J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 3, June 2009, 339-345

AES 그라프트 공중합에서 EPDM 고무의 디엔 함량 및 점도에 따른 영향

이 슬 · 이병도* · 김중인* · 송요순†

전남대학교 대학원 신화학소재공학과, 전남대학교 촉매연구소, *주식회사 제일모직 생산기술연구센터
(2009년 4월 6일 접수, 2009년 5월 1일 채택)

The Effect of the Viscosity and Diene Contents of EPDM for Graft Copolymerization of AES

Seul Lee, Byeong Do Lee*, Joong In Kim*, and Yo Soon Song†

Department of Advanced Chemicals & Materials Engineering, The Research Institute of Catalysts, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
**Institute of CHEIL Industries, Production T&R Center, Gyeonggi 305-701, Korea*
(Received April 6, 2009; accepted May 1, 2009)

Acrylonitrile과 EPDM 고무 및 styrene을 원료로 AES 수지의 공중합을 개시제 함량, EPDM의 디엔 함량 및 점도가 다른 고무, 용매의 농도 및 종류를 달리하여 조사하였다. 개시제의 함량이 높을수록 전환율이 증가하였고, 분자량 및 평균 고무입자크기(RPS, Rubber Particle Size)는 감소하였다. 그라프트 비(GR, Graft Ratio)는 낮은 개시제 농도에서는 개시제 농도가 증가함에 따라 증가하여 최대값을 보이고 개시제 농도가 계속 증가하면 감소하는 경향을 보였다. 용매의 양이 감소할수록 전환율과 GR은 증가하였으나, 고무입자크기는 감소하였다. 단일 용매 중에는 톨루엔이 가장 좋은 반응 활성을 보였고, 에틸벤젠과 톨루엔을 섞으면 톨루엔만 사용하는 것보다 더 좋은 활성을 보였다. EPDM의 점도가 증가하면 고무입자크기가 커졌으며, 디엔 함량이 증가하면 GR과 SAN이 내포된 고무입자가 증가하였다.

The graft copolymerization of acrylonitrile-EPDM-styrene (AES) was investigated under various reaction conditions such as the concentration of initiator, the content of diene and viscosity of EPDM, and the concentration of solvents. The conversion increased but the molecular weight and the rubber particle size decreased with the concentration of initiator. The graft ratio (GR) increased at low concentrations of the initiator but, after the maximum value, it gradually decreased with the concentration of initiator. Toluene as a single solvent gave the highest conversion and the mixture of ethyl benzene and toluene was better than toluene. The rubber particle size increased with the viscosity of EPDM and the graft ratio and the number of rubber particles with occluded SANs increased with the content of diene.

Keywords: *AES resin, EPDM, graft copolymerization, occluded SAN*

1. 서 론

ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene)는 현재 가장 널리 쓰이는 엔지니어링 플라스틱 중의 하나이다. 부타디엔 고무의 뛰어난 기계적 물성으로 인해 충격 보강제로써 매우 우수한 특성을 나타낸다[1,2]. 하지만 합성 후에도 수지 내에 잔류해 있는 부타디엔 고무의 이중결합으로 인해 햇빛이나 자외선의 영향을 많이 받아 수지 표면에 노화현상 및 균열이 생기는 등 내후성이 떨어지는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 개발된 것이 부타디엔 대신 EPDM 고무를 사용한 AES (acrylonitrile-EPDM-styrene)이다[3-7]. EPDM 고무에 아크릴로니트릴 모노머와 스티렌 모노머를 그라프트 공중합시켜 합성한 AES는 주 사슬에 이중결합이 존재하지 않아 견고한 포화탄화수소 형태의 고분자 구조를 갖추어 열, 빛, 산소, 오존에 강해 내후성 및 내열성이 매우 우수하다[5,6]. 그러므로 차량 외장재, 선박재, 전기 기기재, 건축재 및 농기구재 등의 소재로 많이 사용되고 있다.

AES는 일본 Japan Synthetic Rubber사에서 1976년 개발한 뒤, Dow Chemical Co. Sumitomo Naugatuck, Japan Synthetic Rubber Co. 등에서 상업화하여 판매되고 있다. AES수지의 경우 해외시장, 특히 AES 수지 개발이 활발한 일본에 비해 아직 국내 시장은 작은 편이지만 현재 여러 기업에서 활발하게 연구 개발 중이다[7]. 특히 내광성과 내후성이 강하다는 강점이 있기 때문에 자동차 외장재나 실외에서 사용하는 각종 부품에 AES수지를 사용하게 되면 제품자체의 수명이 길어지기 때문에 현재 ABS수지나 AS수지 등이 사용되고 있는 제품들에 AES로 많이 대체 되어 가고 있다[6]. 이렇듯 열적 안정성 및 탄성률이 좋고, 내광성, 내후성도 좋아 더 우수한 기계적 화학적 성질을 갖고 있으나, ABS에 비해 반응 조건이 까다로워 생산 원가가 비싸기 때문에 생산량 및 이용 면에서는 아직 뒤지고 있다.

