

## 내열성과 내방사성이 우수한 Methyl methacrylate-EPDM-2-Vinyl Naphthalene으로 된 신소재의 합성과 이들을 포함하는 Blend물의 물성

박주용 · 손현희 · 이승욱 · 서범두 · 박덕제 · 하창식 · 조원제\*  
부산대학교 공과대학 고분자공학과  
(1993년 9월 23일 접수)

### Synthesis and Properties of High Heat and Radiation Resistant Compound, Methylmethacrylate-EPDM-2-Vinylnaphthalene and Their Blends

Joo-Yong Park, Hyun-Hee Son, Seung-Wook Lee, Beom-Doo Seo, Duck-Jei Park, Chang-Sik Ha, and Won-Jei Cho

*Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received September 23, 1993)*

**요약** : Ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)에 methyl methacrylate(MMA)와 2-vinylnaphthalene(2-VN)을 benzoyl peroxide(BPO)를 개시제로 사용하여 tetrahydrofuran(THF) 용매하에 80°C에서 60시간 동안 그래프트 공중합하여 MMA-EPDM-2-VN(MEV<sub>2</sub>) 그래프트 공중합체를 얻었다. 분리된 중합체의 구조를 IR 분광법으로 확인하였으며 내방사성을 조사하기 위해 γ선 조사 전후의 중합체의 내광성, 인장물성 및 열안정성 등을 조사하였다. 그래프트 효율은 47% 이었고, 합성한 MEV<sub>2</sub>의 수평균 분자량은 90,000이었다. MEV<sub>2</sub>의 내광성과 내방사성 및 내열성은 ABS보다 우수하였다. 합성한 MEV<sub>2</sub>를 poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(vinylchloride)(PVC) 및 polycarbonate(PC)와 THF 및 chloroform 용액 캐스팅하여 블렌드시켜서 조성에 따른 상용성과 내광성을 조사하였다. Differential scanning calorimeter(DSC)와 fluorescence spectra 결과에 의해서 이들 블렌드들은 모두 상용성이 없는 것으로 나타났으나 MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드 계가 MEV<sub>2</sub>/PVC 혹은 MEV<sub>2</sub>/PMMA 블렌드 계 보다는 상용성이 다소 양호함을 알 수 있었다.

**Abstract** : The graft copolymerization of methyl methacrylate(MMA) and 2-vinylnaphthalene(2-VN) onto ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) was carried out with benzoyl peroxide(BPO) as an initiator in tetrahydrofuran(THF) at 80°C for 60 hrs. The synthesized graft copolymer, MMA-EPDM-2-VN(MEV<sub>2</sub>), was identified by IR spectrum. In order to investigate the radiation resistance of the MEV<sub>2</sub>, the light resistance, tensile properties and thermal stability of the graft copolymer be-

\* To whom all correspondence should be addressed.

내열성과 내방사성이 우수한 Methyl methacrylate-EPDM-2-Vinyl Naphthalene으로 된 신소재의 합성과 이들을 포함하는 Blend물의 물성

fore and after  $\gamma$ -ray radiation were investigated. Grafting efficiency was 47% and number average molecular weight( $\bar{M}_n$ ) was 90,000. The light resistance, radiation resistance, and thermal stability of MEV<sub>2</sub> were better than those of ABS. Three kinds of blends containing MEV<sub>2</sub> with poly(vinylchloride)(PVC), Poly(methyl methacrylate)(PMMA) and polycarbonate(PC) were prepared by casting from their THF and chloroform solutions, respectively. Miscibility of MEV<sub>2</sub> with PC was shown better than that with PVC or PMMA from the differential scanning calorimeter(DSC) and fluorescence spectroscopic studies, even though all of the blends showed phase separation.

서 론

Polyacrylonitrile(PAN)의 우수한 경도, 인장강도, 탄성율, 내충격성, 내열성 등과 polybutadiene(BR)의 우수한 인장강도, 탄성율, 내충격성, 내마모성, 유연성 그리고 polystyrene(PS)의 단단한 성질등의 장점들만 적당히 혼합된 Acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 고분자는 인장강도와 내충격성이 우수하기 때문에 라디오, TV, VTR, 계산기, 가방, 타이프라이트, 전화기, 냉장고문, 자동차 범퍼 등에 많이 사용되고 있다. 그러나 ABS는 난연성과 내열성 그리고 분자내 이중결합을 가지고 있는 butadiene 단위 때문에 내광성과 내후성이 좋지 않는 것이 단점이다.

이러한 단점을 개선하기 위하여 BR 대신에 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM)을 사용하여 styrene과 acrylonitrile을 그래프트시켜 합성한 acrylonitrile-EPDM-styrene(AES)에 대한 다수의 연구<sup>1-5</sup>가 보고 되어있다. AES는 열, 자외선, 산소 특히 오존에 대한 저항성이 커서 ABS보다 내광성 및 내후성이 좋은 것으로 보고되어 있다.<sup>6-10</sup> 그러나 EPDM에 styrene과 유사한 구조를 가지고 있는 2-vinylnaphthalene(2-VN)과 methyl methacrylate(MMA)의 그래프트 중합에 대한 연구는 보고되어 있지 않다.

