

## Chloroprene 고무에 대한 Methyl Methacrylate의 Graft공중합

박 찬 영\* · 김 병 규 · 박 천 욱

부산대학교 공과대학 고분자공학과

\*부산공업대학 고분자공학과

(1991年 4月 26日 接受)

### Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on to Chloroprene Rubber

Chan Young Park\*, Byung Kyu Kim and Tchun Wook Park

Dept. of polymer sci. & eng., Pusan national univ., Pusan 609-735, Korea

\*Dept. of polymer sci. & eng., Pusan national univ. of technology, Pusan 608-080, Korea

(Received April, 26, 1991)

### ABSTRACT

The graft copolymerization of chloroprene rubber with methyl methacrylate in toluene solution has been carried out varying the concentration of monomer, initiator, CR, reaction time, and reaction temperature, etc..

It is observed that the grafting reaction follows conventional kinetic behavior under the present experimental conditions.

Identification of grafting on to chloroprene rubber was obtained through characterization of the graft copolymer by infrared spectrometer.

### I. 서 론

고분자재료에 대한 다양한 물성을 충족시키기 위하여 단일중합체에 그래프팅기법을 시도하는 많은 연구가 행하여지고 있다.

또한 이들 그래프트공중합체를 수지, 도료, 섬유, 고무, 목재, 투석막 및 복합재료로 사용하기 위한 공업적인 응용이 활발히 진행되고 있다.<sup>1~3)</sup>

graft 공중합체는 골격고분자사슬의 적당한 위치에 활성점을 형성시켜 모노머 또는 polymer를

결합시켜 출발물질인 polymer에 결합된 우수한 성질을 획득하기 위해 합성되어진다.

골격고분자 가운데 고무는 공중합에 의해 개질되어 응용되는 고분자물질로서 중요한 위치를 차지하고 있다. 천연고무에 대한 비닐모노머의 그래프팅은 고무의 backbone에 대한 free radical의 생성으로부터 중합이 이루어진다.

라디칼의 생성은 화학적<sup>4~7)</sup> 및 irradiation<sup>8~11)</sup>에 의해 수행된다. 그 예로써 고무와 비닐계 모노머와의 graft공중합 반응에 대한 많은 연구가 보고되어 있다.<sup>12~18)</sup> 또한 그래프트공중합에 사

용된 비닐계 모노머로는 거의 대부분이 acrylonitrile(AN), vinyl acetate(VAc), methyl methacrylate(MMA) 등으로서 단량체 분자내의 활성기가 중합반응에 기여한다.

열가소성 elastomer의 하나인 chloroprene rubber(CR)는 rosin산 비누를 유화재로 하여 유화 중합에 의해 얻어지며 분자구조는 대부분이 *trans*-1.4, *cis*-1.2, *cis*-3.4 결합을 가지고 있다.

본 연구에서는 CR를 backbone polymer로 하여 MMA에 의해 그래프트중합을 행하고 중합에 미치는 개시제, 모노머, CR 등의 농도, 반응온도, 반응시간의 영향에 대해 검토했다.

## II. 실험

### 1. 실험재료 및 시약

Chloroprene rubber(CR) : DENKA A-90(일본 전기화학(주)제, Mooney viscosity  $ML_{1+4}$  at 100°C,  $48 \pm 4$ )를 methyl ethyl ketone에 녹인후 과량의 methanol에 침전시켜 ethyl ether로 세척하는 과정을 두번 반복한 다음 건조시켜 사용하였다.

Methyl methacrylate : 일본 Hayashi 1급 시약을 5% NaOH 포함, 20% NaCl 수용액으로 세척한 후 탈수하고 황 분말을 가하여 질소기류하에서 감압증류하여 사용하였다. (bp 43°C/90mm Hg)

Benzoyl peroxide(BPO)는 재결정하여 사용하였으며 toluene methyl ethyl ketone 및 기타 시약은 시판특급 및 1급품을 그대로 사용하였다.

### 2. 실험방법

Glass ample에 정제한 CR 및 중합용제인 toluene을 넣어 완전히 용해시킨 후 소정량의 MMA와 BPO를 가하고, 질소기류하에서 10분간 충전한 다음 ample을 봉하고 80°C에서 그래프트중합을 행하였다.

소정시간 중합후 중합용액을 과량의 석유에테르중에 투입하여 중합물을 침전여별 하였다. Gross polymer는 ungrafted CR, CR-g-PMMA, homo-PMMA의 혼합물로 되어있다.

Graft polymer의 단리는 methyl ethyl ketone을

solvent로 methanol을 non-solvent로 한 분별침전법을 행하여 얻는다.

