

Polystyrene Macromonomer와 N-butyl Acrylate를 이용한 Graft Copolymer 중합에 관한 연구 (I)

전용구[†] · 김재경 · 함덕순 · 김진석 · 권영환

국방 과학 연구소
(1994년 12월 10일 접수)

Study on the Polymerization of Graft Copolymer Using Polystyrene Macromonomer and N-butyl Acrylate (I)

Young-Gu Cheun[†], Jae-Kyung Kim, Derk-Soon Ham,
Jin-Seuk Kim, and Young-Hwan Kwon

Agency for Defense Development, 1-3-5, P. O. Box 35, Yuseong, Taejeon, 305-600, Korea
(Received December 10, 1994)

요약 : 분자량(M_n)이 13,000인 methacrylate-terminated polystyrene (PS) macromonomer와 n-butyl acrylate를 이용하여 라디칼 공중합법으로 폴리스티렌이 곁가지로 구성되어진 그라프트 공중합체를 중합하였다. 그리고 PS macromonomer 함량(5, 15, 25, 35 wt.%)에 따른 그라프트 공중합체의 열적, 기계적 성질을 조사하였다. 용액중합에 의해서 그라프트 공중합체를 쉽게 중합할 수 있음이 GPC결과에 의해 확인할 수 있었다. 용액중합에서 용매를 변화시켰으며, MEK보다 Bz/DMSO(1:1 무계비)를 사용한 경우에 그라프트 공중합체의 분자량은 3~8만정도 높았다. 그라프트 공중합체 poly(n-butyl acrylate)상의 유리전이온도(T_g)는 PS macromonomer의 함량이 증가함에 따라 증가하였지만, PS상의 T_g 는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이것은 그라프트 공중합체의 공유결합에 의해 두 상의 상용성이 증가되었음을 TEM사진으로부터 확인할 수 있었다. 그리고 그라프트 공중합체는 대기하에서 분해시 흡열특성이 관찰되었으며, 기계적 성질은 일반적으로 단단한 특성의 PS macromonomer 함량과 그라프트 공중합체의 분자량에 좌우됨을 확인하였다.

Abstract : Graft copolymers having polystyrene side chains were prepared by free radical copolymerization of methacrylate-terminated polystyrene macromonomer of 13,000 molecular weight with n-butyl acrylate and their thermal, mechanical properties with different PS macromonomer contents (5, 15, 25 and 35wt.%) were investigated. Graft copolymers without side reaction were prepared by solution polymerization. It was found that molecular weight of graft copolymers polymerized in Bz/DMSO(1:1 wt.%) solvent was 30,000-80,000 higher than that of graft copolymers polymerized in MEK solvent. The glass transition temperature(T_g) of poly(n-butyl acrylate) phase in graft copolymer increased with PS macromonomer content in graft copolymer, but T_g of PS phase in graft copolymer was not detected clearly by DSC. This behavior showed that the miscibility between PS phase and P(n-BA) phase in graft copolymer was increased by covalent bonding between two phases, which was confirmed by TEM. The endothermic thermal degradation characteristic of graft copolymer was measured by DSC. It was observed that the mechanical properties of graft copolymers usually depended on the PS macromonomer contents acted as hard segments and the molecular weight of the graft copolymer.

Keywords : polystyrene macromonomer, graft copolymer solution, polymerization, thermal property.

서 론

Polystyrene macromonomer는 분자량(Mn)이 500-20,000정도인 고분자의 한쪽 말단 또는 양쪽 말단에 중합할 수 있는 관능기를 가진 단량체이며, macromer[®] 또는 macromolecular monomer로 불리우기도 한다.^{1~4} Macromonomer에 대한 연구는 1960년대 Bamford, Greber 및 Gillman 등에 의해서 시작되었으며, macromonomer를 이용하면 vinylic 또는 acrylic 단량체와의 자유 라디칼 공중합에 의해 그라프트 공중합체를 쉽게 중합할 수 있는 장점이 있다. 반면에 이 그라프트 공중합체의 회수 및 정제에는 상당한 어려움이 존재하기 때문에 순수한 그라프트 공중합체를 제조하기 어려운 단점이 있다.^{5~8} 현재 macromonomer를 이용하여 중합한 그라프트 공중합체는 블렌드물의 계면 접착력을 향상시키려는 상용목적으로 많은 연구가 진행되고 있지만,⁹ 본문에서는 복합화약에 열가소성 결합제로 이용하고자 하였다. 복합화약(Plastic-bonded explosive, PBX)은 제조공정에 따라 크게 주조형(Cast PBX)과 압축형 복합화약(Pressed PBX)으로 나눌 수 있으며,¹⁰ 현재의 복합화약 개발 추세는 복합화약의 성능 증대에 못지않게 생존기간(life time)중에 발생할 수 있는 위험성에 대한 안전성의 증대 방향으로 진행되고 있다.¹¹ 즉 복합화약의 안전성 증대를 위한 목적으로 사용하는 결합제는 복합화약의 제조·운반 및 저장 중에 발생할 수 있는 충격·마찰 그리고 열적 위험성에 대한 안전성을 부여하여야 한다. 복합화약의 안전성을 향상시키기 위한 많은 결합제의 연구가 진행되고 있으나, 안전성을 부여하는 결합제의 메카니즘은 아직도 명확하게 설명되고 있지는 않다. 그러나 일반적으로 충격 및 마찰감도에 대한 둔감화 효과를 나타내기 위한 결합제는 연하고 질긴 특성을 가져야 한다. 즉 T_g 가 상온 이하인 유연한 분절(soft segment)과 기계적 물성을 나타내기 위한 단단한 분절(hard segment)이 동시에 있어야만 한다. 이러한 예는, 중간블록이 연한분절인

