

EPDM 고무에 Acrylonitrile과 4-Chlorostyrene의 그라프트 공중합

박덕제 · 하창식 · 이진국 · 조원제*

부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1989年 6月 3日 接受)

Graft Copolymerization of Acrylonitrile and 4-Chlorostyrene onto EPDM Rubber.

Duck-Jei Park, Chang-Sik Ha, Jin-Kook Lee, and Won-Jei Cho*

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

(Received June, 3, 1989)

ABSTRACT

The radical initiated graft copolymerization of acrylonitrile(AN) and 4-chlorostyrene(4-Clst) onto ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) rubber was investigated under various conditions. Graft copolymer(AN-EPDM-4-Clst) was isolated by selective solvent extraction and identified by using IR spectroscopy. The percent grafting is determined as a function of solvent, reaction time, and monomer mole ratio. Percent grafting decreased in the order of tetrahydrofuran(THF) > THF/ethyl acetate(EA)(1:1) > cyclohexane/EA(1:1) > n-hexane/EA(1:1). Grafting increased continuously with increasing the reaction time up to 40 hr, beyond which the grafting levelled off. It was observed that percent grafting increased as increasing $[4-Clst]/[AN]$ mole ratio, but decreased when $[4-Clst]/[AN]$ mole ratio was higher than 1.60. The light resistance of graft copolymer(AN-EPDM-4-Clst) was better than that of ABS.

1. 서 론

고분자 재료의 화학적, 물리적 및 기계적 성질을 변화시키는 방법은 방사선 조사나 기계적 혼합에 의한 물리적 방법과 화학 반응에 의한 화학적 방법이 알려져 있다. 고분자 재료의 화학적 개질을 고분자내에 서로 다른 구조 단위를 갖게 하는 공중합, 블록 공중합, 그라프트 공중합 및 다른 관

능기를 도입하는 기술이 개발되어 있다.

Ethylene-propylene rubber(EPR 혹은 EPM)은 1951년에 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 합성하였으며 1961년에 상품화 되었고, ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)은 1963년에 상품화 되었다.¹ EPR의 화학적 구조는 *cis*-1,4-polyisoprene과 유사하여 고무와 같은 성질을 가지고 있다. EPDM 고무는 일반적인 가교법에 의하여

가교할 수 있도록 EPR에 소량의 이중결합을 포함하고 있으므로 EPR과 성질이 아주 유사한 고무이다. EPR은 분자내 이중 결합이 없으며 또한 EPDM 역시 분자내 이중결합의 함량이 적고 이들 이중결합은 가교에 의하여 거의 포화되기 때문에 내후성 즉 자외선, 산소 특히 오존에 대한 저항성이² 큰 재료이다. EPDM은 자동차 부품으로 호스, 봉합재 및 범퍼 그리고 일반 방수재, 전선 피복용으로 많이 사용하고 있다.³ EPDM의 열적성질^{4,5}은 ethylene함량, diene함량 및 분자량에 따라 Tg는 60~50°C이고 Tm은 40~60°C이며 사용 가능 온도는 57°C 정도여서 열변형 온도가 낮은 편이다. 한편 engineering plastic으로서 TV, VTR, 전화기, 냉장고문 및 타이프라이트 등에 많이 쓰이고 있는 acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS)는 분자내 이중결합을 가지고 있기 때문에 내광성이 약한 것이 단점이다. EPDM rubber의 개질은 에폭시화,⁶⁻⁹ 할로겐화,^{10,11} 니트로화,¹² 광산화,¹³ 이중결합 반응^{14,15} 등이 보고되어 있으나, acrylonitrile과 4-chlorostyrene과의 그래프트 공중합에 대한 연구는 보고되어 있지 않다.

본 연구는 ABS의 단점인 내광성을 개선하기 위하여 내광성이 좋은 EPDM에 acrylonitrile과 4-chlorostyrene을 그래프트 공중합하여 acrylonitrile-EPDM-4-chlorostyrene 그래프트 공중합체(AECS)의 합성에 대한 용매, 반응시간 및 acrylonitrile과 4-chlorostyrene 농도의 영향과 중합체의 분리, 확인 및 내광성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

- 1) Chlorobenzene : 일본 Katayama제 특급시약
- 2) 1,2-Dichloroethane : 일본 Junsei제 특급시약
- 3) Aluminum chloride : 일본 Wako제
- 4) Acetyl chloride : 일본 Junsei제 특급시약
- 5) Aluminum isopropoxide : Fluka제 특급시약
- 6) Isopropyl alcohol(IPA) : 일본 Kokusan제 특

급시약

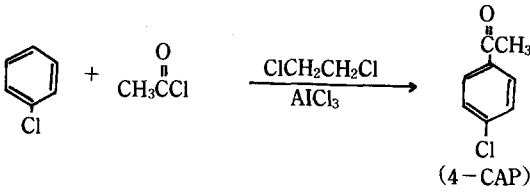
- 7) KHSO₄ : 일본 Katayama제 특급시약
- 8) n-Hexane, Cyclohexane, Tetrahydrofuran (THF) : 일본 Junsei제 특급시약
- 9) Benzoyl peroxide(BPO) : 일본 Hayashi제 특급시약 10g을 chloroform 40ml에 넣어 용해시키고 여과한 후 냉 methanol 100ml에서 재결정시켜 진공데시케이터 속에서 진공건조시킨것.
- 10) Methanol : 공업용을 증류(b.p. 65°C/760 mmHg)
- 11) Acrylonitrile(AN) : 일본 Junsei제 특급시약을 5% NaOH수용액으로 2~3회 반복 세척한 후, 증류수로 다시 세척하여 CaCl₂로 탈수시켜 감압증류한 중간유분(b.p. 40°C/170 mmHg)
- 12) Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) : 미국 SP² 사제로써 PE/PP=50/50, Mooney viscosity 55, diene으로 ethyldene norbornene이 8% 들어 있는 시약용 기타 시약은 시판 특급을 사용 하였다.