각 polymer들 즉, CR, CR-g-PMMA, PMMA에 대한 각각의 Y값(특정 polymer를 분리하기 위해 요구되는 non-solvent의 부피분율)은 0.2~0.34, 0.30~0.57, 약 0.6이었다. 이와 같은 방법으로 단리하여 얻은 graft공중합체로써 분석을 행한다.

### 3. Graft polymer의 확인

단리된 CR과 homo-PMMA 및 graft copolymer를 IR스펙트럼에 의하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.  $1720\text{cm}^{-1}$ 에서 PMMA의 carbonyl기 band와  $1652\text{cm}^{-1}$  및  $820\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 CR의 C-C기 band와  $-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}$  흡수 peak를 동시에 나타내는 것으로부터 grafting이 일어났음을 확인하였다.

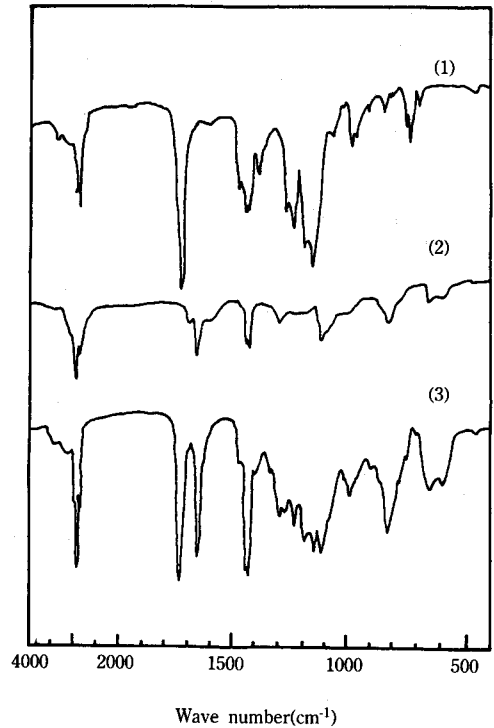


Fig. 1. Infrared spectra of PMMA, CR and CR-g-PMMA.  
(1) PMMA (2) CR (3) CR-g-PMMA

#### 4. 용어

본 실험에서 사용한 용어의 정의는 다음과 같다.

$$\text{MMA conversion}(\%) = \frac{\text{weight of grafted PMMA} + \text{weight of homo-PMMA}}{\text{initial weight of MMA}} \times 100$$

$$\text{percentage grafting}(\%) = \frac{\text{weight of grafted PMMA}}{\text{initial weight of backbone polymer}} \times 100$$

$$\text{graft efficiency}(\%) = \frac{\text{weight of grafted PMMA}}{\text{weight of grafted PMMA} + \text{weight of homo-PMMA}} \times 100$$

### III. 결과 및 고찰

#### 1. CR-g-PMMA 공중합물의 합성

CR에 대한 MMA의 graft 중합을 라디칼 개시제로서 BPO를 사용하여 BPO 농도  $2.12-7.57 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 4시간 toluene용제 중에서 행하고 graft 중합물을 분별침전시켜 얻은 CR, CR-g-PMMA, PMMA의 IR spectrum(Shimadzu 제, IR-435)으로부터 graft중합이 일어났음을 확인하였다.

#### 2. 개시제의 농도에 따른 변화

개시제의 농도를  $2.12-7.57 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ 까지

Table 1. Graft Polymerization with the concentration of Initiator(Polymerization condition : MMA 1.25mol/l, CR 1.86mol/l, toluene 20ml, time 4hr, temp.  $80^\circ\text{C}$ ).

| BPO concentration ( $\times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) | MMA conversion (%) | Percent grafting (%) | Graft efficiency (%) |
|--|--------------------|----------------------|----------------------|
| 2.12   | 12.5               | 3.3                  | 34.9                 |
| 3.52   | 21.7               | 7.8                  | 47.4                 |
| 4.85   | 27.2               | 12.9                 | 62.6                 |
| 6.21   | 32.1               | 18.2                 | 74.9                 |
| 7.57   | 39.6               | 23.4                 | 77.9                 |

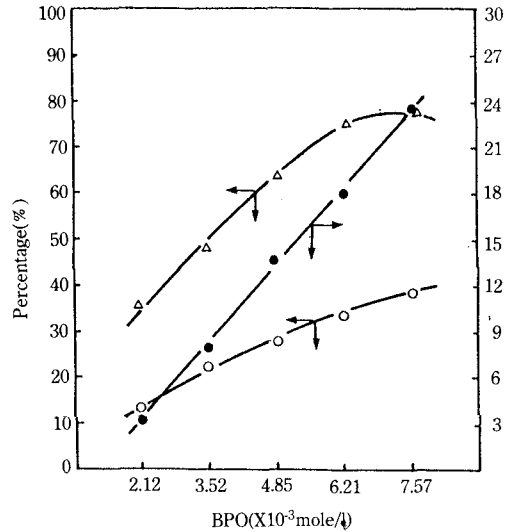


Fig. 2. Effect of the concentration on initiator on MMA.

conversion(○), % grafting(●) and graft efficiency(△).