탄화수소계 고분자이고, 양 말단이 단단한 분절인 폴리스티렌으로 구성된 Kraton[®]이 있으며, 실제로 Kraton[®]이 적용된 복합화약은 충격에 둔감화 효과를 나타내었다. 또한 열적 안정성을 부여하는 결합제는 분해시 흡열하는 열적특성을 가지고 있어야 한다. 그 예로서 polyacrylate계인 Hycar[®]가 적용된 화약조성은 LSGT(Large scale gap test)에서 충격에 대한 둔감화 효과와 cook-off 시험에서 열적 둔감화 효과를 나타내었다.¹²

본 연구에서는 위에서 언급한 Kraton[®]과 Hycar[®]의 각종 감도 둔감화 효과와 열적특성 개선을 동시에 나타내는 열 가소성 결합제를 제조하는 것이 목적이다. 즉 구성 성분상 Kraton[®]과 Hycar[®]의 구조로 이루어진 결합제를 복합화약에 적용하면, 이들 두 물질이 화약조성에 미치는 둔감화 효과를 나타낼 것으로 생각되며, 또 두 물질의 특성을 상호 보완해 주는 역할을 할 것으로 기대된다. 그러므로 본 실험에서 사용한 n-butyl acrylate와 monomethacrylate-terminated polystyrene macromonomer를 이용함으로써 보다 쉬운 자유 라디칼 중합으로 위에서 언급한 Kraton[®]과 Hycar[®]의 공중합체 구성성분으로 이루어진 그라프트 공중합체를 중합할 수 있었다.

본 연구에서는 용액중합으로 PS macromonomer 함량을 변화시킨 그라프트 공중합체를 중합하였으며, 이들을 화약조성에 결합제로 적용하기 위하여 그라프트 공중합체의 열적, 기계적 특성을 조사하였다. 그리고 열 가소성 결합제인 이들 그라프트 공중합체를 압축형 복합화약에 적용 및 평가에 대한 연구도 계속될 것이다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 n-butyl acrylate(n-BA, Scientific Polymer Products, Inc.)는 중합금지제 제거 컬럼인 DHR-4를 이용하여 중합금지제를 제거한 후 사용하였고, monomethacrylate-terminated polystyrene macromonomer(Scientific Polymer Products, Inc.)는 수평균 분자량이

13,000 (PDI=1.31)인 제품을 사용하였다.

개시제로 사용된 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, 동경화성공업(주))은 차가운 메탄올에 재결정시켜 사용하였다.

용매로는 methyl ethyl ketone (MEK, Junsei Chemical Co.), Merck사의 벤젠과 DMSO (dimethyl sulfoxide) 시약급을 그대로 사용하였고, 중합체의 회수에는 메탄올을 사용하였다.

그라프트 공중합체의 중합. n-BA와 PS macromonomer를 이용한 그라프트 공중합체를 용액중합으로 제조하였다. 용매는 MEK와 Bz/DMSO (50/50 wt.%) 2가지를 사용하였으며, 이때 중합한 그라프트 공중합체의 특성을 상호 비교하였다. 용액중합은 온도계와 냉각기가 설치된 250 mL 3구 플라스크에 n-BA와 macromonomer를 중합하고자 하는 조성비로 60 g 및 용매 90 g을 넣고 PS macromonomer가 완전히 녹을 때까지 교반시켜 반응 용액을 제조하였다. 그리고 개시제를 넣고 상온에서 1시간정도 충분히 교반시킨 다음 68°C 항온조에서 자석교반기로 교반하면서 질소 분위기하에서 중합하였다. 20시간동안 중합반응한 후, 중합체를 MeOH/H₂O (70/30 vol.%) 1L 비용매에 부어 중합체를 침전시켜 회수하였다. 그리고 중합체를 80°C 진공오븐에서 1주일동안 건조한 후, 기기분석 및 물성측정을 행하였다.

기기 분석.

그라프트 공중합체의 조성분석 : 그라프트 공중합체 중의 PS macromonomer 함량분석에는 ¹H-NMR (Bruker Co., 200MHz)을 사용하여, chemical shift가 7.0 δ 부근인 페닐기 수소 피이크 면적을 비교하여 그라프트 공중합체의 조성을 확인하였다. 이때 CDCl₃를 용매로, TMS를 표준물질로 사용하여 측정하였다.

그라프트 공중합체의 분자량, 분자량 분포 측정 및 구조분석 : 그라프트 공중합체의 분자량 및 분자량 분포의 측정은 Waters사의 GPC (Model : Waters 150 CV)를 사용하였다. 이때 500-10³-10⁴-10⁵ Å ultrastyrigel이 충전된 컬럼을 사용하였고, 단분

산의 PS standard로 검량선을 작성하였다. 분자량 측정시료는 THF용매에 0.5 wt.% 농도로 제조하였고, 펌프의 유속은 1.0 mL/min으로 하고 40°C에서 RI 검출기로 측정하였다. GPC에서 측정된 분자량과 분자량 분포곡선을 이용하여 그라프트 공중합체 단위 체인(chain)당 평균 그라프트 수 (graft level, n) 및 미반응된 PS macromonomer의 함량 (graft efficiency)을 계산하였다. 미반응 PS macromonomer함량은 poly(n-butyl acrylate)와 PS macromonomer로 검량선을 작성하여 측정하였다.

그라프트 공중합체의 열적특성 : 그라프트 공중합체의 열적특성은 Mettler사의 TA 4000을 사용하여 시차주사열량분석 (DSC)을 행하였다. 시료를 가열속도 10°C/min., 알곤 기류하에서 second scanning하여 T_g를 측정하였다. 그라프트 공중합체, P(n-BA) 및 PS macromonomer의 열분해 특성은 DSC를 이용하여 가열속도를 10°C/min.로 하고, 알곤 및 공기 기류하에서 30-550°C 온도 범위에서 측정하였다.

