

천연고무 Latex에 Poly(Methyl Methacrylate)의 그라프트 공중합

김공수·신무호*·최석규·금기문*
충북대학교 공업화학과, *서흥산업(주), **동양 실리콘(주)

Graft Copolymerization of Poly(Methyl Methacrylate) onto Natural Rubber Latex

K. S. Kim, M. H. Shin*, S. K. Choi, K. M. Keum**

Department of Industrial and Engineering Chemistry, Chungbuk National University,
Cheong Ju 360-763, Korea

*Seo Hung Industrial Co., Ltd. 51-8, Soosung-Dong, Chongro-Ku, Seoul, Korea

**Dong Yang Silicone Co., Ltd. 740-30, Shinhung-Dong, Iri-City, Chunbuk 461-162, Korea

ABSTRACT

The graft copolymerization of methyl methacrylate(MMA) onto natural rubber latex(NRL) initiated by *t*-butyl hydroperoxide(*t*-BHPO) was investigated in aqueous medium. The grafting percentage, grafting efficiency and total conversion were observed in various reaction conditions such as monomer, initiator and emulsifier concentration, reaction temperature, reaction time and agitation speed.

The optimum conditions for the graft copolymerization onto natural rubber latex were as follows ;

At given monomer concentration of 3×10^{-2} mole/l, the maximum grafting percentage was appeared in the case of grafting in initiator concentration of 4×10^{-2} mole/l and emulsifier concentration of 0.2wt.% at 40°C for 5hrs.

I. 緒 論

天然고무 라텍스(natural rubber latex, NRL)는 주로 東南亞 地域에서 많이 栽培되는 Hevea Brasiliensis라는 고무나무 樹種에서 tapping에 의해 採取되며, 遠心分離, 蒸發, creaming 등의 濃縮加工 方法으로 生産되고 있다.

濃縮加工하기 前의 原料 라텍스는 乾燥고무의 含量이 39%, 蛋白質 등 非고무 成分이 약 2.5~3%

程度를 含有하고 있으며, 이들 乾燥고무의 含量이 60% 이상이 되도록 濃縮加工하여 商品化되고 있다. NRL은 浸漬, 發砲, 射出 등의 製造工程에 의해 各種 고무장갑, 고무풍선, 고무호스, 고무신발, 醫料用品 및 生活用品 등으로 광범위하게 쓰여지고 있다.

지금까지 天然고무의 特性을 維持하면서 引張強度 및 彈性率 등의 機械的 特性을 改善하기 위하여 NRL에 비닐계 모노머의 共重合反應에 대한 研究가 1954년 Bloomfield¹⁾에 의하여 처음으로 報告된 이래

많은 研究者들에 의하여 이루어졌다.

NRL에 비닐계 모노머를 그라프트 共重合시키거나 합성고무 라텍스를 blending함으로써 라텍스의 物性を 改質시킬 수 있기 때문에 이에 관한 研究가 工業적으로 매우 重要視되고 있다.

Pendal과 Cooper등^{2~5)}은 NRL에 redox 開始劑를 사용한 비닐계 모노머의 그라프트 共重合과 放射線(γ 線)을 이용한 光重合反應에 관한 研究를 발표한 바 있으며, Collins와 Gorton등^{6~8)}은 NRL로부터 製造되는 고무장갑의 品質을 改善하기 위한 基礎的인 研究를 報告하였다. 이외에도 NRL을 원료로 한 고무 製品의 製造에 있어서 compounding, 加黃 및 後處理工程 開發에 관한 研究^{9~13)}가 많이 이루어진 바 있으나, 아직도 고무 製品의 製品工程을 改善하기 위한 체계적인 研究가 要求되고 있다.

