

Poly(Acrylonitrile-EPDM-4-Chlorostyrene)과 스티렌공중합체의 합성과 열분해에 관한 연구

김동건 · 신봉섭 · 하창식* · 설수덕**

한국신발연구소 재료 제 2연구실

*부산대학교 고분자공학과

**동아대학교 화학공학과

(1992년 5월 18일 접수, 1992년 9월 17일 채택)

Synthesis and Thermal Degradation of Poly(Acrylonitrile-EPDM-4-Chlorostyrene) and Styrene Copolymers

Dong-Keun Kim, Bong-Sub Shin, Chang-Sik Ha* and Soo-Duk Seul**

Korea Institute of Footwear Technology(KIFT)

**Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University*

***Department of Chemical Engineering, Dong-A University*

(Received 18 May 1992; accepted 17 September 1992)

요 약

Ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)에 대한 4-chlorostyrene과 acrylonitrile의 그래프트 공중합은 반응온도 70°C에서 benzoyl peroxide(BPO)를 개시제로 사용하여 합성하였다. Poly(acrylonitrile-EPDM-4-chlorostyrene)(AECS)의 그래프트효율은 tetrahydrofuran(THF)을 용제로 사용했을 때가 가장 좋았고, 그 효율은 76%이었다. AECS의 내열, 난연, 내광 및 내후성을 Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS), Poly(α -methylstyrene-acrylonitrile)(α -SAN), Poly(acrylonitrile-EPDM-styrene)(AES)와 비교하였다. 열중량법(TGA)과 시차주사열량법(DSC)에 의한 열분해의 활성화에너지 값은 AECS(49-51 Kcal/mol) > AES(46-50 Kcal/mol) > α -SAN(45-49 Kcal/mol) > ABS(44-46 Kcal/mol)의 순서이다. 내광성과 내후성에 대한 순서는 AES > AECS > α -SAN > ABS의 순이었다. AECS의 열분해반응은 400°C 이하의 온도에서는 주쇄분해반응으로 이루어진다.

Abstract—The graft copolymer of 4-chlorostyrene and acrylonitrile onto ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) was synthesized with benzoyl peroxide(BPO) as an initiator at 70°C. The maximum grafting efficiency was 76% when tetrahydrofuran(THF) was used as a solvent. The thermal degradation, flame retardancy, light resistance and weatherability of AECS were compared with those of Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS), Poly(α -methylstyrene-acrylonitrile)(α -SAN), Poly(acrylonitrile-EPDM-styrene)(AES). The activation energies of thermal degradation determined by thermogravimetry(TGA) and differential scanning calorimetry(DSC) were in the order of AECS(49-51 Kcal/mol) > AES(46-50 Kcal/mol) > α -SAN(45-49 Kcal/mol) > ABS(44-46 Kcal/mol). The light resistance and weatherability were in the order of AES > AECS > α -SAN > ABS. The thermal degradation of AECS was considered to happen by main chain scission at an environment temperature below 400°C.

1. 서 론

Poly(α -methylstyrene-acrylonitrile)(α -SAN)과 poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)(ABS)는 탄성율, 내열성, 내약품성 및 내충격성 등의 우수한 스티렌공중합체의 열가소성수지로 가정이나 산업용으로 많이 사용되고 있다[1]. α -SAN이나 ABS는 polystyrene(PS)보다 개선된 제품이지만은 하나 내열성, 난연성 및 내후성이 좀더 보완되어야 한다. 그래서 이러한 단점을 개선하기 위하여 PS, α -SAN 및 ABS에 상용성 난연제를 첨가시켜 내열성과 난연성을 상승시키거나 ABS중의 butadiene 대신에 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)을 사용하여 styrene과 acrylonitrile을 그래프트 합성한 poly(acrylonitrile-EPDM-styrene)(AES)로 하거나, butadiene대신에 EPDM으로, 그리고 styrene 대신에 4-chlorostyrene을 사용하여 EPDM에 acrylonitrile과 4-chlorostyrene을 그래프트 공중합시켜 poly(acrylonitrile-EPDM-4-chlorostyrene)(AECS)[2-4]를 제조하여 내열성, 난연성 및 내후성을 상승시킬 수 있다.

