

## 폴리스티렌의 광그라프트 반응 : I. Poly(styrene-co-BMVB) 공중합체의 합성 및 광그라프트 반응

채 규 호<sup>†</sup> · 윤 찬 호\* · 함 희 석\*\*

전남대학교 고분자공학과, \*\*화학과, \*(주)금호기술연구소  
(1995년 9월 4일 접수)

### Photografting of Polystyrene: I. Preparation and Photografting Reaction of Poly(styrene-co-BMVB)

Kyu-Ho Chae<sup>†</sup>, Chan-Ho Yoon\*, and Heui-Suk Ham\*\*

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

\*Kum Jo & Co., Inc., Research and Development Center, Kwangju P. O. Box 180, 506-040, Korea

\*\*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received September 4, 1995)

**요약:** 폴리스티렌의 소수성의 성질을 친수성으로 개질시키기 위하여 빛에 민감한 옥심 에스테르기를 가진 단량체인 butanedionemonoxime vinylbenzoate (BMVB)와 스티렌과의 공중합체를 합성한 다음 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) 또는 methacrylic acid (MAA)를 광그라프트시켰다. 이 공중합체에 대한 광그라프트율은 공중합체 내의 스티렌에 대한 BMVB의 상대적인 비, 빛조사 시간, 그리고 단량체의 농도가 증가할수록 증가하였다. 공중합체의 HEMA에 대한 광그라프트율은 MAA의 경우 보다 약간 높게 나타났다.

**ABSTRACT:** The photosensitive copolymer, poly(styrene-co-BMVB) was prepared by copolymerization of styrene with butanedionemonoxime vinylbenzoate (BMVB) which has photosensitive oxime ester groups. In order to get a hydrophilically modified polystyrene, hydroxyethyl methacrylate (HEMA) or methacrylic acid (MAA) was photografted onto the copolymer. The photografting yield of the copolymer increased with increasing the amount of irradiation time, monomer concentration, and the relative ratio of BMVB over the styrene unit in the copolymer. The photografting yields of the copolymers with HEMA are slightly higher than those of MAA.

**Keywords:** photosensitive polymer, photografting, modified polystyrene, oxime esters.

#### 서 론

새로운 고분자 재료를 제조하기 위한 여러가지 방법 중에서도 그라프트 공중합은 고분자의 화학적, 물리적 성질을 개선하거나 특이한 기능을 가지는 새로운 고분자 재료를 만들기 위해 많이 연구되어 왔다. 특히 고분자를 광화학적으로 개질하는 방법은<sup>1</sup> 고분자 원래의 좋은 성질을 유지시키면서 고분자의 표면성질

및 미세구조를 선택적으로 변화시킬 수 있기 때문에 생의학용 고분자 재료를 개발하거나 고분자의 접착성, 염색성, 젖음성과 같은 여러가지 물리적 성질을 변화시키기 위한 방법으로 이용되고 있다. 현재 공업적으로 생산되는 그라프트 공중합체에는 폴리스티렌을 부타디엔에 그라프트시킨 SBR, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 부타디엔에 그라프트시킨 SAN, 아크릴로니트릴과 스티렌을 부타디엔에 공

중합시킨 ABS 수지 등이 있다.

광그래프트 중합법은 방사선조사와<sup>2-4</sup> 광조사방법에 의한 두가지가 있는데 방사선 조사법에 비해 광조사법은 빛의 침투가 많은 제약을 받아 활성점이 신속하고 균일하게 형성되지 않는 결점이 있다. 그러나 이와 같은 결점에 불구하고 자외선을 이용한 광그래프트 반응(photografting reaction) 방법은 방사선 조사법에 비해 인체에 해가 적으며 설비가 저렴하다는 경제성과 사용이 간편하다는 실용성 등의 장점이 있어 천연고분자<sup>5-7</sup> 또는 범용 합성고분자<sup>8-10</sup> 등에 광범위하게 시도되고 있다.

한편 폴리스티렌은 범용 합성고분자로서 용융되기 쉽고 열안정성, 성형성, 투명성, 접착성, 인쇄성 등이 좋은 반면에 기계적 강도가 약하고 신장이 적으며 충격 강도가 약해 깨지기 쉬운 소수성을 가진 고분자이다. 본 연구에서는 폴리스티렌의 여러가지 성질 중에서도 소수성을 친수성으로 개질시키기 위하여 vinylbenzoic acid에 빛에 민감한 butanedionemonoxime ester기를 도입한 단량체인 butanedionemonoxime vinylbenzoate (BMVB)와 스티렌의 공중합체를 합성하고 여기에 친수성 단량체인 hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 methacrylic acid (MAA)의 광그래프트 반응을 연구하였다. 옥심 에스테르 화합물은 N-O 결합에너지가 53 kcal/mol로서 다른 결합에너지보다 낮기 때문에 약 350 nm의 빛을 흡수하여 라디칼로 분해되므로 이 광화학반응을 이용한 여러 가지 연구들이 많이 보고되었다.<sup>11-13</sup>

