

그래프트 공중합체형 열가소성고무

심명섭 · 하창식 · 조원제

1. 서 론

열가소성고무의 범주에는 분자내 segment들의 조합으로 열가소성을 갖는 열가소성 폴리우레탄, SBS 혹은 SIS 같은 블록공중합체형고무와 열가소성고분자의 블렌드 등이 포함된다. 그러나 최근까지는 충분한 가능성이 있음에도 불구하고 그래프트 공중합체로부터 만들어진 열가소성고무에 대해서는 거의 보고된 바가 없다. 본 총설은 열가소성고무의 물리적 특성을 갖는 그래프트 공중합체들에 대해 조사한 것이다. 여기서는 다음 물질과 같이 정의되는 그래프트 공중합체의 일부분만을 다루게 될 것이다. 즉 a) 탄성적 성질을 가지고 b) 제조 공정상 그래프트 공중합체 구조가 어느 정도 조절 가능하며 c) 제안된 구조를 입증할 수 있는 충분한 특성이나 물리적 특성을 가져야 한다.

2. 구조적 열역학적 원리

2.1 블록공중합체

블록 또는 그래프트 공중합체는 단일 중합체나 랜덤 공중합체 사슬 사이의 화학적 결합을 가지고

있다. 그들 사이의 가장 기본적인 구별은 블록 공중합체의 경우 중합체 사슬의 말단에서 결합이 일어나는 데 반해 그래프트 공중합체에서는 사슬의 중간에서 결합이 일어나는 것이다.

대부분의 경우에 위 두 종류의 분자사슬은 열역학적으로는 상용성이 없으나, 그들 사이의 화학결합에 의해 분자 수준하에서 공존할 수는 있다. 이를테면 스티렌과 짝지은 디엔계 블록공중합체에서는 분자 차원의 상분리나 폴리우레탄 거동의 중요한 특징도 이러한 결합의 결과이다.

오로지 상분리만으로는 고강도고무 거동에 대한 충분한 기준은 되지 않는다. 하나의 형태(A사슬)는 높은 결정화도를 갖거나 실험온도하에서 유리상으로 존재해야 하고, 같은 온도하에서 다른 형태(B사슬)는 재래 고무분자의 높은 사슬유연성을 가져야만 한다. B사슬이 전체 중에서 높은 부피 분율을 차지할때 고무성질이 나타난다. 두 고분자성분은 B사슬의 대부분이 두개의 A사슬에 결합하도록 배열되어야 한다. 이런 배열에서는 B사슬 양 말단에 A의 미세상(microphase)을 갖는 셈이므로 이 양 말단의 연결점을 종래의 가황 network의 가교점(crosslink site)으로 작용 한다고 볼 수 있다. 반면에 AB, BAB 공중합체와 A사슬이 star의 중간에 결합하는 $(AB)_n$ star 공중합체에서

와 같이 B사슬이 단지 한쪽끝에 연결점을 가질 때에는 미가황고무 같이 거동한다. 고무성질의 B사슬이 가운데서 결합한 ABA, (AB)_nstar 고분자나 혹은 n이 충분히 크고 B가 전체 부피 분율중 조금만 차지하는 (AB)_n선형구조를 가진 블록공중합체에서만 고강도가 얻어진다.

A와 B사슬의 분자량은 물질의 성질을 규정하는데 중요한 역할을 한다. 상분리의 추진력(dri-ving-force)은 사슬의 분자량과 함께 증가한다. 분자량이 임계치 이하로 떨어지면 적절한 상분리가 일어나지 않는다. 5,000~7,000정도의 분자량을 갖는 폴리스티렌으로 만들어진 부타디엔 혹은 이소프렌의 삼원 블록공중합체(SBS 및 SIS)가 그 예이다.¹⁾ 그러나 상분리 결정에서 분자량보다 더 중요한 것은 고분자쌍의 Hildebrand용해도 파라미터이다. Meier²⁾는 분자량과 중합체간 상호작용의 결합효과를 나타내기 위해 혼성변수 $M(\delta_1 - \delta_2)^2$ 를 사용하였다. 여기서 M은 중합체의 전체분자량이 AB단위 분자량의 곱이 된다는 기초하에 계산된 AB단위의 분자량이고, δ_1 , δ_2 는 두 중합체의 용해도 파라미터이다.

2.2 그래프트 공중합체

그래프트 공중합체는 블록 공중합체와 비슷한 열역학적 거동을 보이고, 거의 직접적으로 두상의 존재를 알 수 있다. 그러나 그들의 거동에 대한 해석은 그 용액물성과 관련되어 있다. 그래프트 공중합체의 상분리 구조에 대해서는 많은 연구가 되어왔지만 내충격 폴리스티렌(HIPS)과 ABS수지 같은 고무강화 플라스틱등에 한정되어 있고, 그나마 그래프트 공중합체에 대해서는 블록공중합체 만큼 분자구조와 상분리 거동 사이의 관계에 대한 분석은 되어 있지 않다.

블록공중합체에서와 같이 두 고분자 사슬 사이의 용해도 파라미터차는 중요한 역할을 한다. 그 차이가 너무 작으면, 결정화로부터 에너지 기여가 없을때 적절치 못한 상분리가 일어난다. 반면에 그 차이가 너무 크면 그 물질은 뛰어난 강도를 갖지만 가공이 어렵게 된다. 고무특성을 갖기 위해서는 한 성분고분자는 해당 온도에서

높은 사슬 유연성을 가져야만 하고 다른 성분 고분자는 유리상이거나 높은 결정화도를 가져야 한다. 게다가 고무상 고분자는 주쇄이어야만 하는데 그 이유는 사슬의 얽힘(entanglement)이 높은 변형하에서도 견딜정도로 탄성을 가지기 전에 연질상(soft phase)과 경질상(hard phase) 사이에 갇혀야 하기 때문이다. 질진 주쇄에 결합된 고무상 결사슬(side-chain)은 얽힘이 풀림으로써 생기는 자유로운 말단을 가질수 있다.

이상적인 고무상 그래프트 공중합체는 모든 주쇄사슬이 정확하게 두개의 유리상 또는 결정상의 결사슬을 가진다고 가정할 수 있다. 두 그래프트 위치 사이의 거리가 증가할때 즉 주쇄의 탄성적 효과가 없는 말단 세그먼트의 부피분율이 감소하게 될때 사슬의 얽힘은 더욱 강하게 된다. 가장 완벽한 network는 두개의 결사슬이 주쇄의 가장 말단에 위치했을 때, 즉 그 계가 삼원 블록 공중합체가 될 때 얻어진다. 완전히 단분자 분자량 분포를 갖는 주쇄를 따라 있는 그래프트 위치의 임의분포는 다음식과 같이 표현할 수 있다.³⁾

$$f(n) = \frac{(AN)!}{\{n! (AN-n)!\}} \left(\frac{1}{N}\right)^n (1 - \frac{1}{N})^{AN-n} \quad (1)$$

여기에서, $f(n)$ 은 n개의 그래프트 위치를 갖는 주쇄분자의 수분율(number fraction), A는 주쇄당 평균 그래프트 위치의 수이며 N는 주쇄의 총수이다. $n=0$ 와 $n=1$ 에 대한 $f(n)$ 값의 합은 주쇄당 두개 이하의 그래프트 위치를 갖는 분자총수의 분율을 나타낸다. 즉 높은 응력에서 비탄성적인 모든 물질의 분율이다. 표 1에서 서로 다른 A값에 대한 $(f(0)+f(1))$ 값이 주어져 있다. 두개의 결사슬을 갖는 주쇄중 일부는 서로에게 근접해 있는 결사슬을 가질 것이다.