고분자물질의 분해반응속도에 관한 연구로서 재료의 열안정성을 결정하여, 합성이나 가공 또는 사용방법의 개선이나 개발에 응용할 수 있다. 분해반응속도의 연구에는 일반적으로 열중량법(TGA)[5, 6]과 시차주사열량법(DSC)[7, 8]을 사용한다. 열중량법이 보통 가열속도를 매개변수로 하여 여러 차례의 실험을 통해 얻은 자료를 수학적 처리하여 분해반응 특성치를 구하는 반면, 시차주사열량법은 한번의 실험으로 반응특성치를 구할 수 있다. 그리고 수학적 처리방법에 따라서 상이한 값을 나타내므로 선택에 신중을 기하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 내열, 난연 및 내후성을 개선하기 위하여 AECS를 합성하고, AECS와 스티렌 공중합체(ABS, α -SAN, AES)의 열분해속도를 열중량법과 시차주사열량법으로 활성화에너지 및 반응차수를 구하여 상호비교하였고, 온도별로 가열시켜 얻어진 시료를 적외선분광법으로 반응전후의 구조변화를 측정하여 열화메카니즘과 열안정성을 결정하므로써 합성이나 가공 과정에 응용할 수 있도록 하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

그래프트 공중합에 사용된 장치는 Fig. 1과 같으며, 열분해실험장치는 Fig. 2와 같은 열분석기(일본 Rigaku사제)를 사용하였고, 열화된 시료의 구조확인인 적외선분광기(미국 Perkin-Elmer사제)를 사용하였다. 그리고 내광성실험은 Fade-O-Meter(미국 Atlas사제)를 사용하였

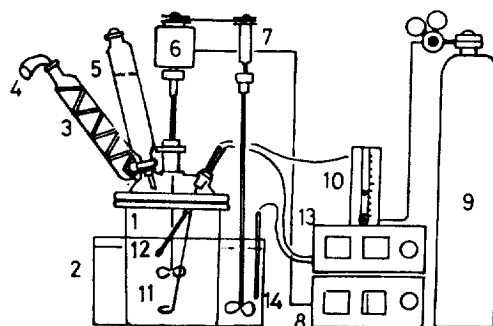


Fig. 1. Schematic diagram of reaction system.

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| 1. Reactor | 8. Speed controller |
| 2. Water bath | 9. Ar gas cylinder |
| 3. Condenser | 10. Flow meter |
| 4. Drying bottle | 11. Gas bubbler |
| 5. Dropping funnel | 12. Thermometer |
| 6. Electric stirrer | 13. Temperature controller |
| 7. Substirrer | 14. Heater |

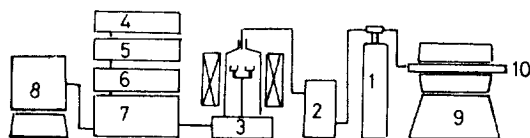


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for thermal degradation experiment.

- | | |
|----------------------|-----------------------------------|
| 1. Nitrogen cylinder | 6. DTA unit |
| 2. Atmosphere | 7. Temperature controller |
| 3. Sample holder | 8. Data process |
| 4. TG/DTG unit | 9. Isothermal temperature reactor |
| 5. DSC unit | 10. Alumina tube |

으며, 내후성실험은 Q-panel UV B313, Weathering Tester(미국 Q-panel사제)를 사용하였다.

2-2. 시약

n-Hexane, cyclohexane, ethylacetate 및 tetrahydrofuran(THF)는 일본 Junsei제 특급시약을 그대로 사용하였고, methanol은 공업용을 증류(b.p. 65°C /760 mmHg)하여 사용하였다. 개시제인 Benzoyl peroxide(BPO)는 일본 Hayashi제 특급시약을 재결정시켜 사용하였다. Acrylonitrile(AN)은 일본 Junsei제 특급시약을 5% NaOH 수용액으로 2-3회 반복 세척한 후 증류수로 세척하고 CaCl₂로 탈수시켜 감압증류(b.p. 40°C /170 mmHg)하여 사용하였다. 4-Chlorostyrene(4-CS)은 직접 합성하여 사용하였으며[9, 10] ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)은 미국 SP²사제를 사용하였다.

열분석 실험에 사용된 ABS, α -SAN은 (주)럭키사제를 사용하였고, AES는 일본합성고무사제를 사용한다.

2-3. 실험방법

2-3-1. 그라프트 공중합물의 합성

Acrylonitrile-EPDM-4-chlorostyrene(AECS)의 그라프트 공중합에 있어서 4-CS/AN의 몰비를 0.4-2.4까지 변화시키고, 반응시간을 10-90시간 변화시키면서 또한 용매를 n-hexane/ethylacetate=50/50, cyclohexane/ethylacetate=50/50, tetrahydrofuran/ethylacetate=50/50 및 tetrahydrofuran(THF)로 변화시키면서 수행하였다.