증가시키면서 각각 실험한 결과에 따라 MMA conversion, graft율 및 graft효율의 변화를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다.

실험한 사용된 개시제 농도 범위내에서는 개시제농도가 증가함에 따라 MMA conversion, graft율 및 graft효율이 모두 증가하는 경향을 나타내었는데 이것은 개시제양이 많아질수록 backbone polymer상의 radical 생성량이 증가하여 g-PMMA량이 비례하여 증가함에 비해 homo-PMMA 생성량은 거의 일정한데 기인한 것으로 사료된다.

#### 3. 단량체의 농도에 따른 변화

CR 1.86mol/l에 대하여 단량체 농도를 0.60~1.40mol/l로 변화시키면서 각각의 중합반응을 행하여 MMA conversion, graft율 및 graft효율에 미치는 영향을 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3처럼 단량체량이 증가함에 따라 MMA conversion과 graft율은 증가하나, graft효율은 감소하는 경향을 보였다.

이러한 현상은 단량체의 농도가 커지면 개시

Table 2. Graft polymerization with the concentration of Monomer(Polymerization condition : CR 1.86mol/l, BPO  $3.44 \times 10^{-3}$ mol/l, toluene 20ml, time 4hr, temp. 80°C).

| MMA concentration (mole/l) | MMA conversion (%) | Percent grafting (%) | Graft efficiency (%) |
|----------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 0.60                       | 14.9               | 3.8                  | 64.5                 |
| 0.80                       | 19.4               | 5.8                  | 50.9                 |
| 1.00                       | 26.7               | 7.2                  | 42.4                 |
| 1.20                       | 32.9               | 8.4                  | 33.7                 |
| 1.40                       | 34.2               | 9.2                  | 32.3                 |

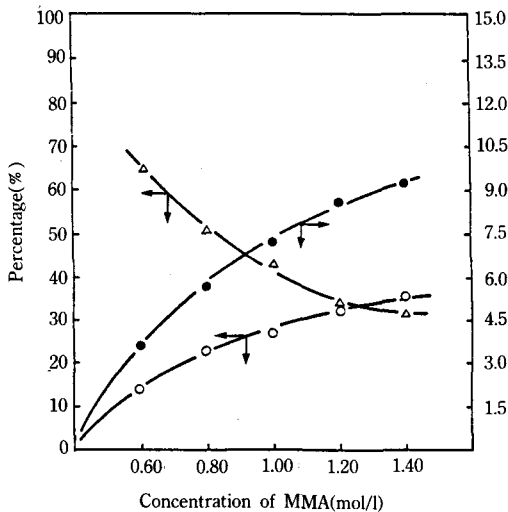


Fig. 3. Effect of the concentration of monomer on MMA conversion( $\circ$ ), % grafting( $\bullet$ ) and graft efficiency( $\Delta$ ).

제의 라디칼이 고무분자 골격(backbone polymer)을 공격하는 것보다 오히려 단량체를 공격함으로써 고무골격에의 연쇄이동보다는 homopolymerization의 성장 반응쪽에 더욱 관여한 때문이라고 여겨진다. 즉 단일중합이 graft중합보다 잘 일어남에 기인한 결과라고 사료된다.

#### 4. 농도에 따른 변화

CR의 농도를 변화시키면서 중합반응을 행하여

Table 3. Graft polymerization with the concentration of CR(Polymerization condition : MMA 1.25mol/l, BPO  $3.44 \times 10^{-3}$ mol/l, toluene 20ml, time 4hr, temp. 80°C).

| CR concentration (mole/l) | MMA conversion (%) | Percent grafting (%) | Graft efficiency (%) |
|---------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 0.90                      | 14.8               | 3.8                  | 17.6                 |
| 1.35                      | 27.0               | 6.4                  | 23.7                 |
| 1.80                      | 34.3               | 8.1                  | 31.1                 |
| 2.03                      | 37.2               | 8.4                  | 33.4                 |
| 2.26                      | 35.8               | 7.3                  | 33.3                 |