2.2 기 기

- 1) IR Spectrophotometer : 미국 Perkin Elmer 1330
- 2) NMR Spectrophotometer : 독일 Bruker WP 80 CW
- 3) Fade-O-Meter : Atlas. U. S. A
- 4) Q, UV Weathering Tester : The Q panel UV B313, U. S. A
- 5) Color Difference Meter : ND-101DP, Japan

2.3 4-Chlorostyrene(4-Clst)의 합성

- 1) 4-Chloroacetophenone(4-CAP)의 합성
4-CAP 합성은 다음 반응식과 같으며 환류 냉각기, 교반기, 적가용 분액 여두를 장치한 용량 1ℓ의 삼구플라스크에 500ml의 1,2-dichloroethane에 1.2mole(160.008g)의 AlCl₃를 완전히 녹인 용액을 넣고 1.2mole(85ml)의 acetyl chloride를 플라스크



에 가한 다음 1mole(102ml)의 monochlorobenzene 과 250ml의 1,2-dichloroethane 혼합액을 분액 여두를 통해 2시간 반 동안 서서히 적가 하였다. 적가가 끝난 후 다시 2시간 반 동안 교반환류 시키고 반응이 완결된 후 15% HCl 수용액과 얼음 혼합액에 서서히 가하여 유기층을 분리 시켰다. 분액 여두로 유기층을 분리하여 물로 씻고 5% NaHCO₃ 용액으로 중성이 될 때까지 씻은 후 무수 MgSO₄로 건조시킨 다음 b. p. 60°C/1mmHg에서 감압증류하였으며 수율은 90%이었다. m. p는 15~17°C이었고, 생성물의 IR spectrum을 Fig. 1에 그리고 NMR spectrum을 Fig. 3에 나타 내었다.

Fig. 1의 2980cm⁻¹에서 지방족 C-H의 신축진동, 1685cm⁻¹에서 C=O의 신축진동을 확인 하였으며 Fig. 3의 2.5ppm에서 -CH₃ 그리고 7.2ppm에서 benzene ring에 있는 수소의 chemical shift를 확인 하였다.

2) 4-Chlorophenylmethyl carbinol(4-CPMC)의 합성^{16, 17}

4-CPMC의 합성은 다음 반응식과 같으며 환류냉각기, 교반기, 적가용 분액 여두를 장치한 1ℓ 삼구플라스크에 0.1mole(20.4g)의 aluminum isop-

ropoxide와 120ml의 isopropyl alcohol을 가하여 현탁상태로 만든 다음 12ml의 4-CAP와 84ml의 isopropyl alcohol을 적가용 분액 여두에서 혼합한 후 서서히 적가 하였다. 적가가 완료된 후 반응기를 밀봉하고 5시간 동안 환류시키고 감압증류에 의해 acetone과 isopropyl alcohol을 제거한 후 ice bath 중에서 10% HCl 수용액으로 생성물을 처리하였다.

생성물은 120ml의 benzene으로 씻은 다음 b. p. 72°C/1mmHg에서 감압증류 하였고 생성물의 수율은 93%(문헌,¹⁷ 83%)이었다. Fig. 2에 생성물의 IR spectrum을 Fig. 4에 NMR spectrum을 나타 내었다. Fig. 2에 3380cm⁻¹에서 -OH 신축진동을 확인 하였으며 1685cm⁻¹의 C=O의 신축진동 peak가 없어졌음을 알 수 있었다. Fig. 4의 1.4ppm에서 -CH₃, 3.2ppm에서 -OH, 4.8ppm에서 methine(C-H), 7.2ppm에서 benzene ring에 있는 수소의 chemical shift를 확인 하였다.

3) 4-Chlorostyrene(4-Clst)의 합성¹⁷

4-Clst의 합성에 대한 반응식은 다음과 같으며 100ml의 Claisen flask에 0.1mole(13.9g)의 4-CPMC와 2.78g의 KHSO₄ 및 0.07g의 S분말을 넣고, 무색의 액체가 생성될 때까지 가열하고, b. p. 39°C/1mmHg에서 탈수 하였다. 수율은 65%(문헌,¹⁷ 60%)이었으며, IR spectrum을 Fig. 5에 NMR spectrum을 Fig. 6에 나타 내었다.

Fig. 5의 3040cm⁻¹에서 =C-H의 신축진동을 확인 하였으며 3380cm⁻¹에서 -CH의 신축진동에 기인된 peak가 없어졌음을 알 수 있다. 1630cm⁻¹

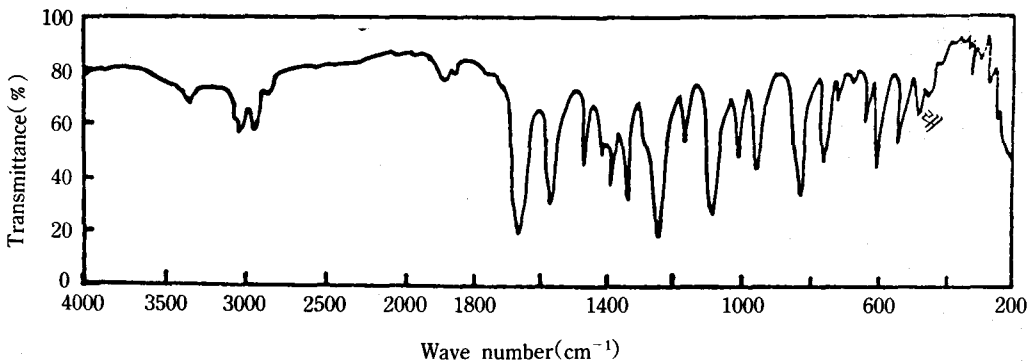


Fig. 1. IR spectrum of 4-CAP (Neat phase)