대표적인 합성 예는 1/의 중합반응기에 2.5 g의 EPDM을 넣고, 72.5 ml의 n-hexane을 가하여 완전용해시킨 후 15 ml의 4-CS와 5 ml의 AN을 넣은 다음 0.12 g의 BPO를 2.5 ml n-hexane에 녹인 용액을 가하였다. 유속 70 ml/min의 아르곤 가스를 주입하면서 반응기 내의 교반속도를 600 rpm으로, 온도를 70°C로 유지시켰다. 반응의 전환율이 15%에 달했을 때 75 ml의 ethylacetate를 0.4 ml/min으로 약 3시간 동안 서서히 적가하여 반응을 완결시켰다. 반응 완결후, 중합생성물을 10배의 methanol에 교반침전시켜 glass filter(1G3)로 여과한 후 건조시켜 평량하였다.

2-3-2. 그라프트 중합물의 분리

Soxhlet장치를 이용하여 얻어진 중합생성물에서 그라프트 중합체인 AECS를 분리하는 과정을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서, 얻어진 중합체를 Soxhlet장치에 넣고 n-hexane을 가하여 48시간 환류하여 미반응 EPDM을 용해분리하였다. n-Hexane에 녹지않은 혼합물에 DMF를 가하여 60°C에서 48시간 동안 환류시켜 4-chlorostyrene-acrylonitrile copolymer(4-Cl-SAN)와 AECS를 용해분리하였다. 이 분리용액에 10배의 methanol을 가하여 침전분리시키고, 이를 Soxhlet장치에 넣고 acetone를 가하여 48시간 동안 환류시켜 4-Cl-SAN을 용해분리시켰다. 남은 그라프트 중합체인 AECS는 methanol로써 세척하고 건조시켜 얻어졌고, 다음 식에 의해 총 전환율(%)과 그라프트효율(%)을 구하였다.

$$\text{Total conversion(\%)} = \frac{\text{total weight of polymer formed}}{\text{weight of monomer charged}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Grafting efficiency(\%)} = \frac{\text{weight of polymer in grafts}}{\text{total weight of polymer formed}} \times 100 \quad (2)$$

2-3-3. 열분해 및 특성실험

2-3-3-1. TG-DSC분석

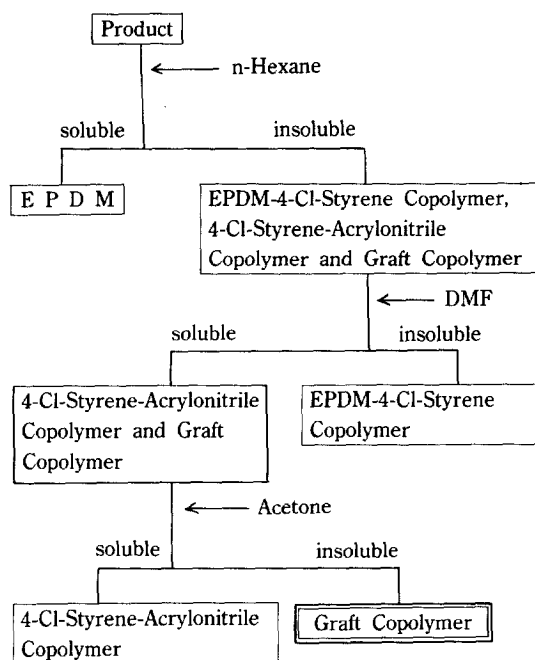


Fig. 3. Block diagram of graft copolymer separation process.

ABS, α -SAN, AES, AECS의 시료(10 ± 0.1 mg)를 열분석기에 넣고, 유량 70 ml/min의 질소기류하에 가열속도 4, 8, 12, 16, 20°C/min로 변화시키면서 얻어지는 열분해거동을 AD변환기(analog-digital converter)를 통해 컴퓨터에 받고, 이를 수학적으로 처리하여 분해반응 특성치를 구하였다.

2-3-3-2. 적외선분광분석

각 시료를 20% 이상 휘발되지 않는 등온온도 범위 내에서 가열시켜 분해 전후의 시료를 등온온도별로 적외선분광분석하여 구조변화를 확인하였다.

2-3-3-3. 내광성

시료 1.5 g을 THF에 용해시킨 용액을 은폐지에 도포하여 applicator로 두께 35 μ m의 film으로 진공건조시켜 제조한 시료를 60°C에서 Fade-O-meter로 시간변화에 따른 내광성을 측정하였다.

