



아크릴 고무의 합성과 물성에 대한 연구

이 기 문·조 을 롱[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2009년 7월 28일 접수, 2009년 8월 17일 수정 및 채택)

A Study on Synthesis and Properties of Acrylic Rubber

Ki Mun Lee and Ur Ryong Cho[†]

Department of Applied Chemical Engineering, Korea Institute of Technology and Education

307, Gajeon-ri, Byongcheon-myon, Cheonan-si, Chungnam, 330-708, Korea

(Received July 28, 2009, Revised & Accepted August 17, 2009)

요약 : n-Butyl acrylate, n-butyl methacrylate, acrylonitrile, glycidylmethacrylate, and allyl methacrylate를 사용하여 유화중합에 의해서 아크릴 고무를 합성하였다. 가교단량체의 첨가량을 일정하게 고정시킨 후 주단량체 중 acrylonitrile을 변량시켰을 때 중합체의 Tg가 acrylonitrile의 증가에 따라 증가하면서 무니 점도, 경도(Shore A), 인장강도가 증가하였다. 신장률은 acrylonitrile의 증가에 따라 체인의 유연성이 감소하면서 감소하였다. 가교 단량체인 glycidylmethacrylate의 순수한 중합체의 Tg는 약 56 °C로 중합 시 첨가량이 증가하면 중합물의 Tg는 증가하고, 무니 점도, 경도, 인장강도도 증가하며 신장율은 감소하였다. 이는 rheometer의 측정 결과 glycidylmethacrylate의 증가에 의한 가교밀도의 증가에 기인하는 것으로 판단되었다.

ABSTRACT : The acrylic rubber was synthesized by emulsion polymerization using n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, acrylonitrile, glycidylmethacrylate, and allyl methacrylate. When the contents of acrylonitrile were increased at fixed amount of crosslinking monomers, the Tg of polymers was increased with the contents of acrylonitrile, Mooney viscosity, hardness, and tensile strength also were increased. But the elongation was decreased due to the reduction of chain flexibility. The addition of the monomer for crosslinking, glycidylmethacrylate whose Tg is 56 °C resulted in the increased Tg of the polymer, and increased Mooney viscosity, hardness, and tensile strength, but the elongation at break was decreased with the glycidylmethacrylate contents. It was shown that this phenomenon was attributed to the increment of crosslinking density by glycidylmethacrylate through the measurement of rheometer.

Keywords : acrylic rubber, emulsion polymerization, crosslinking monomer

I. 서 론

아크릴 고무는 주성분이 아크릴산 알킬에스터인데, 이중 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate)나 n-부틸 아크릴레이트(n-butyl acrylate) 또는 그 외의 아크릴레이트와 아크릴로니트릴(acrylonitrile)의 공중합물을 ANM라 하고, 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate)나 n-부틸 아크릴레이트(n-butyl acrylate) 또는 그 외의 아크릴레이트와 소량의 염소원자를 포함하는 단량체의 공중합물을 ACM라는 약어로 부르며 이들 고무는 매우 뛰어난 내열성과 내유성을 가지며, 150~175 °C의 고온에서 사용이 가능하다.^{1,4}

아크릴 고무는 1948년에 처음으로 B.F.Goodrich Co.에서 상업적으로 소개되었는데 이는 1940년에 많은 특허와 연구논문을 발표한 미국 농림성의 동부지역 실험실의 연구결과에서

관계되었다. 이 실험실에서는 소규모의 생산물질로 Lactoprene EV와 Lactoprene BN을 소개하였는데 Lactoprene EV는 에틸 아크릴레이트와 2-chloroethyl vinyl ether의 공중합체로서 Goodrich Co.의 Hycar 4021이었고 Lactoprene BN은 butyl acrylate와 acrylonitrile의 공중합체로서 Hycar 2121×38가 이에 속한다. 이렇게 출발한 아크릴 고무는 내유성과 내열성을 겸비하므로 오일셀과 자동차용 부품으로서 그 중요성이 발견되었다. 내열성은 니트릴 고무보다도 더 높은 온도에서의 사용이 가능하며 불소고무, 실리콘고무, 불소/실리콘고무 다음 순으로 우수하다. 내유성도 SBR이나 천연고무보다 우수하나 실리콘고무, 불소/실리콘고무, 에피클로로히드린 고무보다는 뒤떨어진다.^{5,6}

아크릴고무는 분자 내에 이중결합을 가지고 있지 않으므로 chlorosulfonated polyethylene (CSM)과 마찬가지로 내후성과 내오존성도 좋다. 130 °C 정도에서 연속사용이 가능하고, 건조 열기 또는 기름 중에서 탁월한 성능을 보여 170~180 °C의 온