## 실 험

**시약과 용매.** 4-vinylbenzoic acid, 2,3-butanedione monoxime은 Aldrich 화학회사의 시약을 정제하지 않고 사용하였으며, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), methacrylic acid (MAA), 스티렌은 무수황산 마그네슘으로 수분을 제거하고 중합금지제인 hydroquinone을 넣고 감압증류하여 사용하였다. Thionyl chloride는 산 및 불순물을 제거하기 위하여 quinoline을 가한 후 증류하여 사용하였다.

**기 기.** 자외선 흡수분광기는 Shimadzu 회사제 모델 430과 영국의 Mattson 회사제 Polaris TM FT-IR을 사용하였으며 핵자기 공명분석기는 스위스

Bruker 회사제 모델 ASX-32 FT-NMR을 사용하였다. 질량분석기는 오스트리아 Varian 회사제 모델 3400CX를 사용하였으며 자외선/가시광선 흡수분광기는 Varian 회사제 모델 Cary-1을 사용하였다. 광분해효율을 측정하기 위한 광화학반응기는 미국 New Southern California사의 Rayonet 광화학반응기 모델 RPR-100에 254 nm 램프 4개를 끼워 사용하였고 광그래프트시 사용한 광화학 반응기는 The Southern New England UV 회사제 모델 RPR-208에 350 nm 자외선 램프 4개를 사용하여 시료를 10 cm 떨어진 위치에 고정시키고 빛을 조사하였다. GPC는 Shimadzu 회사제 HPLC에 HSG-30 컬럼을 사용하였으며 미국 Waters 회사제 굴절률 검출기 모델 410을 사용하였다.

**4-Vinylbenzoyl chloride의 합성.** THF 20 mL에 4-vinylbenzoic acid 0.74 g (5 mmol)을 녹여 DMF 0.39 mL을 가한 후 얼음중탕에서 0°C를 유지하면서 thionyl chloride 0.2 mL (10 mmol)을 가하였다. 상온에서 환류시키면서 10시간 반응시켰으며 생성물을 분리하지 않고 TLC로만 확인 후 다음 반응으로 진행하였다. Vinylbenzoyl chloride의 관능기는 매우 반응성이 크고 다루기 어려워 통상의 실험조작법에 의하여 분리가 어렵기 때문이다.

**Butanedionemonoxime vinylbenzoate [BMVB]의 합성.** 위의 반응물에 THF 50 mL를 추가로 넣고 트리에틸아민 3.5 mL (25 mmol)을 천천히 가한 후 얼음중탕으로 0°C를 유지하면서 2,3-butanedione monoxime 2.53 g (25 mmol)을 첨가한 후 상온에서 환류시키면서 반응도중 미반응 thionyl chloride를 제거하기 위하여 과량의 트리에틸아민을 넣어 염으로 침전시켰으며 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 혼합물을 물로 씻은 후 에틸 에테르로 3회 생성물을 추출하였다. 추출된 용액을 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거한 다음 용리액을 시클로헥산과 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하였다. 수득율은 52%, 녹는점은 104~105°C.

IR (KBr pellet) : 2991, 1753, 1701, 1605, 1224, 1057 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) : 8.1 ppm (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 6.8 (q, 1H), 6.1 (d, 1H), 5.4 (d, 1H), 2.5 (s, 3H), 2.2 (s, 3H). Mass (10 eV), m/e (%) : 43 (56), 77 (29), 103 (25), 131 (100),

231 (M<sup>+</sup>, 0.7)

**공중합체의 합성.** Poly(styrene-co-BMVB), (PSB)의 합성은 Table 1과 같은 반응조건으로 THF를 용매로 사용하여 스티렌에 대해 BMVB의 양을 변화시키면서 합성하였다. 개시제로 AIBN을 사용하였으며, 질소치환 3-앰플의 입구를 밀봉하고 80°C 항온조에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 메탄올에 침전시켜 미반응물을 제거하였다. 침전물을 40°C의 진공오븐에서 건조하여 공중합체를 얻었다. 이때 중합수율은 약 70% 정도였다.