본 연구에서는 물성이 뛰어난 AES를 생산하는데 필요한 최적 반응

† 교신저자 (e-mail: yssong@chonnam.ac.kr)

Table 1. Physical Properties of EPDM from KUMHO POLYCHEM

	KEP-435	KEP-240	KEP-270	KEP-330
Mooney viscosity (cp)	33	42	71	28
Diene contents (wt%)	2.3	4.5	4.5	8

조건을 찾기 위해 개시제 및 분자량 조절제의 농도, 용매의 양, 용매의 종류를 바꾸어 보고, 특히 EPDM의 디엔 함량과 점도가 다른 고무를 사용하여 고무입자 크기와 그라프트 비의 달라짐을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 재료

모노머는 제일모직에서 제공받은 순도 99% 이상의 공업용 스티렌(St)과 아크릴로니트릴(AN)을 더 이상 정제 없이 사용하였다. EPDM은 금호폴리켐 사의 상품명 KEP-435, KEP-240, KEP-270, KEP-330을 사용 하였다. EPDM에 포함되어 있는 디엔은 5-ethylidene-2-norbornene (ENB)이다. 각 제품마다 디엔의 질량 분율과 디엔의 함량비가 다른데, Table 1에 공급사에서 제공받은 EPDM의 무니 점도와 디엔 질량 분율을 정리 하였다. 개시제는 NOF Corporation 사의 PERHEXA C (1,1-Bis(t-butylperoxy cyclohexane))를 사용하였다. 이 개시제의 반감기는 111.1 ℃/h이며, 개시온도는 93 ℃이다. 용매로는 에틸벤젠(순도 98%)을 주로 사용하였으며, 이외에도 자일렌(순도 80%), 톨루엔(순도 99.5%), 에틸벤젠과 톨루엔 혼합용액을 사용하였다.

2.2. 공중합 방법

500 mL 이중 유리 반응기에 오일 배스를 설치하여 반응 온도를 조절하였다. 반응 중에 증발되어 날아가는 용매 및 모노머를 환류시키기 위하여 부동액으로 -10 ℃ 냉각 코일을 설치하였다. 질량 기준으로 용매 50 wt%, 모노머 45 wt%, EPDM 5 wt%의 비율로 반응 시켰고, 스티렌과 아크릴로니트릴의 비는 공중합 공비 비율(St : AN = 3 : 1)로 일정하게 반응시켰다. 날 임펠러형의 교반기를 사용하여 260 rpm으로 교반시키며 90 ℃에서 용매에 고무를 용해 시켰으며, 용매에 고무가 충분히 녹은 후 개시제를 첨가하여 바로 온도를 올려 120 ℃에서 반응 시켰다. 개시제 함량은 200 ppm에서 1000 ppm까지 반응 시켰으며, 디엔 함량 및 점도가 다른 고무를 사용하여 실험 하였다. 용매로는 자일렌, 에틸벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠과 톨루엔 혼합용액을 사용하여 용매 종류의 영향을 보았으며, 에틸벤젠 용매의 양을 50 wt%에서 37.5 wt%까지 줄여가며 실험 하였다. 본 연구에 사용한 반응 조건을 Table 2에 정리 하였다.

2.3. 분석

2.3.1. X (전환율, conversion)

모노머의 전환 정도를 알아보기 위하여 아래와 같은 식을 계산하였다. TSC (총 고형분 함량, Total Solid Contents)가 증가하면 전환율도 증가 한다.

$$X\ (conversion,\ \%) = \frac{TSC\ (\%)\ -\ Rubber\ (wt\%)}{Monomer\ (wt\%)} \times 100$$

Table 2. Reaction Conditions of Graft Copolymerization

Viscosity of EPDM (cp)	28	33	71		
Diene contents of EPDM (wt%)	2.3	4.5	8.0		
Initiator contents (ppm)	200	400[a]	600	800	1000[a]
Solvent contents (wt%)	50.0[a]	47.4	44.4	41.2	37.5
Solvent type	xylene	ethylbenzene[a]	toluene	ethylbenzene+toluene[b]	
Impeller speed (rpm)	260				
Reaction temperature (℃)	120				

[a] Fixed when other condition changes.
[b] 50 : 50 mass ratio.

TSC를 반응개시 후 1 h마다 측정하였다. 반응기 속에 들어있는 용매와 섞인 고분자 물질을 0.2～0.3 g 정도 덜어내어 알루미늄 호일로 싸서 뜨거운 열판을 이용하여 급속 가열하여 휘발성분을 모두 날려 보낸 후 건조 전후의 무게를 비교하여 계산 하였다.

$$TSC\ (\%) = \frac{mass\ of\ solid\ component}{mass\ of\ solid\ component + mass\ of\ volatile\ component} \times 100$$

2.3.2. 분자량

AGILENT사의 GPC (Gel Permeation Chromatography) 1200 series를 사용하여 측정하였다. 분석 조건은 분리관이 PL gel 15 μm, MIXED-C (300 × 7.5 mm)이고, 온도는 30 ℃에서 이동상의 유속은 0.6 mL/min, 용매는 THF (tetrahydrofuran)를 사용하였다.