그라프트 공중합체의 형태학 조사 : 투과 전자 현미경 (TEM)으로 그라프트 공중합체의 형태학을 관찰하였다. Jeol사의 TEM (JEM-4000FX)을 이용하였으며, 시료는 RuO₄로 폴리스티렌 영역을 염색한 후, 1/100 mm 두께로 시료를 microtoming하여 gold grid위에 올려 놓은 후에 다시 RuO₄로 염색하여 배율 72,000배와 200,000배로 관찰하였다.

그라프트 공중합체의 물성측정 : 동력학적 물성특성은 Rheometer (RDS II)를 사용하여 시편 (두께 = 2.0 mm, 폭 = 9.3 mm, 길이 = 37.0 mm)을 -100°C ~ 60°C의 온도범위에서 G', G'', tan δ 및 complex viscosity를 측정하였다. 인장시험은 압축성형하여 두께 1.85 mm, 폭 4.0 mm, 길이 33 mm인 이형형의 시험편으로 제작한 후, 인장시험기 (Instron 4500)로 10 mm/min.의 cross head speed에서 인장시험을 행하였다. Thermomechanical analyzer (TMA, Mettler TA 4000)를 이용하여,

선 팽창을 및 연화 온도를 측정하였다. 이때 지름 3 mm인 flat probe의 probe force를 0.05N으로 고정하여 10°C/min.의 가열속도로 -80°C에서 50°C의 온도 범위에서 측정하였다. TMA 측정시 Mercury (-38.9°C), Gallium(29.8°C) 및 Indium(156.6°C)을 이용한 온도보정과 1.0, 1.7 및 2.0 mm gauge block을 이용한 길이보정 및 probe force 보정을 행하였다.

결과 및 고찰

그라프트 공중합체 중합. PS macromonomer와 n-BA의 그라프트 공중합반응은 Fig. 1에 나타내었으며, Table 1에 중합방법과 PS macromonomer의 함량 변화에 의한 중합 결과를 나타내었다. 즉 PS macromonomer 함량이 무게비로 5, 15, 25 및 35%인 4 종류의 그라프트 공중합체를 MEK 또는 Bz/DMSO 용매하에서 자유 라디칼 중합법으로 중합하였다. Table 1에 나타낸 PS macromonomer 함량은 Fig. 2와 같이 ¹H-NMR 스펙트럼에서 계산하였다. 전제 수소 피이크 면적과 7.0 δ 부근의 페닐기 수소 피이크 면적을 비교하여 계산하였으며, 분석결과가 실험값과 비교적 잘 일치함을 보여준다.

Table 1에서 MEK를 용매로 사용한 경우에는

그라프트 공중합체의 중량 평균 분자량이 약 12만 정도인데 비해서 Bz/DMSO (1/1 무게비)를 용매로 사용한 경우에는 중량 평균 분자량이 약 16만 ~20만 정도로 MEK 용매를 사용한 경우보다 약 3만~8만정도 높은 중합체를 중합할 수 있었다. 반응용매에 따른 중합체의 분자량 차이는 그라프트 공중합체의 중합중에 발생하는 미세 상분리 현상이 Bz/DMSO 혼합용매를 사용한 경우에 용매효과에 의해서 완화되었기 때문이라고 생각되며,^{5,6} 또 용매와 성장하는 고분자 라디칼의 사슬이동반응에 의한 영향도 고려되어야 할 것으로 생각된다.

$(M_{p, \text{graft copolymer}} / M_{p, \text{PS macromonomer}}) \times W_{\text{PS macromonomer}}$ 식으로부터 단위 chain당 평균 그라프트 수(n)를 계산하였다. 이때 $M_{p, \text{graft copolymer}}$ 는 GPC로 측정한 그라프트 공중합체의 최고 피이크에서의 분자량이고, $M_{p, \text{PS macromonomer}}$ 는 PS macromonomer의 피이크 분자량 및 $W_{\text{PS macromonomer}}$ 는 그라프트 공중합체중의 PS macromonomer 함량이다. Table 1에서 그라프트 공중합체중 PS macromonomer 함량이 증가함에 따라 단위 체인당 평균 그라프트 수가 증가하는 일반적인 경향을 나타내고 있다. 그라프트 공중합체중의 PS macromonomer 무게함량이 35%로 증가했을 경우, 하나의 P(n-BA) 주사슬에 대해 3~4개의 PS

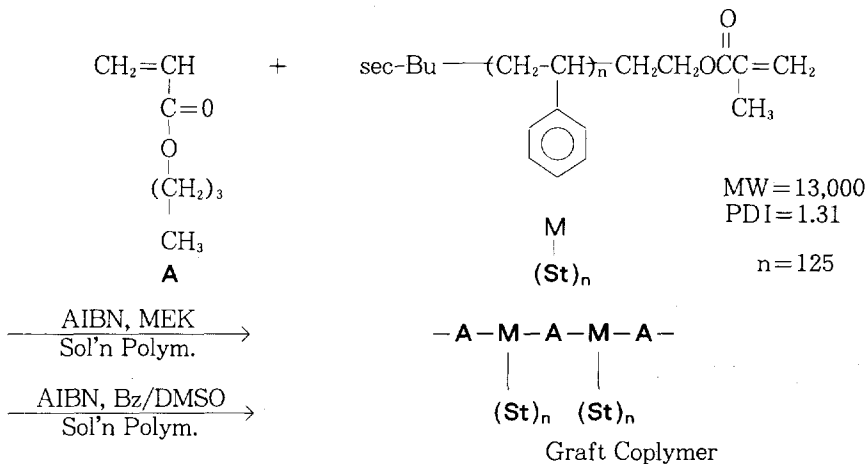


Fig. 1. Reaction scheme of P(n-BA)-g-PS copolymer polymerized by solution polymerization.