[†] 대표저자 E-mail: urcho@kut.ac.kr

도에서도 사용이 가능하다. 단점으로는 내수성, 내수증기성이 나쁘고, 탄성이 부족하며, 가공성이 좋지 않다.^{6,7}

아크릴 고무는 대별하여 구형과 신형이 있는데, 구형의 고무는 염소를 포함하는 ACM(acrylic alkyl ester와 2-chloroethyl vinyl ether의 공중합체)와 염소를 포함하지 않은 ANM(acrylic alkyl ester와 acrylonitrile의 공중합체)로 분류된다. ANM이 ACM보다 내수성이 향상된 외에는 물성의 큰 차이가 없고, 가공성도 거의 동일하다. 신형은 가공성이 현저히 개선된 외에 내수성, 내한성 및 금속부식성이 개선되었고 가황시간도 단축되었다. 신형 아크릴 탄성체는 이러한 단점을 상당히 개선하였다. 가공성에서는 신, 구형별 차이가 없으나 신형은 구형에서 야기되었던 로울러의 점착화, 금형의 방열 등을 해결하였다.^{7,8}

본 연구에서는 아크릴 고무를 유화중합법^{9,12}에 의해 제조하고 개시제의 양에 따라 유리전이온도와 열안정성을 비교하여 보았고, 가교단량체로 일정량의 glycidyl methacrylate, allyl methacrylate를 사용하면서 주단량체 중 아크릴로니트릴의 증가에 따른 무니점도, 유연학적 성질, 경도, 인장강도, 신장률 등의 기계적 물성을 측정하여 보았다. 또한 주단량체의 비율을 고정시킨 상태에서 가교단량체 glycidyl methacrylate를 변량시키면서 생성된 아크릴 고무의 무니 점도, 유연학적 성질, 경도, 인장강도, 신장률 등의 기계적 물성을 측정하여 보았다. 이러한 평가를 통하여 주단량체 및 가교단량체의 함량에 따라 고무가 어떠한 특성을 나타내는지 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 더욱 개선된 차세대 아크릴 고무 합성을 위한 선행자료가 될 것으로 생각되었다.

II. 실험

1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 단량체는 n-butyl acrylate(n-BA, 덕산이화학), n-butyl methacrylate(n-BMA, 덕산이화학), acrylonitrile(AN, 덕산이화학), glycidyl methacrylate(GMA, Aldrich), allyl methacrylate(AMA, Aldrich)를 별도의 정제없이 그대로 사용하였다. 유화제로는 음이온 계면활성제로 oleic acid sodium salt(OS, 대정화금)를 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS, Aldrich)를 사용하였다. 중화제로는 NaOH(Aldrich)를 사용하였고 용매로는 이온교환수(deionized water, DIW)를 사용하였다.

2. 아크릴 고무의 중합

2.1 중합장치

본 실험에서 사용한 중합장치는 용량 2L 파이렉스 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 상

하 4개인 패들타입을 사용하였다. 모터는 회전속도가 0~400 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절되는 물중탕을 사용하였고, 온도계는 1~100 °C까지 측정 가능한 온도계를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 냉각기를 설치한 환류 시스템을 이용하였고, 반응기의 모든 이음부분은 실리콘 오일을 사용하여 밀폐하여 실험하였다.

2.2 중합방법

1000 ml 플라스크에 이온교환수와 유화제를 넣고 약 20분 동안 교반하면서 유화제를 녹인 후 여기에 n-BA, n-BMA, AN, GMA, AMA를 넣고 약 30분 동안 900 rpm으로 고속 교반하여 프리 에멀전을 제조하였다. 2 L 파이렉스 반응기에 소량의 유화제와 이온교환수를 넣고 78~82 °C로 온도를 유지시키면서, 프리 에멀전 10 g과 10 g의 이온교환수에 0.5 g의 개시제를 녹여 함께 투입하여 반응기 내부에 seed가 생성될 때까지 약간의 시간을 준 후 seed가 생성되면 나머지 프리 에멀전과 개시제를 3시간 동안 연속적으로 투입하여 seed를 성장시켜 나가면서 중합하였다. 이때 교반기의 속도는 120 rpm으로 고정시켰다. 그 후 동일온도에서 60분 동안 숙성시키고, 미량의 개시제를 투입하여 미 반응 단량체를 제거해 주었다. 이와 같은 방법으로 개시제의 양, 유화제의 양, 단량체의 종류와 양 등을 변화시키며 중합하여 아크릴 고무 에멀전을 제조하였으며 냉각 후 여과하여 약간의 에멀전을 이용하여 고품분을 측정하여 중량법으로 전환률을 측정하였고 coagulum의 생성량을 측정하였다. 이 후 제조된 아크릴 고무 에멀전에 과량의 MgSO₄ 수용액을 적하하여, 유화제를 제거하고 침전된 아크릴 원료고무를 얻어 물에 씻고, 80 °C에서 12시간 건조하여 순수한 아크릴 원료고무를 얻었다. 이때 사용한 중합 처방은 Table 1 ~ Table 3에 나타내었는데, Table 1은 적절한 개시제량을 정하기 위한 실험이었고, Table 2는 주단량체 중 AN의 함량을 증가하