그 결과로 해서 그들간에 탄성적효과가 없는 주쇄단위를 만들고, 결국 표 1에서 나타내는 값보다 큰 탄성적효과가 없는 물질을 일부 만들게 된다.

Tung과 Wiley는 주쇄의 분자량 분포의 효과를 설명함으로써 이 보다 더 정확한 랜덤 그래프팅 통계 분석을 하였다.⁴⁾ 분석한 결과도 $f(n)$ 의 수

표 1. 사슬당 2개 미만의 그래프트 위치를 갖는 그래프트 공중합체의 분율(식(1)).

단, 주쇄는 단분산(monodisperse)분자량 분포를 갖고 그래프트 위치는 임의로 분포한다고 가정한다.

사슬A당의 평균그래프트 위치수	$f(0)+f(1)$
1	0.74
2	0.41
3	0.20
4	0.09
5	0.04
6	0.02
7	0.01

치에서 약간의 변화는 있으나 표 1에서 보인것과 같이 그래프트 위치분포와 똑 같은 일반적인 형태를 나타낸다.

본 내용에서 정성적 분석을 위해서는 통계적 처리가 단순해야 하고 사슬당 최소 5개의 그래프트 위치가 있어야 한다는 가정이 필요하다. 위의 통계적 논의에서 결사슬의 분자량은 계산에 넣지 않았다. 결사슬의 분자량 증가에 따른 주쇄의 그래프트 위치의 최소치를 유지하기 위해 요구되는 고분자 결사슬의 무게 분율도 증가해야 한다. 이 증가속도는 주쇄의 분자량에 의존하는데 사슬당 최소 5개의 그래프트 위치가 필요하다는 가정아래 분자량 100,000과 250,000의 주쇄를 그림 1의 곡선으로 나타내었다. 결사슬의 분자량이 주어질때 주쇄분자들이 완전히 얽힘 그물(entanglement network) 상태로 이뤄졌다면 그래프트상의 무게분율은 반드시 해당 주쇄분자량에 대한 곡선 위에 놓인다. 상분리가 확실히 일어나도록하는 최소한의 결사슬분자량은 얼마이고 고무에서 플라스틱성질로의 전이로 정해지는 상한농도는 얼마인가등과 같은 부파적인 조건들이 전제되면 그래프팅이 가능한 농도와 분자량 영역곡선이 정의된다. 그림 1은 주쇄분자량이 감소할수록 영역이 점차적으로 줄어들음을 보여준다. 예를 들면, 결사슬분자량이 30,000일때 주쇄분

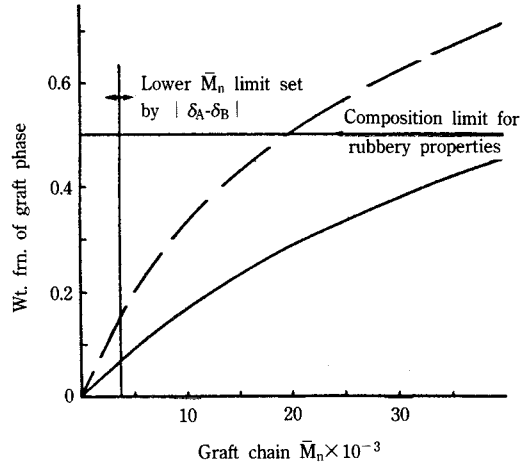


그림 1. 주쇄분자당 평균 5개의 그래프트 위치를 가질때의 그래프트상의 중량분율과 그래프트 사슬분자량의 관계. (주쇄 분자량(Mn) 250,000(—) 및 100,000(--)).

자량이 100,000이라면 이 영역곡선 내로 들어가는 것은 불가능하다.

상업적으로 스티렌-디엔 삼원 블록공중합체는 보통 분자량이 크지 않다. 분자량이 일정할때 삼원 블록 공중합체보다 star블록공중합체가 보다 나은 가공성(processability)을 가지는 것으로 알려져 있으며, 이 경향은 그래프트 공중합체도 마찬가지이지만 그 효과는 작다. 기술적으로 가공성이 있으려면 주쇄분자량은 100,000보다 작아야 하고, 그림 1에서 유추할 수 있듯이 주쇄 분자량이 이보다 매우 클때에는 구조적변수등에 상당한 제한이 따른다. 이상에서 고무 주쇄고분자는 대부분 얽힘그물(entanglement network)속으로 포함되어야 한다는 것과 그래프트 사슬 고분자는 100% 효율의 주쇄에 붙어야 한다는 것을 강조해서 설명하였다. 100% 이하의 그래프트 효율은 그림 1에서 하한 곡선을 상승시키는 효과를 가질 것이며, 그래서 고무와 같이 거동한다고 생각하는 물질의 범위를 더욱 더 제한하게 된다. 그래프트 되지 않은 고분자는 그래프트 사슬 미세상(microphase)에 합쳐질 것이며 상분리를 증

진시킬 것이지만 그림 1의 하한 경계조건에 대한 효과는 그대로 유지된다.

3. 그래프트 제조과정

3.1 자유 라디칼 그래프팅(Free radical grafting)

자유 라디칼 그래프팅 분야에서의 커다란 관심은 내충격 플라스틱과 섬유에의 개질 쪽이다. 고무 고분자의 존재 하에서 단량체를 자유 라디칼 중합하면 연쇄이동에 의해 그래프트 공중합체를 만든다. 반응을 특수한 조건으로 조절하면 그래프팅 양은 높게 되지만 그래프트 위치의 수와 그래프트된 사슬의 길이는 동역학적 파라미터에 의해 결정되고 쉽게 조절이 되지 않는다.⁵⁾ 고분자 주쇄에서의 특정위치에서 개시가 일어나도록 라디칼 그래프팅 공정을 화학적으로 제어하거나 라디칼 사슬이동으로의 반응성을 증진시킬 수 있도록 주쇄에 반응위치를 도입시켜 반응성을 증진시키려는 시도등이 이뤄져 왔다.^{6,7)} 그래프팅 효율은 주쇄에 붙어있는 그래프트 사슬 고분자의 비율로 정의된다. 주쇄분자당 그래프트 위치의 수와 얽힘 그물 속에 주쇄분자가 어느 정도 들어있는가에 대해서는 거의 연구된 바가 없다. 단량체의 전환율이 높을때 겔이 형성되는 것이 열가소성 고무를 만들기 위한 자유 라디칼 그래프팅 공정에서의 문제점이다.

3.2 음이온 그래프팅(Anionic grafting)

살아있는 탄소 음이온 중합(living carbanion)은 Swarc⁸⁾에 의해 시작되었는데 블록공중합과 마찬가지로 그래프트 공중합 분야에서도 사용된다. 주쇄의 탄소 음이온 위치에서 중합을 시키거나(grafting from) 주쇄에 고분자 탄소 음이온의 트래핑(trapping)에 의해서 그래프팅(grafting onto)을 얻을 수 있다.