Table 1. Results of P(n-BA)-g-PS Copolymer Polymerized by Different Solvents

Polym. Method	Macromer content(wt. %)		M_{peak}	M_w	M_w/M_n	$n^{b)}$	Graft efficiency (%) ^{c)}
	Added	Measured ^{a)}					
Solution (MEK)	5.0	6.4	97,000	121,800	2.52	0.48	84.3
	15.0	17.8	75,000	117,200	3.08	1.03	93.0
	25.0	25.9	97,000	129,900	3.26	1.93	88.7
	35.0	35.5	97,000	123,300	3.07	2.65	91.9
Solution (Bz/DMSO)	5.0	7.3	165,600	207,900	2.84	0.64	87.6
	15.0	16.5	126,300	207,800	3.50	1.46	87.4
	25.0	26.9	126,300	185,400	3.78	2.43	89.4
	35.0	36.1	126,300	157,100	3.74	3.40	89.9

^a measured by ¹H-NMR.

^b Graft level; calculated number of branches per copolymer molecule ($M_{pgraft\ copolymer}/M_{pPS\ macromonomer}$) \times $W_{PS\ macromonomer}$.

^c measured by GPC.

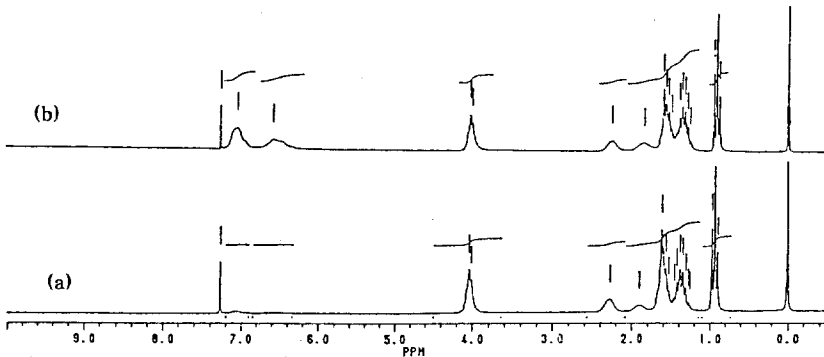


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of P(n-PS)-g-PS copolymers with different PS macromonomer contents : (a) 5 wt.% and (b) 35 wt.%

macromonomer가 그래프트됨을 알 수 있었다. 반면에 PS macromonomer 무게함량이 5%인 경우는 평균 그래프트 수가 1이하를 나타내었으며, 이것은 그래프트 공중합체, 약간의 미반응 PS macromonomer 및 일부의 butyl acrylate homopolymer의 3성분 혼합물로 존재함을 의미한다.

Fig. 3에 중합한 그래프트 공중합체의 PS macromonomer 함량에 따른 GPC 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 PS macromonomer보다 분자량이 큰 그래프트 공중합체가 생성됨을 확인할 수 있었으나, 그래프트 공중합체중 PS macromonomer 함량이 증가함에 따라 미반응 PS macromonomer가 상당량 존재하였다. 미반응 PS macromonomer

함량은 poly(n-butyl acrylate)와 PS macromonomer를 무게비로 제조하여 GPC로 작성한 검량선을 이용하여 측정하였다. 그 결과 그래프트율이 평균적으로 약 90%임이 확인되었다. 이것은 PS macromonomer 무게함량이 35%인 그래프트 공중합체의 경우에도 미반응 PS macromonomer가 전체 그래프트 공중합체중에 약 3.5%로 적은 양이 존재함을 의미하기 때문에, 추출과 같은 더 이상의 정제없이 그래프트 공중합체의 특성 분석을 수행하였다.

그래프트 공중합체의 열적 특성. Table 1에 나타난 그래프트 공중합체들의 열적특성을 알아보기 위하여 DSC분석을 하였으며, PS macromonomer의

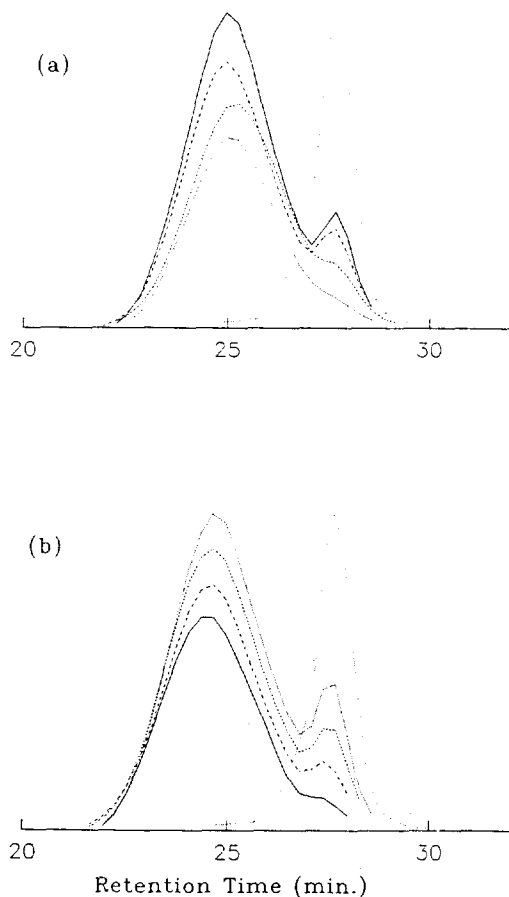


Fig. 3. GPC diagrams of P(n-BA)-g-PS copolymers prepared by solution polymerization (a) in MEK and (b) in Bz/DMSO (----: PS macromonomer, —: 5wt. % Mac., ·····: 15wt. % Mac., ······: 25wt. % Mac., and - · - · - : 35wt. % Mac.).

$$\frac{I}{T_g} = \frac{W_{Mac}}{T_{g,Mac}^0} + \frac{W_{BA}}{T_{g,BA}^0} \quad (1)$$

$$W_{Mac} = \frac{T_{g,Mac}^0 (T_{g,BA}^0 - T_{g,BA})}{T_{g,BA}^0 (T_{g,BA}^0 - T_{g,Mac}^0)} \quad (2)$$

$$W_{BA} = \frac{T_{g,BA}^0 (T_{g,Mac}^0 - T_{g,Mac})}{T_{g,Mac}^0 (T_{g,BA}^0 - T_{g,Mac}^0)} \quad (3)$$

함량에 따른 DSC thermogram을 Fig. 4에 나타내었고, 그 결과를 Table 2에 요약하였다.

