

스티렌-부타디엔-스티렌 블록 共重合體의 改質과 그 特性

王 恩 鎮·尹 晷 植·柳 徐 善*·白 南 哲

慶熙大學校 工科學 化學工學科, 韓國신발研究所*

(1990年 11月 22日 接受)

Modification of Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer and the Properties of Graft Products

Eun-Jin Wang, Jeong-Sik Yoon, Chong-Sun Yoo, Nam-Chul Paik

Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee University

(Received November, 22 1990)

ABSTRACT

The graft polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA) and vinyltriethoxysilane(VTES) onto styrene-butadiene-styrene block copolymer(SBS) was carried out in toluene, with radical initiator such as benzoyl peroxide(BPO) and 2, 2'-azo-bis-isobutyronitrile(AIBIN) under nitrogen atmosphere.

The degree of grafting was increased with the increases of the reaction temperature and time. And the efficiency of BPO was superior to that of AIBN.

The mechanical properties and molecular weight of graft products were measured and the applicability as adhesive of plasticized PVC leather was examined.

I. 緒 論

오늘날 高分子 素材에 대한 應用範圍의 擴張으로 말미암아 요구되는 物性和 特性 등이 점차 複合化되어 새로운 高分子物質의 合成과 既存 高分子 物質에 대한 改質研究가 활발하게 進行되고 있다.^{1~3)}

熱可塑性 elastomer의 하나인 styrene-butadiene-styrene block copolymer는 플라스틱, 고무재료 및 高分子 改質劑로 개발된 新素材로서 hard segment로 된 styrene polymer block과 soft segment로 된 butadiene polymer block의 구조로

되어 있고 styrene polymer block에서 hard domain을 形成하고 있어 이것이 고무에서의 架橋點과 같은 役割을 하므로서 架橋시키지 않더라도 常溫에서 架橋고무와 유사한 物性を 나타내며 또한 加工溫度에서는 플라스틱과 같은 塑性流動을 하게 된다.^{4,5)}

그러나 이 block copolymer는 耐寒·耐熱性和 力學的 性質이 架橋고무에 비해 현저히 떨어지기 때문에 熱可塑性이란 장점이 있음에도 불구하고 고무, 플라스틱 재료로서 사용되기 어려우며 또한 hot melt type의 접착 재료로서 사용되었을 때에도 接着物성이 일반용제형 接着劑에 비해 현저히 떨어지기 때문에⁶⁾ 이에 관한 改質의 必

要성이 계속되어 왔다.

따라서 본 研究에서는 styrene-butadiene-styrene block copolymer의 물성 및 接着性を 改良할 目的으로 라디칼 開始劑로서 benzoyl peroxide와 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile을 이용하고 monomer인 2-hydroxyethylmethacrylate와 vinyltriethoxysilane을 toluene용매중에서 그라프트共重合시켰다. 생성된 重合體는 赤外線分光分析을 통해 그라프트화를 確認하였으며 引張強度, 硬度, 伸張率 등의 力學的 性質과 接着性, 反應溫度, 反應時間 및 開始劑가 그라프트率에 미치는 影響에 대해 검토하였다.

II. 實 驗

1. 實驗材料

a) Styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS); 美國 Shell 化學(株)製 CARIFLEX TR-KX 155

b) Monomer

- i) 2-Hydroxyethylmethacrylate(HEMA)
- ii) Vinyltriethoxysilane(VTES)

; Swiss Fluka Chemie(株)製 試藥特級品

c) 開始劑

- i) Benzoyl peroxide(BPO); Swiss Fluka Chemie(株) 特級試藥
- ii) 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile(AIBN); 日本 純正 化學工學(株) 特級試藥

d) 기타

Toluene, Methanol, Ethanol, Acetone, MEK 등 有機溶媒는 市販 特級品을 精製하여 使用하였다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 그라프트共重合體의 합성

Condenser와 mechanical stirrer가 부착된 3구 분리형 反應器중에서 SBS 20.00g을 취하고 toluene 130ml에 溶解시켰다. 이 15wt% 溶液을 각각 45°C, 65°C 및 85°C^{5,7,8,9)}로 유지한 다음 라디칼 重合 開始劑인 AIBN이나 BPO를 0.5phr 투입하여 20

분간 교반한 후 HEMA 또는 VTES를 100phr 혼합하여 窒素 雰圍氣下에서 反應을 進行시켰다. 所定의 反應時間이 경과한 후 反應物을 多量의 메탄올에 부어서 未反應 monomer 및 homopolymer를 제거한 다음 眞空 乾燥시켰다.