Brooks⁹⁾와 Minoura¹⁰⁾는 할로젠화고무 주쇄를 polystyryl탄소음이온과 반응시켰으나 그래프팅 효율은 아주 낮았다. Pinazzi¹¹⁾가 보인 바와 같이 단순한 bromoalkane의 경우, alkyllithium과의 반

응은 브롬화수소의 탈리와 bromoalkane의 alkyl 그룹의 커플링에 의해 경화를 일으킨다. Polystyryl탄소음이온과 benzylichalogen의 반응에 대해서도 비슷하게 보고 하였다.¹²⁾ 고분자계에서는 그러한 반응은 그래프트사슬의 단일고분자 형성과 주쇄가교의 결과를 낳는다.

고무상주쇄에 탄소음이온 위치를 만들어 그래프트 사슬단량체를 중합시키는 시도도 주목을 받았다. 1969년에 Minoura¹³⁾와 Heller, Miller¹⁴⁾등은 고무상주쇄의 경화에 이온그래프트중합을 보고했다. Heller와 Miller는 비닐나프탈렌과 부타디엔의 공중합체를 만들었는데 THF용매하에서 나프탈렌단위(unit)에 *n*-butyllithium과의 경화반응이 일어나도록 하였다. Minoura는 폴리디엔주쇄에 직접 경화시키기 위해 tetramethylethylenediamine(TMEDA)과 *n*-butyllithium을 함께 사용하였고, 스티렌단량체로 부터 그래프트공중합체를 형성하였다. 그 결과 경화율은 높았고 미반응 경화제로부터 그래프트사슬 단일고분자가 상당량 만들어 졌다. Halasa¹⁵⁾는 *n*-butyllithium과 TMEDA에 의한 polydiene의 경화를 더 자세히 연구했다. 그들에 의하면 그 반응은 공중합체구조를 전적으로 조절하지는 못하는 몇가지 특성을 지니고 있다. 경화가 느리고 경화제를 완전히 반응시키기 위해서는 실온 이상에서 충분한 시간동안의 반응이 필요하다. 심지어 *n*-butyllithium이 더 이상 반응계에 존재하지 않을 때에도 연쇄 이동과정이나 개시제로서 작용하는 경화된 아민에 의해서 그래프트사슬 단일중합체가 형성되어 주쇄고분자의 열화의 원인이 되기도 한다. Halasa는 이 경화 과정에 따른 문제들을 다루었고, 전체 중합된 결사슬 단량체에 대한 그래프트사슬의 비율로 정의되는 그래프팅효율과 그래프트사슬을 개시하는데 사용된 경화제의 비율로 정의되는 촉매효율(catalyst effectiveness)사이의 차이에 대해 다루었다.

Halasa가 연구한 어떠한 조건에서도 촉매효율은 60%를 넘지 못했다. 그는 소모된 경화제의 양과 사용된 결사슬 단량체의 양을 토대로 한 이론적인 그래프트사슬의 분자량과 실험적으로 밝혀진 분

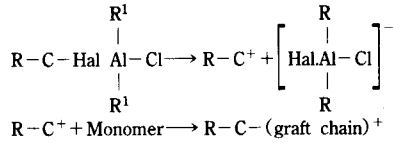
자랑에는 서로 차이가 있다고 보고 하였다. EPDM주쇄의 경화에는 *n*-butyllithium에 의한 경화반응에서의 아민활성제가 역효과를 가진다는 것과, potassium alkoxide는 거의 부반응이 없이 그에 상당한 활성을 일으킨다는 것이 보고되어 있다.¹⁶⁾

Falk등은 TMEDA의 존재하에 실온에서 *sec*-butyllithium의 높은 반응성을 이용하여 EPDM주쇄와 polydiene를 경화시켰다.¹⁷⁾ 그들은 폴리스티렌(PSt)과 폴리(α -메틸스티렌(P- α MS)) 결사슬로 된 일련의 그래프트 공중합체를 만들었는데, 높은 그래프팅효율을 얻었음에도 불구하고 Halasa에 의한 그래프팅효율과 촉매효과를 구별하지는 못했다.

3.3 양이온 그래프팅(Cationic grafting)

양이온중합은 음이온반응의 특성처럼 반응의 조절이 쉽지 않다. 성장하고 있는 탄소양이온은 단량체나 중합체의 연쇄이동 과정에 대하여 높은 반응성을 가지며 바람직한 living중합조건을 얻는다는 것은 어렵다. 고분자구조를 어느정도 조절할 수 있도록 전이과정이 일어나게 하기 위해서는 실온보다 낮은 반응온도가 요구된다. 분자량조절은 오직 개시, 성장, 전이속도를 조절함으로써 얻을 수 있고, 이러한 점에서 볼때 양이온중합은 자유라디칼중합의 많은 특성을 갖는다. 그러나 그래프트 공중합체를 만드는데 유용한 양이온중합체에 있어서는 그러한 속도를 잘 조절하면 그래프트-사슬 분자량이 10,000~100,000이 되도록 조절이 가능하고 열가소성고무에 적합한 구조-조성의 영역곡선 내의 제조를 가능하게 한다.

Kennedy¹⁸⁾는 Et₂AlCl₃, Me₃Al 같은 루이스산이 자체만으로는 olefin의 중합을 개시시킬 수는 없지만 *t*-alkyl, allylic, benzylic halide가 존재할때는 효과적인 개시작용을 한다는 사실에 착안하여 양이온중합을 설명하였다. 할로젠화위치에서 탄소양이온이 생성되면서 개시반응이 일어나는데 할로젠화위치가 고분자사슬의 한 부분이면 즉각적으로 그래프트 결사슬이 형성된다. (scheme 1).



Scheme 1

Kennedy는 이들 공정에 의해 30여개의 다른 그래프트 공중합체를 만들었다. 그중 반 정도만이 고무상의 주쇄와 유리상의 결사슬을 가지는 열가소성고무 거동을 가진다. 어떤 중합도 결정성을 만들지는 않는다. 어떤 조건하에서는 그래프팅효율이 아주 높지만 이 높은 효율로 결사슬단량체가 반드시 높은 전환율을 가진다고는 할 수 없다.

Sigwalt¹⁹⁾는 염소화된 IIR과 염소화EPR로의 (onto) indene의 그래프트 중합을 하였지만 할로젠화위치에서의 개시로서는 높은 그래프팅효율을 설명할 수 없었다. 또 alkylaluminium공개시제가 주쇄고분자의 탈할로젠화를 일으켜 전이에 참여하는 불포화위치를 줄 수 있다는 것을 알아냈다. Sigwalt¹⁹⁾와 Kennedy²⁰⁾는 양이온적중합의 indene이나 스티렌을 불포화고무 주쇄고분자(EPDM과 폴리부타디엔(PBD))와 반응시켜 적당한 그래프팅효율을 갖는 그래프트 공중합체를 얻었다. 이 반응은 낮은 온도에서 단량체의 이동을 최소화하는 조건 아래에서 수행된다. Sigwalt는 EPDM에 indene을 그래프팅 할 때 그래프팅효율이 대략 -10°C에서 최대로 되며 온도가 크게 떨어지면 그래프팅효율은 감소하고 저온하에서 반응혼합물이 균일상을 유지하더라도 EPDM사슬과 성장하는 polyindene양이온의 내부침투는 제한된다는 것을 보였다.