**옥심 에스테르기의 광분해율 측정.** 스티렌에 대해 BMVB의 feed ratio가 다른 공중합체를 각각 THF에 녹여 258 nm에서 흡광도를 균일하게 1.3으로 조절하여 자외선 밑에 넣고 봉한 후 광화학반응기에서 254 nm 자외선램프 4개를 사용하여 빛을 조사시킨 후 최대흡광도의 변화로서 옥심 에스테르기의 광분해율을 측정하였다. 옥심 에스테르기의 분해율은 다음 같은 식으로부터 구하였다.

$$\text{옥심 에스테르기의 분해율 (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} \times 100$$

A<sub>0</sub> : 미조사시 흡광도

A<sub>t</sub> : t시간 조사후 흡광도

A<sub>∞</sub> : 반응착점에서 흡광도

**광그래프트율 측정.** 공중합체 0.40 g과 HEMA 0.6 mL (4.9 mmol)를 THF 3 mL에 녹인 다음 파이렉스관에 넣고 각각 20분간 질소를 치환시켰다. 이 시료를 광화학반응기에서 350 nm 자외선 램프 4개를 사용하여 자외선을 조사시켰으며, 이때 반응물은 램프로부터 10 cm 떨어진 위치에 고정시켰다. 반응 혼

합물은 증류수로 침전시킨 후 침전물을 다시 메탄올과 물의 50:50(체적%) 혼합용매를 사용하여 Soxhlet 장치로 하루동안 환류시켜 단일중합체를 제거하였으며 70°C의 진공오븐에서 건조시켰다. MAA의 경우에도 같은 방법으로 광그래프트 시켰으며 단일중합체는 메탄올을 용매로 사용하여 Soxhlet 장치로 제거하였다. 건조후 무게를 측정하여 다음 공식에 의하여 그래프트율을 측정하였다.

$$X(\%) = \frac{S_f - S_o}{S_o} \times 100$$

X : 그래프트율 (%)

S<sub>0</sub> : 처음 넣어준 공중합체의 무게

S<sub>f</sub> : 광그래프트된 고분자의 무게

**HEMA와 MAA의 광그래프트율 비교.** 공중합체 PSB-2 0.40 g에 HEMA 0.73 mL (6 mmol) 또는 MAA 0.51 mL (6 mmol)를 3 mL의 THF에 녹이고 350 nm의 자외선을 조사하였다. 반응혼합물을 증류수에 침전시킨 다음 침전물을 HEMA의 경우에는 메탄올과 물의 1:1 혼합용매를 사용하고 MAA의 경우에는 메탄올을 사용하여 Soxhlet 장치로 10시간 동안 환류시켜 단일중합체를 제거하고 조사시간에 따른 그래프트율을 구하였다.

### 결과 및 고찰

**단량체 및 고분자합성.** 단량체 및 공중합체는 Scheme 1과 같은 경로에 의해서 합성하였다. Vinylbenzoic acid를 thionyl chloride로 처리하여 vinylbenzoyl chloride를 합성하였고 여기에

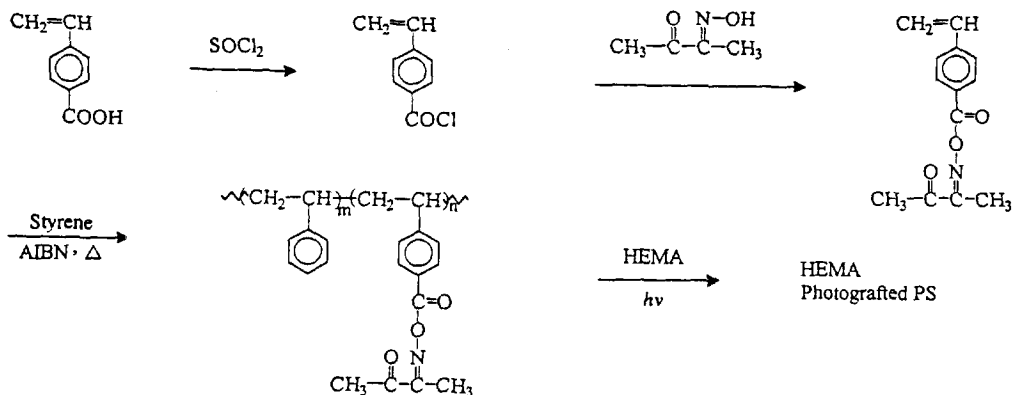
**Table 1.** Results of Polymerization for Poly(styrene-co-BMVB)

Polymer	Monomer		Feed Fraction M <sub>2</sub> /(M <sub>1</sub> +M <sub>2</sub> )	AIBN (mol %)	Copolymer composition <sup>a</sup> (BMVB mol%)	Conversion (%)	η <sub>sp</sub> <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> <sup>c</sup>
	Styrene M <sub>1</sub> (g)	BMVB M <sub>2</sub> (g)						
PSB-1	11.55	1.155	0.091	0.35	11.76	67	0.13	12,000
PSB-2	11.55	0.231	0.020	0.32	0.17	75	0.18	21,000
PSB-3	11.55	0.115	0.010	0.32	0.11	78	0.14	25,000
PSB-4	11.55	0.057	0.005	0.32	-	74	0.23	31,000

<sup>a</sup> Determined by elemental analysis.