Table 1. The Recipe with Change of Initiator Contents

Component		No.			
		0	1	2	3
Solvent	DIW	601	601	601	601
Emulsifier	SO	6.3	6.3	6.3	6.3
Monomer	n-BA	196	176	176	176
	n-BMA	54	44	44	44
	AN	0	25	25	25
	GMA	0	2.5	2.5	2.5
	AMA	0	2.5	2.5	2.5
Initiator	APS	1.9	1.9	2.5	3.1
pH Controller	NaOH	0.8	0.8	0.8	0.8
Total		860	860.6	860.6	861.2

Table 2. The Recipe with Change of Acrylonitrile Contents

Component		No.				
		4	5	6	7	8
Solvent	DIW	601	601	601	601	601
Emulsifier	SO	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Monomer	n-BA	196	186	176	166	156
	n-BMA	49	46.5	44	41.5	39
	AN	0	12.5	25	37.5	50
	GMA	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	AMA	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Initiator	APS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
pH Controller	NaOH	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Total		861.8	861.8	861.8	861.8	861.8

Table 3. The Recipe with Change of Glycidylmethacrylate Contents

Component		No.				
		9	10	11	12	13
Solvent	DIW	601	601	601	601	601
Emulsifier	SO	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Monomer	n-BA	160	158	154	150	146
	n-BMA	40	39.5	38.5	37.5	36.5
	AN	50	50	50	50	50
	GMA	0	2.5	7.5	12.5	17.5
	AMA	0	0	0	0	0
Initiator	APS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
pH Controller	NaOH	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Total		861.8	861.8	861.8	861.8	861.8

면서 중합한 처방이며, Table 3은 주단량체를 일정하게 유지하고 가교 단량체인 GMA를 증가시킨 경우의 처방이다.

3. 측정 및 분석

3.1 IR Spectrum 측정

제조된 아크릴고무 Latex의 분자 중 기능성 작용기를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기 (IR-spectrometer, Bio Rad)를 이용하여 확인하였다. 측정범위는 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 로 하였고, Scan수는 32, resolution은 8로 측정하였다.

3.2 유리전이온도(Tg) 측정

아크릴 원료고무의 유리전이온도를 측정하기 위하여 시차 주사열량계(DSC, TA instrument, DSC 2010)을 사용하였다. 시료는 $5.0 \pm 1.0\text{ mg}$ 을 알루미늄 측정 팬에 넣고 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각

시킨 후 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 질소 분위기 하에서 승온시키면서 그 변화를 측정하였다.

3.3 TGA 측정

아크릴 원료고무의 열적 성질을 측정하기 위하여 열 중량 분석기(TGA, TA instrument, TGA 2050)을 사용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이때 시료는 질소분위기 하에서 상온에서 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 측정하였다. 최초 분해온도, 50% 분해온도를 측정함으로써 원료고무의 열적 안정성을 측정하였다.

4. 고무의 가공

4.1 시약 및 재료

앞선 실험에서 얻어진 원료고무의 배합 실험을 위해서 충전제 carbon black (N550, FEF 타입, 대정화금), 가황제로 sulfur(S, Aldrich), 점착방지제 및 가황촉진조제로 사용되는 stearic acid($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, Aldrich), 가황촉진제로 zinc oxide(ZnO , Aldrich), 가교제로 dicumyl peroxide(DCP, Aldrich), 가교촉진제로 2,2-dibenzothiazolyl disulfide (Aldrich)를 특별한 정제 없이 사용하였다.

4.2 배 합

가황제와 가교제를 제외한 모든 시약을 온도조절이 가능한 오픈 물을 이용하여 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 35분간 배합하고, 그 후 가황제 및 가교제를 첨가하여 5분 동안 더 배합하여 배합고무를 제조하였다. 제조된 배합고무를 일정한 모양을 가진 몰드에 과량으로 충전시킨 후 온도조절이 가능한 압축프레스로 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 40분간 압축하여 가황공정 및 성형공정을 통하여 시트나 원하는 모양의 시편을 제작하였다. 이때 사용한 배합 처방은 Table 4와 같은데 본 배합처방에서 DCP는 GMA를 위한 가교제이고 황은 AMA를 위한 가교물질이다. 각 가공과정을 Figure 1에 나타내었다.