본 연구는 ABS의 단점인 내광성, 내방사선 성질 및 내열성을 개선하기 위하여 BR 대신에 EPDM을, styrene 대신에 2-VN을 사용하여 EPDM에 MMA와 2-VN의 그래프트 공중합을 실시하였다. MMA는 우수한 내광성을 지니고 있어 이미 ABS의 개질<sup>10</sup> 또는 클로로프렌의 황변 억제<sup>11</sup> 등 여러 고분자의 내광성

향상에 응용되어 왔으며, naphthyl기를 포함하는 고분자 특히 poly(2-vinylnaphthalene)은 분자내 naphthyl기에 의해 전자 빔이나 자외선 및 방사선등에 매우 안정한 것으로 알려져 있을 뿐만아니라<sup>12,13</sup> 유리전이온도가 높아서(약 130°C)<sup>12</sup> 2-VN계 중합체는 높은 내열성과 내방사선 성질을 가질 것으로 예상되어, 본 연구에서 MMA와 2-VN을 사용하였다. 한편, ABS 수지의 물성 향상을 위하여 다른 고분자와의 블렌드도 많이 시도되고 있는데 ABS/poly(methylmethacrylate)(PMMA), ABS/poly(vinylchloride)(PVC) 및 ABS/polycarbonate(PC) 블렌드 등이 특히 많이 연구되고 있다.<sup>14</sup> 이들 ABS계 블렌드들은 물성연구 뿐만 아니라 성분간의 상용성도 상당히 중요한 연구 주제로 주목받고 있다. 따라서, 본 연구는 ABS의 물성 향상을 위해서 새로 제조된 Methylmethacrylate-EPDM-2-vinylnaphthalene(MEV<sub>2</sub>) 그래프트 공중합체와 다른 고분자들간의 상용성 연구의 일환으로 많이 연구되어 온 ABS/PMMA, ABS/PVC 및 ABS/PC 블렌드에 상당하는 MEV<sub>2</sub>/PMMA, MEV<sub>2</sub>/PVC 및 MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드를 제조하고, 그 상용성을 연구하였다. 이때 PMMA, PVC, 및 PC 조성을 5~20 wt%로 하였으며 PMMA, PVC, 및 PC의 조성에 따른 MEV<sub>2</sub>와의 상용성을 조사하고 아울러 블렌드 샘플의 내광성도 측정하였다. 상용성은 optical clarity, DSC 및 fluorescence spectroscopy로 조사하였다.

실 험

시 약. Benzoylperoxide(BPO)는 일본 Hayashi 제 특급 시약 10 g을 chloroform 40ml에 넣어 용해

하여 여과한 후 냉 methanol 100 ml에서 재결정시켜 사용하였다. Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)(Aldrich)는 PE/PP=50/42, ethylidene-norbornene이 8% 들어 있는 시약용( $\bar{M}_n=50,500$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.02$ ))을 사용하였으며, ABS는 JSR ABS #10 grade( $\bar{M}_n=72,000$  ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3.0$ ))를 THF로 용해한 후 methanol에 침전시켜 건조한 것을 사용하였다. MMA, 2-Vinylnaphthalene(2-VN) 및 기타 시약은 시약용을 정제하여 사용하였다.

**EPDM에 Methylmethacrylate와 2-Vinylnaphthalene의 그래프트 공중합.** Acrylonitrile-EPDM-styrene(AES) 합성에 사용한 방법을 응용하여 MEV<sub>2</sub>를 합성하였다. 본 연구실에서 고안한 냉각 효율이 좋은 CP condenser,<sup>9</sup> 온도계, 적가용 분액 여두, 가스 주입기를 장치한 1ℓ의 분리형 사구 플라스크에 5g의 EPDM을 넣고 100 ml의 THF를 가하여 완전히 녹인 후 6.16g의 2-VN과 7.5g의 MMA를 가한 다음 0.12g의 BPO를 30 ml의 THF에 녹인 용액을 반응기에 가하였다. 아르곤 가스를 주입하면서 60℃에서 600 rpm으로 교반하였다. 반응 완결 후 중합 생성물을 10배의 methanol에 적가하여 침전시켰다. 침전물을 glass filter(1G3)로 여과하여 vacuum oven 속에서 향량이 될 때 까지 건조시킨 다음 평량하였다.