따라서 本 研究에서는 NRL에 methyl methacrylate를 乳重合 方法^{14~15)}으로 그라프트 共重合시켰으며 이 때의 모노머 및 開始劑의 濃度, 反應溫度 및 時間 등의 反應條件에 따른 그라프트率, 그라프트 效率 및 總轉換率 등을 測定하여 最適 그라프트 共重合反應 條件을 究明하였고, 그라프트 라텍스의 粒度分布, 固有粘度 및 熱的舉動 등 일반적인 物性を 시험하였다.

II. 實 驗

1. 試料 및 試藥

本 實驗에서 使用한 天然고무라텍스(*cis*-1,4-polyisoprene, $\bar{M}_w : 6 \times 10^5$)는 ISO 2004에 規定된 遠心分離한 HA 라텍스(60%)를 使用하였고, 모노머인 methyl methacrylate(MMA)는 日本 KASEI製 1給 試藥을 5% NaOH 水溶液으로 여러 차례 洗滌하여 重合禁止劑를 除去한 후 眞空蒸溜하여 使用하였다.

또한 *t*-butyl hydroperoxide(*t*-BHPO) 및 tetra ethylene pentamine(TEPA) 등은 日本 東京化成 製 1級試藥을 使用하였으며, 모든 有機溶媒는 乾燥한 후

蒸溜하여 使用하였다.

2. 그라프트 共重合

還流冷却器, 攪拌機 및 溫度計를 裝置하고 窒素注 入管이 連結된 300ml 3구 플라스크에 NRL 16.433g, 2% 암모니아수 5ml를 취하고, MMA 모노머, 開始劑인 *t*-BHPO 및 乳劑로 使用한 올레인 酸의 濃度を 각각 變化시키며 10% TEPA 溶液을 서서히 加하면서 30分間 攪拌하였다.

反應混合物를 反應溫度 10~50°C, 反應時間 3~9 時間 및 攪拌速度를 100~400rpm 範圍에서 變化시키면서 그라프트 共重合反應시키고 反應生成物을 약 5시간 방치한 후, 메탄올 300ml에 反應生成物을 침전시켜 濾過하고 過量的 메탄올로 씻어준 다음, 50°C에서 減壓乾燥하였다.

乾燥된 重合體를 Soxhlet 抽出裝置를 使用하여 아세톤으로 48時間 동안 抽出하여 호모폴리머를 除去하였으며, 다시 石油에테르로 未反應 天然고무 라텍스를 抽出 除去한 후, 50°C에서 減壓乾燥하여 MMA 그라프트 共重合 라텍스(MMA grafted latex, MGL)를 얻었다.

그라프트 共重合體의 그라프트率, 그라프트效率 및 總轉換率을 다음 식에 따라서 計算하였다.

$$\text{Grafting Percentage}(\%) =$$

$$\frac{\text{wt. of graft copolymer} - \text{wt. of grafted NRL}}{\text{wt. of grafted NRL}} \times 100$$

$$\text{Grafting Efficiency}(\%) =$$

$$\frac{\text{wt. of graft copolymer}}{\text{wt. of grafted polymer} + \text{wt. of homopolymer}} \times 100$$

$$\text{Total Conversion}(\%) =$$

$$\frac{\text{wt. of graft polymer} + \text{wt. of homopolymer}}{\text{wt. of added monomer}} \times 100$$

3. IR 吸收스펙트라

그라프트 라텍스 試料를 KBr pellet으로 만들어 IR Spectrophotometer(Perkin Elmer, 780型)를 사용하여 IR 吸收스펙트라를 調査하였다.

4. 표면구조 관찰

Electron microscope(SEM, Hitachi S570)을 사용하여 그라프트 라텍스의 表面構造 形態를 觀察하였다.

5. 粒度分析

反應溫度 및 乳化劑의 添加量에 따른 그라프트 共重合 라텍스의 粒度를 25°C에서 Autosizer(Melvorn 製)를 사용하여 測定하였다.