乾燥된 反應物의 무게를 단 후 일부를 취하여 赤外線 分光 分析에 의해 그라프트화를 確認하였다. 이때 그라프트率은 다음식에 따라 계산하였다.

그라프트率=

$$\frac{\text{그라프트共重合된 monomer의 重量(g)}}{\text{Stem polymer重量(g)}} \times 100 (1)$$

2.2 物性測定

反應物의 引張強度 T_B 및 伸張率 E_B 는 서독 Zwick社의 Model 1435 萬能引張 試驗機를 使用하여 測定하였으며 경도는 KS M6518의 6項¹⁰⁾에 따라 美國 Shore Instrument & MFG CO.製 Durometer type A를 사용하여 5회 측정된 값을 평균하여 구하였다.

한편 건조된 그라프트共重合體를 톨루엔에 녹여 15wt% 溶液으로 한 다음 MEK로 세척 건조한 PVC leather를 피착체로 하여 다음의 2가지 방법으로 접착하였다.

- 常態接着: 60°C에서 open time 10분간 부여한 후 hand roller로 압착시켜 接着強度 測定用 시료로 하였다.
- 加熱接着: 실온에서 24시간 방치후 단면(PVC쪽)에 140°C, 2~3MPa, 5분간 press 압착시켜 시료로 하였다.
- 接着強度: 독일 Zwick社製 Model 1435 material testing machine에 의해 crosshead 速度 200mm/min로 接着 48時間 後에 測定하였다.

2.3 赤外線吸收分光分析

未反應物을 2.1의 방법에 의해 제거하고 含量이 될때까지 건조한 다음 다시 톨루엔에 녹여 이 용액을 사알레에서 casting하여 진공 건조시켜 IR 分析用 film을 얻었다. 赤外線分光分析은 美國

NICOLET社의 FT-IR Model 710을 使用하여 實 示하였다.

2.4 粘度法에 의한 分子量 測定

Monomer에 의해 그래프트된 SBS를 톨루엔에 용해시켜 각각 농도를 0.1, 0.15, 0.2, 0.25(g/dl)가 되게 하였다. 각 농도의 용액 취하여 25°C 恒溫槽에서 Ostwald viscometer를 사용하여 낙하시간 t를 측정하였고 동일한 점도계에서의 용매인 톨루엔의 낙하시간 to와의 관계로부터 비점도 η_{sp} 를 구하고 η_{sp}/C 를 C→0에 대해 外插하여 극한점도수 $[\eta]$ 를 구하였으며 이로부터 식 (2)을 이용하여 粘度平均分子量을 계산하였다.

$$[\eta] = k \cdot M_v^\alpha \quad (2)$$

여기서 $k = 52.5 \times 10^{-5} \text{ dl/g}$, $\alpha = 0.617$ 이다.¹¹⁾

III. 結果 및 考察

1. SBS의 그래프트共重合

1.1 그래프트共重合의 確認

얻어진 그래프트반응물에서 未反應 monomer와 homopolymer를 溶劑抽出로 제거한 후 重合體의 赤外線 吸收 spectra를 Fig. 1에 나타내었는데 HEMA의 特性 peak로서 카르보닐기의 신축진동에 의한 흡수 peak가 1725cm⁻¹부근에서 나타났으며 VTES의 特性 peak로써 Si-O-R의 흡수 peak가 1150~1110cm⁻¹ 사이에서 나타나기 때문에 HEMA 및 VTES가 각각 SBS block copolymer에 그래프트되었다는 것이 確認되었다.