Table 4. The Compounding Formulation of Acrylic Rubber

Component	Weight	Phr
Acrylic rubber	250.0	100
Carbonblack N550 FEF Type	75.0	30
Sulfur	5.0	2
Dicumyl peroxide	5.0	2
Zinc oxide	7.5	3
2,2-Dibenzothiazolyl disulfide	2.5	1
Stearic acid	5.0	2
Total	350	140

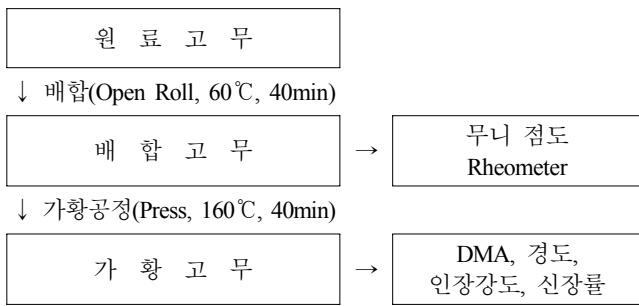


Figure 1. The compounding process diagram.

5. 물성평가

5.1 무니 점도

배합된 고무의 무니 점도를 측정하기 위하여 무니 점도계 (MV, Myungji Tech. 사, TH-200)를 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 100 °C에서 시험편을 1분간 예열한 후 4분간 무니 점도를 측정하여 평균값을 구하였다.

5.2 Rheometer 측정

배합된 고무의 유변학적 성질을 측정하기 위하여 Rheometer (RM, Myungji Tech 사, DMR 200)를 이용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 160 °C에서 50분간 측정하였다.

5.3 DMA 측정

Thermodynamic Analyzer(DMA, PERKIN ELMER 사, DMA 8000)를 이용하여 고무시편의 $\tan \delta$ 값을 측정하였다. 이때 측정온도는 -40 °C까지 냉각시킨 후 상온 50 °C까지 2 °C/min으로 승온하면서 측정하였다.

5.4 경도

제작된 고무의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계 (TIME 사, TH 200)를 사용하여 가황공정 전의 고무시트와 가황공정 후의 고무시트를 각각 준비한 후 경도를 측정하기 위한 시편 (100 mm×100 mm×5 mm)을 제작 후 각 시편에 5개의 측정점을 25 °C에서 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값들의 평균값을 구하였다.

5.5 인장강도와 신장률

성형가공 시 압축프레스의 형틀의 두께를 약 2 mm로 하여 고무시트를 제작 후 이 시트를 KS M-6518의 규격에 맞추어 아령형 2호 시편을 제작하여 만능재료시험기 (UNITED CALIBRATION 사, SFM-1)를 사용하여 측정하였다. 이때 측정환경은 25 °C, 습도 48%에서, 인장속도 200 mm/min으로 총 5개의 시편을 측정하여 최대값, 최소값을 제외한 나머지 3개의 평균값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 원료고무의 열적성질과 IR 측정

개시제의 양에 대하여 중합물의 유리전이온도가 어떻게 변화하는지 관찰하기 위하여 시차주사 열량계를 이용하여 그 변화량을 측정하였다. Table 1의 실험 번호 1에서 3번은 같은 비율의 단량체에서 개시제만 변량시킨 아크릴 고무로 DSC 측정은 -60 °C에서 50 °C까지 10 °C/min의 조건으로 하였는데 Figure 2에서 T_g값은 약 -25 °C로 그 차이점은 크게 나타나지 않았다. 이러한 결과로 유화중합 시 개시제의 양은 유리전이온도에 대하여 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 중합된 원료고무의 열중량 분석을 실시하였는데 제조된 아크릴 원료고무 중합물은 Figure 3에서 약 320 °C에서 분해를 시작하여 약 420 °C 정도에서 약 50%의 중량이 감소하였고, 500 °C부근에서 거의 완전히 열분해한 것을 확인할 수 있었다. 또 개시제의 양에 따라 변화 값을 확인하였는데, 차이를 나타내지 않았다. 이는 분자량에 따라 열에 대한 안정성이 큰 차이가 없음을 뜻하며 아크릴 고무의 열 안정성이 매우 좋음을 나타내기도 한다.

아크릴 원료고무의 가황공정 시 가교 결합을 하기 위하여 필요한 이중결합의 존재유무를 확인하기 위하여 n-butyl acrylate와 n-butyl methacrylate만으로 중합된 고분자와 IR spectrum을 비교하여 작용기를 확인하였다. AMA분자 내에 존재하는 allyl기의 이중결합은 공명구조를 이루기 때문에 vinyl기에 비해 상당히 안정하여 중합 시 결합이 깨지지 않을 것이라고

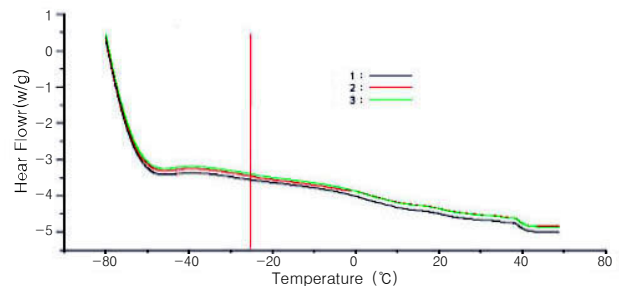


Figure 2. The DSC thermogram with change of initiator contents.