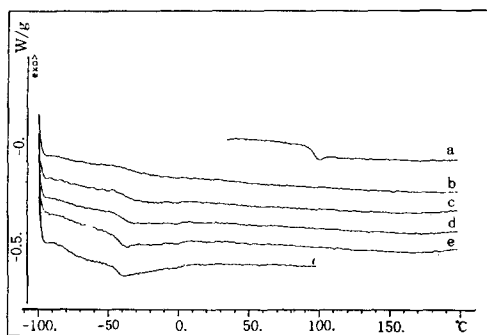


Fig. 4. DSC thermograms of P(n-BA)-g-PS copolymers with different PS macromonomer contents polymerized in MEK solvent : (a) PS macromonomer, (b) Mac. 35wt.%, (c) Mac. 25wt.% (d) Mac. 15wt.%, (e) Mac. 5wt.%, and (f) P(n-BA).

Table 2. Mutual Miscibility of P(n-BA) and PS Macromonomer Dissolved in Other Rich Phases in the P(n-BA)-g-PS Copolymers Polymerized in Different Solvents

Polym. Method	P(n-BA) / Mac. (wt. %)	$T_{g,BA}$ (°C)	$T_{g,Mac}$ (°C)	W_{Mac}
Solution (MEK)	100/0 ^{a)}	-44.9	---	0
	95/5	-44.9	---	0
	85/15	-41.7	---	0.036
	75/25	-36.9	---	0.089
	65/35	-33.5	---	0.125
Solution (Bz / DMSO)	0/100 ^{b)}	---	94.7	---
	100/0 ^{a)}	-44.9	---	0
	95/5	-43.7	---	0.014
	85/15	-39.9	---	0.057
	75/25	-38.1	---	0.076
	65/35	-31.3	---	0.148
	0/100 ^{b)}	---	94.7	---

a) P(n-BA); $M_n=89,500$, $M_w=164,400$, PDI=1.84.

b) PS macromonomer; $M_n=13,000$, PDI=1.31.

Fig. 4에 의하면 2성분계 그래프트 공중합체이지만 DSC에서는 P(n-BA)영역의 유리전이온도(T_g)만이 관찰되었고, PS영역의 T_g 는 열 용량변화가 적었고 또 넓은 영역에서 완만히 발생하였기 때문에 측정하기 어려웠다. 그리고 측정된 $T_{g,BA}$ 도 그래프트 공중합체중의 PS macromonomer 함량이 증가함에

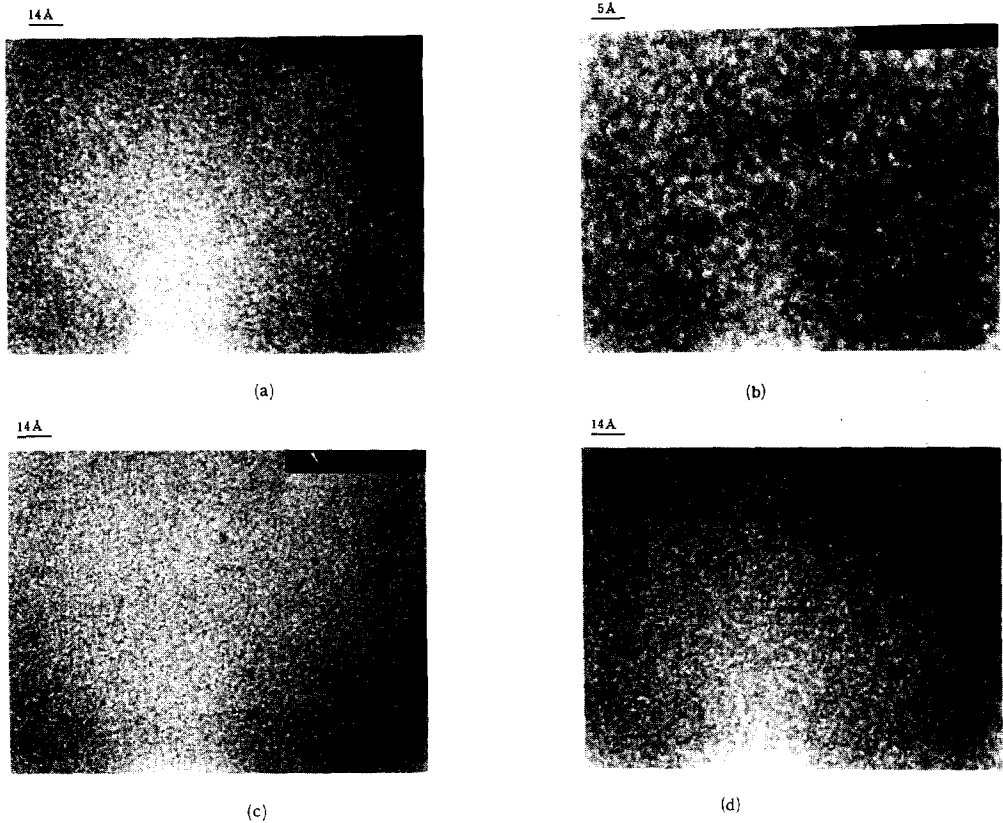


Fig. 5. TEM photographs of P(n-BA)-g-PS copolymers :

- (a) P(n-BA)-g-PS(25wt.%) copolymer, MEK (x 72,000)
- (b) P(n-BA)-g-PS(25wt.%) copolymer, MEK (x 200,000)
- (c) P(n-BA)-g-PS(25wt.%) copolymer, Bz/DMSO (x 72,000)
- (d) P(n-BA)-g-PS(25wt.%) copolymer, Bz/DMSO (x 72,000).