1.2 SBS와 monomer의 反應性

SBS에 monomer인 HEMA와 VTES를 도입하여 그래프트共重合을 시켰으며 라디칼 개시제로서 BPO와 AIBN을 사용하였고 톨루엔중에서 반응온도 45°C, 65°C 및 85°C로 용액중합시켰으며 그 결과를 Fig. 2~Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 2~Fig. 4에는 그래프트共重合反應에 있어서의 그래프트率에 미치는 반응시간과 반응온도의 관계를 나타내었다. 반응온도가 45°C, 65°C, 85°C의 순으로 높아질수록 HEMA의 가교중합체 형성으로 인하여 gel화가 촉진되었으며, gel화

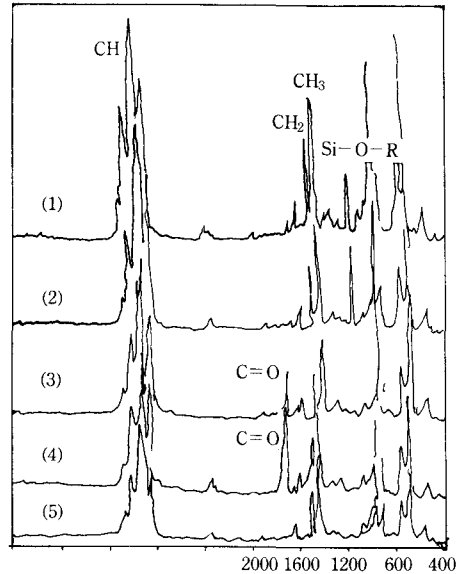


Fig. 1. Infrared spectra of SBS-g-HEMA and SBS-g-VTES. (1) AIBN/VTES, (2) BPO/VTES, (3) AIBN/HEMA, (4) BPO/HEMA, (5) SBS

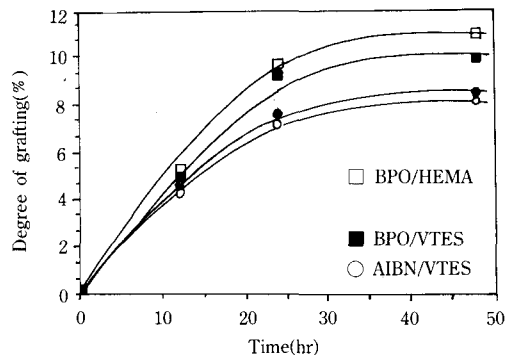


Fig. 2. Relationship between time and the degree of grafting in graft polymerization of HEMA and VTES onto SBS. (Reaction temp. : 45°C)

하지 않을 반응물들의 그래프트率은 전반적으로 증가하였다. 또한 반응시간의 경과에 따라서도 그래프트率이 증가하였는데, 이와같은 현상은 1, 2-polybutadiene에 methylmethacrylate(MMA)를 그래프트共重合하는 과정에서 중합온도 및 중합시간과 그래프트率과의 관계에 있어서 MMA의

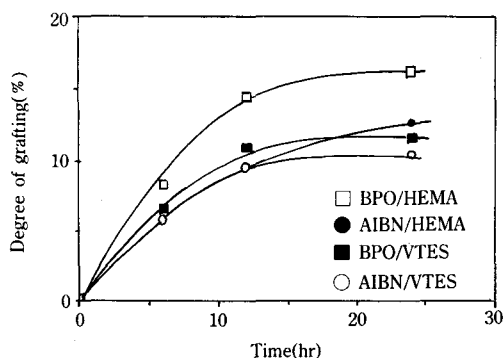


Fig. 3. Relationship between time and the degree of grafting in graft polymerization of HEMA and VTES onto SBS.(Reaction temp. : 65°C)

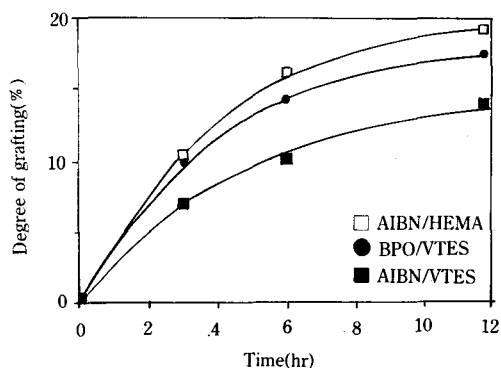


Fig. 4. Relationship between time and the degree of grafting in graft polymerization of HEMA and VTES onto SBS.(Reaction temp. : 85°C)

그라프트율이 중합시간과 중합온도에 따라 증가한다는 보고¹²⁾와 잘 일치한다.

한편 라디칼 개시제로서 BPO를 사용하였을 때 AIBN을 사용한 경우보다 그라프트율이 높게 나타났으며 반응온도가 높고 시간이 경과함에 따라 재결합停止 등의 반응이 일어날 가능성이 커지고 이로 인해 gelation이 일어나서 熱可塑性 elastomer로서의 기능을 상실하게 된다. 따라서 SBS와 HEMA의 그라프트共重合反應 溫度는 85°C이하로 하는 것이 適合한 것으로 판단된다.