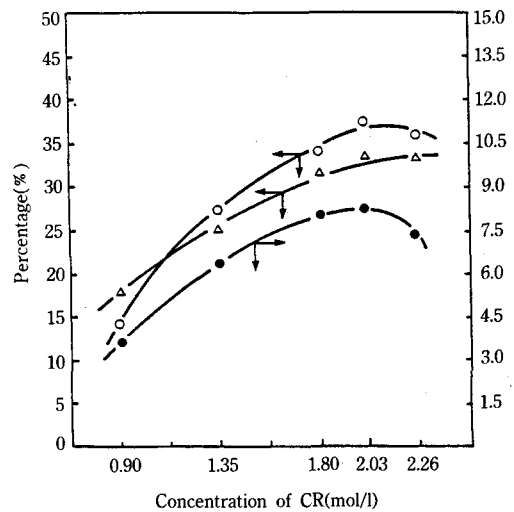


Fig. 4. Effect of the concentration of CR on MMA conversion( $\circ$ ), % grafting( $\bullet$ ) and graft efficiency( $\Delta$ ).

MMA conversion, graft율 및 graft효율에 미치는 영향을 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 CR의 농도가 증가함에 따라 2.03mol/l까지는 MMA conversion과 graft율이 증가하지만 이 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 현상은 CR량이 많아짐에 따라 CR이 MMA와 complex를 형성하여 CR층에서의 MMA의 흡착이 증가하고 reactive site가 증가한데 기인한다. CR량이 2.03mol/l 이상에서는 CR층에 대한 MMA의 확산이 저해되어

graft율과 MMA conversion이 감소하는 것으로 사료된다.

한편 graft효율은 꾸준한 증가를 보인다. 이것은 g-PMMA의 생성증가율이 homo-PMMA의 생성증가율보다 크기 때문이라고 여겨진다.

5. 반응온도에 따른 변화

70°C에서 95°C까지 온도를 상승시키면서 각각의 graft중합 실험을 행하여 MMA conversion, graft율 및 graft효율 등에 미치는 반응온도의 영

Table 4. Graft polymerization with the reaction temperature(Polymerization condition : MMA 1.25mol/l, CR 1.86mol/l, BPO 3.44×10<sup>-3</sup>mol/l, toluene 20ml, time 4hr).

| Reaction temp. (°C) | MMA conversion (%) | Percent grafting (%) | Graft efficiency (%) |
|---------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 70                  | 11.3               | 2.8                  | 32.6                 |
| 75                  | 18.6               | 6.3                  | 44.7                 |
| 80                  | 26.9               | 8.4                  | 41.2                 |
| 85                  | 32.8               | 7.9                  | 31.8                 |
| 90                  | 30.2               | 6.5                  | 28.5                 |

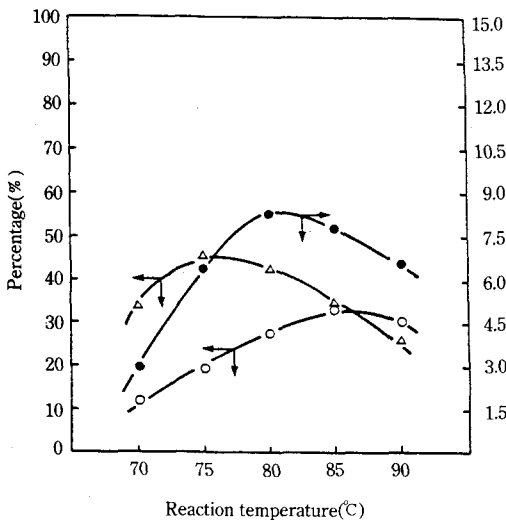


Fig. 5. Effect of the reaction temperature on MMA conversion(○), % grafting(●) and graft efficiency(△).

향을 Table 4 및 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서와 같이 온도상승에 따라 MMA conversion은 증가하다가 85°C이후는 거의 level off 되었으며, graft율은 80°C에서 최대를 보인후 감소하는 경향을 나타내었다. 이 현상은 80~85°C까지는 MMA층으로 radical의 확산이 증대하여 homopolymer생성량이 증가하고, 또한 CR층으로 MMA의 확산이 증대되어 graft polymer 생성량이 증가하지만 85°C이상에서는 CR층에서의 MMA의 흡착활성화가 감퇴되어 graft중합이 저하된데 기인한 것으로 사료된다.

효율은 75°C까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보이고 있다.

6. 반응시간에 따른 변화

CR, 개시제 및 단량체를 가하여 2~6시간까지 각각 graft중합을 행하여 MMA conversion, graft율 및 graft효율에 미치는 반응시간의 영향을 Table 5 및 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6으로부터 MMA conversion은 반응시간이 길어짐에 따라 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. graft율은 4시간까지는 증가하지만 4~6시간까지는 완만한 증가를 보였다.