6. 熱分析

라텍스의 熱的 舉動을 測定하기 위하여 Thermal Analyzer(Dupont 9900)를 사용하여 試料를 液體室素로 冷却시켜 -80°C에서 부터 室素氣流下에 20°C/min.의 昇溫速度로 熱分析을 行하였다.

III. 結果 및 考察

NRL에 MMA를 *t*-BHPO 開始劑를 사용하여 re-dox그라프트 共重合反應으로 製造한 그라프트 라텍스의 IR 吸收스펙트라를 Fig. 1에 나타냈다.

여기에서 NRL과 MGL의 경우 모두 2950cm⁻¹에서 CH 結合에 의한 吸收가 強하게 일어났고 1380cm⁻¹에서 CH₃ 結合에 의한 吸收가 일어났으며, 1730cm⁻¹에서 NRL에서는 나타나지 않는 C=O 結合에 의한 強한 吸收가 MGL에서 나타내고 있는 것으로 보아 NRL에 MMA가 그라프트되었다는 것을 알 수 있다.

乳化劑와 開始劑의 濃度를 一定하게 하고, MMA의 濃度를 變化시키면서 40°C에서 5時間 동안 그라프트 共重合反應시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. MMA의 濃度가 增加 할수록 그라프트率은 계속 增加하였

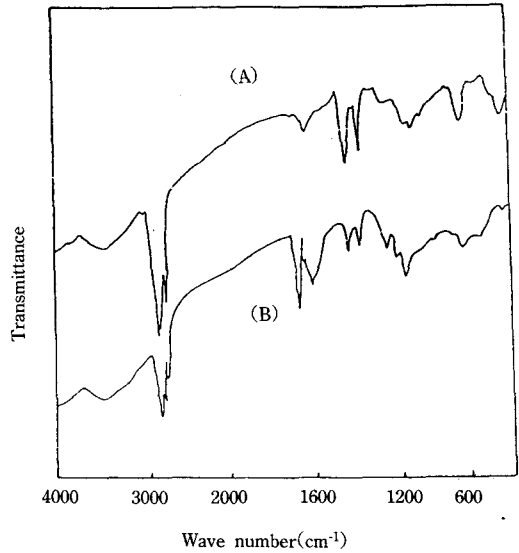


Fig. 1. I. R. spectra of latex. (A) N. R. latex (B) Graft latex

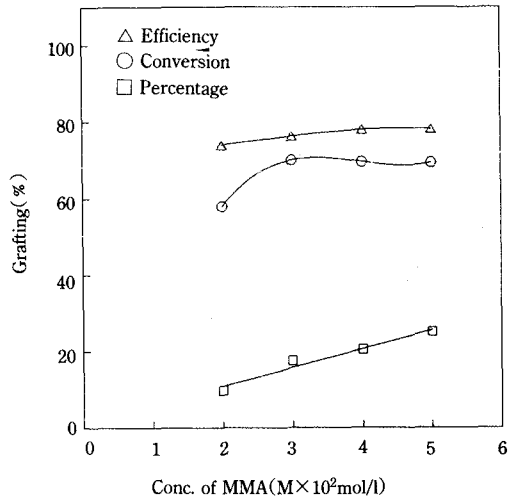


Fig. 2. Effect of MMA concentration on grafting of PMMA onto N. R. latex.

[N. R. latex : 16.433g, Reaction temp. : 40°C, Initiator : (*t*-BHPO) : 2 × 10⁻³mol/l, TEPA : 1.3 × 10⁻³mol/l, rpm : 200, Reaction time : 5 hrs.]

으며 總轉換率은 MMA의 濃度가 3 × 10²mol/l까지는 增加하다가 그 이상에서는 거의 變化가 없이 67% 정도를 維持하였다. 이렇게 MMA濃度에 따른

그라프트율이 증가하는 현상은 酸化-還元 開始劑를 使用하였을 때의 일반적인 경우와 같았다.