1.3 開始劑가 分子量 및 그라프트率에 미치는 영향

SBS와 그라프트 반응물에 대한 톨루엔용액에서의 점도측정 data와 極限粘度數 $[\eta]$, 그리고 極限粘度數로부터 식 (2)를 이용하여 구한 分子量과 반응물의 그라프트率과의 相關關係를 Fig. 5에 나타내었다.

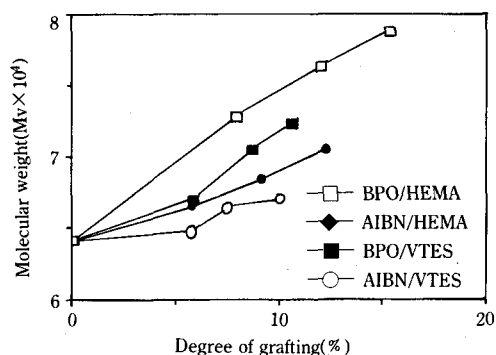


Fig. 5. Relationship between molecular weight and degree of grafting in SBS-g-HEMA and SBS-g-VTES.

分子量 測定結果로 얻어진 反應物의 分子量은 65,000~79,000의 分布를 나타내었으며 이 反應은 전형적인 라디칼 반응으로써 開始劑의 種類에 따라 反應경로에 약간의 차이가 있을 것이라고 예상되었으며 실제 BPO를 사용한 反應物의 分子量이 AIBN을 사용한 경우보다 크게 나타난 것으로 부터 이를 확인 할 수 있었다.

즉, 개시제가 분해하여 한 쌍의 라디칼이 생겼을 때 역상반응에서는 주위를 싸고 있는 용매 분자나 monomer가 라디칼의 擴散을 방해함에 따라 라디칼끼리 또는 용매분자간에 3중 충돌하여 余분의 energy를 받아들임으로서 라디칼은 再結合할 수 있는데 AIBN은 이러한 再結合을 하기 容易한 개시제로서 분해하여 생성한 dimethylcyano radical의 再結合이나 不均等化反應 등¹³⁾에 의해 소비되기 쉬워서 개시제로서의 效力이 떨어지게 되고, BPO의 분해는 benzoyloxy radical이 이산화탄소를 脫離하는 반응이 비교적 느려서 再結合反應이 일어나도 본래의 BPO가 재생되어 개시제의 效力이 낮아지는 일이 거의 없기

때문에 라디칼 개시제로서 BPO를 사용한 계에서의 그래프트율이 더 컸으며 分子量 또한 증가한 것이라고 할 수 있다.

2. 그래프트 反應物의 特性

그래프트 반응물에 대해서 引張強度, 伸張率, 硬度 등의 物性を 측정하여 그래프트率과의 상호 관계를 각각 Fig. 6~Fig. 8에 나타내었다.

전반적인 경향을 살펴보면 SBS에 VTES를 반응시켰을 때가 HEMA를 반응시켰을 때보다 引張強度가 전체적으로 높은 것으로 나타났는데 이것은 monomer들이 함유하고 있는 作用基들의 응집에너지¹⁴⁾ 차이에 의한 分子間力의 差異 때문이라고 생각된다.

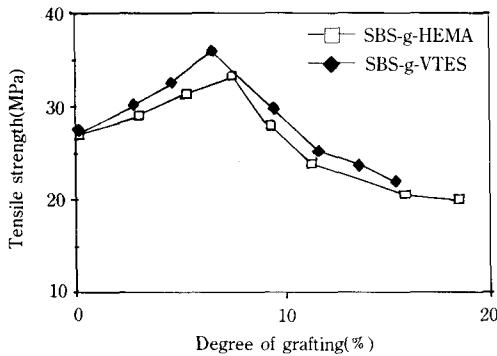


Fig. 6. Relationship between tensile strength and degree of grafting.