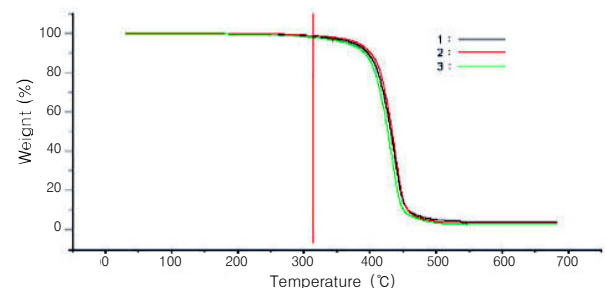


Figure 3. The TGA thermogram with change of initiator contents.

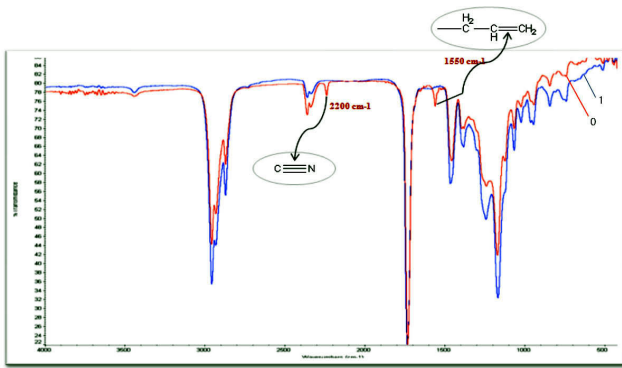


Figure 4. The infrared spectrum of experiment No. 0 and 2.

생각하고 중합하였는데, 역시 중합 후에 allyl기의 이중결합이 약 1550 cm⁻¹에서 피크가 나타남으로 이중결합이 깨지지 않고 존재하는 것을 Figure 4에서 확인할 수 있었고 acrylonitrile의 -C≡N 피크도 약 2200 cm⁻¹에서 나타남을 확인하였다.

2. AN의 함량에 따른 물성 변화

AN 함량비의 변화에 따른 Tg값(tan δ의 변곡점)과 무니 점도, 그리고 Shore A 경도를 측정하였다. 각각의 결과 값과 변화량을 그래프로 도식하면 Figure 5 ~ Figure 7과 같다. 사용된 주단량체인 n-BA, n-BMA 및 AN의 Tg는 각각 -54 °C, 20 °C, 105 °C로 AN이 가장 높으며 중합물에서 AN의 함량이 증

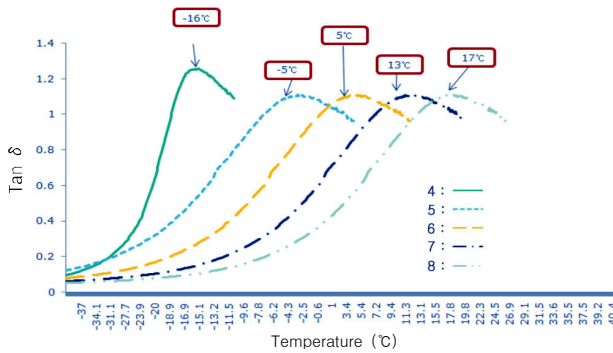


Figure 5. The DMA thermogram with change of AN contents.

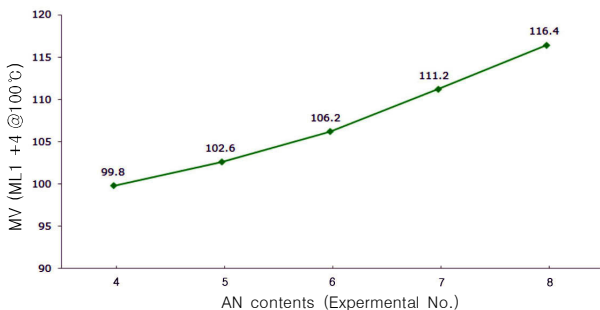


Figure 6. Mooney viscosity with change of AN contents.

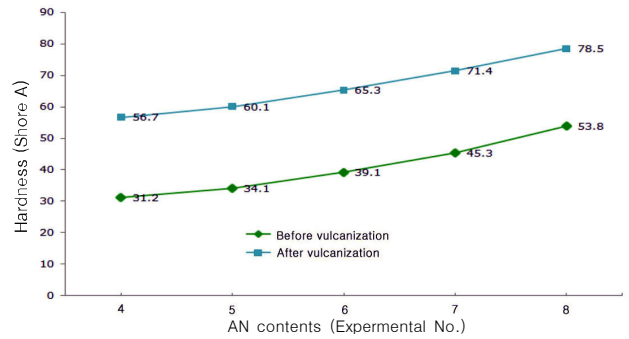


Figure 7. The hardness before and after vulcanization with AN contents.