2.3.3. RPS (Rubber Particle Size, 고무 입자 크기)

MALVERN Instrument 사의 Hydro SM (소량 시료 분산 장비)이 장착된 Mastersizer 2000을 이용 하였다. 합성된 AES를 MEK (methyl ethyl ketone)에 녹여 액상인 상태로 시료 분산 장비에 1 mL 넣고 측정 하였다.

2.3.4. GR (Graft Ratio, 그라프트 비)

AES 매트릭스 내의 입자 상태인 겔상의 함량을 측정 하여 GR을 계산하였다. 약 1 g의 시료를 MEK에 녹인 후 시료관에 담아 원심 분리로 고무와 모노머가 그라프트 공중합한 입자상인 겔을 분리 했다. 그 후 건조하여 무게를 측정하여 다음 식으로 계산했다.

$$Gel\ (\%) = \frac{mass\ of\ dry\ sample\ -\ mass\ of\ test\ tube}{mass\ of\ total\ sample} \times 100$$

$$GR\ (graft\ ratio,\ \%) = \frac{Gel\ (\%)\ -\ rubber\ (wt\%)}{rubber\ (wt\%)} \times 100$$

2.3.5. TEM (Transmission Electron Microscopy)

JEOL (Japan)사의 JEM-2000EX2를 사용하여 측정하였다.

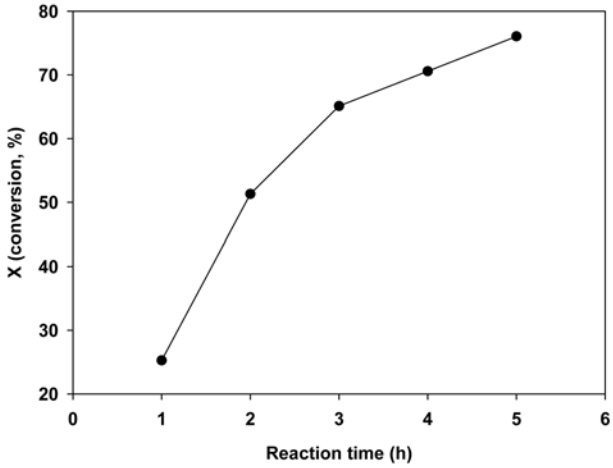


Figure 1. Conversion with reaction time.
EPDM: KEP-240; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Initiator concentration: 1000 ppm; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

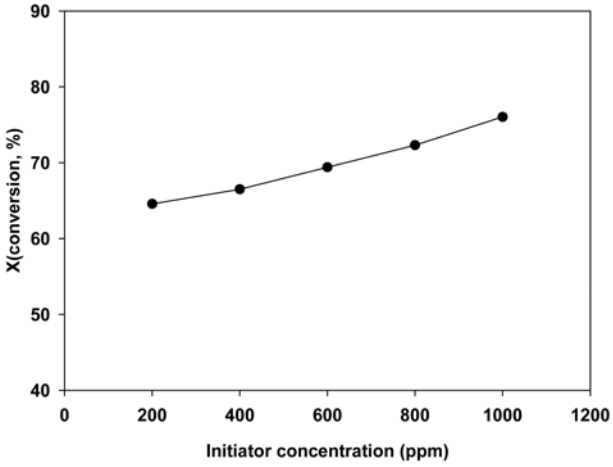


Figure 2. Conversion with different concentration of initiator.
EPDM: KEP-240; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

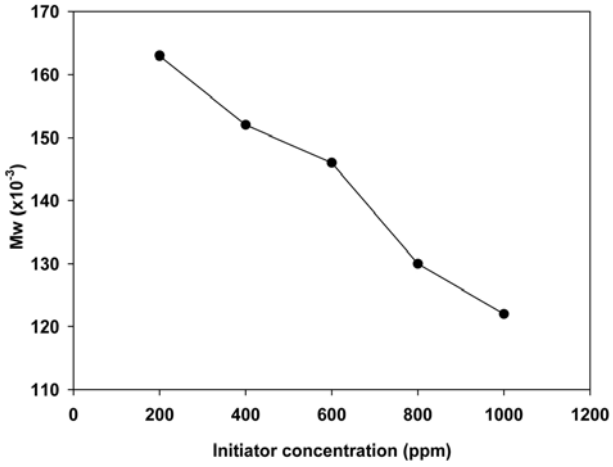


Figure 3. Molecular weight with different concentration of initiator.
EPDM: KEP-240; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