Graft효율은 4시간까지는 증가하다가 그 이후부터는 감소하였다.

이 현상은 4시간까지는 새로운 graft polymer가 많이 생기므로 MMA conversion 및 graft율이 모두 증가하였고 homopolymer 생성량 역시 graft poly-

Table 5. Graft polymerization with the reaction time (Polymerization condition : MMA 1.25mol /l, CR 1.86mol/l, BPO 4.09×10<sup>-3</sup>mol/l, toluene 20ml, temp. 80°C).

| Reaction time (hrs) | MMA conversion (%) | Percent grafting (%) | Graft efficiency (%) |
|---------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| 2                   | 10.4               | 3.4                  | 43.1                 |
| 3                   | 12.5               | 6.2                  | 65.6                 |
| 4                   | 18.0               | 9.8                  | 71.8                 |
| 5                   | 22.8               | 11.2                 | 64.7                 |
| 6                   | 25.3               | 12.1                 | 63.1                 |

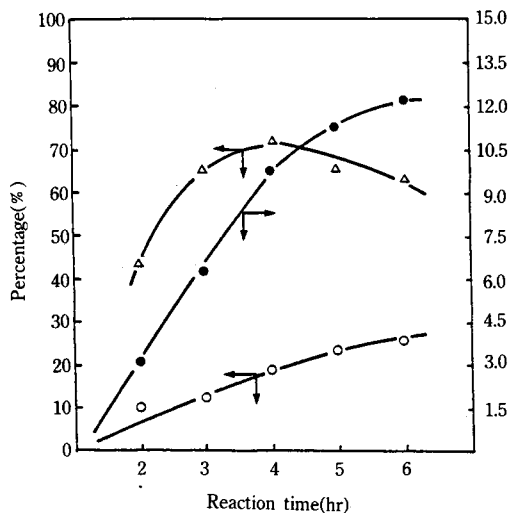


Fig. 6. Effect of the reaction time on MMA conversion(○), % grafting(●) and graft efficiency(△).

mer 생성량에 비해 증가율이 작아 아주 미소하지만 증가세를 보인데 기인한다고 사료된다.

#### IV. 결 론

CR에 대해 MMA를 graft 중합하여 개질된 CR-g-PMMA graft 중합물로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 개시제량이나 단량체의 양이 증가함에 따라 MMA conversion과 graft율이 증가한다.

2) CR농도가 증가할수록 MMA conversion과 graft효율은 증가하나 CR농도가 2.26mole/l 이상에서는 점도가 높아 용액중합이 부적당하다.

3) 높은 graft율의 중합물을 얻기 위한 최적온도는 80~85°C이었다.

4) 반응시간이 길어짐에 따라 graft율 및 MMA conversion은 꾸준히 증가한 반면에, graft효율은

반응시간이 4시간까지는 증가하다가 그 이후에는 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

1. L. H. Sperling, "Recent Advance in polymer Blend, Graft and Blocks", Plenum. N. Y. (1974).
2. Warson, H. "The Application of Synthetic Resin Emulsions", Benn, London. (1972).
3. M. Shen, H. Kawal, AICHE. J., 24, 1 (1978).
4. M. Negishi, K. Arai *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 115 (1967).
5. A. Hebeish *et al*, *Eur. Polym. J.*, **7**, 153 (1971).
6. A. Bendak *et al*, *Kolor. Ert.*, **13**, 106 (1971).
7. P. L. Nayak *et al*, *Angew. Makromol. Chem.*, **68**, 106 (1971).
8. K. Takada *et al*, *J. Appl. Polym. Sci., Symp.*, **18**, 545 (1971).
9. V. Stannett *et al*, *Teintex*, **10**, 719 (1971).
10. H. Ishibashi *et al*, *Text. Res. J.*, **39**, 97 (1969).
11. H. L. Needles *et al*, *Text. Res. J.*, **39**, 97 (1969).
12. B. N. Misra *et al*, *Ind. J. Chem.*, **22**, 601 (1983).
13. E. M. Bevilaqua, *J. Polym. Sci.*, **24**, 292 (1957).
14. H. Tamura *et al*, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **70**, 599 (1967).
15. M. Santappa *et al*, *J. Polym. Sci.*, A-1, **5**, 2681 (1967).
16. F. Ide, I. Sasaka *et al*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1791 (1971).
17. S. Lenka, P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2753 (1985).
18. B. D. Dean, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5619 (1986).