**그래프트 공중합체의 분리.** Soxhlet 장치를 이용하여 얻어진 중합체에서 그래프트 공중합체인 MEV<sub>2</sub>를 분리하는 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 얻어진 중합체를 Soxhlet 장치에 넣고 petroleum ether을 가한 다음 48시간 동안 환류하여 미반응의 EPDM을 용해 분리하였다. Petroleum ether에 용해된 EPDM을 10배의 methanol에 침전 여과한 후 향량이 될 때 까지 건조시킨 다음 미반응의 EPDM 무게를 평량하였다. Petroleum ether에 녹지 않은 혼합물에 MEK/acetone을 가하여 48시간 동안 환류하여 녹지 않은 부분에서 poly(EPDM-g-2-VN)과 poly(EPDM-g-MMA) 및 MEV<sub>2</sub>와 녹는 부분에서 poly(2-VN-co-MMA), PMMA, 및 poly(2-VN)을 분리하였다. 녹지 않은

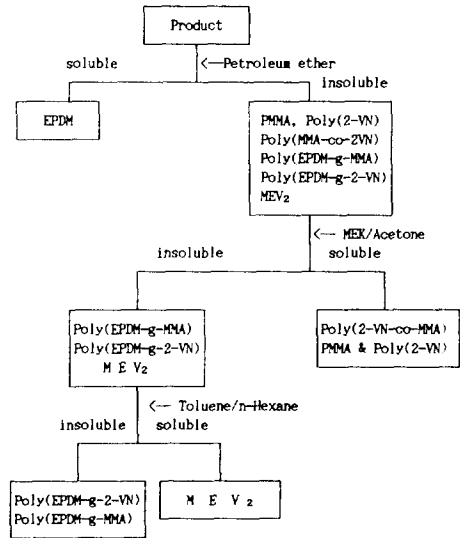


Fig. 1. Block diagram of graft copolymer(MEV<sub>2</sub>) isolation process.

부분은 향량이 될 때 까지 건조시킨 후 평량하였고 녹은 부분은 10배의 methanol에 침전시킨 후 건조하여 평량하였다. 녹지 않은 부분을 Soxhlet 장치에 넣고 toluene과 n-hexane 혼합 용매를 가하여 48시간 동안 환류하여 MEV<sub>2</sub>를 용해 분리한 다음 methanol에 침전시켜 분리하였다. 용해되지 않고 남아 있는 부분에서 poly(EPDM-g-2-VN) 및 poly(EPDM-g-MMA)를 얻었다. 분리한 MEV<sub>2</sub>를 80℃에서 평량하여 MEV<sub>2</sub>의 무게를 구하였다. 얻어진 중합체의 그래프트효율(%)은 다음식으로 구하였다.<sup>15</sup>

Grafting efficiency(%) =

$$\frac{\text{weight of polymer in grafts}}{\text{total weight of polymer formed}} \times 100$$

**특성 결정**

**구조 확인 :** 그래프트 공중합에서 얻어진 각종 고분자를 분리하여 IR spectrum 으로 확인하였다. 대표적으로 MEV<sub>2</sub>의 IR spectroscopy(Perkin Elmer 1330)로 확인하였다.

**분자량 측정 :** 합성한 MEV<sub>2</sub>의 평균 분자량을 Gel Permeation Chromatography(GPC)(Waters-Water

내열성과 내방사성이 우수한 Methyl methacrylate-EPDM-2-Vinyl Naphthalene으로 된 신소재의 합성과 이들을 포함하는 Blend물의 물성

244)를 이용하여 THF를 용매로 하여 측정하였다. 이때 PS를 표준물질로 사용하였다.

**열분해 온도**: Thermogravimetric Analyzer(Shimadzu-DT 30A)를 사용하여 열적 안정성을 측정하였다. 시료 10 mg 정도를 정확히 측정하여 알루미늄 pan에 넣고 뚜껑을 덮은 다음 압착한 후 승온 속도를 15°C/min로 하여 질소분위기하에서 열분해온도를 측정하였다.

**인장 강도 측정**: 인장 강도와 파단신율은 Instron tensile tester(Model 4204)를 사용 측정하였으며, load cell은 1~1000 kg짜리를 사용하였다. 인장 시편은 ASTM D 638-84에 따라 제조하였고, crosshead speed는 5 mm/min으로 하여 측정하였다.

**내광성 측정**: 무황변 우레탄으로 coating한 은폐지(hiding paper)에 시료 1.5 g을 THF 5 ml에 용해시킨 용액을 도포하고 applicator로 두께 35 $\mu$ m의 film을 수일동안 상온에서 향량이 될 때 까지 건조하였다. 건조시킨 film을 3 $\times$ 5 cm<sup>2</sup>로 절단하여 Fade-ometer(Atlas, U.S.A.)(60°C, 상대습도 65%이하)에서 내광성을 측정하였다. UV에 노출시킨 후 발생한 sample의 색차( $\Delta E$ )는 Color difference meter를 이용하여 측정하였으며 이것은 Hunter-Schofield식에 의해 계산된다.<sup>16</sup>

**Morphology 측정**: Sample을 SEM chamber에 넣기 전에 1시간 동안 gold coating을 한 후 Scanning Electron Microscope(SEM)(DS-130C)를 사용하여 전자현미경 사진을 촬영하였다.