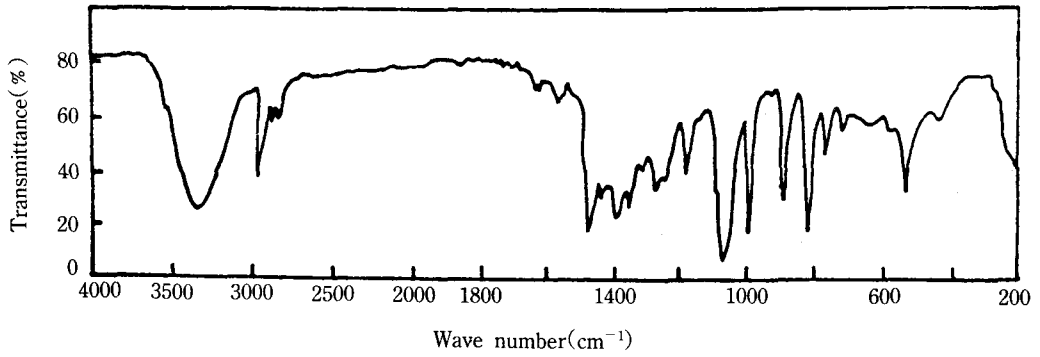


Fig. 2. IR spectrum of 4-CPMC (Neat phase).

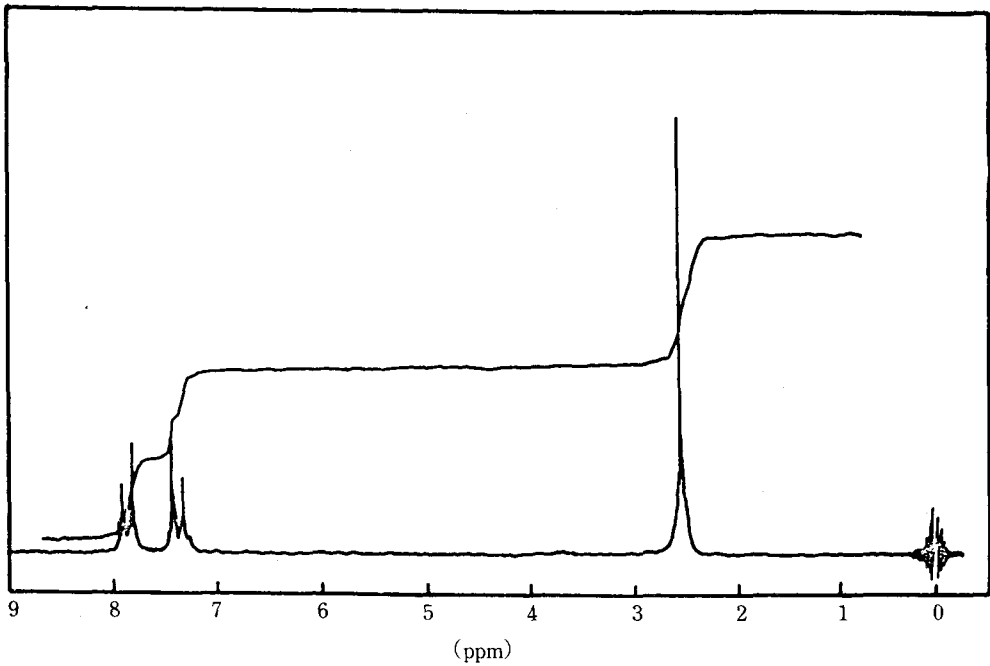
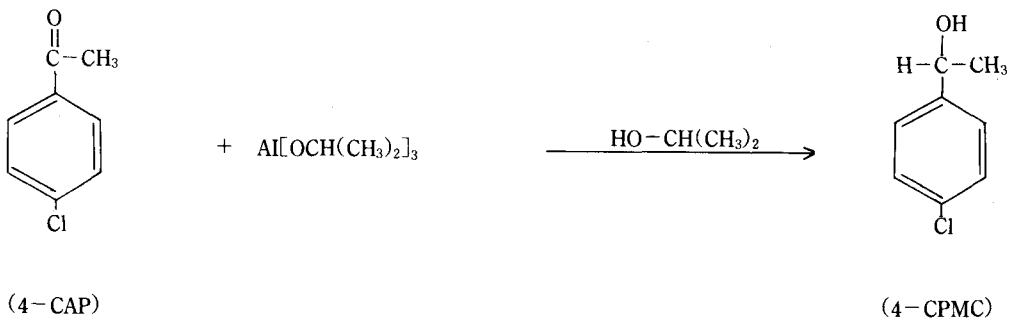


Fig. 3. NMR spectrum of 4-CAP (chloroform- d_1).



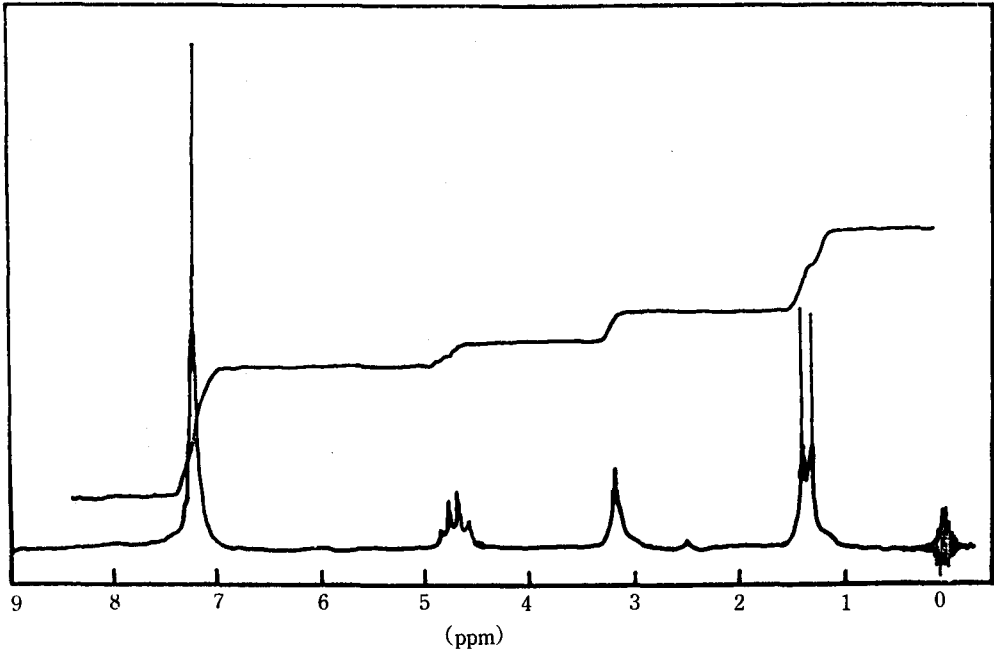


Fig. 4. NMR spectrum of 4-CPMC (chloroform-d₁).