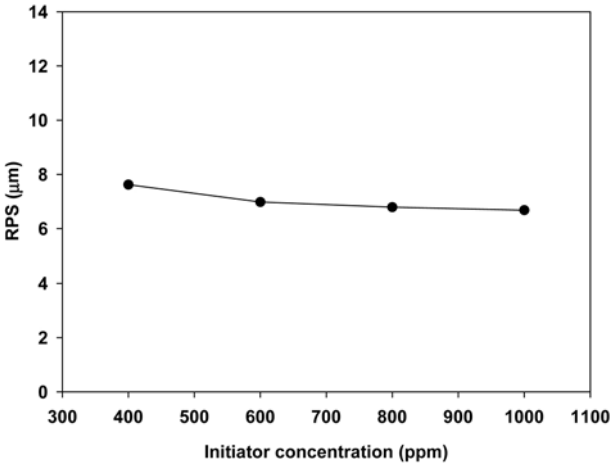


Figure 4. Rubber particle size with different concentration of initiator.
EPDM: KEP-240; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간의 영향

Figure 1에 EPDM KEP-240을 사용해서 개시제 함량이 1000 ppm 일 때 반응 시간에 따른 전환율을 보였다. 1 h에서 2 h 사이에 전환율이 빠르게 증가하였고, 시간이 지날수록 감소하면서 점차 완만하게 되는 것을 볼 수 있었다. 반응 5 h 이후로는 교반이 어려울 정도로 점도가 높아져 모든 실험을 5 h까지 자료를 정리 하였다.

3.2. 개시제의 영향

Figure 2에는 개시제의 농도가 증가하면 활성 라디칼의 개수가 증가 하여 SAN (styrene-acrylonitrile copolymer)의 중합 속도가 빨라져 전환율이 증가하는 개시제 영향의 일반적인 경향을 볼 수 있다. Figure 3에는 개시제 농도가 증가함에 따라서 질량 평균 분자량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 개시제가 증가하면 라디칼의 숫자가 증가되어 활성고분자의 수가 늘어나 분자량이 커지는 확률이 적어지기 때문이다. Figure 4에는 개시제 농도에 따른 평균 고무입자크기를 보였다. 개시제 농도가 증가할수록 고무입자크기가 작아지는데 이는 중합속도가 빨라지면 SAN의 매트릭스상의 점도도 같이 빠르게 증가하고 EPDM 고무의 점도는 상대적으로 작아져 고무의 분산이 잘 일어나므로 고무 입자가 작아진다고 생각할 수 있다. Figure 5에서 GR은 개시제 농도가 600 ppm일 때 가장 높은 것을 확인 할 수 있는데, 이는 Qu 등[6]의 결과와 경향이 일치하는 것으로, 낮은 개시제 농도에서는 개시제 농도가 증가할수록 고무 입자에 반응할 수 있는 활성점이 많아져 GR이 높아지지만, 개시제가 어느 이상 증가되면 고무 입자에 반응하는 그라프트는 포화되어 SAN의 매트릭스 상에서 그라프트 중합된 양이 늘어나 GR이 낮아지기 때문이다.

3.3. 용매 종류 및 함량의 영향

용매 종류 변화 실험에서는 Figure 6에서 보듯 용매를 하나만 사용

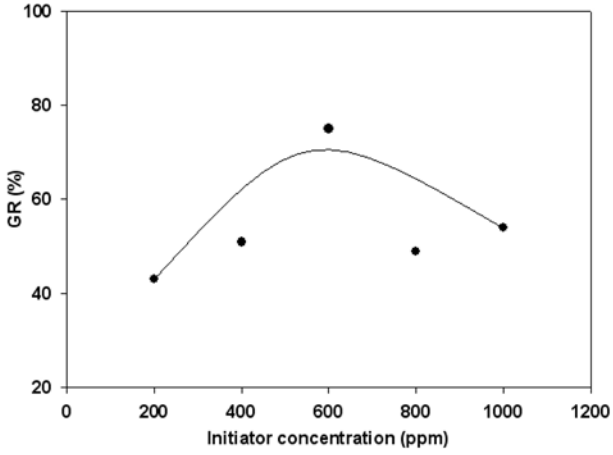


Figure 5. Graft ratio with different concentration of initiator.
EPDM: KEP-240; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

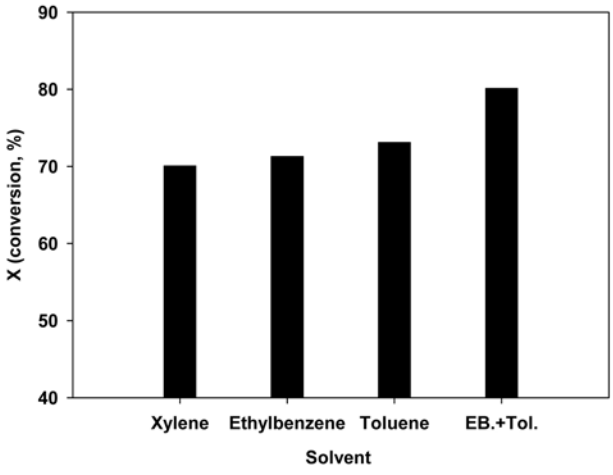


Figure 6. Conversion with various solvent.
EPDM: KEP-330; Initiator concentration: 1000 ppm; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