**내방사선 성질**: 그래프트 공중합체 MEV<sub>2</sub>와 ABS의 내방사선 시편 제조는 인장 시편과 동일한 ASTM 1708-84에 의해 제조를 하였으며, 방사선 조사는 Atomic Energy of Canada Limited Radiochemical Company(AECL) Industrial Irradiation Division에 의해  $\gamma$ -선을 시편에 조사하고, 조사전 후 시편의 내광성, morphology, 인장물성 및 내열성을 측정하였다. 내광성 측정의 경우 5 M-rad, 10 M-rad, 및 15 M-rad로  $\gamma$ -선을 조사하였고 기타 물성은 5 M-rad로만 조사한 것을 사용하였다.

**블렌드 제조**: MEV<sub>2</sub>와 PMMA 및 PC블렌드는

chloroform에, MEV<sub>2</sub>/PVC블렌드는 THF에 12 wt% 농도로 각각 녹여서 methanol에 침전시킨 후 실온에서 24시간 건조한 후 vacuum oven에서 향량이 될 때까지 건조시켜 사용하였다. 블렌드의 조성은 PMMA, PC 및 PVC를 0~20 wt%로 하였다.

**DSC**: Perkin-Elmer DSC 4를 이용하여 10°C/min의 승온 속도로 가열하였다. T<sub>g</sub>는 210°C까지 first scan을 한 후 quenching 시킨 다음 같은 승온 속도로 second scan으로 부터 얻은 thermogram에서 mid-point 방법으로 측정하였다.

**Fluorescence Spectroscopy**: 블렌드는 각각 chloroform, THF의 8 wt% 용액을 만들어서 film-casting 하였다. 5~6일간 공기중에서 건조시킨 뒤 향량이 될 때까지 vacuum oven에서 건조시켰다. Reflectance Fluorescence spectra는 UVIKON SFM-25 fluorometer로 측정하였다. Excimer Fluorescence는 340 nm에서의 monomer(I<sub>M</sub>)와 400 nm에서의 excimer(I<sub>D</sub>)의 relative emission intensity에 의해 결정하였다.

## 결과 및 고찰

**중합체의 확인**. Fig. 1에서와 같은 방법으로 분리하여 얻은 각 중합체들을 IR spectrum으로 확인하였다. EPDM은 2900 cm<sup>-1</sup>에서 지방족 C-H의 신축진동, 1465 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>의 scissoring, 1375 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>3</sub>의 bending peak로부터 확인하였다. Poly(EPDM-g-2-VN)는 3000 cm<sup>-1</sup>에서 방향족 C-H의 신축진동, 2900 cm<sup>-1</sup>에서 지방족 C-H의 신축진동, 1465 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>의 scissoring, 1375 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>3</sub>의 bending peak, 900~690 cm<sup>-1</sup>에서 방향족 out-of-plane peak로 부터 확인하였다. Poly(EPDM-g-MMA)는 2900 cm<sup>-1</sup>에서 지방족 C-H의 신축진동, 1725 cm<sup>-1</sup>에서 Aldehyde C=O, 1465 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>의 scissoring, 1375 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>3</sub>의 bending peak, 1135 cm<sup>-1</sup>에서 ether C-O peak로부터 확인하였다. 그래프트 공중합체인 MEV<sub>2</sub>의 IR spectrum은 Fig. 2에 나타내었다.

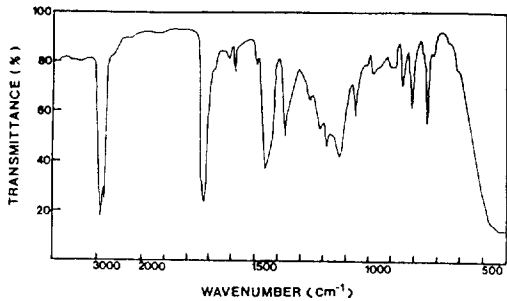


Fig. 2. IR spectrum of MMA-EPDM-2-VN graft copolymer(MEV<sub>2</sub>)(Chloroform film).

Fig. 2의 3000 cm<sup>-1</sup>에서 방향족 C-H의 신축진동, 2900 cm<sup>-1</sup>에서 지방족 C-H의 신축진동, 1725 cm<sup>-1</sup>에서 carbonyl C=O, 1465 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>의 scissoring, 1375 cm<sup>-1</sup>에서 CH<sub>3</sub>의 bending peak, 1135 cm<sup>-1</sup>에서 ether C-O peak, 900~690 cm<sup>-1</sup>에서 방향족 out-of-plane peak로부터 MEV<sub>2</sub>를 확인 하였다. 얻어진 중합체의 그라프트 효율은 47%이었고 수평균 분자량은 90,000( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.8$ )으로 측정되었다.