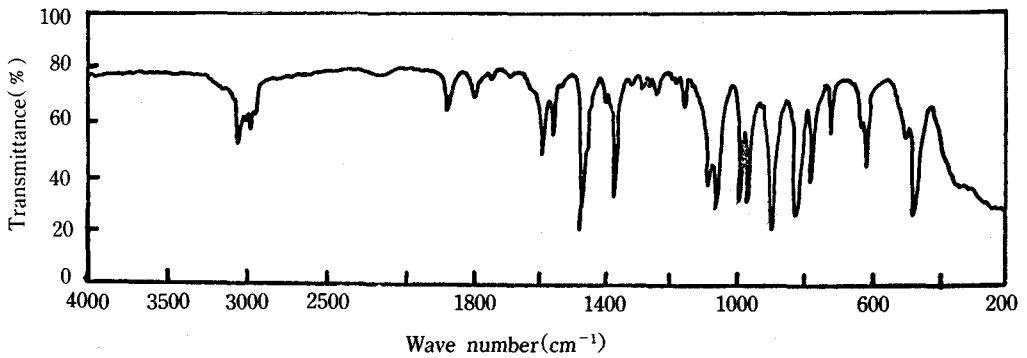
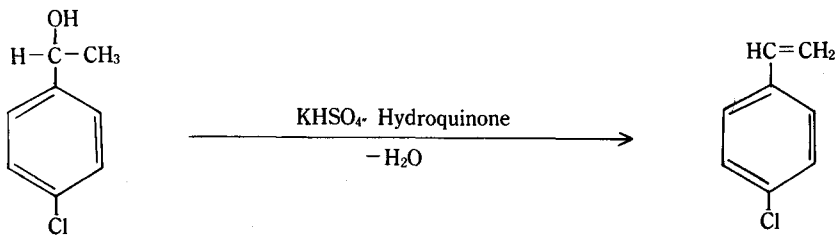


Fig. 5. IR spectrum of 4-Clst (Liquid).



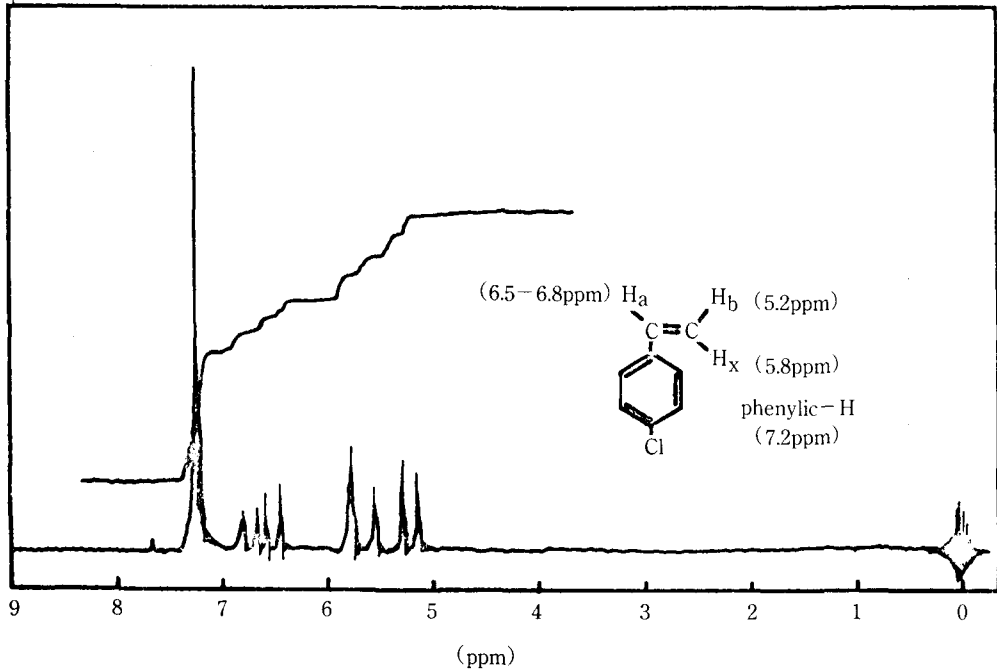


Fig. 6. NMR spectrum of 4-ClSt (chloroform-d₁).

에서 비닐기의 C=C의 신축진동을 확인 하였다.

Fig. 6의 5.2ppm에서 H_b, 5.8ppm에서 H_x, 6.5-6.8 ppm에서 H_a 그리고 7.2ppm에서 benzene ring에 있는 수소의 chemical shift를 확인 하였다.

2.4 그라프트 공중합

1) Acrylonitrile-EPDM-4-Chlorostyrene (AECS)의 합성

Acrylonitrile-EPDM-Styrene(AES) 합성에 사용한 방법을 응용하여 AECS를 합성 하였다.