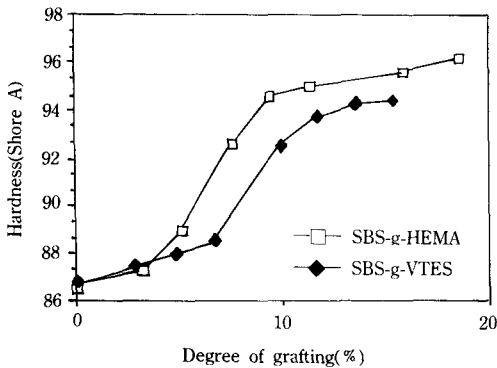


Fig. 7. Relationship between hardness and degree of grafting.

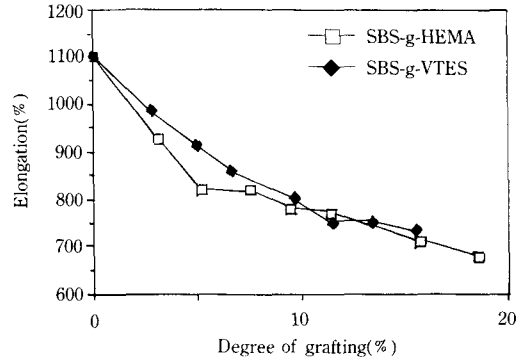


Fig. 8. Relationship between elongation and degree of grafting.

한편 Fig. 6과 Fig. 7을 살펴보면 SBS에 monomer를 그래프트共重合시킨 경우 그래프트率이 증가함에 따라 전반적으로 硬度는 증가하고, 伸張率은 떨어지는 것으로 나타났다. 즉 VTES를 반응시킨 경우 硬度가 87.5에서 94까지 높아졌으나 伸張率은 730%까지 떨어졌다. 또한, HEMA의 그래프트반응물에서는 硬度가 87.5에서 96으로 증가하였는데, 이것은 SBS共重合體 자체의 硬度보다 크게 상승되었고 伸張率도 684%까지 떨어져 SBS자체의 彈性이 손상되어 감을 알 수 있었는데 이는 그래프트에 이용된 monomer 자체의 特性때문에 그래프트 共重合物의 탄성영역에서의 물성한계를 나타낸다고 생각되었다.

山口 등¹⁵⁾은 SBS에 methylmethacrylate와 ethylmethacrylate, *n*-butylmethacrylate 등을 그래프트共重合시켰을 경우 비닐화합물의 유리전이점 T_g 와 그래프트率과의 相關性에 대하여 T_g 가 높은 비닐화합물은 그래프트共重合된 후에 硬化되고, T_g 가 낮은 비닐화합물은 그래프트率이 높아질수록 硬度가 커진다고 보고하였는데 이것은 본 실험에서 HEMA를 그래프트共重合시켰을 때의 硬度가 더 크게 나타난 결과와 일치하고 있다. 즉, VTES에 비해 높은 T_g 점¹⁶⁾을 갖는 HEMA를 반응시킨 계에서의 硬度가 더 높게 나타남을 알 수 있다.

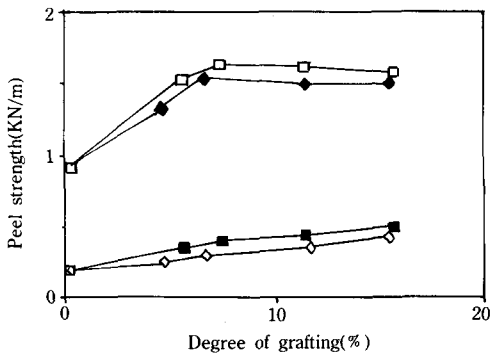


Fig. 9. Dependence of strength on the degree of grafting in SBS-g-HEMA and SBS-g-VTES.

- SBS-g-HEMA(Heating)
- SBS-g-VTES(Heating)
- SBS-g-HEMA(Normal)
- SBS-g-VTES(Normal)

3. 接着性

SBS에 HEMA와 VTES를 그라프트共重合시킨 반응물을 톨루엔에 용해하여 접착제 용액(15wt%)을 만들고 피착체로서 연질 PVC leather를 사용하여 狀態接着 및 加熱接着시킨 후 接着試驗을 하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

접착방법에 따른 接着強도의 차이를 비교하여 보면 加熱接着하였을 경우가 狀態接着시켰을 경우보다도 높은 接着強度를 나타내었다.

이것은 狀態接着에서는 殘存溶劑로 인해 접착제의 응집 강도가 低下되지만 加熱接着의 경우에는 가열에 의해 용제가 남아있지 않기 때문이라 할 수 있다. 한편 加熱接着時 그라프트率이 커질수록 接着強度는 증가하다가 어떤 그라프트率 이상이 되면 接着強度는 떨어지는 것으로 나타났다.