2-3-3-4. 내후성

내광성 측정에 사용되는 동일한 방법으로 시료를 제조하여 60°C에서 Q-panel UV B313, Weathering tester로 시간변화에 따른 내후성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. AECS의 합성

Table 1. Effect of solvent on the graft copolymerization of 4-CS and AN onto EPDM; ([4-CS]/[AN]: 1.60, temp.: 60°C, time: 90 hr, BPO: 0.12 g)

| Solvent | Total conversion (%) | Grafting efficiency (%) |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| n-hexane/ethylacetate = 50/50 | 45 | 60 |
| cyclohexane/ethylacetate = 50/50 | 50 | 64 |
| tetrahydrofuran/ethylacetate = 50/50 | 55 | 70 |
| tetrahydrofuran(THF) | 58 | 76 |

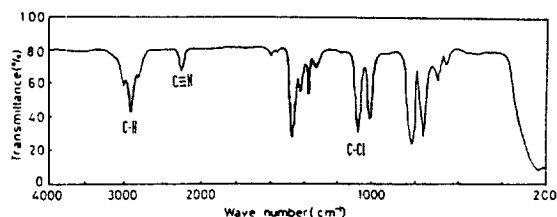


Fig. 4. Infrared spectrum of AECS; ([4-CS]/[AN]: 1.60, solvent: THF, temp.: 60°C, BPO: 0.12 g).

3-1-1. 용매에 따른 그라프트효율

모노머의 농도, 개시제의 농도 및 중합온도를 고정시키고 용매를 변화시키면서 그라프트 공중합에서의 용매의 영향을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 THF의 경우가 다른 혼합 용매의 경우보다 그라프트 효율이 높게 나타났다. 이는 tetrahydrofuran(THF)이 출발물질인 EPDM과 AECS를 용해시킬 수 있는 능력에서 hexane, cyclohexane, ethylacetate보다 크기 때문에 기인된 것이다. 따라서 THF의 경우가 다른 용매의 경우보다 용이하게 그라프트할 수 있다. 이러한 결과는 그라프트 중합에서 용매효과에 대한 Odian의 보고[11-13]와 일치한다.

그리고 그라프트 공중합체인 AECS의 적외선 분광곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 3020 cm⁻¹에서 방향족 C-H, 2920 cm⁻¹에서 지방족 C-H, 2240 cm⁻¹에서 -C≡N, 1090 cm⁻¹에서 C-Cl의 신축진동과 820 cm⁻¹에서 방향족 C-H의 면외변각 진동으로부터 AECS를 확인하였다.

3-1-2. 반응시간에 따른 그라프트효율

EPDM, 4-chlorostyrene(4-CS), acrylonitrile(AN), BPO의 농도 및 중합온도를 일정하게 하고, 용매로 THF를 사용한 경우 반응시간 변화에 따른 그라프트효율을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 약 80시간까지는 서서히 증가하다가 그 이후 일정해짐을 알 수 있다. 이러한 사실은 용매인 THF가 반응계의 주성분인 EPDM, AECS, 4-Cl-SAN을 모두 용해시킬 수 있는 능

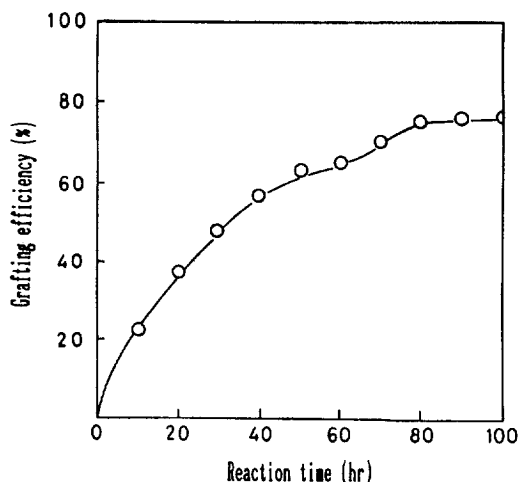


Fig. 5. Plot of grafting efficiency vs. reaction time; ([4-CS]/[AN]: 1.60, solvent: THF, temp.: 60°C, BPO: 0.12 g).