모노머 및 乳化劑의 濃度を 一定하게 하고 開始劑의 濃도에 따른 그라프트율을 調査한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 開始劑의 濃도가 4×10^{-3} mol/l까지는 그라프트율이 다소 증가하였으나 그 이상에서는 큰 변화가 없었다.

또한 總轉換率は 開始劑 濃도에 따라 증가하였으나 그라프트效率은 오히려 減少하는 傾向을 보여 주었다. 이로 부터 過量의 開始劑에 의하여 PMMA의 호모폴리머가 많이 生成되었기 때문임을 예측할 수 있다.

모노머 및 開始劑의 濃度を 一定하게 하고, 乳化劑의 濃도變化에 따른 그라프트율을 調査한 결과는 Fig. 4에서와 같이, 乳化劑의 濃도가 0.2wt.%일 때 그라프트율과 總轉換률이 가장 높은 값을 나타내었고 그 이상에서는 차츰 低下되었으며 그라프트效率은 乳化劑의 濃도가 증가할 수록 減少하는 傾向을 보여 주었다. 이와 같은 현상은 乳化劑의 濃도가 0.2wt.%일

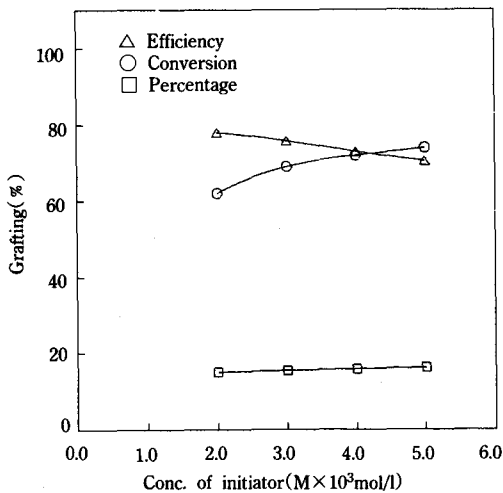


Fig. 3. Effect of initiator concentration on grafting of PMMA onto N. R. latex.

[N. R. latex : 16.433g, MMA : 3×10^{-2} mol/l, TEPA : 1.3×10^{-3} mol/l, rpm : 200, Reaction temp. : 40°C, Reaction time : 5hrs.]

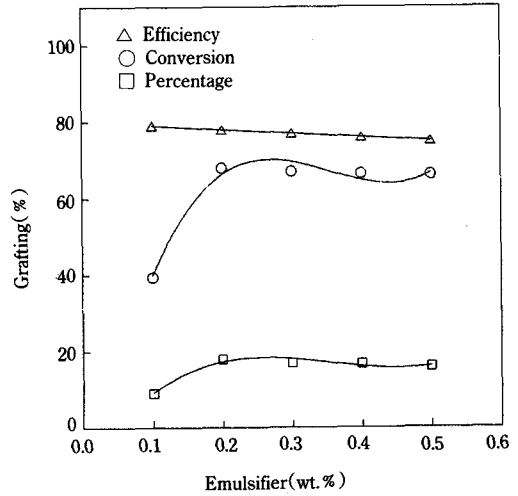


Fig. 4. Effect of emulsifier on grafting of PMMA onto N. R. latex.

[N. R. Latex : 16.433g, MMA : 3×10^{-2} mol/l, Initiator : (*t*-BHPO : 2×10^{-3} mol/l, TEPA : 1.3×10^{-3} mol/l), rpm : 200, Reaction temp. : 40°C, Reaction time : 5hrs.]

때가 라텍스의 安定性이 比較的 우수하여 라텍스分子 사슬 중에 生成되는 라디칼의 生長反應이 촉진되기 때문이라고 判斷된다.

그라프트 共重合反應에 있어서 反應溫度 및 反應 時間에 대한 影響은 Fig. 5 및 6에 나타내었다. 그라프트율은 反應溫度에 따라서 계속 增加하여 40°C에서 5時間 反應시켰을 경우에 最大 그라프트율을 나타내었다.