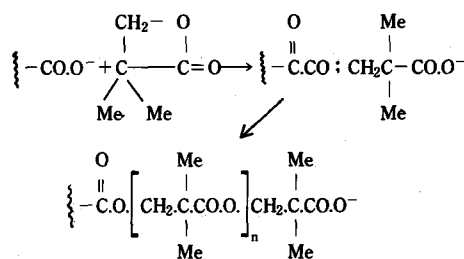
양이온중합 과정들은 epoxy화고무나 할로젠화고무주쇄에 polytetrahydrofuran의 그래프트 고분자를 만드는데 사용되어 왔다. Polytetrahydrofuran(POTM)은 60°C정도의 T_m을 가지고 있으므로 상온에서 경질의 결정상을 유지한다. 그러나 그래프트 고분자는 POTM 단일중합체와 비교해서 T_m이 감소하지만 열가소성고무로 생각할 수 있는

실온과의 충분한 온도차이는 갖지 않는다.

3.4 락톤과 락탐 그래프팅(Lactone and lactam grafting)

폴리에스테르와 폴리아미드는 임의의 반응이 먼저 단량체 분자들간에 일어나고 이어서 올리고머의 말단기에서 일어나는 단계성장중합이 일어난다. 전환율이 높을 때만 고분자가 형성되고 이미 형성된 고분자사슬을 공격하기 때문에 사슬길이는 종종 최종적인 평형길이가 된다. 그래프트 공중합체를 목적으로 고분자사슬에 관능기를 도입하는 시도는 반응도가 높을때만 성공할 수 있다. 중간정도의 중합도일때 고분자에 결합된 관능기는 반응기의 전체양 중에서 아주 작은 양을 나타낼뿐이며 관능기가 중합체에 결합할 확률은 반응이 높은 전환율에 도달할 때까지는 아주 낮다. 더우기 단계성장중합이 두 단량체 사이에서 일어날 때 단량체 각각에 반응하기 위하여 관능기 하나에 두개의 관능기를 가질 수도 있다. 즉 diacid와 diol이 반응할 때 그래프트 반응은 결국 가교를 형성해야 하는데 이렇게 되면 폴리우레탄결사슬을 갖는 그래프트 공중합체는 쉽게 형성될 수 없다. 그러나 어떤 락톤이나 락탐의 중합에서는 먼저 환개환 단위에서만 반응이 일어나는 경우가 있다. 이 반응이 그래프트 공중합체를 만드는데 유용하려면 단량체분자간의 반응은 단량체로의 연쇄이동이 최소화되어야 하고 개시과정은 주쇄분자의 특별한 위치에서 개시하도록 개시반응을 잘 조절하여야 한다.

이런 계의 두드러진 예는 카복실릭산기를 가지는 주쇄고분자에 pivalolactone(PVL, α, α -dimethylpropiolactone)의 그래프트 중합이다. 이 기술은 카복실레이트음이온(scheme 2)에 의한 PVL중합의 아주 빠른 개시반응과 쌍극성 비양자성 용매에서 중합이 일어날때 단량체로의 이동이 실제적으로 없어야 한다는 조건에 의존한다.²¹⁾ 이온화되지 않은 카복실릭산기로의 연쇄이동은 아주 빠르게 일어나고 계에 있는 전체 카복실릭산기의 단지 일부분 만이 카복실레이트 음이온으로 전환된다는 것을 확실히 해 줌으로써 친핵



Scheme 2

성기로부터 개시반응을 억제하는데 사용되곤 한다.

Teyssie²²⁾는 카복실레이트이온에 의한 개시는 락톤고리에 아실-옥시젠이나 또는 알킬-옥시젠분열에 의해 일어날 수 있다고 함으로써 PVL그래프트계를 해석하였다. 아실-옥시젠분열에 의한 개시는 그래프트 공중합체로 회복할 때 가용매 분해에 의해 쉽게 깨어 질 수 있는 anhydride고리를 만드는데 비해 알킬-옥시젠 분열에 의한 개시는 주쇄의 그래프팅 위치에 안정한 에스테르 구조를 만든다. Teyssie의 결과에 의하면 알킬-옥시젠 분열이 높은 빈도로 일어나게 하기 위해 요구되는 조건은 극성이 있는 기(할로젠, 방향환, 황원자 등)가 카복실릭산기에 있는 α , β 또는 γ -탄소원자에 결합해서 테트라알킬암모늄 양이온과 배위결합하고 따라서 카복실레이트와 락톤고리의 상호반응 동안에 특별한 쌍극자배향을 도입하는 것이다.

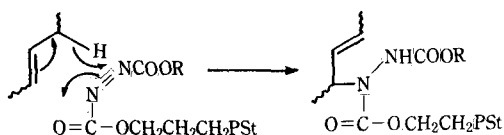
폴리아미드를 만들기 위한 락탐의 중합은 제어된 개시반응과 living중합 조건에서 볼 때 락톤 중합보다 어렵다. 그 이유는 락탐-아미드결합의 반응성과 아미드화에 대한 폴리아미드 반응성 사이의 부적절한 차이 때문이다. 그러나 living 조건은 개시제로서의 lithium lactamate를 사용하여 α, α 에 이 치환된 propiolactam의 중합으로 얻을 수 있는데 블록이나 그래프트 공중합 모두 이 과정을 이용하여 보고된 것은 없다.

3.5 이미 형성된 고분자의 반응

‘그래프팅 onto’ 반응은 실제로 이미 형성된 고분자의 반응이다. 그래프트 사슬이 living 조건

하에서 만들어지면 그 과정은 주쇄와의 반응 이전에 일련의 사슬이 제거되어 그래프트 공중합체의 특성을 제공하고 직접 그래프트 사슬의 분자량을 결정하는데 쓰인다. Graham²³⁾은 이미 형성된 그래프트 사슬로서는 living 고분자를 만들 수 없다고 하였다. 그는 말단 아미노기를 갖는 PSt와 isocyanate기를 달고 있는 methyl methacrylate의 공중합반응을 다루었다.

안정한 관능기를 가진 prepolymer를 사용할 때 '그래프팅 onto' 원리는 고무 주쇄에 allylic 불포화애의 azodicarboxylate기들의 환부가를 이용하여 불포화 고무의 그래프트 공중합체를 제조할 수 있다.²⁴⁾(scheme 3) 이 공정은 상업적으로 유용한 불포화 고무에 적용할 수 있는 잇점이 있다.



Scheme 3

Azodicarboxylate를 사용한 그래프팅 반응은 NR의 그래프트 공중합체를 제조하는데 연구되었다. 이 목적은 용액보다는 고무가공설비에서 주쇄고분자의 관능화한 그래프트 사슬 prepolymer와 직접 반응으로 얻을 수 있는지의 가능성을 조사하는 것이다. 그 결과 azodicarboxylate 관능기를 가진 PSt와 여러 불포화고무 주쇄 사이의 반응을 얻을 수 있었다. 불순물이 계에 없는 경우에는 반응의 효율이 아주 높다.