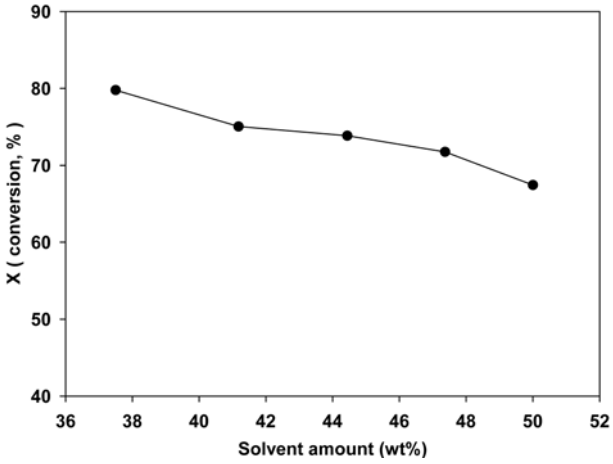


Figure 7. Conversion with different solvent amount.
EPDM: KEP-270 Solvent: Ethylbenzene; Initiator concentration: 1000 ppm; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 3 h.

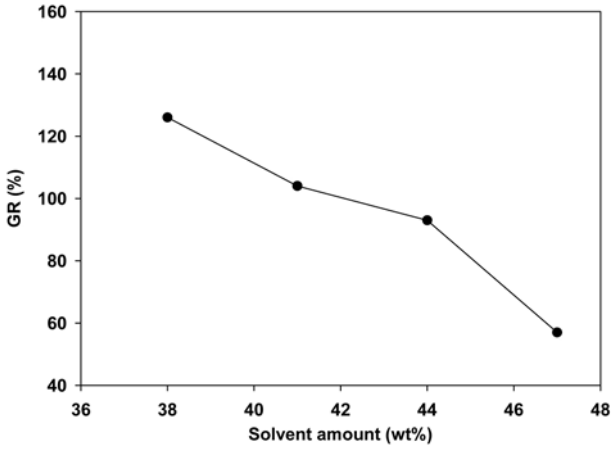


Figure 8. Graft ratio with different solvent amount.
EPDM: KEP-270 Solvent: Ethylbenzene; Initiator concentration: 1000 ppm; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 3 h.

할 경우에는 톨루엔을 사용했을 때가 전환율이 가장 높았으며, 그 다음으로 에틸벤젠이 높았다. Zeng 등[1]의 연구에서는 톨루엔 같은 벤젠고리가 있는 용매는 n-헥산 같은 용매에 비해 반응성이 낮다고 보고 하였고, 그 둘을 섞으면 톨루엔이 섞인 만큼 반응성이 낮아지는 것으로 보고하였다. 하지만 본 실험에서는 톨루엔과 에틸벤젠을 질량비로 함께 섞으면 단독인 경우보다 반응성이 좋아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 용매의 용해도, 활동도 또는 사슬전달 능력에 따라 달라지지만 본 실험에서는 용해도 외에 다른 추가 실험이 없어서 확실한 이유는 밝히지 못했다. Figure 7에는 EPDM의 용해도가 가장 좋은 에틸벤젠 단독 용매의 함량을 달리하였을 때에 전환율의 변화를 보였다. 용매의 농도를 증가시키면 반응물의 농도가 감소하여 반응 속도가 느려져 전환율이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. Figure 8에서 보면 용매의 함량이 증가할수록 GR이 감소하는데 이는 반응기 안의 농도가 감소하여 고무 입자와 반응하는 그라프트 반응보다 매트릭스에서의 SAN의 중합반응이 더 빨리 감소하여 GR이 감소한다고 볼 수 있다. 또한 고무입자 크기가 달라지면 GR이 변하는데 용매의 함량이 많아질수록 고무 입자크기가 커져 GR이 감소할 수 있다(Figure 14). 그러므로 반응 용매를 감소시키면 전환율과 GR에서 유리할 수 있다.

3.4. EPDM의 디엔 함량의 영향

Figure 9에는 EPDM의 디엔 함량에 따른 전환율을 보였다. 전환율은 디엔의 함량에 크게 영향을 받지 않는 것을 보였는데, AES 반응에서 개시제는 보통 모노머부터 반응하고 후에 고무와 반응하는 것으로 생각되어[6] 전환율은 디엔의 영향은 크지 않다고 볼 수 있다. 하지만 모노머가 고무의 디엔과 반응하면 유리기가 활성을 잃게 되어 전환율은 감소할 수 있다. Figure 10에는 디엔 함량에 따른 GR의 결과를 보여 주었다. GR은 모노머가 EPDM 고무의 디엔에서 그라프트 중합이 일어나는 양의 질량과 고무의 질량이 비로서 디엔이 많으면 고무에서의 활성점이 늘어나 그 양이 증가한다고 볼 수 있고 고무사이에 SAN이 잘 내포될 수 있다.