따라 P(n-BA) 단일 중합체보다 증가하여, PS macromonomer 무게함량이 35%인 경우 약 10°C 까지 $T_{g,BA}$ 가 증가하였다. 이것은 두상의 계면에서만 혼합이 발생한 것이 아니라, PS상이 P(n-BA) 상으로 상당한 양이 녹아들어갔음을 의미한다. Table 2에서 그래프트 공중합체의 상용성 정도를 균일계 블렌드의 상용성을 예측하는데 사용되는 Fox식을 이용하여 간접적으로 비교하였다.¹³ 부분적인 상용성을 보이는 계에서 분리된 상내에 존재하는 다른 성분의 무게함량은 Fox 식(1)에서 식(2)와 식(3)으로 나타낼 수 있다. 여기서 W_{Mac} 는 P(n-BA)상에 녹아있는 PS macromonomer의

무게 분율이고, W_{BA} 는 PS macromonomer상에 녹아있는 P(n-BA)의 무게 분율이다. $T_{g^{\circ}, Mac}$ 와 $T_{g^{\circ}, BA}$ 는 각각 순수한 PS macromonomer와 P(n-BA)의 T_g 이고, $T_{g, Mac}$ 와 $T_{g, BA}$ 는 그래프트 공중합체에서 측정된 PS macromonomer와 P(n-BA)의 T_g 이다. Table 2에 의하면, MEK용매에서 중합한 그래프트 공중합체의 경우 PS macromonomer가 P(n-BA)상으로 녹아들어난 양이 최고 12.53%이고, Bz/DMSO용매에서 중합한 그래프트 공중합체의 경우 최고 14.82%까지 측정되었다. 그래프트 공중합체의 상분리 여부를 확인하기 위하여 TEM으로 형태학을 관찰하였다. 시료는 150°C

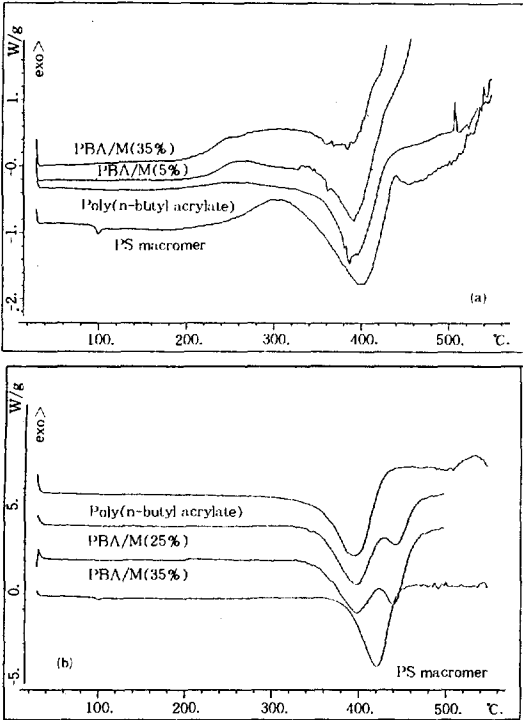


Fig. 6. Thermal degradation behavior of P(n-BA)-*g*-PS copolymers in (a) air and (b) Ar gas.

에서 압착하여 얇은 필름으로 만들고 급냉시켰으며, 이를 RuO₄로 폴리스티렌의 페닐기를 선택적으로 염색하여 제조하였다. Fig. 5에 그래프트 공중합체의 TEM사진을 나타내었다. 일반적으로 공중합체의 상분리는 구성블록의 분자량, 구성블록 사이의 상호작용 파라메타값에 영향을 받으며, 공중합체의 형태학은 구성에 따라 구형, 막대형 및 평판형의 세가지 구역구조를 형성한다고 알려져 있다.^{14,15} 그러나 PS macromonomer 무게함량이 25% 및 35%인 그래프트 공중합체의 경우에는 Fig. 5와 같이 검게 염색된 PS영역이 고르게 분산되어 뚜렷한 상분리 현상이 관찰되지 않았다. 이것은 그래프트 공중합체 각 구성성분간의 공유결합에 의해서 2성분의 상용성이 증대되었기 때문으로 생각되며,¹⁶⁻¹⁸ DSC상에서 PS macromonomer 무게함량이 35%까지 증가함에 따라 P(n-BA)영역의 T_g 가 약 10°C 증가하고, PS 영역의 T_g 가 뚜렷하게

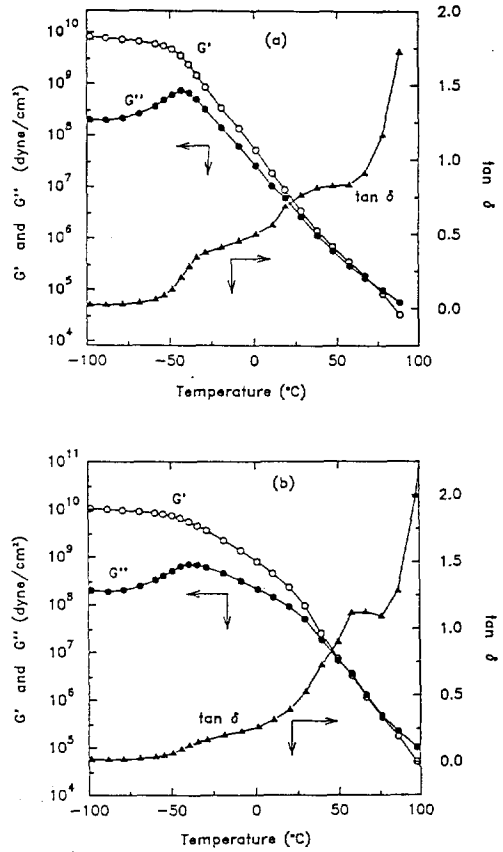


Fig. 7. G' , G'' and $\tan \delta$ of P(n-BA)-*g*-PS copolymers prepared by solution polymerization in MEK solvent : (a) P(n-BA)-*g*-PS(25wt.%) copolymer and (b) P(n-BA)-*g*-PS-(35wt.%) copolymer.