그래프팅효율은 용액에서의 반응과 거의 같았다. 이 반응은 140°C 범위의 반응 온도를 얻기 위해 roll-mill보다는 Banbury같은 배합기에서 수행하는 것이 이상적이다. 이런 조건들이 만족되면 반응이 빠르게 된다. Azodicarboxylate 관능기를 가진 PSt의 그래프팅반응은 그래프트 사슬분자량의 특성을 부여한다. 이는 또한 반응화학양론을 통해 그래프트 조성의 조절도 가능하게 한다. 그러나 다른 그래프팅 과정과의 경우 주쇄에 걸친 그래

프트 위치와 분포는 사전에 결정되지 않는 못한다. 평균 그래프트 위치 빈도의 계산은 주쇄에 걸침으로 반응한다는 가정하에서 이루어져야 한다. Hot melt에서의 반응에서 PSt사슬이 결합할 확률은 아주 높다. 결합된 PSt사슬의 표면을 둘러싼 azodicarboxylate기에 존재하는 불포화단위는 같은 주쇄분자에 같이 포함될 필요는 없다.

4. 고무상 그래프트 공중합체의 물성

4.1 미세상 분리(Microphase separation)

그래프트 공중합 성분을 포함하는 내충격 플라스틱에서의 미세상 분리는 보고된 바가 많다. 미세상 그래프는 PSt 주쇄에 폴리이소프렌(PIp)과 PBd 사슬이 그래프트된 그래프트 공중합체에 대한 전자현미경 연구는 많이 이루어졌다.²⁵⁾ PSt-g-PIp물질은 PSt함량이 29.2%이고 순수하며, 분류시킨(fractionated) 그래프트 공중합체이다. 이는 25.2wt%의 PSt를 갖는 PSt-PIp diblock 공중합체와 비교할 수 있지만 상당한 차이가 있다. 두 경우 모두 PSt는 분산상(disperse phase)이고 규칙적인 원형의 미세상을 보인다. 구형이나 실린더라고 가정되는 분산상의 부피분율로 부터 그래프트 공중합체는 구형 형태(spherical morphology)를 갖고 diblock은 실린더 형태를 가짐을 알 수 있다. 그러나 물질들 간의 주된 차이와 실제 부피분율 계산에서 영향을 줄 수 있는 것은 그래프트 공중합체의 확산 계면 영역(diffuse interfacial region)이고 PSt상내에 PIp가 들어간다는 개념이다.

고무상 그래프트 공중합체에서 미세상 분리는 polypivalactone(PPVL) 그래프트 사슬을 가진 물질의 TEM연구에서도 알 수 있다. PPVL의 상당한 결정도는 그래프트 공중합체의 X선 측정에 의해서도 확인이 된다. Buck²⁶⁾은 아주 작은 미세상의 계면에 결합된 결사슬의 강한 결정성이 그래프팅 위치의 수를 조절하기 위하여 결합된 고무사슬에 가결정도(pseudo-crystalline order)를

유도한다고 생각했다.

DSC 측정으로 EPDM-g-PPVL과 EVA-g-PPVL에서 PPVL결사슬에 대한 T_m 을 알 수 있다.²⁷⁾ 결정성을 얻기 위한 PPVL의 최소중합도는 이미 정립되어 있고 분자량 1,500이상으로 중합도가 증가하면 녹는점도 증가한다. PPVL미세상의 T_m 은 온도함수의 동역학적 거동으로 알 수 있으며, 또한 그로부터 EPDM-g-PPVL의 경우 그래프트되지 않은 EPDM과 비교해서 EPDM주쇄의 T_g 를 확인할 수 있다. Kennedy²⁸⁾는 EPDM-g-PSt에 대한 differential thermogravimetric 측정들을 보고하였지만 PSt상에 따른 전이는 찾지 못하였다.

4.2 인장성질(Tensile properties)

인장성질은 고무상 그래프트 공중합체의 상분리에 대한 가장 큰 증거이다. 가황되지 않은 주쇄 고분자나 두 단일고분자의 물리적 블렌드가 기대 이상의 응력값(stress value)를 갖는 이유는 주쇄를 따라 얽힌 사슬이 함께 갈려 미세상 분리를 나타내는데 기인한다.

인장강도와 파단신장은 가장 일반적인 성질이다. 그 성질들은 쉽게 측정되고 아주 적은 양의 시료에 대해서도 가능하다. 그러나 인장파단 과정은 복잡하고 분자파라미터와 형태학의 용어로 해석하기에는 매우 어렵다. 전체적인 응력-변형 곡선은 아주 중요하다. 고무상 그래프트 공중합체의 성질에 대한 대부분의 연구는 배합되기전의 물질들에 대해 언급하고 있다. 보통 배합되지 않은 고무상 블록공중합체나 SBS블록 공중합체같은 것이 최선의 기준이 된다. 다른 블록 공중합체와 비가황 고무등에 비해 이런 물질들의 물리적 성질은 많이 보고 되었고 재료내 작용기의 구조적 변화에 대해서도 많은 정보를 얻을 수 있다.

그래프트 고분자와 같은 고분자성분의 ABA블록공중합체에서 구조-성질 상관관계는 단지 두 독립 변수 즉, 총분자량과 조성에 따른다; 이들 두 변수를 고정한다고 해도 그래프트 공중합체를 정의하는 데는 충분하지 않다. 왜냐하면 총 그래프트사슬은 주쇄에 긴 사슬이 조금 포함되어 있

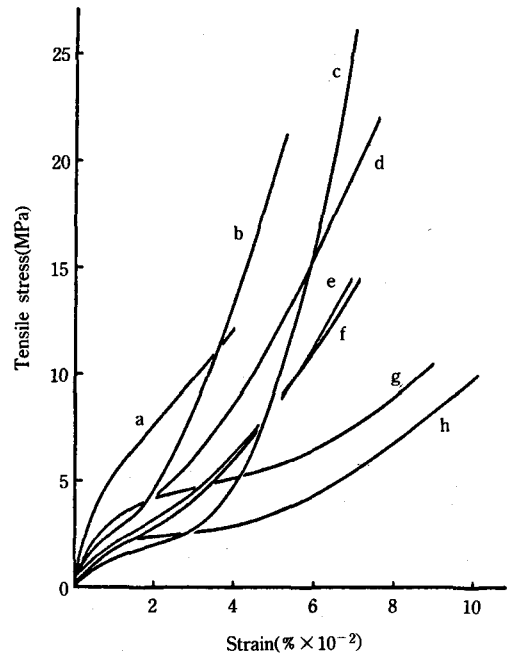


그림 2. SBS 블록 공중합체와 몇가지 그래프트 공중합체의 응력-변형 곡선: a. EPDM-g-PPVL(33.5% PPVL); b. NR-g-PSt; c. SBS; d. EPDM-g-PPVL(18% PPVL); e. PBd-g- α MS; f. Cariflex IR305-g-PSt; g. PEA-g-PPVL; h. EPDM-g-PSt.

거나 혹은 짧은 사슬들이 많이 포함될 수도 있기 때문이다. 그 구조를 완전히 정의 하는 데는 다른 변수가 필요한데 필요한 셋째 변수는 주쇄당 그래프트 위치의 평균치 또는 주쇄에 있는 그래프트 위치 사이의 주쇄 단위길이 등이다. 결정성이나 유리상의 결사슬의 무게분율이 증가함에 따라 주어진 변형하에서 응력이 증가하고 항복거동(yield behavior)을 보이며 고무로부터 플라스틱으로의 전이를 일으키게 된다.