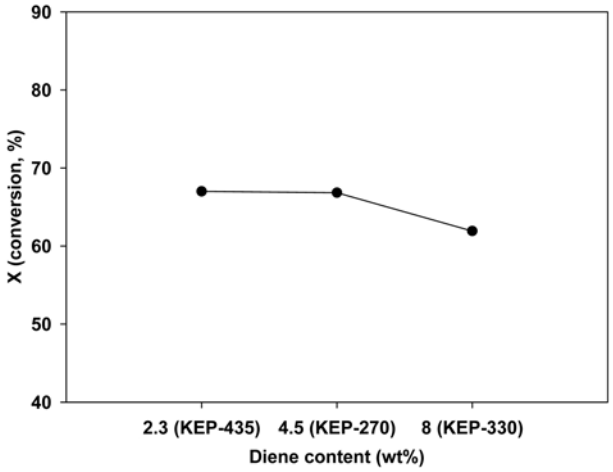


Figure 9. Conversion with different diene content of EPDM. Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Initiator concentration: 400 ppm; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

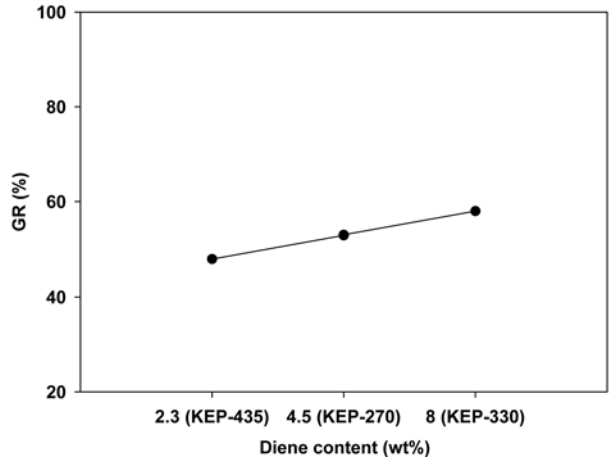


Figure 10. Graft ratio with different diene content of EPDM. Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Initiator concentration: 400 ppm; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

3.5. EPDM의 점도의 영향

Figure 11에는 EPDM의 점도가 증가함에 따라 전환율이 다소 증가하기는 하나 그리 크지는 않은 것을 볼 수 있다. 고무의 점도가 크면 상대적으로 모노머의 확산이 더 용이해서 모노머의 전환율이 늘어 날 수는 있는데, 모노머의 전환율이 커지면 또한 고분자 총 점도도 늘어나 이에 대한 효과가 미미할 수 있다. Figure 12에는 EPDM 점도에 따른 평균 고무입자크기를 보였는데, 이것은 점도의 영향이 매우 큼을 볼 수 있다. 이는 임펠러 날 끝의 전단력 크기에 따라 입자 크기가 크게 영향을 미치는 일반적인 경향과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 고무의 점도가 크면 전단력이 커서 고무 입자가 잘게 잘라지지 않기 때문으로 생각할 수 있다.

3.6. TEM (Transmission Electron Microscopy) 사진

Figure 13을 보면 앞에서 설명한바와 같이 개시제의 농도가 증가할수록 평균 입자가 작아지는 경향을 볼 수 있다. 검은 부분이 고무상이고, 균일한 색깔이 SAN의 매트릭스 상이다. Figure 14에는 용매 양이

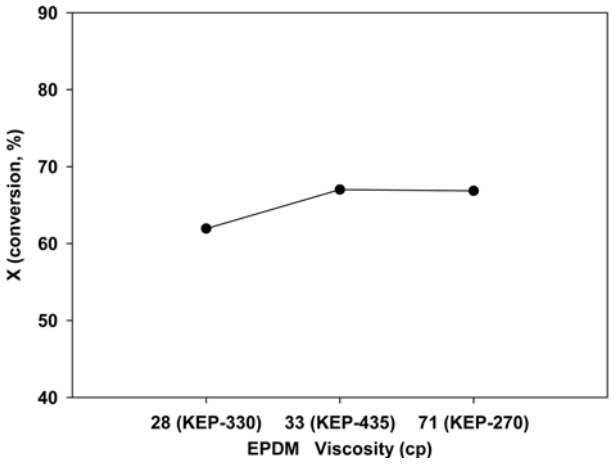


Figure 11. Conversion with different viscosity of EPDM. Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Initiator concentration: 400 ppm; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