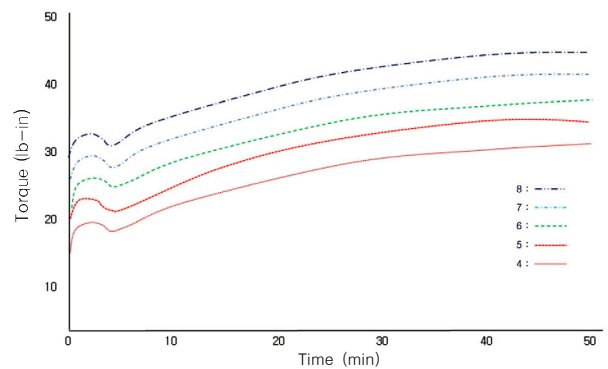


Figure 8. The rheometer graph with change of AN contents.

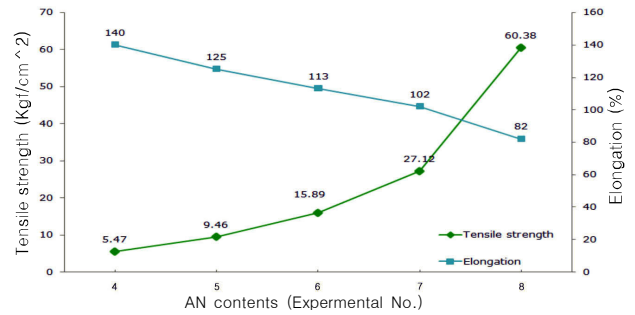


Figure 9. The tensile strength & elongation with change of AN contents.

가할수록 tan δ 값은 증가하였다. Figure 6에서 무니 점도도 AN의 함량이 증가함에 따라 아크릴 고무의 Tg가 증가하고 고분자 사슬의 유동성이 감소되어 무니 점도 값이 증가하는 것으로 판단된다. Figure 7에서 아크릴 고무의 가황전·후의 아크릴 고무의 경도도 AN 함량에 따라 비례하여 증가함을 볼 수 있다. AN 함량 비에 따른 가교 정도를 측정하기 위하여 rheometer를 160 °C에서 50분간 측정하여 가황온도 및 가황시간 등을 알아보았다. 가황반응은 160 °C에서 약 4분부터 시작 하였으며 약 40분 후부터 95%이상 반응이 완료되는 것을 확인할 수 있었고, Table 5에서 AN 함량이 증가할수록 초기토크

Table 5. The Rheometer Data with Change of Acrylonitrile Contents

No.	T value	Tpoint 50	Tpoint 90	T Max	T min	TM-Tm
4		22:41	37:42	29	16	13
5		22:49	38:32	33	20	13
6		23:22	38:22	35	22	13
7		23:23	39:02	40	26	14
8		24:54	39:13	44	29	15

값이 높았으며, 최대토크와 최소토크 값의 차이가 증가하였다. 이는 AN 함량이 증가할수록 가황효율이 미세하게 증가함을 나타내었다. AN 함량비에 따라서 기계적물성이 어떻게 변화하는지를 알아보기 위하여 인장강도와 신장률을 측정하여 알아보았다. AN 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하는 반면 신장률은 상당히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 AN 함량이 증가할수록 원료고무의 Tg가 높아져서 인장강도는 증가하나 고분자사슬의 유동성은 감소하면서 신장율이 감소하는 것으로 판단되었다.

3. GMA 함량비에 따른 물성측정

Table 3에 의한 GMA 함량비에 따른 중합에서 실험 번호 13에서는 과량의 GMA첨가는 중합 중 coagulum을 다량 발생시켜 안전한 중합물을 얻을 수 없었다. 나머지 실험 번호 9-12의 GMA 변화에 따른 Tg값(tan δ의 변곡점)과 무니 점도, 그리고 Shore A 경도를 측정하였다. Figure 10의 DMA thermogram에서 GMA 함량이 증가할수록 Tg(tan δ의 변곡점)가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 순수한 GMA의 Tg는 약 46 °C로 원료고무의 Tg보다 높기 때문에 GMA함량이 증가할수록 원료고무의 Tg 역시 증가하는 것으로 생각된다. Figure 11에서 GMA의 함량이 증가할수록 무니 점도 값이 증가함을 알 수 있다. 이것은 100% 중합하는 아크릴 고무 중합에서 중합 중에 존재하는 GMA의 일부가 가교를 생성하여 분자량과 Tg가 증

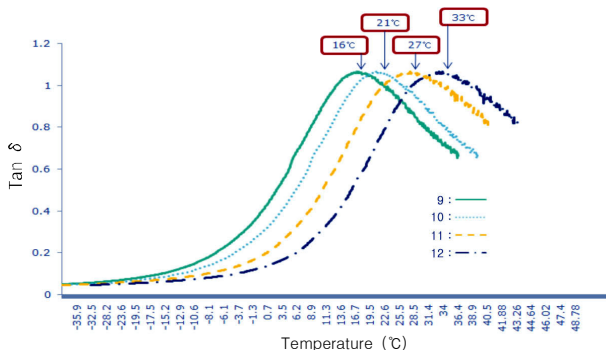


Figure 10. The DMA thermogram with change of GMA contents.