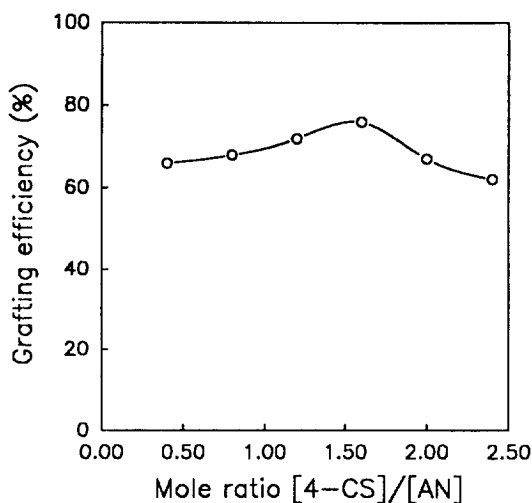


Fig. 6. Plot of grafting efficiency vs. mole ratio of [4-CS]/[AN]; (solvent: THF, temp.: 60°C, reaction time: 90 hr, BPO: 0.12 g).

력에 기인하는 것이다. 용매가 고분자를 용해시킬 수 있는 한계농도에 가까워지면 점도가 증가하게 되고 따라서 EPDM에 4-CS와 AN의 접근이 곤란하게 되어 그라프트효율은 증가하지 않은 것으로 생각된다.

3-1-3. 농도비에 따른 그라프트효율

EPDM에 4-CS와 AN의 그라프트 중합에서 단량체 [4-CS]/[AN]의 영향에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 4-CS와 AN의 몰비가 1.6에서 그라프트효율이 76%로 가장 큰 값을 나타내었으며, 그 이상의 몰

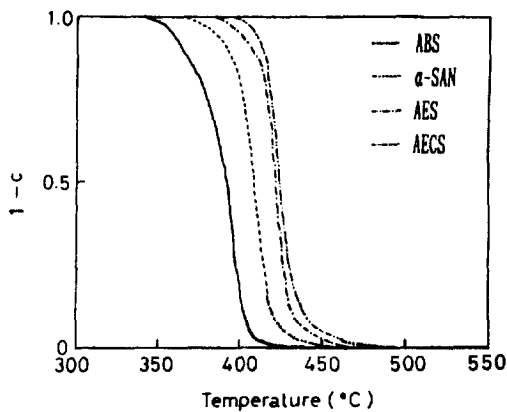


Fig. 7. Thermogravimetric curves of ABS, α -SAN, AES and AECS(heating rate: 20°C/min, N₂ flow: 70 ml/min, sample weight: 10 mg).

Table 2. Flame retardance for various temperatures

| Sample | Weight % of residue | | | | |
|---------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 300°C | 375°C | 400°C | 425°C | 450°C |
| ABS | 99 | 82 | 15 | 1 | - |
| α -SAN | 100 | 98 | 76 | 5 | 1 |
| AES | 100 | 100 | 94 | 26 | 3 |
| AECS | 100 | 100 | 98 | 46 | 6 |

비에서는 오히려 감소하였다. 이러한 사실은 라디칼반응에서 4-CS와 AN의 반응성 차이(약 1.7배)[14]에 기인하는 것으로 생각된다.

3-2. 열적 특성

3-2-1. TGA와 DSC분석

Fig. 7은 질소기류하에서 가열속도 20°C/min로 승온 열화되는 ABS, α -SAN, AES 및 AECS 시료에 대한 각각의 열중량 곡선이다. 그리고 시료의 난연성의 평가는 Tang과 Niell의 방법[15]에 의해 등온반응기에서 각 온도별로 시료를 연소시켜서 남은 잔존량을 측정하여 구한다. Table 2는 300-450°C 까지 연소시켜서 얻은 시료의 잔존량이다. Fig. 7과 Table 2에서 보는 바와 같이 내열 및 난연성이 우수한 것은 AECS>AES> α -SAN>ABS순이었다.

Fig. 8은 ABS, α -SAN, AES 및 AECS시료를 질소기류하에서 승온 열화시 분해되는 과정을 시차주사열량법으로 분석한 결과이다. DSC곡선의 최대 정점의 온도는 ABS가 가장 낮았고, AECS가 가장 높으며 피크의 너비도 가장 넓었다. 그리고 유리전이온도(T_g)는 각각 102, 105, 112 및 122°C로 확인되었다.