**열적성질 및 인장강도**

**열분해 온도**<sup>17,18</sup> : 방사선 조사전과 조사후의 ABS와 MEV<sub>2</sub>의 열분해 온도를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 방사선 조사전의 ABS의 열분해 온도는 370°C이고, MEV<sub>2</sub>의 열분해 온도는 420°C이며, MEV<sub>2</sub>의 열분해 온도는 ABS보다 50°C 높은 것을 알 수 있다. 방사선 조사후의 ABS의 열분해 온도는 방사선 조사에 의해 분해(degradation)가 일어나 330°C로 급격히 감소하였는데 비해, MEV<sub>2</sub>의 열분해 온도는 415°C로 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 MEV<sub>2</sub>는 ABS에 비해 내열성이 우수하고 동시에 내방사성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

**인장강도** : 방사선 조사 전후의 ABS와 MEV<sub>2</sub>의 인장강도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 것 처럼 MEV<sub>2</sub>는 ABS보다 인장 강도가 높다. 또한 방사선 조사에 의한 인장 강도의 변화를 비교하면 MEV<sub>2</sub>가 ABS보다 변화가 적음을 알 수 있다.

**내광성**<sup>19,20</sup> : ABS와 MEV<sub>2</sub>의 방사선 조사 전후의

**Table 1.** Decomposition Temperature and Percent Weight Residue of ABS and MEV<sub>2</sub> Before and After  $\gamma$ -Ray Irradiation

Samples	Initial decomposition temp.(°C)		Weight residue at 450°C(%)	
	Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation
ABS	370	330	13	8
MEV <sub>2</sub>	420	415	40	36

**Table 2.** Tensile Properties of ABS and MEV<sub>2</sub> Before and After  $\gamma$ -Ray Irradiation

Samples	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )		Elongation at break(%)	
	Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation
ABS	295	256	8.4	5.6
MEV <sub>2</sub>	345	335	1.8	1.6

$\Delta E$ 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 알 수 있는 것 처럼 방사선 조사전의 ABS는 무색이었지만 방사선 조사후의  $\Delta E_1$  값은 13.0으로 약 5.1 정도 변화면서 진한 노란색을 띄었다. 방사선 조사 전의 MEV<sub>2</sub>의  $\Delta E_1$ 은 14.7로써 본래 연한 노란색을 띄고 있지만 10 M-rad의 방사선을 조사한 후에도 MEV<sub>2</sub>는 연한 노란색을 띄어 색변화가 작았으며  $\Delta E_2$  값은 16.7로써 그 차이 값은 2.0이었다. ABS와 MEV<sub>2</sub>에 방사선 조사선량은 5 M-rad, 10 M-rad, 및 15 M-rad<sup>21</sup>으로 변화하였을 때 방사선량에 따라서는  $\Delta E$  값의 차이가 없음을 알 수 있으나, MEV<sub>2</sub>의 내방사선 성질은 ABS보다 우수하였다.

Fig. 3은 방사선 조사 전후의 ABS와 MEV<sub>2</sub>의 morphology 변화를 보인 것으로 MEV<sub>2</sub>의 경우 시료를 제조할 때의 defect를 제외하고는 별로 변화를 보이지 않았으나 ABS의 경우 SEM 사진을 자세히 관찰한 결과 방사선 조사에 의해 큰 crack이 가해진 것을 알 수 있었다.

**블렌드의 상용성과 물성**

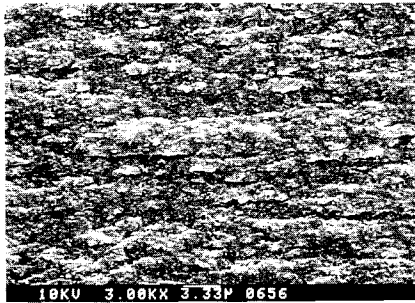
**Optical clarity와 T<sub>g</sub> behavior** : MEV<sub>2</sub>/PMMA, MEV<sub>2</sub>/PVC의 블렌드 solution들은 처음에는 투명한

내열성과 내방사성이 우수한 Methyl methacrylate-EPDM-2-Vinyl Naphthalene으로 된 신소재의 합성과 이들을 포함하는 Blend물의 물성

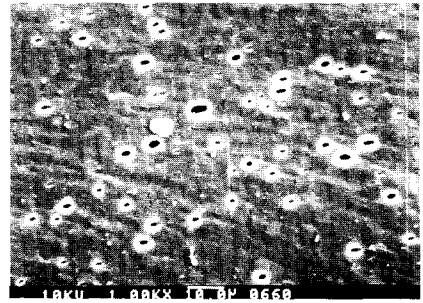
**Table 3.** Color Difference Determined by Fade-o-Meter for ABS and MEV<sub>2</sub> Before and After  $\gamma$ -Ray Irradiation

Before $\gamma$ -ray irradiation			After $\gamma$ -ray irradiation			$\Delta E_2 - \Delta E_1$
Samples	$\Delta E_1$	Color	Sample	$\Delta E_2$	Color	
ABS	7.9	Colorless	ABS	12.9 <sup>1'</sup>	Yellow	5.0
				13.0 <sup>2'</sup>		5.1
				13.6 <sup>3'</sup>		5.7
MEV <sub>2</sub>	14.7	Pale yellow	MEV <sub>2</sub>	15.4 <sup>1'</sup>	Pale yellow	0.7
				16.7 <sup>2'</sup>		2.0
				17.5 <sup>3'</sup>		2.8