관찰되지 않았던 DSC 결과로 설명되어질 수 있다.

Fig. 6에 DSC로 측정된 P(n-BA), PS macromonomer 및 그래프트 공중합체의 열 분해 특성을 나타내었다. 복합화약에 적용되는 대부분의 고분자 결합체들은 대기하에서 열 분해시 발열현상을 나타낸다. 그런데 그래프트 공중합체는 열 분해시 흡열 현상을 나타내었는데, 이것은 P(n-BA)와 PS 각각의 성분이 흡열 분해 특성을 보이기 때문으로 생각된다. 공기 분위기하에서 그래프트 공중합체의 열 분해 특성은 PS macromonomer 무게함량이 5%에서 35%로 증가함에 따라 PS macromonomer의 영향에 의한 산화반응으로 200-300°C 사이에서

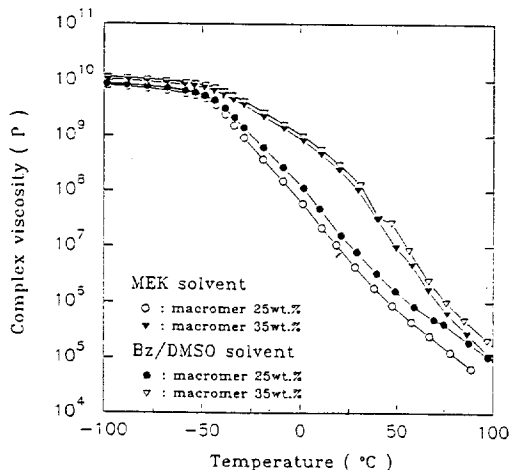


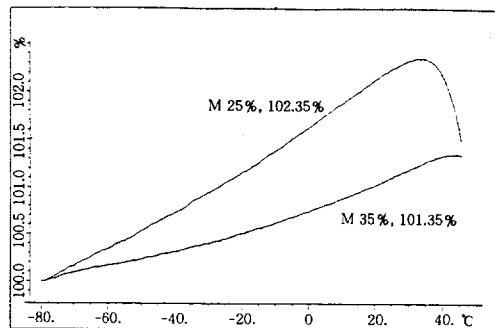
Fig. 8. Complex viscosity of P(n-BA)-g-PS copolymers with different PS macromonomer contents polymerized in different solvents.

Table 3. Tensile Properties of P(n-BA)-g-PS Copolymers by Instron

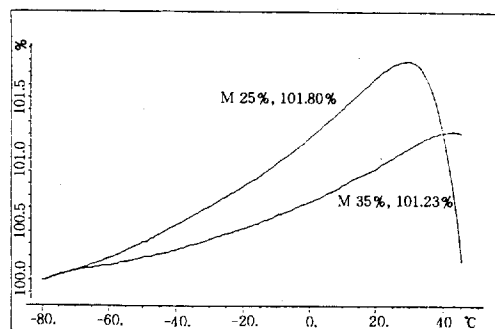
Polym. Method	Macromer Cont. (%)	Stress at Break (Kg/mm ²)	% Strain at Break (%)	Young's Modulus (Kg/mm ²)
Solution (MEK)	25.0	0.02	532.9	0.05
	35.0	0.14	512.0	2.00
Solution (Bz/DMSO)	25.0	0.06	1117.0	0.10
	35.0	0.26	525.9	3.03

폭이 넓은 발열 피이크가 관찰되었고, 흡열 분해 현상도 감소하였다. 그러나 알곤 분위기 하에서 그래프트 공중합체의 열 분해 특성은 P(n-BA)와 PS macromonomer 고유의 흡열분해 피이크가 뚜렷이 분리되어 나타났다. 그러므로 그래프트 공중합체가 복합화약의 결합제로 적용되었을 때, 이러한 흡열 특성 때문에 완속가열시험과 장기저장에 따른 열 안정도 평가에서 높은 안전성을 나타낼 것으로 기대된다.¹⁹

그래프트 공중합체의 물성특성. 그래프트 공중합체의 기계적 성질은 그래프트 공중합체중의 PS macromonomer 함량이 25 wt.%이상의 구성에 대해 실시하였다. 왜냐하면 PS macromonomer 무게함량이 25%이하에서는 물성이 취약하여 쉬이



(a)



(b)

Fig. 9. TMA results of P(n-BA)-g-PS(25, 35wt.%) copolymers polymerized by solution polymerization (a) in MEK and (b) in Bz/DMSO solvent.

Table 4. TMA for Thermal Expansion Ratio and Glass Transition Temperature of P(n-BA)-g-PS Copolymers

Polym. Method	Macromer Cont. (%)	Expansion (%)	T _g (°C)
Solution (MEK)	25.0	102.4	-30.4
	35.0	101.4	-15.3
Solution (Bz/DMSO)	25.0	101.8	-26.8
	35.0	101.2	-14.9

트상으로 제조가 불가능하기 때문이다.