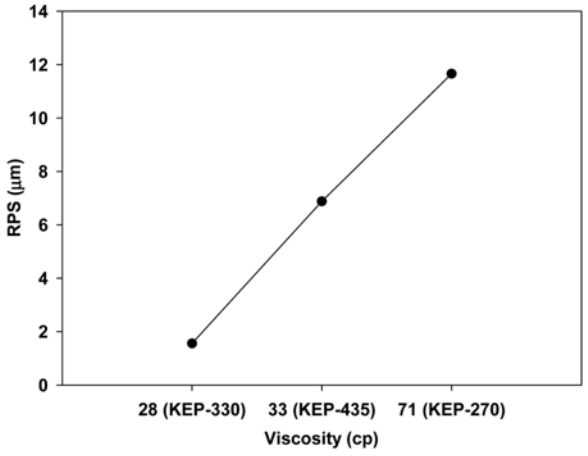
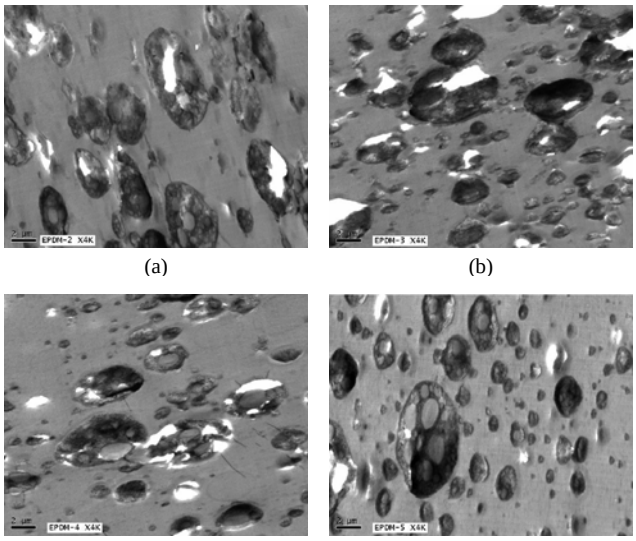


Figure 12. Rubber particle size with different viscosity of EPDM. Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Initiator concentration: 400 ppm Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

감소하는데 따른 고무입자크기의 변화를 보였다. 용매 양이 감소할수록 입자 크기가 작아지는데, 이는 모노머 농도가 증가하여 반응속도가 빨라지고, 매트릭스 상의 점도가 빠르게 증가할수록 고무입자가 작아지는 경향을 잘 보여 주고 있다. 또한 입자 크기가 작아지면 전체 입자 표면이 늘어나 Figure 8에서 보듯 GR이 증가했다. Figure 15에는 EPDM의 점도 증가에 따른 고무입자크기를 보였다. 앞에서 설명한바 같이 점도에 따라서 매우 크게 입자크기가 변하는 것을 알 수 있었다. Figure 16에서는 EPDM의 디엔 함량의 증가에 따른 입자 모양을 보였다, 디엔 함량과 입자 크기는 별 상관이 없고, 디엔이 많아질수록 입자가 균일해지고, 입자와 고무의 경계가 선명해지고 고무 입자 내에 내포된 SAN이 많은 것을 볼 수 있다. 이렇게 고무 입자상에 SAN의 내포가 많을수록 AES의 기계적 물성이 좋아지는 것으로 알려져 있다.

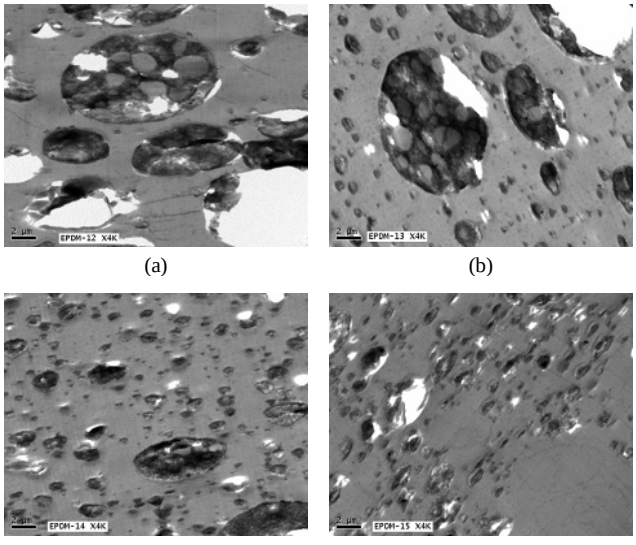
4. 결 론

본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.



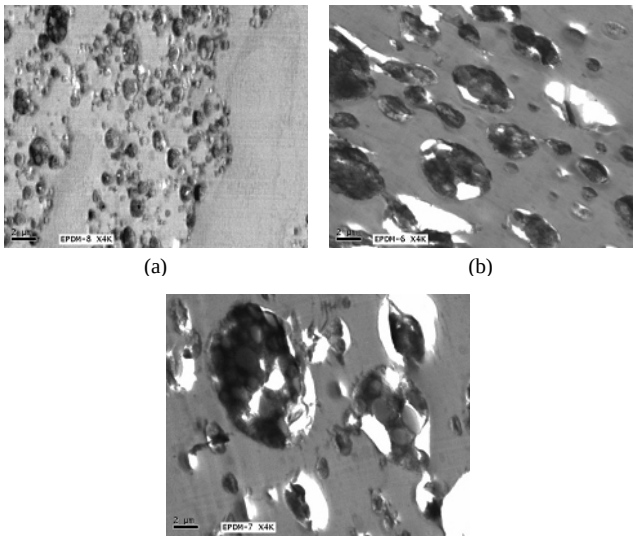
(a) (b) (c) (d)

Figure 13. TEM with different concentration of initiator.
EPDM: KEP-240; Initiator concentration: (a) 400 ppm, (b) 600 ppm, (c) 800 ppm, (d) 1000 ppm; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.