또한 總轉換률과 그라프트效率은 反應溫度가 높아 짐에 따라 40°C까지는 增加하였으나, 그 이상의 溫度에서는 發熱反應에 의한 라텍스의 凝結現象이 일어나서 反應률이 떨어졌다. 이로 부터 40°C에서 5時間이었을 때 그라프트 共重合反應이 完結됨을 알 수 있으며, 그 이상에서는 오히려 그라프트율 및 그라프트效率이 모두 低下되는 것으로 보아 호모폴리머가 많이 生成됨을 알 수 있었다.

그라프트 共重合反應에 대한 攪拌速度의 影響은 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 100~200rpm에서는

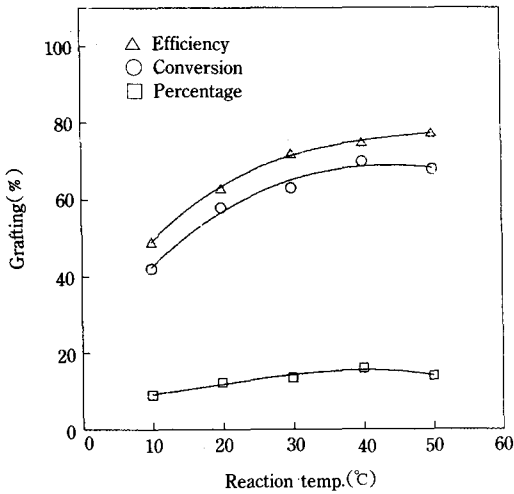


Fig. 5. Effect of reaction temperature on grafting of PMMA onto N. R. latex.

[N. R. Latex : 16.433g, MMA : 3×10^2 mol/l, Initiator : (*t*-BHPO : 2×10^{-3} mol/l, TEPA : 1.3×10^{-3} mol/l), rpm : 200, Reaction time : 5 hrs.]

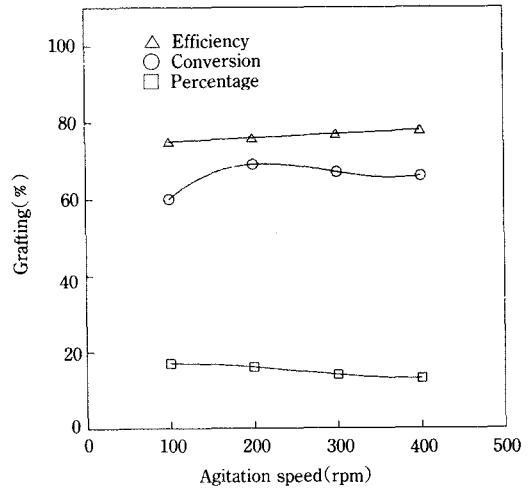


Fig. 7. Effect of agitation speed on grafting of PMMA onto N. R. latex.

[N. R. Latex : 16.433g, MMA : 3×10^2 mol/l, Initiator : (*t*-BHPO : 2×10^{-3} mol/l, TEPA : 1.3×10^{-3} mol/l), Reaction temp. : 40°C, Reaction time : 5hrs.]

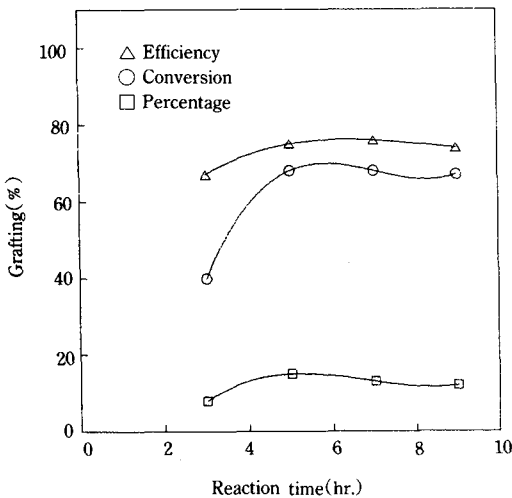


Fig. 6. Effect of reaction time on grafting of PMMA onto N. R. latex.