위의 결과들을 비추어 보면 HEMA 및 VTES의 그라프트共重合에 의해 改質된 SBS의 용제형 접착제는 軟質PVC leather 대한 접착에서 狀態接着時 그라프트率이 증가함에 따라 接着強度가 점점 상승하였으며 加熱接着時에는 그라프트率이 약 7%에서 最大接着強度를 나타내었으며

base polymer인 SBS자체의 接着力에 비하여 接着強度가 명확히 높아졌다. 따라서 HEMA 및 VTES를 SBS에 그라프트 共重合시킨 반응물은 軟質 PVC leather에 대한 hot melt형 接着제로서 어느 程度 可能性이 있다고 생각되었다.

IV. 結 論

Styrene butadiene block 共重合體의 物性과 接着性を 改良할 目的으로 HEMA와 VTES를 도입하고 라디칼 重合開始劑로서 BPO와 AIBN을 이용하여 톨루엔중에서 그라프트共重合反應을 시켰다.

얻어진 그라프트共重合體의 그라프트率과 分子量, 物理的 特性 그리고 接着性を 측정한 결과 다음과 같은 結論을 얻게 되었다.

1. 라디칼 重合 開始劑로서 BPO를 사용한 系에서의 그라프트率이 AIBN을 사용하였을 때보다 높았으며 重合溫度가 높을수록, 反應時間이 길수록 그라프트率이 커졌다. 또한 그라프트率이 커질수록 반응물의 分子量도 증가하였다.

2. SBS 그라프트 반응물의 최대 硬度는 96 (Shore A)으로서 SBS block copolymer 硬度 87.5에 비해 큰 것으로 나타났으며, 최대 引張強度는 VTES를 반응시켜서 그라프트率이 7.3%가 되었을 때의 36MPa로서 SBS block copolymer의 引張강도 27.5MPa보다 우수하였다.

3. SBS 자체의 接着劑溶液에 비해 그라프트 共重合에 의해 개질된 polymer의 溶劑型 接着溶液은 軟質 PVC leather에 대한 接着力에 있어서 그라프트率의 증가에 따라 점차 증가하였으며 그라프트率이 15.9%가 되었을 때 最大接着強度가 0.5KN/m로서 SBS接着溶液의 接着強度 0.19 KN/m에 비해 2.5배 향상되었고 加熱接着時에는 그라프트率이 7.6%가 되었을 때의 1.65KN/m로서 SBS 接着溶液의 0.93KN/m에 비해 1.7배 향상되었다.

REFERENCES

1. M. Morimoto, *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 261 (1981).
2. FeboSeverini, GiuseppeQuattroni, Raffaele-Gallo, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 127 (1984).
3. F. Sundardi and S. Kadariah, *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 1515 (1984).
4. Herman F. Mark, George Mengers, "Encyclopedia of polymer science and engineering", Vol. 2, p 324, John Wiley and Sons, Inc., New York (1985).
5. J. A. Brydson, "Rubber Chemistry", p 438, Applied Science Publishers LTD, London (1978).
6. S. Torrey, "Adhesive technology", p 81, Noyes data corporation, New York (1982).
7. 奥村城次郎, 山口辛一, 横山督, 日本ゴム協會誌, **54**, 158 (1982).
8. 山口辛一, 横山督, 奥村城次郎, 日本ゴム協會誌, **58**, 517 (1985).
9. 倉持 智宏, 河村一則, 杉田敏紀, 日本化學誌, **4**, 670 (1982).
10. KS M6518 : 가황고무 물리시험방법.
11. J. Brandrup, E. H. Immergut et al., "Polymer Handbook", 2nd. ed., A willey interscience publication, New York-London-Sidney, V-4 (1975).
12. 前川輝彦, 岡村城三, 日本高分子學會誌, **21**, 229 (1964).
13. 金在汶, "高分子化學", p 165, 東明社(1987).
14. 朴承國, 金弘在, 許永壽, "化學便擊(應用篇)", p 891, 大光書林 (1979).
15. 山口山一, 横山督, 日本ゴム協會誌, **55**, 768 (1982).
16. 日本化學會, "化學便覽(基礎篇 2)", p 596, 丸普株式會社, 東京 (1975).