대표적인 그라프트 공중합의 예를 들면 본 연구실에서 고안한 냉각효율이 좋은 modified Hopkins 냉각기(CP condenser), 온도계, 적가용 분액여두, 가스 주입기 등을 장치한 1ℓ의 분리형 사구플라스크에 2.5g의 EPDM을 넣고 72.5ml의 n-hexane을 가하여 완전히 녹인 후 15ml의 4-chlorostyrene과 5ml의 acrylonitrile 넣은 다음 0.12g의 BPO를 2.5ml n-hexane에 녹인 용액을 반응기에 가하였다. 아르곤 가스를 주입하면서 70°C에서 600 rpm으로 교반 하였다. 전환율이 15%에 달했을 때 90ml의 ethyl acetate를 약 3시간 동안 천천히 적가

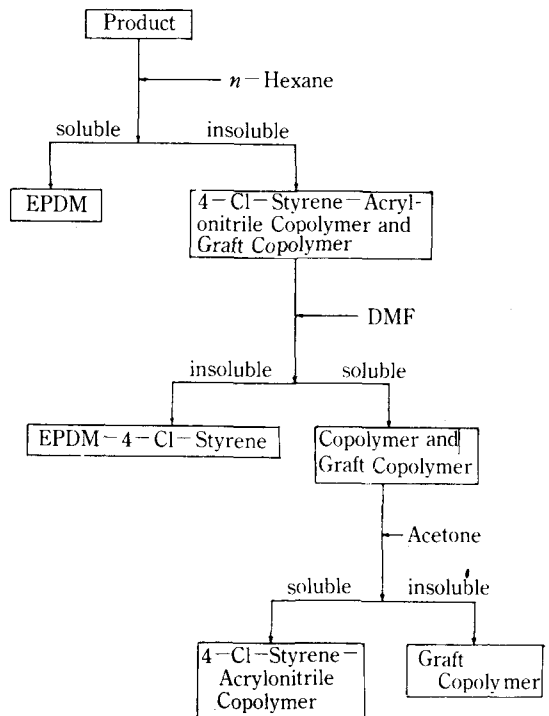


Fig. 7. Block diagram of graft copolymer isolation process.

하였다. 반응 완결후 그래프트 중합생성물을 10배의 methanol에 침전 시켰다. 침전물을 glass filter(1 G3)로 여과하여 vacuum oven 속에서 항량이 될 때까지 건조시킨 다음 평량 하였다. Soxhlet 장치를 이용하여 얻어진 중합체에서 그래프트 중합체인 AECS를 분리하는 과정을 Fig. 7에 나타 내었다. 얻어진 중합체를 Soxhlet 장치에 넣고 *n*-hexane을 가한 다음 48시간 동안 환류하여 미반응의 EPDM을 용해시켜 분리 하였다. *n*-hexane에 용해된 EPDM을 10배의 methanol에 침전 여과한 후 항량이 될 때까지 건조시킨 다음 미반응의 EPDM 무게를 평량하였다. *n*-hexane에 녹지 않은 혼합물에 DMF를 가하여 60°C에 48시간 동안 교반하여 4-chlorostyrene-acrylonitrile(4-ClSAN)과 AECS를 용해시켜 분리하고 10배의 methanol에 침전시켜 건조 하였다. 이것을 Soxhlet 장치에 넣고 acetone을 가하여 48시간 동안 환류하여 4-ClSAN을 용해 분리한 다음 용해되지 않고 남아있는 그래프트 중합체인 AECS를 methanol로 씻고 80°C에서 항량이 될 때까지 건조한 후 평량하여 AECS의 무게를 구하였다. 얻어진 중합체들로부터 다음식에 의하여 total conversion(%), 그래프트율(%) 및 그래프트효율(%)를 구하였으며 각 분리 단계에서 분리한 물질들의 IR spectrum을 Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10에 나타 내었다.

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

2) 그래프트 공중합의 실험

본 실험에 사용한 그래프트 공중합의 실험조건들을 Table 1에 나타 내었다.

Table 1. Graft copolymerization conditions used in this study

Codition	Description
Mole ratio of [4-Clst]/[AN]	2.40, 2.00, 1.60, 1.20, 0.80, 0.40
Solvent system	HE(<i>n</i> -hexane/ethyl acetate, 50/50) CE(cyclohexane/ethyl acetate, 50/50) TE(tetrahydrofuran/ethyl acetate, 50/50) T(THF)
Polymerization time(hr)	10, 20, 30, 40, 60

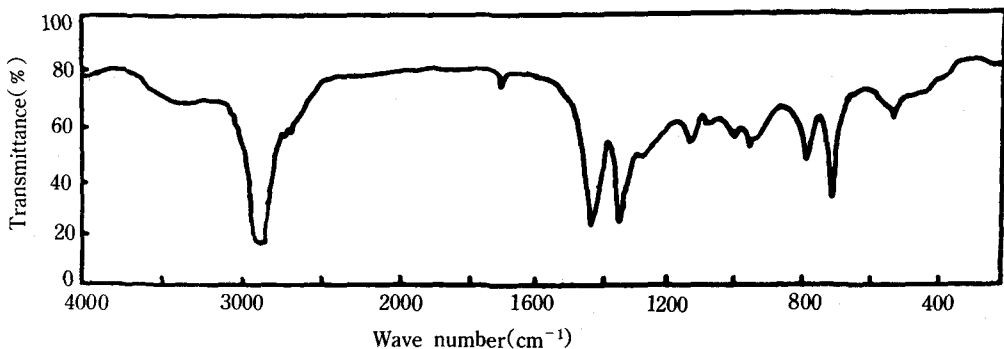


Fig. 8. IR spectrum of ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) (chloroform film).

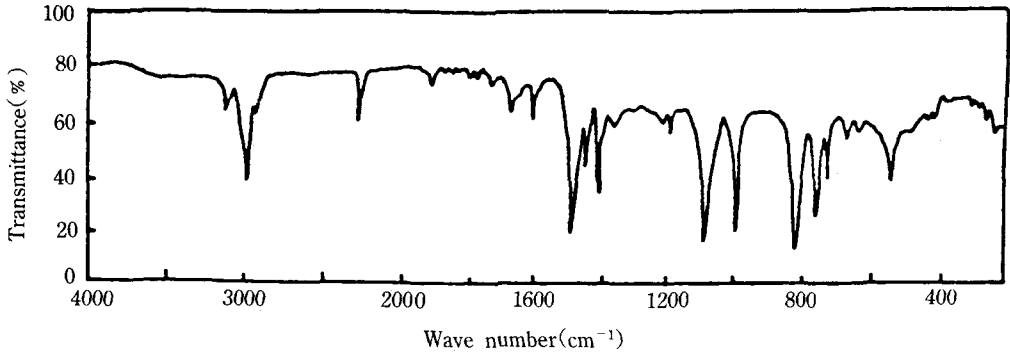


Fig. 9. IR spectrum of poly(4-Clst-co-AN) (chloroform film).