[N. R. Latex : 16.433g, MMA : 3×10^2 mol/l, Initiator : (*t*-BHPO : 2×10^{-3} mol/l, TEPA : 1.3×10^{-3} mol/l), rpm : 200, Reaction temp. : 40 °C]

별다른 변화가 없었으나 200rpm 범위에서는 그래프트율과 총 전환율이 약간 감소할 뿐이었다. 이것은 빠른 속도로搅拌할 경우에는機械的 마찰력에 의하여 라텍스의 均一한 分散相이 部分的으로 파괴되어 分散安定성이 떨어지기 때문인 것으로 判斷된다.

NRL에 MMA의 그래프트 共重合反應에 있어서 MMA 모노머의 濃度を $2.0 \sim 5.0 \times 10^2$ mol/l 범위로 변화시켰을 때 最適反應 條件下에서 MGL을 製造한 結果를 Table 1에 나타내었다.

NRL에 MMA 모노머의 그래프트 共重合 反應에 있어서 MMA 모노머 濃도가 $2.0 \sim 5.0 \times 10^2$ mol/l 범위에서는 그래프트율이 계속 增加하였으나 그래프트 효율은 거의 變化가 없는 것으로 보아 어느 한계 濃도 범위에서는 호모폴리머의 生成으로 그래프트율이 低下될 것으로 豫測된다.

反應溫度와 乳化劑의 濃도가 MGL의 粒子크기에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 反應溫度 10~40°C, 乳化劑의 濃도를 0.1~0.5wt.% 범위에서 變化시키면

Table 1. Graft copolymerization of methyl methacrylate on N. R. latex

N. R latex (g)	MMA (1×10^{-2} mol/l)	Graft percentage (%)	Graft efficiency (%)	Total conversion (%)
16.4	2.0	8.31	71.81	57.85
16.4	3.0	15.56	74.45	68.22
16.4	4.0	19.24	76.33	67.74
16.4	5.0	25.49	76.19	66.89

Conditions :

Reaction temp. : 40°C

Initiator : (t-BHPO : 2×10^{-3} mol, TEPA : 1.3×10^{-3} mol)

Agitating speed : 200rpm

Reaction time : 5hrs.

서 MGL의 粒子크기를 測定한 結果는 Table 2에서와 같다.

일반적으로 그래프트 라텍스의 粒子크기는 反應溫度가 增加하거나 乳化劑의 濃度가 增加할수록 차츰 작아지고 있는데 이것은 反應溫도와 乳化劑의 量이 增加됨에 따라 라텍스의 分散性이 좋아지기 때문임을 알 수 있다.

그래프트 라텍스의 일반적인 물성을 알아보기 위하여 입도크기, 고유점도를 측정하였으며 라텍스의 熱的舉動을 알아보기 위해 熱分析을 한 結果는 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Particle size of graft latex

Factor		Mean particle size (nm)
Temperature (°C)	10	1440.7
	20	507.4
	30	454.1
	40	431.7
Emulsifier (wt. %)	0.1	477.5
	0.2	442.6
	0.3	432.3
	0.4	431.7
	0.5	425.7

Table 3. Physical properties of graft latex

Latex	Particle size (nm)	η_{inh} (dl/g)	T_g (°C)	T_m (°C)	
NRL	408.4	1.36	-64.7	37.7,	250.7
MGL	480.7	0.93	-61.0	-	252.2

MGL : grafting percent 30%

Particle size are measured at 25°C

 η_{inh} were determined at 25°C in MEK-toluene (50 : 50V/V)

NRL 및 MGL(30%)의 입자크기는 각각 408.4nm, 480.7nm이었고, 고유점도는 1.36dl/g, 0.93dl/g이었으며, NRL 및 MGL의 유리轉移溫度는 각각 -64.7°C, -61.0°C이었다. NRL의 경우에는 37.7°C에서 soft 세그먼트, 250.7°C에서 hard 세그먼트의 熔融에 의한 吸熱피크가 나타났으며 MGL에서는 hard 세그먼트의 熔融에 의한 吸熱피크만이 252.2°C에서 觀察되었다.