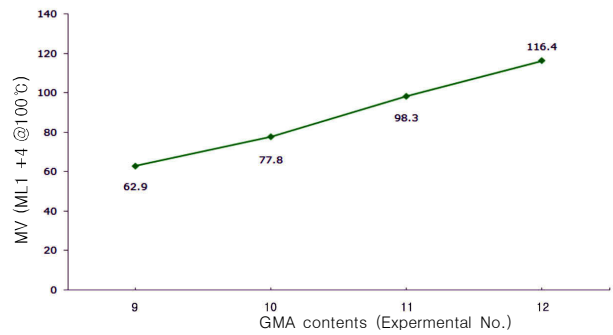


Figure 11. Mooney viscosity with change of GMA contents.

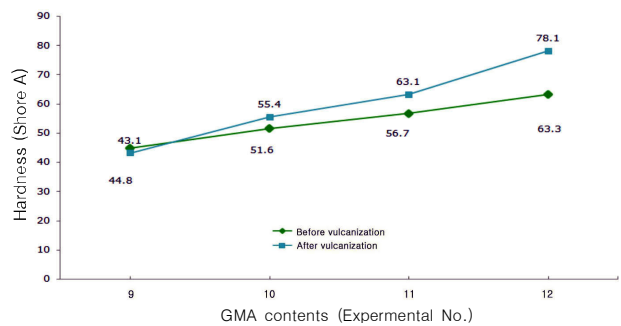


Figure 12. The hardness before and after vulcanization with GMA contents.

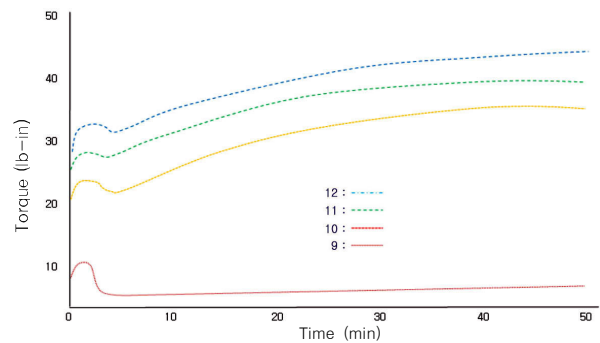
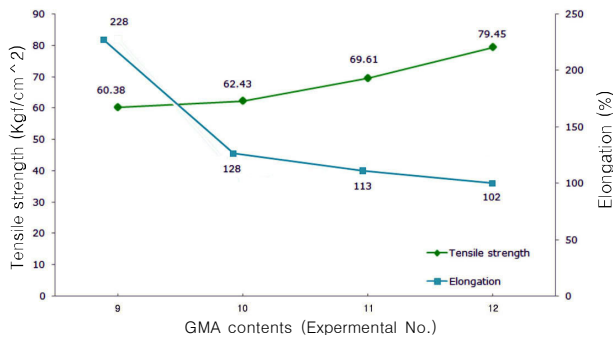


Figure 13. The rheometer graph with change of GMA contents.

가하여 무니 점도가 증가하는 것으로 생각된다. 마찬가지로 Figure 12에서 GMA의 함량이 증가할수록 경도가 상승하는 것을 확인할 수 있었는데 이것은 Figure 7과 같이 AN의 증가에 따라 가황전이나 후에 경도 차이를 일정하게 유지하면서 증가하는 것과 달리 GMA의 함량이 증가함에 따라 가황전과 후의 가교도의 차이가 점점 증가하면서 GMA의 증가에 따라 경도가 증가하는 폭이 커짐을 알 수 있다. 즉 GMA는 가교 단량체이기 때문에 그 함량이 늘어날수록 가교밀도가 높아져 경도 상승 정도가 더 커지는 것을 알 수 있다. Figure 13에서는 GMA 함량 비에 따른 rheometer graph를 나타내었다. 황 첨가 가교반응은 160 °C에서 약 5분부터 시작하였으며 약 40분 후부터 95%이상 반응이 진행되는 것을 확인할 수 있었고, Table 6에