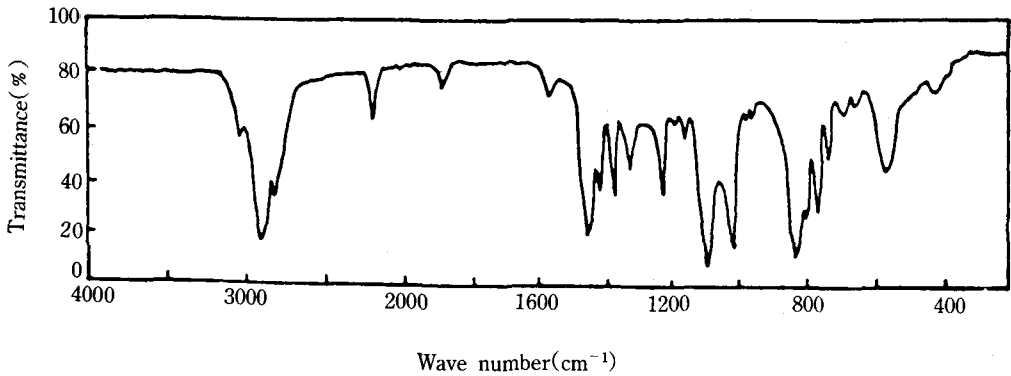


Fig. 10. IR spectrum of M-ABS(AECS) (chloroform film).

3. 결과 및 고찰

3.1 고분자의 확인

그래프트 공중합에서 얻어진 중합체들을 Fig. 7에서와 같은 방법으로 분리하여 IR spectrum으로 확인 하였다.

Fig. 8에 EPDM, Fig. 9에 4-Clst-co-AN 및 Fig. 10에 AECS의 IR spectrum을 나타내었다.

Fig. 8의 2900cm⁻¹에서 지방족 C-H의 신축진동, 1465cm⁻¹ CH₂의 scissoring, 1375cm⁻¹에서 CH₃의 bending peak로부터 EPDM을 확인 하였다.

Fig. 9의 3025cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2960cm⁻¹에서 지방족 C-H, 2240cm⁻¹에서 -C≡N, 1190cm⁻¹에서 C-Cl의 신축진동 peak로부터 4-Clst-co-AN을 확인 하였다.

Fig. 10의 3020cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2920cm⁻¹에서 지방족 C-H, 2240cm⁻¹에서 -C≡N, 1090cm⁻¹에서 C-Cl의 신축진동과 1485cm⁻¹에서 -CH₂-의 scissoring, 820cm⁻¹에서 방향족 C-H의 면외변각 진동으로부터 AECS를 확인 하였다.

3.2 용매의 영향¹⁸⁻²¹

EPDM의 농도, 4-Clst의 농도, AN의 농도, 개시제농도 및 중합온도를 일정하게 하고 용매를 변화시키면서 그래프트 중합한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 HE 용매계에서 총전환율은 45%, CE계는 50%, TE계는 55%, T계는 58%이었다. 그래프트 효율은 HE계에서 60%, CE계는 64%, TE계는 70%, T계는 73%이었다. 이러한 사실은

Table 2. Effect of solvent on the graft copolymerization of 4-Clst and AN onto EPDM : [4-Clst]/[AN] : 1.60, temp : 60°C, time : 24hr, BPO 0.12g

Exp. No.	Solvent	Total conversion (%)	Grafting ratio (%)	Grafting efficiency (%)
AECS (HE)	HE : hexane/ethyl acetate (50 : 50)	45	171	60
AECS (CE)	CE : cyclohexane/ethyl acetate (50 : 50)	50	193	64
AECS (TE)	TE : tetrahydrofuran/ethyl acetate (50 : 50)	55	246	70
AECS (T)	T : tetrahydrofuran	58	287	73

각각의 혼합용매계가 반응계내에 존재하고 있는 EPDM, AECS 및 4-Clst-co-AN에 대한 용해 능력 즉 점도상승²²⁻²⁵에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. *n*-hexane이나 cyclohexane은 출발물질인 EPDM을 잘 용해시키나 생성물인 AECS 및 4-Clst-co-AN은 용해시키지 못하며 ethyl acetate는 EPDM은 용해시키지 못하나 AECS 및 4-Clst-co-AN은 용해시킨다. *n*-hexane과 ethyl acetate 혼합용매계인 HE나 CE의 경우 생성한 AECS나 4-Clst-co-AN을 용해시킬 수 있는 능력의 한계가 있으므로 이 한계점에서는 점도가 상승하게 된다. 점도가 상승하면 EPDM에 4-Clst과 AN는 확산과 침투에 의한 접근이 곤란하게 되고 상대적으로 그래프트 효율이 좋지 않게 될 것이다. THF는 출발물질인 EPDM과 생성물질인 AECS를 용해시킬 수 있는 용매이다. EPDM과 AECS를 용해시킬 수 있는 능력은 HE와 CE보다 THF가 크므로 상대적으로 어떤 용해 한계점에서 점도는 THF 용매를 사용한계가 적게 된다. 따라서 EPDM에 4-Clst과 AN이 HE나 CE계에서 보다 용이하게 그래프트 할 수 있게 되므로 그래프트 효율은 HE나 CE 보다 큰 것으로 생각된다. 이러한 결과는 nylon, polyethylene 및 polypropylene에 대한 styrene의 그래프트 중합에서 용매효과에 대한 Odian의²²⁻²⁴ 설명과 일치한다.

3.3 반응시간의 영향

EPDM에 4-Clst과 AN의 라디칼 그래프트 공중합에 있어서 반응시간에 대한 실험결과를 Table 3과 Fig. 11에 나타 내었다.