SBS블록 공중합체(C곡선)와 함께 몇 종류의 고무상 그래프트 공중합체에 대한 응력-변형 곡선은 그림 2에 나타내었다. 유리상의 경질성분을 갖는 공중합체는 경질상이 전체 함량중 40 wt% 가까이 된다. 이는 신장율이 낮을 때 소성 변형이나 전체적인 항복을 보이지 않는 최대의

경질상 함량에 맞 먹는다. 18wt%와 35.5wt% 두 조성은 EPDM-g-PPVL 공중합체를 나타낸 것이다.

다른 PPVL 공중합체는 약 20wt%의 PPVL을 나타내는데 이는 유리상의 경질성분을 갖는 공중합체와 비교하여 경질성분이 증가 할수록 고무상 거동으로부터 훨씬 빠른 속도로 멀어지기 때문이다. EPDM-g-PSt를 제외한 모든 시료는 압축성형이 가능하고 게다가 PPVL그래프트 공중합체는 인장곡선을 그리기 전에 반복되는 prestressing에 의해 배향이 가능하다. 각 곡선의 끝은 인장시의 파단을 나타낸다. 이 그림에서 그래프팅 빈도차이는 고려하지 않았다.

여기서 블록 공중합체와 EPDM-g-PPVL(18% PPVL포함), NR-g-PSt 3가지 재료가 다른 재료에 비해 고강도를 보임에 주목할 필요가 있다. SBS와 EPDM-g-PPVL 공중합체에 대한 곡선의 모양은 고탄성물질에 대한 전형적인 것이다. Falk^{29~30)} 등은 PIp-g-PSt, PBd-g-PSt와 EPDM-g-PSt 보다 훨씬 낮은 강도를 갖는 것으로 나타났다. NR-g-PSt의 곡선과 Cariflex IR 305-g-PSt(상업적으로 용액 중합된 *cis*-1,4-polyisoprene으로 제조된 물질)에 대한 곡선의 차이는 전자의 형성된 주쇄 결정성을 고려하면 당연하다. 결정성은 주어진 변형하에서의 응력을 증가시키고 더 높은 응력이 걸릴때까지는 파괴를 지연시켜 준다.

그림 2에 나타나 있는 고분자의 쌍들에 대한 용해도 파라미터차이를 표 2에 나타내었다. 밀도는 용해도 파라미터 값에 크게 영향을 미치기 때문에 표 2에 함께 나타내었다. 적절한 미세구조와 입체규칙성(tacticity)을 갖는 무정형 고분자의 밀도가 사용되었다는 점을 명확히 할 필요가 있다. Vinyl aromatic결가지를 갖는 탄화수소 고무 주쇄에 대한 용해도 파라미터 차의 일반적인 차이는 기대할 수 없으나, PPVL 결사슬을 갖는 물질에 대한 값들은 현저하게 낮다. 이러한 작은 차이들은 PPVL에 대한 용해도 파라미터가 예상 밖으로 낮은 8.5정도의 작은 값을 갖는데 기인한다. PPVL 그래프트 공중합체에 대한 작은 값들이 받아들여 진다면 열역학적 비상용성때문에

표 2. 고무상 그래프트 공중합체에 있어서의 고분자쌍간의 용해도 파라미터 차

그래프트 공중합체	용해도 파라미터 차		
	$\delta_A - \delta_B$		
EPDM-g-PSt	1.2		
EPDM-g-P- α MS	1.1		
PIp-g-PSt	0.8		
PBd-g-PSt	0.7		
EPDM-g-PPVL	0.7		
EEA-g-PPVL	0.45		
PIp-g-PPVL	0.3		
고분자밀도			
EPDM	0.855	PSt	1.05
PIp	0.910	P- α MS	1.066
PBd	0.915	PPVL	1.097
PEA	1.095		

상분리를 위한 추진력은 크지 않고 PPVL 미세상의 결정화 에너지는 이 재료의 함량 상태를 결정하는데 중요한 역할을 한다.

Campbell, Mente와 Tinker의 data³¹⁾는 40wt% PSt를 가진 Cariflex IR 305-g-PSt와 NR-g-PSt 공중합체(그림 3)에 대한 PSt 분자량에 작용하는 인장강도의 의존성을 밝혔다. 음이온중합에 의해 만들어진 *cis*-1,4-PBd-g-PSt에 대한 Falk, Schlott 및 Hoeg의 인장 결과들은¹⁷⁾ Campbell, Mente 그리고 Tinker의 결과의 형태로 재측정될 수 있고 그 두개의 data를 그림 3에 비교하였다. 비록 최대치의 위치가 정확하게 일치하지는 않았지만 중간 PSt 분자량과 중간 그래프팅 빈도에서 최대 강도를 볼 수 있다.

Polydiene-g-PSt계에 대한 결과는 PSt분자량이 매우 낮을때 PSt상이 차지하는 분율이 작다는 사실과 일치한다. PSt분자량이 높을때 강도가 낮아지는 것은 주쇄당 그래프트 위치의 최소치에 대한 통계학적 연구결과와 일치하지만 수치적으로 강도의 감소는 예상치 않은 아주 높은 그래프트 위치 빈도에서 일어나는 것으로 생각된다. 예를 들면 PSt의 조성이 40wt%이고 PSt의 분자량이 12,000인 PSt에서 100% 그래프팅 효율을 가진다고 가정하면 평균 PIp 단위길이는 18,000 정

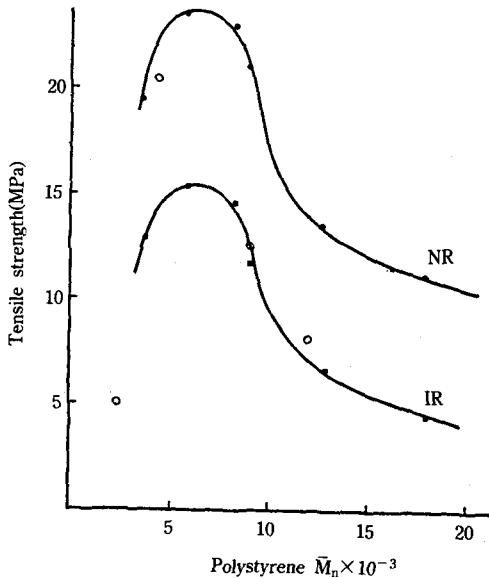


그림 3. NR-g-PSt(●), Cariflex IR305-g-PSt(■), and cis-1,4-PBd-g-PSt(○)의 인장강도와 PSt분자량 관계. (PSt의 중량분율이 40%일때를 비교하였음).

도이다. 이것은 주쇄의 분자량 9,000에서 주쇄당 평균 다섯개 정도의 그래프트 위치가 존재한다는 것을 의미한다.

PPVL 그래프트 공중합체는 PSt 그래프트 공중합체 보다 낮은 그래프트 연쇄분자량 범위에서 연구되었는데 이 분자량 범위에서는 PPVL 미세상의 함량이 많은편이 좋은 인장물성을 나타내기 때문이다. Thamm과 Buck³²⁾는 EPDM-g-PPVL (25% PPVL 함량)에 대하여 그래프트 위치 빈도가 감소 할수록 100%, 200% 변형에서의 응력이 점진적으로 감소함을 보여주었다. 그러나 이러한 감소는 인장강도와 파단신율에서 어느 정도 일시적인 잘못된 현상을 수반할 때도 있다. EPDM-g-PPVL 공중합체에서는 중간변형하에서 높은 인장강도와 낮은 modulus가 최적으로 균형을 맞출 수 없을 가능성이 있다. 그 이유는 PPVL분자량을 더 높인다거나 그래프트 위치 빈도를 더 낮추기가 쉽지 않기 때문이다.