Table 6. The Rheometer Data with Change of Glycidylmethacrylate Contents

No.	T value	Tpoint 50	Tpoint 90	T Max	T min	TM-Tm
9		8:41	19:33	10	3	3
10		22:49	38:32	34	22	12
11		23:22	38:22	39	26	13
12		23:23	39:02	44	29	15

**Figure 14.** The tensile strength and elongation with change of GMA contents.

서 GMA 함량이 증가할수록 초기토크 값이 높았으며 최대토크와 최소토크 값의 차이는 증가하였다. 이는 GMA가 가교자리 단량체의 역할을 함으로써 가교밀도가 증가하였다고 할 수 있다. 실험 번호 9에서 초기토크는 6정도의 값을 나타내었는데, 시간이 지날수록 토크의 값은 증가하지 않고 일정한 값을 나타내는데, 이는 가교자리 단량체가 존재하지 않아, 가교결합이 일어나지 않아서 토크 값의 변화가 없음을 알 수 있었다. Figure 14는 기계적 물성을 측정된 결과를 그래프로 나타낸 것인데 GMA가 가교자리 단량체로서 가교밀도와 밀접한 연관을 가지고 있어 GMA의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하였고 신장률은 감소하였는데 이것은 가교밀도의 증가에 따라 인장강도는 증가하나 체인 유동성의 감소로 신장율은 감소하는 것으로 설명될 수 있다.

IV. 결 론

유화중합을 통하여 제조된 아크릴 원료고무는 개시제의 변량에 의한 유리전이온도나 열분해온도가 거의 변화가 없음을 알 수 있으며 열안정성이 좋은 고무라는 것을 알 수 있었다. 가교단량체의 첨가량을 일정하게 고정시킨 후 주단량체 중 acrylonitrile을 변량시켰을 때 중합체의 Tg가 acrylonitrile의 증가에 따라 높아지면서 무니 점도, 경도(Shore A), 인장강도가 증가하였다. 신장률은 acrylonitrile의 증가에 따라 체인의 유동성이 감소하면서 감소하였다. 가교 단량체로 쓰인 glycidylmethacrylate는 중합 시 말단에 존재하는 에폭시 그룹이 깨지면서

가교결합을 하여 분자량을 증가시켜 주는 역할을 하는데 그 사용량이 7%를 넘어가게 되면 중합 중 gelation이 일어나 원활한 중합을 할 수 없었다. Glycidylmethacrylate의 순수한 중합체의 Tg는 약 56 °C로 중합 시 첨가량이 증가하면 중합물의 Tg는 증가하고, 무니 점도, 경도, 인장강도도 증가하며 신장율은 감소하였다. 이는 rheometer의 측정 결과 glycidylmethacrylate의 증가에 의한 가교밀도의 증가에 기인하는 것으로 해석할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. C. Baek et al., "Rubber Materials & Processing Technology", 1st Ed., p. 7-9, 54, 55, The Rubber Society of Korea, 2008.
2. D. R. Bassett and K. L. Hoy, "Nonuniform Emulsion Polymerization in Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization", D. R. Bassett, and A. E. Hamielec, Eds., ACS Symp, Ser, No. 165, p. 371-387 (1981).
3. L. A. Goettler, K. R. Richwine, and F. G. Wille, "The Rheology and Processing of Olefin-Based Thermoplastic Vulcanizates", *Rubber Chem. Technol.*, **1448**, 55 (1982).
4. W. Kim, "Recent Rubber Industrial Chemistry", p. 11-19, 133, Sunjin Cultural History, 2006.
5. J. A. Brydson, "Rubber Materials and Their Compounds", p. 221-236, Elsevier Science Publishers LTD., New York, 1988.
6. D. C. Blackley, "Synthetic Rubbers : Their Chemistry and Technology", p. 279-283, Applied Science Publishers, New York, 1983.
7. J.-S. Chung et al., "Effect of Poly(butyl acrylate)-Poly(methyl methacrylate) Rubber Particle Texture on the Toughening Behavior of Poly(methyl methacrylate)", *Korea Polymer Journal*, **9**, 2, pp 122-128 (2001).
8. C. Y. Park, "Cure Characteristics and Dynamic Mechanical Properties of Acrylic Rubber and Epoxidized Natural Rubber Blend", *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 212 (2001).
9. G. Odian, "Principle of Polymerization", 3rd Ed., p. 335-352, Wiley Interscience, New York, 1991.
10. M. S. El-Aasser, "Emulsion polymerization", p. 1-55, Kluwer Academic Publishers, New York, 1990.
11. J. L. Gardon, "In Emulsion Polymerization", p. 255, Wiley-Interscience, New York, 1982.
12. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", p. 3-53, John Wiley and Sons, New York, 1997.
13. S.-D. Seul and J.-M. Lim, "Emulsion Polymerization of Vinyl acetate-Butyl acrylate Copolymer", *Polymer(Korea)*, **28**, 135 (2004).