적 중량감소는 GMA 호모중합물 > 그래프트공중합물 > CR의 순서로 증가하고 있다. 이러한 현상은 그래프트공

중합물의 내열성과 가요성을 응용할 수 있는 결과라 생각된다.

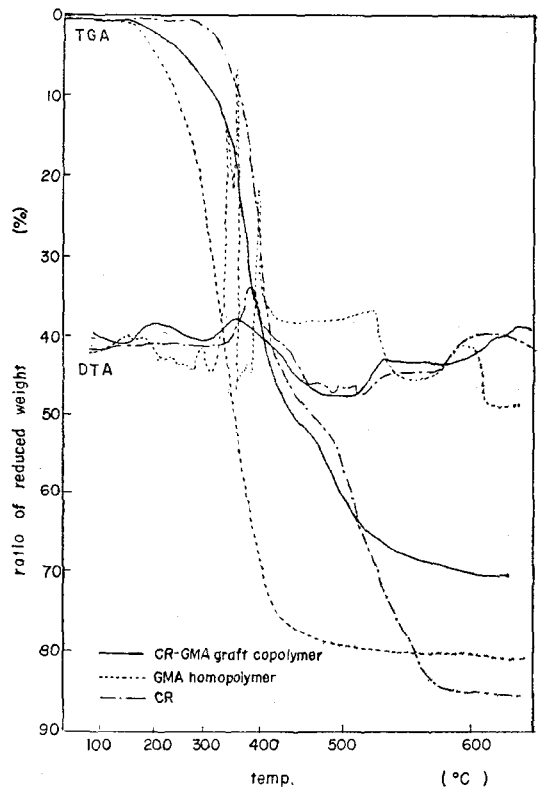


Fig.16. TG-DTA curves of CR, GMA homopolymer & CR-GMA graft copolymer.

3. CR-GMA 그래프트 공중합물의 접착성능 시험

그래프트 공중합물을 나일론 직포와 가황고무의 접착에 시험한 결과는 표 7과 같으며, 그래프트율 증가에 따라 접착력이 증가하며, 저공중합물에서는 접착에 유효한 접착력은 미치지못함을 그림 17에서 볼 수 있다.

Table.7. Data for the peel strength of CR adhesives with primer of graft copolymer in accordance with the grafting ratio.

Grafting ratio(%)	0	20	40	60	75
Peel strength (kg/cm)	1.6	2.3	2.65	3.10	3.42

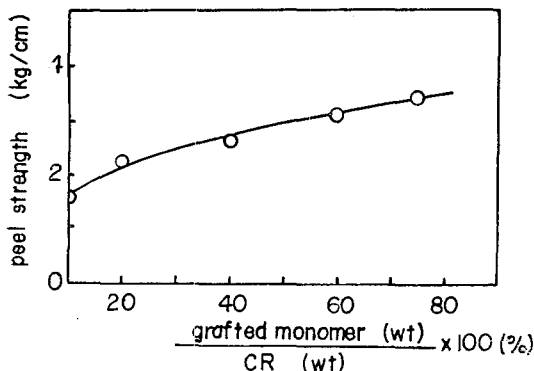


Fig.17. Peel strength vs. grafting ratio.

IV. 결 론

1. 클로로프렌고무와 GMA 단량체의 그라프트공중합에 있어서 개시제의 양이나, 단량체의 양이 증가하면 전중합율은 증가하나 그라프트 효율은 감소한다.
2. 고무용액의 농도가 증가할 수록 그라프트 효율은 증가하나 15% 이상의 고점도 고무용액에서는 용액 중합이 부적당하다.
3. 그라프트 효율을 높이기 위해서는 개시제 적가 10분후에 단량체를 적가하며, 최적온도가 75~80°C이고 반응 시간은 2~3 시간 이내이다.
4. 그라프트공중합물의 그라프트 효율의 증가에 따라 접착력은 증가한다.

인용 문헌

1. F.M. Merrett. *Trans. Faraday Soc*, **50**, 759(1954)

2. J. Scanlan, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 756 (1954)
 3. J.A. Blanchett and L.E. Nielsen, *J. Polym. Sci.*, **20**, 317 (1956)
 4. E.M. Bevilacqua, *J. Polym. Sci.*, **24**, 292 (1957)
 5. Y. Minoura and Y. Mori, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **61**, 109(1958)
 6. M. Tsunooka, H. Tamura and J. Murata, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 599(1967)
 7. Y. Ueno, T. Kasabo, T. Hanada, and Y. Minoura, *J. Polym. Sci. A*, **5**, 339. (1967)
 8. G.V. Schulz, G. Henrici, and S. Olive, *J. Polym. Sci.*, **17**, 45 (1955)
 9. O.I. Whaler, E.L. Ernst, and R.N. Crossin, *J. Polym. Sci.*, **9**, 157 (1952)
 10. T.F. Voeks, *J. Polym. Sci.*, **18**, 123(1955)
 11. R.A. Hayes, *J. Polym. Sci.*, **13**, 583 (1954)
 12. S.P. Rao and M. Santappa, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 2681 (1967)
 13. F. Ide, I. Sasaka and S. Deguchi, *J. App. Polym. Sci.*, **15**, 1791(1971)
 14. J. Gassot, *Rev. gen caoutchouc*, **26**, 273(1949)
 15. 日特公, 昭 32-8935, 昭 34-2325
 16. 黄慶雲, 桐山茂, 接着, **5**, 2(1961)
 17. Y. Iwakura, T. Kurosaki and N. Nakabayashi, *Macromol Chem.* **44**, 570(1961)
 18. 韓國工業規格 KS M6518
 19. 高分子刊行會, アクリル系樹脂(日本, 大阪, 1964 p.25.
 20. 井手文雄, 高分子加工, **5**, 237 (1974)
 21. 前川, 林晃, 宇野, 岡村, 高化, **21**, 323(1964)