3-2-2. 분해반응특성치의 산출

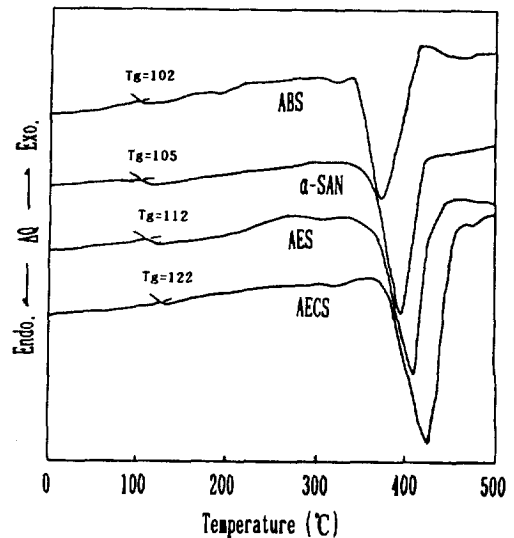


Fig. 8. DSC traces for the various samples at 20°C/min heating rate.

고분자물질의 분해반응속도의 해석에는 주로 열중량법과 시차주사열량법이 이용된다. 열중량법은 가열속도를 매개변수로 하여 온도의 변화에 따라 얻은 중량감소곡선을 수학적으로 처리하여 분해반응특성치를 얻고, 시차주사열량법은 온도변화에 따라 얻은 열량변화곡선의 면적으로부터 분해반응특성치를 얻는다. 그리고 이들의 분해반응특성치는 수학적 처리방법에 따라 상이한 값을 나타내므로 선택에 신중을 기해야만 한다. 여기서는 시차주사열량법을 이용하여 분해반응특성치를 구하였고, 이를 열중량법과 비교하였다. 시차주사열량곡선으로부터 활성화에너지를 구하기 위하여 고분자물질의 고체-기체 불균일계 분해반응 속도식인 $dc/dt = k(1-c)^n$ 의 전환율의 항을 열량의 항($c = h/H$)으로 전환하여 전개하면 열량의 변화량과 온도와의 관계를 나타내는 식 (3)을 얻을 수 있다. 이 식은 시차주사열량곡선의 피크 면적을 구하므로써 간단히 활성화에너지의 값을 구할 수 있는 장점이 있다.

$$\ln \frac{dh/dt}{(H-h)} = \ln A - \frac{E}{R \cdot T} \quad (3)$$

여기서 h 는 반응의 부분열량, H 는 반응의 총 열량, A 는 빈도계수, E 는 열분해 활성화에너지[kcal/mol], R 은 기체상수[1.987 cal/mol·K], T 는 절대온도[K] 및 n 은 반응차수이다.

Fig. 9는 질소기류하에서 시차주사열량곡선으로부터 DSC법의 식 (3)을 사용하여 피크면적에서 $\ln[(dh/dt)/(H-h)]$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 것으로, 이것의

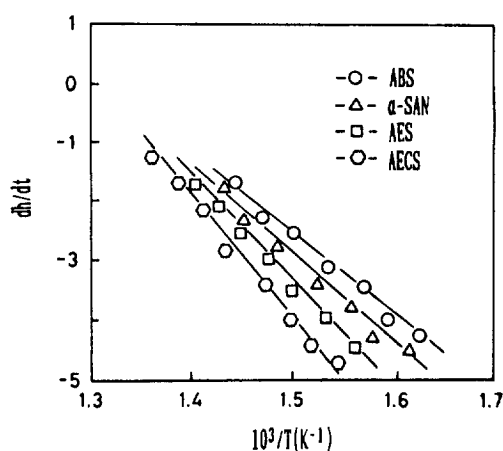


Fig. 9. Application of DSC method for the various samples under N_2 stream.

기울기로부터 활성화에너지의 값을 구하였고, 결과치를 Table 3에 나타내어 열중량법의 미분법(Friedman법) [5]과 적분법(Ozawa법) [6]에 의해 구해진 값과 비교하였다. 이들의 값은 각각 AECS(49-51 Kcal/mol), AES (46-50 Kcal/mol), α -SAN(45-49 Kcal/mol) 및 ABS(44-46 Kcal/mol)이었고, 반응차수는 1.0-1.4의 범위로 유사 일차반응으로 나타났다. 전반적인 활성화에너지값의 분포로부터 미분법, 적분법 및 DSC법 모두 유사한 결과로서 그 값이 거의 일치하였다. 따라서 DSC법을 이용하여 간편하게 활성화에너지값을 구할 수 있다.