표 3. 그래프트 공중합체의 히스테리 거동

고분자구조	경질상의 함량(wt%)	히스테리 손실(%)	순간변형 (%)
Pip-g-PPVL	35	13	10(approx.)
SBS	28	35	12
NR-g-PSt	30	75	75

NR-g-PSt³³⁾와 (PPVL-Pip-PPVL)-g-PPVL³⁴⁾에 대한 300% 신장에서의 인장히스테리성질을 고려해보자. 표 3은 한 cycle에서의 에너지 손실(%)과 cycle의 끝에서의 순간변형을 비교한 값이다. 그 비교가 정확하지가 않는데 이는 PSt재료는 압축 성형 sheet를 첫 연신에서 측정한 반면에 PPVL 그래프트 공중합체는 prestress를 받았기 때문이다. Prestress는 SBS 블록 공중합체의 hysteresis 거동의 향상을 가져다 주지만 그럼에도 불구하고 PPVL 그래프트 공중합체의 성능은 두드러진다. 이것은 그래프트 구조와 블록구조에 의한 차이라기 보다는 PPVL의 특별한 미세상 성질 때문이다.

4.3 물성의 온도 의존성

경질으로서의 PSt를 가지는 블록공중합체의 경우 온도 증가에 따라 인장강도와 주어진 변형하에서 응력이 현저히 감소한다. 이러한 효과를 가져오는 몇가지 요인중에 PSt미세상의 함량의 감소가 주된 원인인 것으로 밝혀지고 있다. 더 높은 Tg를 갖는 경질상인 블록공중합체는 온도 증가와 함께 인장성질을 유지하지만 경질상의 Tg가 훨씬 아래에서나 그 물성을 유지할 수 있는 한계가 있다. PSt결사슬을 갖는 그래프트 공중합체의 실온에서 인장거동은 블록공중합체와 비교하여 PSt 미세상의 함량 감소가 더 크게 나타나는 것으로 여겨진다.

PPVL결사슬을 갖는 그래프트 공중합체의 성질에서 온도효과는 고분자의 구조에 따라 상당히 다양하다. EPDM-g-PPVL은 25~100°C의 온도 범위에서 600% 한계까지 응력이 유지되나 thioglycolic산 부가에 의해 제조된 carboxylate화 EPDM으로부터 얻어진 그래프트 공중합체는 측

정전에 115°C에서 먼저 응력을 받게 되거나(prestress) 열처리(anneal) 된다. Succinic 산이 부가된 EPDM으로 부터 만들어진 그래프트 공중합체는 우선 낮은 강도를 가지지만 온도상승에 따라 주어진 변형하에서 응력보다는 오히려 파단신장율이 감소한다. 그 결과 인장강도가 감소함을 볼 수 있지만 중간 변형에서 응력은 거의 변하지 않는다. PEA-g-PPVL은 25~100°C 사이에서 주어진 변형에서 응력이나 파단신장율의 감소를 보인다.

4.4 배합과 제조(Compounding and fabrication)

인장실험을 위한 그래프트 공중합체의 압축형 슈트를 만드는데 이는 열가소성 거동을 단적으로 나타내지만 성형온도와 최종슈트의 치수 안정성도 또한 중요하다. Azodicarboxylate기를 갖는 PSt의 직접배합에 의해 만들어진 Dien-g-PSt 공중합체는 150°C하에서 압축 성형된다. Amgros와 Newell³⁵⁾는 P- α MS 사슬의 분자량이 50,000 범위에 있을 때의 PBd-g-P- α MS는 성형온도가 160°C임을 밝혀냈다. PPVL결사슬을 갖는 그래프트 공중합체에 대해서는 보다 더 많은 자료가 있는데 PPVL 미세상에 대한 성형은 Tm 이상에서 행해져야 한다. Tm은 분자량에 의존하지만 극한적으로 낮은 분자량에 대해서도 180°C 이상의 값을 갖는다. PPVL은 250°C에서 이소부틸렌과 이산화탄소로 순간적으로 분해된다. 따라서 가공시엔 매우 좁은 온도 범위만 허용되며 그 범위는 불포화 탄화수소 주쇄를 갖는 공중합체에 대해서 바람직하지 못하지만 매우 온도가 높아야만 한다. Thamm과 Buck³²⁾는 EPDM-g-PPVL 공중합체에 있어서는 가공온도 범위에서 점도 흐름에 대한 활성화 에너지가 높고 따라서 점도가 높음을 보고했다. Tm이 190°C이하 일 때 압축성형 슈트는 200~210°C에서 만들어질 수 있으나 사출성형이나 압출은 260°C에서도 어렵다. Process oil을 사용하지 않을 경우 전단속도가 125s⁻¹이하 일때 무리없이 압출성형이 가능하다. 사출성형은 아주 높은 압력과 260~280°C의 온도가 요구된다.

그래프트(또는 블록) 열가소성고무의 용도 확

장을 위해서는 PPVL보다 약간 더 낮은 온도 범위하에서도 높은 결정성을 주는 결정상이 요구되며 용융시 공중합 성분간의 열역학적 비상용성이 최소일 것이 요구된다. 고무 성분으로 산화고분자(cf: 폴리에테르와 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에스테르 블록공중합체)를 사용하면 PPVL물질에 대한 상용성의 차이가 감소될 수 있지만 이는 저온탄성을 감소시킨다. 탄화수소 주쇄에 결정의 결정상의 상용성을 증가시켜 탄화수소고무의 저온에서의 특성을 유지하게 하는 다른 방법은 가능하다. Isotactic PP나 HDPE를 결정상으로 선택하면 좋을 것이나 그 원리는 NR의 그래프트 공중합분야에서 Barnad³⁶⁾에 의해 제시되었으나 실험적으로는 실현되지 않았다.

5. 결 론

그래프트 공중합 구조를 갖는 유용한 열가소성 고무의 제조는 꾸준한 주목을 받아왔다. 블록 공중합체형 열가소성고무의 거동을 갖도록 그래프트 공중합체의 구조를 조절할 수 있는 가능성은 충분히 있다. 다만 그런 조절이 이루어졌다고 할 때도 그런 물성을 갖는 조성의 범위는 물리적, 열역학적 원리에 의해 제한적인 것으로 보인다.

PPVL 그래프트 사슬의 물질에 대해서는 연구면에서 볼때 상당히 많은 진척이 있었으나 아직 상업화된 것은 없다. 블록 공중합체의 경쟁에 있어 시장성이나 합성은 중요한 요인이기는 하지만 가공기술 또한 그 개발요구에 상당히 중요한 인자가 되는 물론이다.

그래프트 공중합체에 대한 문헌이 많은 수에도 불구하고 연구 수준에서 볼때도 미세한 분자 구조의 함수로서의 그래프트 공중합체의 물성은 아직도 수박 겉핥기 식이다. 그럼에도 불구하고 그래프팅 구조의 조절이 점차적으로 향상될 수 있도록 많은 합성 방법들이 제안되고 있음은 장래의 그래프팅 공중합체형 열가소성고무의 본격적인 개발 필요성에 비추어 볼 때 큰 다행이라 하겠다.