Table 3. Effect of reaction time on the graft copolymerization of 4-Clst & AN onto EPDM : [4-Clst]/[AN]=1.60, solvent : THE, temp ; 60°C

Reaction time(hr)	10	20	30	40	60
Grafting efficiency (%)	21	37	48	57	64

Table 3과 Fig. 11에서 약 40시간까지는 그래프트 효율이 57%로 급격히 증가하나 40시간 이후는 서서히 증가함을 알 수 있다. 이러한 사실은 용매인 THF가 반응계 내의 주성분인 EPDM, AECS, 4-Clst-co-AN을 용해시킬 수 있는 용해능력에 기인하는 것으로 생각된다. 용매가 고분자를 용해시킬 수 있는 한계 농도에 가까워지면 점도가 증가하게 되고 따라서 EPDM에 4-Clst과 AN의 접근이 곤란하게 되어 그래프트 효율은 증가하지 않은 것으로 생각된다.

3.4 단량체 농도비에 대한 영향

EPDM에 4-Clst과 AN의 그라프트 중합에서 [4-Clst]/[AN]의 영향에 대한 실험결과를 Table 4와 Fig. 12에 나타 내었다.

Table 4와 Fig. 12에서 4-Clst과 AN의 몰비가 1.6에서 그라프트 효율은 76%로 가장 큰 값을 나타 내었으며 [4-Clst]/[AN]의 값이 2.00 및 2.40에서는 오히려 감소하였음을 나타 내었다. 이러한 사실은 라디칼 반응에서 4-Clst과 AN의 반응성 차이에 기인하는 것으로 추측된다. 25°C에서 AN의 (kp/kt) × 10⁶은 3.4(A)²⁶이고, 30°C에서 4-Clst의 (kp/kt) × 10⁶은 1.95(B)²⁶로 보고되어 있다. A/B는

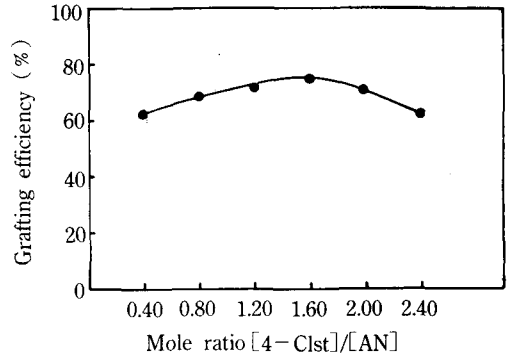


Fig. 12. Plot of grafting efficiency vs. mole ratio of [4-Clst]/[AN] solvent : THF, temp : 60°C, reaction time : 90hr.

약 1.7이므로 라디칼 중합에서 성장반응 속도는 AN이 4-Clst 보다 약 1.7배 크다고 할 수 있다. 따라서 EPDM에 4-Clst과 AN의 라디칼 그라프트 공중합에서 일정한 시간에 4-Clst와 AN이 거의 같은 수로 결합하기 위하여는 4-Clst이 AN 보다 1.6배 정도의 몰수가 요한다는 사실과 일치한다고 할 수 있다. 이 몰비보다 작거나 클 경우 어느 한 쪽의 단량체가 많이 EPDM에 결합하게 되어 생성물의 분리과정에서 용해 제거되기 때문에(Fig.7 분리도 참조) 그라프트 효율 계산에는 반영되지 않기 때문으로 생각된다. 그러나 이러한 사실을 뒷받침하기 위해서는 이 부분에 대한 좀 더 구체적인 체계적인 실험이 보완되어야 할 것으로 생각된다.

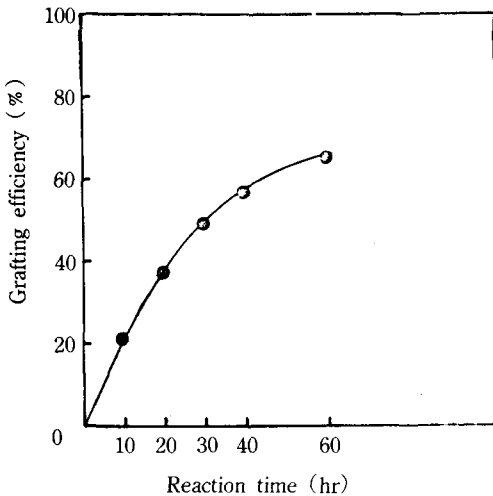


Fig. 11. Plot of grafting efficiency vs. reaction time, [4-Clst]/[AN] : 1.60, solvent ; THF, temp ; 60°C.

Table 4. Effect of mole ratio of 4-Clst & AN on the graft copolymerization of EPDM : solvent ; THF, temp ; 60°C, time ; 90hr

Mole ratio [4-Clst]/[AN]	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	2.40
Grafting efficiency (%)	66	68	72	76	67	62

3.5 내광성

색차(color difference) 이론에서 삼차원적 측색 방법으로 국제조명위원회, CIE(Commission Internationale de Enluminure)의 X, Y, Z system²⁷과 L. a. b system²⁸이 있다. 미국 표준국에서 제정한 NBS(National Bureau Standards Unit) 단위인 색차이를 나타 내는 (ΔE)는 Hunter-Schofield의 색차식²⁹

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{\frac{1}{2}}$$
에 의하여 구할 수 있다. ΔE 값이 작을수록 색차이가 적고 따라서 내광성이나 내후성이 크다는 것을 나타낸다.