3-2-3. 적외선분광분석

Fig. 10은 질소기류하에서 AECS의 원시료와 가열속도 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 370 및 420°C 까지 열분해시킨 시료의 적외

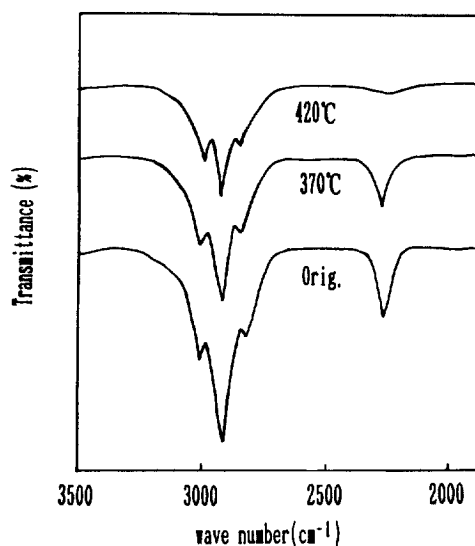


Fig. 10. Infrared spectra of thermally decomposed AECS under N_2 stream.

선분광곡선이다. 분석결과 400°C 미만의 온도에서는 방향족 $-\text{C}-\text{H}$ 기(3020 cm^{-1}), 지방족 $-\text{C}-\text{H}$ 기(2920 cm^{-1}) 및 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 기(2240 cm^{-1}) 등의 사슬이 완만하게 분해되나, 400°C 이상의 온도에서는 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 기(2240 cm^{-1})와 같은 사슬의 분해가 심하게 일어난다. 이러한 현상은 Seul 등[1]의 PMMA와 ABS와의 열분해실험과 거의 일치하였다.

3-3. 내광 및 내후성[16, 17]

Hunter-Schofield의 색차식[17]인 식 (4)에 의하여 ABS,

Table 3. Kinetic values of styrenic samples in the stream of nitrogen

| Sample | Region | Derivative method | | | Integral method | DSC method |
|---------------|---------|--------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | Fractional weight loss C | Activation energy E (Kcal/mol) | Reaction order n | Activation energy E (Kcal/mol) | Activation energy E (Kcal/mol) |
| AECS | Stage 1 | 0.01-0.82 | 48.9 | 1.1 | 1.1×10^{15} | 51.3 |
| | 2 | 0.83-0.99 | 68.5 | 1.3 | 5.6×10^{20} | |
| | average | | 52.3 | | 49.4 | |
| AES | Stage 1 | 0.01-0.74 | 44.7 | 1.1 | 4.5×10^{13} | 47.7 |
| | 2 | 0.75-0.99 | 64.4 | 1.3 | 2.2×10^{19} | |
| | average | | 49.7 | | 46.1 | |
| α -SAN | Stage 1 | 0.01-0.72 | 43.7 | 1.1 | 4.1×10^{13} | 47.1 |
| | | 0.73-0.99 | 62.8 | 1.4 | 2.5×10^{19} | |
| | average | | 48.9 | | 45.3 | |
| ABS | Stage 1 | 0.01-0.68 | 42.3 | 1.0 | 3.6×10^{13} | 46.3 |
| | | 0.69-0.99 | 56.7 | 1.2 | 2.7×10^{19} | |
| | average | | 46.8 | | 44.1 | |

Table 4. Color difference determined by Fade-O-Meter for various samples

| Sample | ΔE | | | | |
|---------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | 5 hr | 10 hr | 20 hr | 30 hr | 40 hr |
| EPDM | 0.41 | 0.52 | 0.63 | 1.42 | 2.00 |
| ABS | 1.64 | 4.87 | 8.03 | 8.58 | 9.12 |
| α -SAN | 1.22 | 4.15 | 7.52 | 8.02 | 8.77 |
| AES | 0.42 | 0.51 | 1.18 | 1.75 | 2.42 |
| AECS | 0.81 | 1.04 | 1.63 | 3.22 | 4.55 |

Table 5. Color difference determined by Q-panel UV B313 weathering tester for various sample

| Sample | ΔE | | | |
|---------------|------------|-------|-------|-------|
| | 20 hr | 30 hr | 40 hr | 60 hr |
| EPDM | 0.24 | 1.41 | 1.74 | 2.41 |
| ABS | 6.23 | 8.54 | 13.78 | 19.02 |
| α -SAN | 6.01 | 8.27 | 13.01 | 18.32 |
| AES | 5.65 | 8.83 | 12.57 | 14.72 |
| AECS | 4.37 | 7.04 | 12.71 | 17.72 |

α -SAN, AES 및 AECS의 내광성이나 내후성을 조사할 수 있다.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (4)$$

Table 4는 ABS, α -SAN, AES 및 AECS의 내광성을 나타낸 것이다. AES는 시간변화에 따라 완만하게 ΔE 의 증가가 나타났다. AECS에 40시간 광조사한 후의 ΔE 는 4.55이고 ABS의 ΔE 값은 9.12이므로 약 2배 정도 내광성이 좋다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 AECS의 주성분인 EPDM의 우수한 ΔE 값에 기인한 것이다. 관련된 고분자의 내광성이 좋은 순서는 AES>AECS> α -SAN>ABS 순이었다.