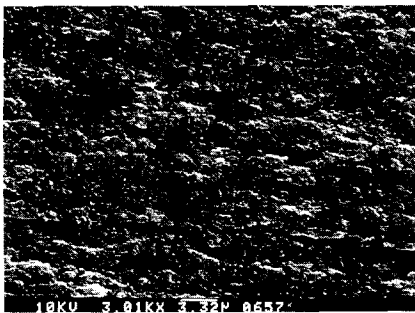
<sup>1'</sup> and <sup>1''</sup> ; Samples are exposed to 5 Mrad of  $\gamma$ -ray irradiation.  
<sup>2'</sup> and <sup>2''</sup> ; Samples are exposed to 10 Mrad of  $\gamma$ -ray irradiation.  
<sup>3'</sup> and <sup>3''</sup> ; Samples are exposed to 15 Mrad of  $\gamma$ -ray irradiation.



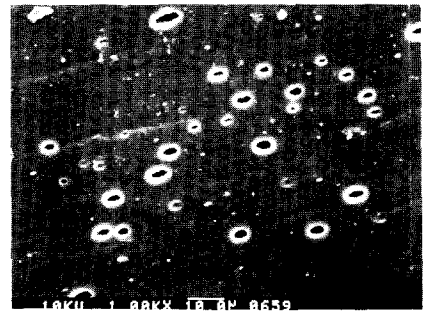
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig. 3.** SEM micrographs of ABS and MEV<sub>2</sub> before and after  $\gamma$ -ray irradiation a) ABS, b) MEV<sub>2</sub> ; before  $\gamma$ -ray irradiation c) ABS, d) MEV<sub>2</sub> ; after  $\gamma$ -ray irradiation.

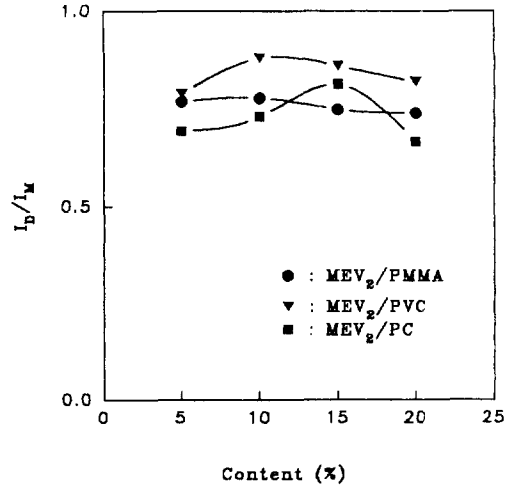
용액 상태이나 용매가 증발함에 따라 반투명하게 되었지만, MEV<sub>2</sub>/PC의 블렌드 solution은 용매가 증발하면 투명한 상태를 갖는다. 이러한 결과는 Table 4에 나타난 블렌드의 T<sub>g</sub> 거동을 보면 더 잘 알 수 있다. Table 4에서 MEV<sub>2</sub>의 T<sub>g</sub>는 7°C인데 MEV<sub>2</sub>와의

모든 블렌드는 두개의 T<sub>g</sub>를 보이므로 상용성이 없을 수 있다. 그러나, 자세히 살펴보면 T<sub>g</sub>가 각 homopolymer 성분쪽으로 약간 shift됨을 알 수 있다. 이때 MEV<sub>2</sub>/PC의 경우가 MEV<sub>2</sub>/PMMA나 MEV<sub>2</sub>/PVC 경우 보다 더 많이 shift되는 경향을 보

인다. 이로써 MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드 계가 MEV<sub>2</sub>/PMMA 나 MEV<sub>2</sub>/PVC 블렌드 계 보다는 상용성이 더 좋음을 알 수 있다.

**Fluorescence Spectroscopy :** MEV<sub>2</sub>는 형광 특성이 있는 naphthalene기를 가지고 있으므로 빛을 조사했을 때 excited되어서 excimer를 형성할 수 있다. 따라서 MEV<sub>2</sub>와 다른 고분자를 블렌드 하였을 때 상용성 정도에 따라 이들의 monomer와 excimer가 가지는 emission intensity 값(각각 I<sub>M</sub> 와 I<sub>D</sub>)에 변화가 생기므로 이들의 값으로서 조성에 따른 상용성의 경향을 알 수 있다. 상용성이 증가함에 따라 I<sub>D</sub>/I<sub>M</sub> 값이 감소하게 된다.<sup>22~24</sup> Fig. 4에서 MEV<sub>2</sub>/PMMA 블렌드의 경우 PMMA의 조성이 증가 함에 따라 I<sub>D</sub>/I<sub>M</sub> 값이 거의 변화하지 않는다. MEV<sub>2</sub>/PVC 블렌드의 경우는 PVC 조성이 10 wt%까지는 I<sub>D</sub>/I<sub>M</sub> 값이 증가하고, 그 이후 감소하는 경향을 보인다. 이것은 상용성이 감소하였다가 증가함을 나타낸다. MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드는 PC가 15 wt %를 전후로 급격한 증가와

감소를 보인다. 그러나, MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드의 경우는 MEV<sub>2</sub>/PMMA와 MEV<sub>2</sub>/PVC의 I<sub>D</sub>/I<sub>M</sub> 값에 비해 비



**Fig. 4.** Fluorescence intensity ratio of excimer to monomer vs. PMMA, PVC, and PC content in blends with MEV<sub>2</sub>(Monomer peak : 340 nm, Excimer peak : 400 nm).