참 고 문 헌

1. HOLDEN, G., BISHOP, E. T. and LEGGE, N. R., *J. Polymer. Sci., Part C*, **26**, 37, (1969).
2. MEIER, D. J., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **15**, 171, (1974).
3. CHA, C. Y., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **12**, 282, (1971).
4. TUNG, L. H. and WILEY, R. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1413, (1973).
5. MANARESI, P., PASSALACQUA, V. and PILATI, F., *Polymer*, **16**, 520, (1975).
6. ALLEN, P. W. Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances, ed. L. Bateman, Maclaren, London, 1963, Chapter 3.
7. PRABHAKARA RAO, S. and SANTAPPA, M., *J. Polym. Sci., Pt. A-1*, **5**, 2681, (1967).
8. SWARC, M. (ed), 'Living Polymers and mechanisms of anionic polymerization', *Advances in Polymer Science*, Volume 49, Springer Verlag, New York, 1983.
9. BROOKS, B. W. J. *Polym. Sci. Polym. Lett.*, **5**, 641, (1967).
10. UENO, Y., KASABO, T., HIRONAKA, H. and MINOURA, Y., *Nippon Gomu Kyokashi*, **41**, 10, (1968).
11. PINAZZI, C., DEROUET, D. and BROSE, J. C., *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **282**, 109, (1976).
12. TAKAKI, M., ASAMI, R. and KUWATA, Y., *Macromolecules*, **12**, 378, (1979).
13. MINOURA, Y. and HARADA, H., *J. Polym. Sci., Pt. A-1*, **7**, 3, (1969).
14. HELLER, J. and MILLER, D. B., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **7**, 141, (1969).
15. HALASA, A. F., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **13**, 678, (1972).
16. AMASS, A. J., DUCK, E. W., HAWKINS, J. R. and LOCKE, J. M., *Eur. Polym. J.*, **8**, 781, (1972).
17. FALK, J. C., SCHLOTT, R. J. and HOEG, D. F., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7**, 1647, (1973).
18. KENNEDY, J. P. and MARECHAL, E., *Carbo-cationic Polymerization*, John Wiley, New York, 1983.
19. SIGWALT, P., POLTON, P. and MISKOVIC, M., *J. Polym. Sci., Part C*, **56**, 13, (1976).
20. KENNEDY, R. J. and DELVAUX, M. J., *Adv. Polym. Sci.*, **38**, 141, (1981).
21. HALL, H. K., Jr, *Macromolecules*, **2**, 448, (1969).
22. BROZE, G., LEFEBVRE, P. M. JEROME, R. and TEYSSIE, Ph., *Macromolecules*, **12**, 1047, (1979).
23. GRAHAM, R. K., *J. Polym. Sci.*, **24**, 367, (1957).
24. CAMPBELL, D. S., LOEBER, D. E. and TINKER, A. J., *Polymer*, **19**, 1106, (1978).
25. EVANS, D. C., GEORGE, M. H. and BARRIE, J. A., *Polymer*, **16**, 690, (1975).
26. BUCK, W. H., *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 109, (1977).
27. THAMM, R. C., BUCK, W. H., CAYWOOD, S. W., MEYER, J. M. and ANDERSON, B. C., *Angew. Makromol. Chem.*, **58/9**, 345, (1977).
28. KENNEDY, J. P. and SMITH, R. R., in *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks*, ed. L. h. Sperling, Plenum Press. New York, p. 303, (1974).
29. FALK, J. C. and SCHLOTT, R. J., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7**, 1663, (1973).
30. FALK, J. C., HOEG, D. F., SCHLOTT, R. J. and PENDLETON, J. F., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A7**, 1669, (1973).
31. CAMPBELL, D. S., MENTE, P. G. and TINKER, A. J., *Kautschuk Gummi*, **34**, 636, (1981).

—————〈216page에 계속 이어짐〉

〈配合〉 B-124 : 124, 옥타데실아민 : 0.5, 스테아르酸 : 2,
HMDAC : 1.25, DPG : 4

$M_{100}(\text{kgf/cm}^2)$	70	49	32
$T_B(\text{kgf/cm}^2)$	118	100	77
$E_B(\%)$	180	200	250
$H_5(\text{쇼아-A})$	81	73	66

低下함으로써 低溫성이 改良된다. 側鎖알킬基中의 炭素類가 8의 경우에 最低의 유리轉移點이 얻어지나 더욱 커지면 分子鎖의 熱運動이 阻害되어 逆으로 結晶化가 쉬워진다. 한편 알킬基가 커짐에 따라 기름, 液體에 對한 抵抗性도 손상되어 物理強度나 耐熱性도 低下하게 된다.

아크릴酸의 메틸 또는 에틸에스테르의 호모폴리머끼리를 比較하면 메틸에스테르는 耐油性이 良好하며 에틸에스테르는 유리轉移點이 낮아진다. 즉, 耐油性과 耐低溫性은 相反되는 關係가 된다. 表 3-13에 에틸렌과 아크릴酸에스테르와의 相互共重合으로 얻어지는 폴리머에서의 低溫定數(T_g 와 T_b)와 耐油性의 關係를 나타낸다.

普通 폴리에틸렌의 유리轉移點은 상당히 낮은 것으로도 에틸鎖의 導入으로 아크릴酸 메틸의 호모폴리머의 低溫柔軟性을 改善하는 效果가 있다. VAMAC의 유리轉移點은 兩者의 組成比率에도 따르나 보통 -34°C 라고 일컬어지고 있다. 아크릴고무와 比較하면 에틸아크릴레이트타입

예를들면 ACM 4051보다는 뛰어나고, ACM-4052의 中庸인 柔軟性을 가짐을 알 수 있다.

配合上 可塑劑에 의한 低溫特性的 改良法은 PVC, NBR와 同一하게 생각할 수가 있다. 보통은 低溫可塑劑로서는 모노에스테르系가 쓰이지만 高溫에서의 揮發損失이 크기 때문에 特히 150°C 를 넘는 用途에는 使用이 制限된다. 反對로 폴리에스테르系는 低揮發性이지만 低溫性 改善에는 많은 期待를 할 수가 없다.

즉, VAMAC은 뛰어난 耐熱성과 耐油性을 희생하지 않고 低溫可撓性을 維持하기 위하여 高沸點 低揮發性으로 熱安定性이 좋고 非抽出性的 可塑劑타입을 선택하여야 한다. 以上에서 低溫性과 長期耐熱性的의 兩特性을 兼備한 用途에 對하여는 相溶性이 좋은 모노에스테르系와 폴리에스테르系의 블렌드가 所望된다. 其中 모노에스테르系는 5~10部の 使用에 멈추도록 한다. 表 3-14에 폴리, 모노에스테르系 低溫可塑劑의 組合에 의한 加黃性이 미치는 影響을 나타낸다.

〈228page에서 이어짐〉

32. THAMM, R. C. and BUCK, W. H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 539, (1978).
33. CAMPBELL, D. S., MENTE, P. G. and TINKER, A. J., *Caout. Plast.*, **619**, 73, (1982).
34. FOSS, R. P., JACOBSON, H. N., CRIPPS, H. W. and SHARKEY, W. H., *Macromolecules*, **12**, 1210, (1979).
35. AMBROSE, R. J. and NEWELL, J. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1335, (1980).
36. BARNARD, D., *Powdered, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber*, UNIDO Symposium, Phuket, Thailand, p. 79, (1981).