그라프트 공중합에서 합성한 AECS와 ABS 및

Table 8. Color difference determined by Fade-0-Meter for various samples

Samples	ΔE			
	5 hr	10 hr	20 hr	40 hr
EPDM	0.41	0.52	0.63	2.00
A B S	1.64	4.87	8.03	9.02
A E S	0.42	0.51	1.18	2.32
4-Clst-co-AN	0.49	1.42	2.51	5.32
AECS (TE)	0.53	0.59	2.00	3.86
AECS (T)	0.81	1.04	1.63	4.68

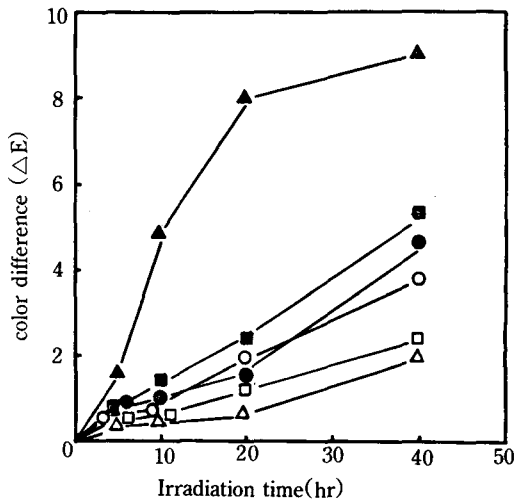


Fig. 15. Plot of color difference vs. irradiation time for various samples.

△ : EPDM ▲ : ABS □ : AES ■ : 4-Clst-co-AN

○ : AECS(TE) ● : AECS(T)

AES의 내광성을 Table 8과 Fig. 15에 나타 내었다.

TE 용매계에서 합성한 AECS(TE)에 20시간 광조사한 후 ΔE 값은 3.86이고 ABS의 ΔE 값은 9.02이므로 AECS(TE)는 ABS 보다 약 2.3배 정도 내광성이 좋다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 AECS의 주구성 성분인 EPDM의 우수한 내광성에 기인하는 것이라고 할 수 있다. 관련된 고분자의 내광성이 좋은 순서는 EPDM>AES>AECS(TE)>AECS(T)>4-Clst-co-AN>ABS 순이었다.

4. 결 론

EPDM에 acrylonitrile(AN)과 4-chlorostyrene (4-Clst)의 라디칼 그래프트 공중합에 관한 여러 가지 중합조건의 영향과 acrylonitrile-EPDM-4-chlorostyrene(AECS)의 내광성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Tetrahydrofuran(THF)를 용매로 사용하였을 경우 그래프트 효율은 73%로 가장 좋았으며 사용한 용매의 종류에 따라 그래프트 효율의 증가는 THF>THF/ethylacetate(EA) (50/50)>Cyclohexane/EA(50/50)>n-Hexane/EA(50/50) 순이었다.

2. 그래프트 효율은 [4-Clst]/[AN] 몰비의 값이 1.6까지는 증가하였으며, 1.6에서 최대의 값인 76%이었다. 1.6보다 큰 경우는 그래프트 효율이 감소 하였다.

3. 그래프트 중합시간에 그래프트 효율은 40시간까지는 급격히 증가하였으며 40시간에서 그래프트 효율은 57%이고, 40시간 이상에서는 아주 완만하게 증가 하였다.

4. AECS(TE)의 40시간 광조사한 후 내광성에 대한 ΔE 값은 3.86이고 ABS의 ΔE 값은 9.02이었다. AECS(TE)는 ABS보다 내광성이 약 2.3배 좋았다.

이 논문은 1987학년도 문교부 신소재 연구비에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. L. Borg, in Rubber Technology, 2nd ed., M. Morton, Ed., Krieger, Malabar, FL, 1981, p. 220.
2. R. D. Allen, *J. Elastom. Plast.*, **15**, 19(1983).
3. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, *Encycl. Polym. Sci. & Eng.*, **6**, 522.
4. W. Kaminsky and M. Miri, *J. Polym. Sci.*, **23**, 2151(1985).
5. E. G. Kontos and W. P. Slichter, *J. Polym. Sci.*,

- 61, 61(1962).
6. P. Dreyfuss and J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **60**, 47(1977).
7. P. Dreyfuss and J. P. Kennedy, *J. Appl. Polym. Sci.*, Appl. Polym. Symp., **30**, 153(1977).
8. P. Dreyfuss and J. P. Kennedy, *J. Appl. Polym. Sci.*, Appl. Polym. Symp., **30**, 165(1977).
9. P. Dreyfuss and J. P. Kennedy, *J. Appl. Polym. Sci.*, Appl. Polym. Symp., **30**, 179(1977).
10. J. P. Kennedy and A. Vidal, *J. of Polym. Sci.*, **13**, 1765(1975).
11. J. P. Kennedy and A. Vidal, U. S. Patent 4,020, 127(1977).
12. D. R. Lachowicz and C. B. Holder, U. S. Patent 3,751, 523(1973).
13. F. Gaiffier, R. Arnaud and J. Lemaire, *Makromol. Chem.*, **185**, 1095(1984).
14. W. Caywood, U. S. Patent 3,884, 882(May 20, 1975).
15. W. Caywood, U. S. Patent 4,010, 223(March, 1, 1977).
16. T. Fukuda, Y. D. Ma, H. Inaki, *Polym. J.*, **14**, 705(1982)
17. C. S. Marvel and G. L. Schertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2054(1943).
18. H. Omichi and V. T. Stannet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3059(1985).
19. A. K. Mukherjee and B. D. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2655(1985).
20. S. Munari, G. Tealdo, F. Vigo, and C. Rossi, *Eur. Polym. J.*, **4**, 241(1968).
21. S. Dilli and J. L. Garnett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 859(1967).
22. G. Odian, A. Rossi, and E. N. Trachtenberg, *J. Polym. Sci.*, **42**, 575(1960).
23. G. Odian, M. Sobel, A. Rossi, and R. Klein, *J. Polym. Sci.*, **55**, 660(1961).
24. G. Odian, T. Acker, and M. Sobel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 245(1963).
25. P. J. Burchill, D. M. Pinkerton, and R. H. Stacewicz, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A **14**(1), 79 (1980).
26. J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley, New York, 1975.
27. W. S. Stiles and J. M. Burch : *Optica Acta*, **2**, 168(1955).
28. N. I. Speranskaya : *Optics and Spectroscopy*, **7**, 424(1959).
29. F. Schofield : Natl. Paint, Varnish, Lacquer Assoc. Scient. Soc. Circular., **644**(1943).