**Table 4.** Optical Clarity, T<sub>g</sub> and Fluorescence Intensity Ratio of Excimer to Monomer of Blend of MEV<sub>2</sub> and PMMA, PVC or PC

Samples	Composition of polymer (MEV <sub>2</sub> /PMMA, PVC, or PC)	Optical clarity	T <sub>g</sub> (C)	Fluorescence ratio of excimer to monomer (I <sub>D</sub> /I <sub>M</sub> )
MEV <sub>2</sub> 100	100/0	Clear	7	0.87
MEV <sub>2</sub> 95PMMA5	95/5	Translucent	—	0.77
MEV <sub>2</sub> 90PMMA10	90/10	Translucent	9, 102	0.78
MEV <sub>2</sub> 85PMMA15	85/15	Translucent	—	0.75
MEV <sub>2</sub> 80PMMA20	80/20	Translucent	20, 103	0.74
PMMA100	0/100	Clear	105	—
MEV <sub>2</sub> 95PVC5	95/5	Translucent	—	0.79
MEV <sub>2</sub> 90PVC10	90/10	Translucent	7, 79	0.88
MEV <sub>2</sub> 85PVC15	85/15	Translucent	—	0.86
MEV <sub>2</sub> 80PVC20	80/20	Translucent	7, 79	0.82
PVC100	0/100	Clear	80	—
MEV <sub>2</sub> 95PC5	95/5	Clear	—	0.69
MEV <sub>2</sub> 90PC10	90/10	Clear	15.6, 139	0.73
MEV <sub>2</sub> 85PC15	85/15	Clear	—	0.82
MEV <sub>2</sub> 80PC20	80/20	Clear	18, 133.8	0.67
PC100	0/100	Clear	145	—

내열성과 내방사성이 우수한 Methyl methacrylate-EPDM-2-Vinyl Naphthalene으로 된 신소재의 합성과 이들을 포함하는 Blend물의 물성

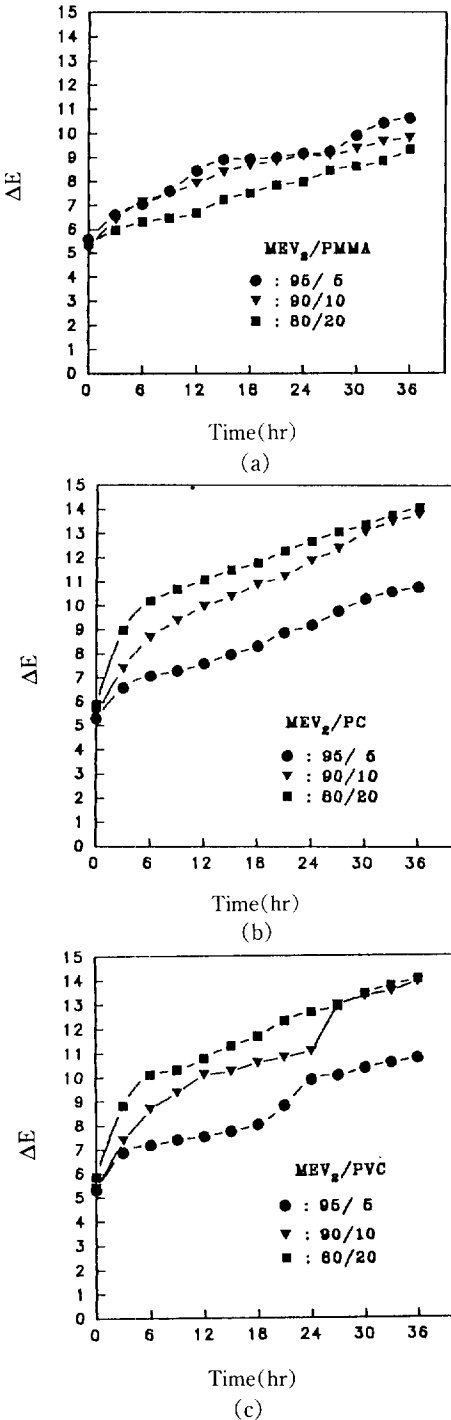


Fig. 5. Plot of color difference vs. irradiation time for (a) MEV<sub>2</sub>/PMMA, (b) MEV<sub>2</sub>/PC and (c) MEV<sub>2</sub>/PVC blends.