이와 같이 NRL에 MMA가 그래프트 共重合反應으로 製造된 그래프트 라텍스의 熱的舉動의 變化가 일어나는 것은 라텍스 分子사슬 중에 hard 세그먼트가 強化되었기 때문이며, 이에 따라 라텍스의 物性變化가 일어날 것으로 豫想된다.

IV. 結 論

天然고무 라텍스에 메틸메타크릴레이트의 그래프트 共重合反應에 있어서 그래프트率, 그래프트效率 및 總轉換率에 대한 모노머 및 開始劑의 濃度, 反應溫度, 反應時間, 乳化劑의 添加量, 攪拌速度 등의 影向을 實驗하여 最適그래프트 共重合反應 條件을 究明하였다.

1. 開始劑의 濃度を 一定하게 하였을 때 모노머의 濃도에 따라 그래프트效率은 거의 一定하였으나 그래프트率은 계속 增加하였고 總轉換率은 MMA의 濃도가 3×10^{-2} mol/l까지는 增大하다가 그 이상에서는 거의 變化가 없었다.

2. 모노머의 濃度を 一定하게 하였을 때 開始劑의

濃도에 따라 그래프트率は 거의 變化가 없었고 그래프트效率은 다소 저하되었으나 호모폴리머의 生成으로 總轉換率은 增加되었다.

3. 反應溫度 40°C까지는 그래프트率, 總轉換率 및 그래프트效率이 增加하였고, 40°C에서 5時間동안 그래프트 反應시켰을 경우 最大 그래프트率을 나타내었다.

4. 모노머의 濃度를 3×10^{-2} mol/l로 하였을 때, 開始劑 濃度 4×10^{-3} mol/l, 乳化劑 濃度를 0.2wt. %로 하고 反應溫度 40°C에서 5時間 동안 200rpm의 攪拌速度로 하였을 때가 그래프트 共重合의 最適反應條件임을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

1. G. F. Bloomfield, *Rubber Dev.*, **5**, 34 (1952).
2. T. D. Pendle, and E. G. Cockbain, T. D. Turner, *J. Polym. Sci.*, **390**, 419 (1959).
3. W. Cooper, G. Vaughan, S. Miller, and M. Fielder, *J. Polym. Sci.*, **34**, 651 (1959).
4. K. M. George, N. M. Claramma, and E. V. Thomas, *Radiat. Phys. Chem.*, **30**(3), 189 (1987).
5. F. Sundardi and S. Kadariah, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A23**(7), 927 (1986).
6. J. C. Collins and A. D. T. Gorton, *NR Technology*, **14**, 8 (1987).
7. A. D. T. Gorton, *Plastics and Materials and Applications*, **4**, 119 (1979).
8. A. D. T. Gorton, *NR Technology*, **15**, 7 (1984); *ibid.*, **8**, 79 (1977).
9. A. R. Bevan, *NR Technology*, **6**, 1 (1975).
10. T. D. Pendle, *NR Technology*, **5**, 21 (1974).
11. G. H. R. Wess, *NR Technology*, **6**, 80 (1975).
12. T. D. Pendle and A. D. T. Gorton, *NR Technical Bullin*, MRPRA, Hertford, 63 (1982).
13. K. F. Gazeley and P. E. Swinyard, *NR Technology*, **18**, 81 (1987).
14. S. Leuka, P. L. Nayak, A. P. Das, and S. N. Nishra, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1615 (1985).
15. M. E. Euyiegbulam and I. U. Aloka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1841 (1992).