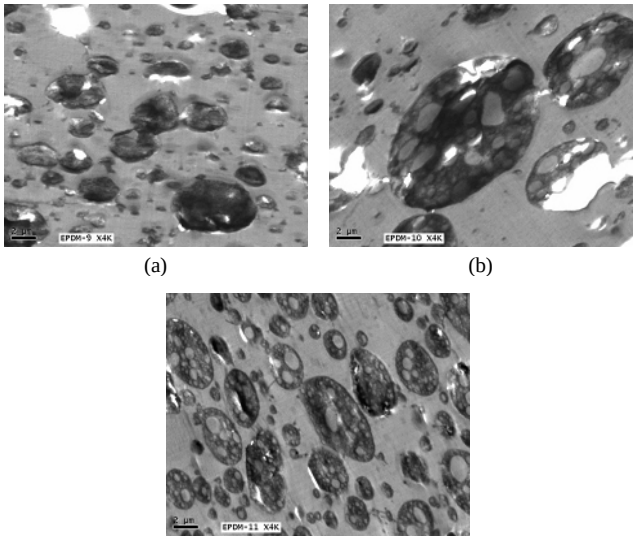
(a) (b) (c) (d)

Figure 14. TEM with different solvent amount.
EPDM: KEP-270; Initiator concentration: 1000 ppm; Solvent: Ethylbenzene, (a) 47.4 wt%, (b) 44.4 wt%, (c) 41.2 wt%, (d) 37.5 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 3 h.



(a) (b) (c)

Figure 15. TEM with different viscosity of EPDM.
EPDM: (a) KEP-330 (28 cp), (b) KEP-435 (33 cp), (c) KEP-270 (71 cp); Initiator concentration: 400 ppm; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.



(a) (b) (c)

Figure 16. TEM with different diene content of EPDM.
EPDM: (a) KEP-435 (2.3 wt%); (b) KEP-270 (4.5 wt%); (c) KEP-330 (8.0 wt%); Initiator concentration: 400 ppm; Solvent: Ethylbenzene, 50 wt%; Impeller speed: 260 rpm; Reaction time: 5 h.

1) 에틸벤젠 등의 아로마틱 용매를 사용하여 스티렌과 아크릴로니트릴의 모노머와 EPDM 고무를 공중합시킨 결과 합성온도 120 ℃에서 5 h에 평균 70% 정도의 전환율을 얻을 수 있었다.

2) 개시제 농도가 증가하면 전환율은 증가하나, 분자량과 평균 고무입자크기는 감소하고, 그라프트 비는 최대값이 보였다.

3) 아로마틱 용매들의 영향을 보면, 톨루엔이 가장 반응성이 좋았으며 에틸벤젠을 톨루엔과 섞으면 반응성이 톨루엔 단독보다 더 좋아지는 것으로 나타났다.

4) 용매의 양을 감소시키면 전환율 및 그라프트 비는 증가하였으나 평균 고무입자크기는 작아짐을 볼 수 있었다.

5) EPDM 고무의 디엔 함량이 증가하면 전환율은 크게 영향이 없으나 그라프트 비는 증가하고, 고무 입자 내에 내포된 SAN이 증가하여 고무와 SAN의 그라프트 공중합이 증가되는 것을 알 수 있었다.

6) EPDM 고무의 점도가 증가하면 전환율은 큰 영향이 없으나 고무입자 크기가 민감하게 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음. 또한 실험재료를 제공하고 결과 분석을 도와준 제일모직에 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Z. Zeng, L. Wang, T. Cai, and X. Zeng, *Appl. Polym. Sci.*, **94**, 416 (2004).
2. X. Qu, S. Shang, G. Liu, S. Zang, Y. Zang, and L. Zang, *Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1685 (2004).
3. D. I. Kang, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Korea Institute of Rubber Industry*, **27**, 1 (1992).
4. S. Shimokawa and Y. Tamamoto, U.S. Patent 4 314 041 (1982).
5. M. Taheri, J. Morshedian, and M. Esfandeh, *Appl. Polym. Sci.*, **110**, 753 (2008).
6. X. Qu, S. Shang, G. Liu, and L. Zang, *Appl. Polym. Sci.*, **86**, 428 (2002).
7. KR Patent 10-2005-0051940 (2005).