교적 낮은 값을 가지므로 PMMA와 PVC보다 PC가 MEV<sub>2</sub>와 더 좋은 상용성을 보임을 알 수 있다. 이것은 DSC의 T<sub>g</sub> shift 결과와 일치한다고 말할 수 있다.

**내광성 측정.** Fig. 5는 MEV<sub>2</sub>와 PMMA, PC 및 PVC 블렌드의 조성에 따른 색차변화를 나타낸 그림이다. MEV<sub>2</sub>/PMMA 블렌드와 MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드의 경우는 PMMA와 PC의 양이 증가함에 따라  $\Delta E$ 가 감소함을 보인다. 따라서 PMMA와 PC의 양이 증가함에 따라 내광성이 증가함을 알 수 있다. 그러나, MEV<sub>2</sub>/PVC 블렌드의 경우는 PVC의 조성이 증가함에 따라  $\Delta E$ 가 증가, 즉, 내광성이 감소함을 보인다. 이것은 PVC내 Cl의 탈리에 의한 이중 결합의 생성으로 황변 현상이 증가하는 것으로 추정되어진다.

## 결론

1. EPDM에 Methyl methacrylate와 2-Vinyl-naphthalene을 라디칼 개시제를 사용하여 그라프트 공중합하여, MMA-EPDM-2-VN(MEV<sub>2</sub>) 그라프트 공중합체를 합성한 결과 그라프트 효율은 47%이었고, MEV<sub>2</sub>의 수평균 분자량은 90,000이었다.

2. MEV<sub>2</sub>의 방사선 조사 전후의 열분해 온도는 ABS보다 높았다.

3. MEV<sub>2</sub>의 방사선 조사후의 내광성과 인장 강도는 ABS보다 우수하였다.

4. 결과적으로 MEV<sub>2</sub>의 방사선 조사 전후의 내방사선 성질은 ABS보다 우수하였다.

5. DSC와 Fluorescence spectra 결과에 의해 MEV<sub>2</sub>와 0~20wt% 조성의 PVC, PMMA, 및 PC 블렌드는 모두 상용성이 없는 것으로 나타났으나 MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드계가 MEV<sub>2</sub>/PMMA와 MEV<sub>2</sub>/PVC 블렌드계보다는 상대적으로 좋은 상용성을 보였다.

6. MEV<sub>2</sub>/PMMA 블렌드와 MEV<sub>2</sub>/PC 블렌드는 PMMA와 PC가 증가함에 따라 내광성이 증가하지만 반면에 MEV<sub>2</sub>/PVC 블렌드는 PVC가 증가함에 따라 감소함을 보였다.



본 연구는 1992년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. M. Morimoto, T. Sanijiki, H. Horiike, and M. Furuta, U. S. Pat., 3,904,709 (1975).
2. M. Morimoto, T. Sanijiki, H. Horiike, and T. Oyama, U. S. Pat., 3,876,730 (1975).
3. M. Morimoto, T. Sanijiki, H. Horiike, and T. Oyama, U. S. Pat., 3,984,496 (1976).
4. C. L. Meredith, R. E. Barrett, and W. H. Bishop, U. S. Pat., 3,538,190 (1970).
5. M. Morimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261 (1981).
6. R. D. Allen, *J. Elastom. Plast.*, **15**, 19 (1983).
7. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, *Encycl. Polym. Sci. & Eng.*, Vol. 6, p 522.
8. D. J. Park, N. J. Lee, C. S. Ha, and W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 727 (1992).
9. D. J. Park and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **14(1)**, 1 (1990).
10. Y. O. Bae, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2, 121 (1991).
11. A. A. Khan and E. G. Brame, Jr., *J. Polym. Sci.*, **14**, 165 (1976).
12. S. Imamura, T. Tamamura, and O. Kokure, *Polymer J.*, **16**, 5, 391 (1984).
13. Y. Onishi, K. Tanigaki, and A. Furuta, *ACS Symp. Ser.*, "Polymers in Electronics", 191 (1984).
14. L. A. Ultracki, "Polymer Alloys and Blends-Thermodynamics and Rheology", Hanser Publ. New York (1990), pp. 6-8.
15. A. Dipak and K. Raval, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2201 (1988).
16. B. Saltzman, Principles of Color Technology, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1981. p.98.
17. W. K. Tang and W. K. Niell, *J. Polym. Sci.*, part C, **6**, 65(1964).
18. S. Nara and K. Matsuyama, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **5(7)**, 1205 (1971).
19. W. S. Stiles and J. M. Burch, *Optica Acta.*, **2**, 168 (1955).
20. F. Schofield, *Natl. Paint, Varnish, Lacquer Assoc. Scient. Soc. Circular.*, 644 (1943).
21. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymer Systems*. New York : Wiley-Interscience, 1962.
22. D. P. Kang and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **10**, 191 (1986).
23. Y. Zhao and R. E. Prud'home, *Chemtracts-Macromolecular Chemistry JAN/FEB.*, **1** (1991).
24. S. N. Semerak and C. W. Frank, *Adv. Polym. Sci.*, **54**, 33 (1983).