RDS로 측정된 그래프트 공중합체의 G', G'' 및 tan δ값을 Fig. 7에 나타내었다. DSC로 측정이 불가능한 그래프트 공중합체중의 PS영역의 T_g를 RDS로 측정할 수 있었다. Fig. 7에서 그래프트 공중합체중의 PS macromonomer 무게함량이 35

%가 25%보다 $\tan \delta$ 값은 연한 P(n-BA) 영역은 서로 비슷하지만 딱딱한 PS 영역은 25%가 40°C 부근에서 최고치를 나타낸 반면에 35%는 60°C 부근에서 최고값을 나타내었다. 그리고 그래프트 공중합체의 complex viscosity를 나타낸 Fig. 8에서도 알 수 있듯이, PS macromonomer 함량이 증가할수록 complex viscosity는 증가하고, PS macromonomer 함량이 동일한 조성에서는 분자량이 증가할수록 complex viscosity가 증가함을 알 수 있었다.

Instron으로 측정된 그래프트 공중합체 각각의 인장특성을 Table 3에 나타내었다. Bz/DMSO 용매에서 중합된 그래프트 공중합체는 PS macromonomer 무게함량이 25%인 경우 1100%이상의 연신율을 나타내었고, 35%인 경우 초기 modulus는 매우 높아서 stiff한 특성을 나타내었지만 520%이상의 연신율을 나타내는 질긴 특성을 나타내었다.

그래프트 공중합체를 -80°C에서 50°C 온도범위에서 probe force를 0.05N으로 고정된 조건하에서 TMA로 선 팽창율 및 T_g 를 측정한 결과를 Fig. 9 및 Table 4에 요약하였다. 그래프트 공중합체는 PS macromonomer 함량이 증가하면 T_g 가 증가하고, 선 팽창율은 감소하였다. 그리고 동일 PS macromonomer 함량에서는 분자량이 증가하면, T_g 가 증가하고 선 팽창율은 감소하는 현상을 나타내었다. 이때 그래프트 공중합체의 연화점은 PS macromonomer 무게함량이 25%인 경우 약 30°C 부근이었고, PS macromonomer 무게함량이 35%인 경우는 40°C 부근이었다.

결 론

PS macromonomer ($M_n=13,000$)와 n-butyl acrylate를 이용하여 그래프트 공중합체를 중합하였으며, 이들 그래프트 공중합체의 PS macromonomer 무게함량(5, 15, 25, 35%)에 따른 열적, 기계적 성질을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 용액중합으로 부반응이 없는 그래프트 공중합체를 중합할 수 있었다. 용매 변화에 의한 분자량은 단분산의 PS 표준물질로 검정곡선을 작성한 GPC로 측정 결과, 용매로 Bz/DMSO(1:1 무계비)를 사용한 경우가 MEK를 용매로 사용한 경우보다 중량 평균 분자량이 약 3만~8만정도 높았다.

2. 용액중합에 의해 중합된 그래프트 공중합체는 2성분으로 구성되어져있지만, DSC상에서 $T_{g,BA}$ 만이 관찰되었으며, 또 PS macromonomer 무계함량이 증가함에 따라 그래프트 공중합체의 $T_{g,BA}$ 도 증가하였다. 이것은 그래프트 공중합체가 구성성분간의 공유결합으로 인한 상용성 증대때문으로 생각되며, TEM 사진으로부터 확인할 수 있었다.

3. 분해시 흡열하는 열적 특성을 나타내어 복합화약의 열적 안정성을 부여하는 결합체와 같이 그래프트 공중합체는 열 분해시 흡열 현상을 나타내었다. 특히 알곤 분위기하에서 그래프트 공중합체는 고유의 P(n-BA)와 PS macromonomer의 열 분해 피크가 뚜렷이 분리되어 나타났으며, 각각 395°C와 440°C의 최고 흡열 분해온도를 나타내었다.

4. 그래프트 공중합체의 기계적 성질은 일반적으로 딱딱한 성분으로 물리적 가교역활을 하는 PS macromonomer의 함량과 그래프트 공중합체의 분자량(M_w)에 좌우됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. P. Dreyfuss and R. P. Quirk, "Graft Copolymers", in "Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng.", 2nd Ed., vol. 6, p. 551, John Wiley & Sons, 1986.
2. Y. Chujo and Y. Yamashita, "Macromonomer", in "Telechelic Polymers: Synthesis & Applications", E. J. Goethals Ed., CRC Press, 1989.
3. R. Milkovich, "Synthesis of Controlled Polymer Synthesis", in "Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanism & Synthesis", J. E. McGrath Ed., ACS Symposium Series, 166, 41 (1981).
4. P. F. Rempp and E. Franta, "Macromonomers: Synthesis, Characterization and Applications",

- Adv. Polym. Sci.*, **58**, 1 (1984).
5. G. O. Schulz and R. Milkovich, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4773 (1982).
 6. G. O. Schulz and R. Milkovich, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1633 (1984).
 7. K. Ito, N. Usami, and Y. Yamashita, *Macromolecules*, **13**, 216 (1980).
 8. R. Asami, M. Takaki, and H. Hanahata, *Macromolecules*, **16**, 628 (1983).
 9. D. G. Peiffer and M. Rabeony, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1283 (1994).
 10. B. M. Dobratz, "LLNL Explosives Handbook-Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants", LLNL, March 16, 1981.
 11. E. A. Chambers, *Solid Rocket Technologies for The 21st Century*, Aeryspace America, p. 44-47, Jul., 1991.
 12. I. J. Dagley, L. Montelli, R. P. Parker, and C. N. Louey, "Dispersion-coated RDX/Acrylic and RDX/EVA Booster Explosive Compositions", MRL-TR-89-44 (1989).
 13. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
 14. S. Krause, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 249 (1969).
 15. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
 16. S. D. Smith, J. M. DeSimone, H. Huang, G. York, D. W. Dwight, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Macromolecules*, **25**, 2575 (1992).
 17. T. Nishimura, M. Maeda, Y. Nitadori, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 573 (1980).
 18. Y. Tsukahara, M. Tsai, Y. Yamashita, and Y. Muroga, *Polym. J.*, **19**, 1033 (1987).
 19. Safety and Performance Test for Qualification of Explosive, OD 44811, NWC, Jan., 1992.