Table 5는 시료의 내후성을 나타낸 것이다. Table 5에서 보는 바와 같이 30시간까지의 ΔE 의 값은 AECS는 7.04, AES는 8.83 그리고 ABS는 8.54로 AECS가 내후성이 좋으나 그 이후 60시간 전후에서 ΔE 의 값은 AES가 14.72, AECS가 17.72, ABS가 19.02로 AES가 가장 내후성이 우수하였다. 관련된 고분자의 내후성이 좋은 순서는 내광성 결과와 마찬가지로 AES>AECS> α -SAN>ABS 순이었다.

5. 결 론

EPDM에 acrylonitrile과 4-chlorostyrene의 그래프트 공중합에 대한 중합과 열분해 특성에 관한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) Tetrahydrofuran(THF)를 용매로 사용하였을 경우 AECS의 그래프트효율이 76%로 가장 좋았다.

(2) ABS, α -SAN, AES 및 AECS의 질소기류하에서 활성화에너지값은 미분법과 적분법 및 DSC법 모두 AECS가 가장 높았고, 미분법에서 구한 반응차수는 ABS, AES, α -SAN 및 AECS 모두 유사 일차반응이었다.

(3) 내열성, 난연성의 우수한 순서는 AECS>AES> α -SAN>ABS 순이었고, 내광성 및 내후성의 우수한 순서는 AES>AECS> α -SAN>ABS 순이었다.

(4) AECS의 열분해는 400°C 미만에서는 거의 주쇄 분해로 이루어지며, 그 이상의 온도에서는 $-C\equiv N$ 기와 같은 측쇄분해가 일어났다.

사용기호

- A : pre-exponential factor [min^{-1}]
 c : degree of conversion [-]
 E : apparent activation energy [Kcal/mol]
 ΔE : Hunter-Schofield's equation [-]
 n : apparent order of reaction [-]
 h : partial heat of reaction [cal/g]
 R : gas constant [1,987 cal/mol·K]
 H : total heat of reaction [cal/g]
 T : absolute temperature [K]
 t : time [min]

참고문헌

1. Moon, D. J., Kim, B. C., Kim, D. K., Seul, S. D. and Sohn, J. E.: *J. Korea Ins. Rubber. Ind.*, **23**, 289(1988).
2. Morimoto, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261(1981).
3. Morimoto, M., Sanijiki, Horiike, H. and Furuta, M.: U. S. Pat. 3,904,709(1975).
4. Morimoto, M., Sanijiki, Horiike, H. and Oyamada, T.: U. S. Pat. 3,984,496(1976).
5. Friedman, H. L.: *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 183(1963).
6. Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881(1965).
7. Craver, C. D.: *Polymer Characterization*, America Chemical Society, New York, 297(1983).
8. Thakkar, J. R., Patel, R. G. and Patel, V. S.: *Eur. Polym. J.*, **23**, 10(1987).
9. Fukuda, T., Ma, Y. D. and Inaki, H.: *J. Polym.*, **14**, 705(1982).
10. Marvel, C. S. and Schertz, L. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2050(1943).
11. Odian, G., Rossi, A. and Trautenberg, E. N.: *J. Polym. Sci.*, **42**, 575(1960).

12. Odian, G., Sobel, M., Rossi, A. and Klein, R.: *J. Polym. Sci.*, **55**, 663(1961).
13. Odian, G., Acker, T. and Sobel, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 245(1963).
14. Brandrup, J. and Immergut, E. H. Eds.: *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley, New York(1975).
15. Tang, W. K. and Niell, W. K.: *J. Polym. Sci., Part C*, **6**, 65(1964).
16. Speranskaya, N. I.: *Optics and Spectroscopy*, **7**, 424 (1959).
17. Schofield, F.: *Natl. Paint, Varnish, Lacquer Assoc. Scient. Soc. Circular*, **644**(1943).