<sup>b</sup> C=0.5 g/dL in THF at 25°C.

<sup>c</sup> Measured by GPC in THF at 25°C.



Scheme 1

butanedione monoxime을 반응시켜 BMVB를 합성하였다. Vinylbenzoyl chloride는 반응성이 좋으나 수분에 매우 민감하기 때문에 분리하지 않고 butanedione monoxime을 in situ로 반응시켜 BMVB를 얻었으며 화합물의 구조는 기기분석적인 방법으로 확인하였다.

BMVB의 적외선 흡수 스펙트럼의 측정결과 1753 cm<sup>-1</sup>와 1701 cm<sup>-1</sup>에서 각각 에스테르기와 옥심

그룹의 카르보닐기의 신축운동에 의한 흡수띠가 나타났으며 3500 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 -OH기의 신축운동에 의한 흡수띠는 관찰되지 않았다. DMSO-d<sub>6</sub>를 용매로 사용하여 측정한 300 MHz 핵자기 공명 스펙트럼은 Fig. 1과 같다. BMVB의 메틸기 중에서 CH<sub>3</sub>-C=N의 메틸기가 2.2 ppm에서, 아세틸그룹의 메틸기가 2.5 ppm에서 관찰되었고 비닐기의 Hc, Hd, He가 각각 5.4, 6.1, 6.8 ppm에서 이중선, 이중선, 사중선으로 나타났다. 벤젠

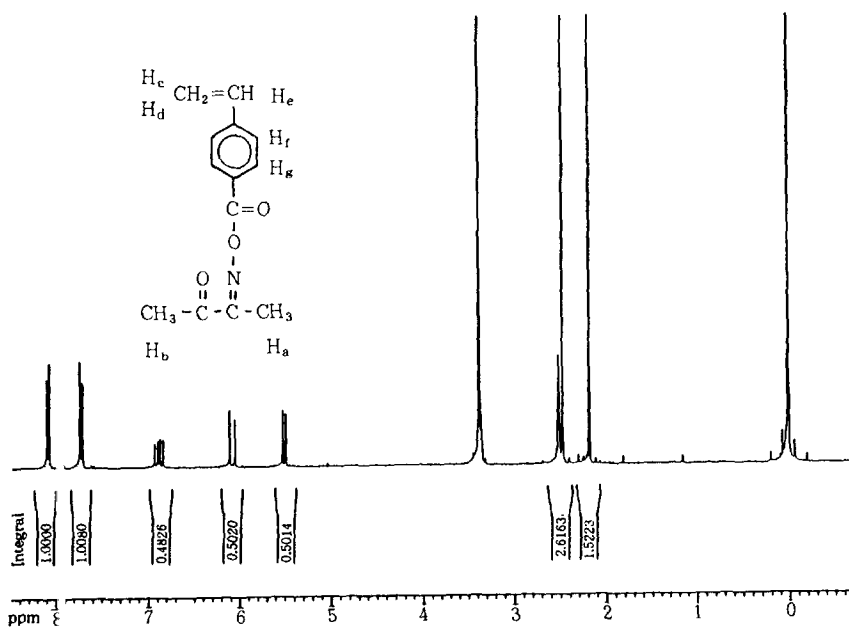


Fig. 1. 300 MHz NMR spectrum of BMVB in DMSO-d<sub>6</sub>.

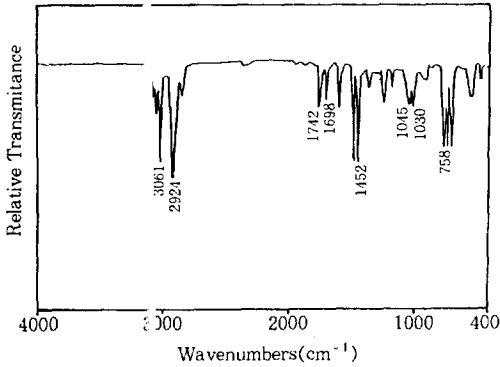


Fig. 2. FT-IR spectrum of PSB-1 (KBr pellet).

고리의 H<sub>f</sub>, H<sub>g</sub>가 각각 7.7, 8.1 ppm에서 나타났고 피이크의 면적비가 구조식과 잘 일치하여 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 이 화합물의 질량분석 스펙트럼은 m/e=231에서 큰자랑에 해당되는 피이크를 보였다.

자외선에 민감한 옥심기를 가진 폴리스티렌을 합성하기 위하여 스티렌과 BMVB의 상대적인 양을 변화시키면서 4종의 공중합체를 합성하였고 반응조건과 수율, 분자량 등을 Table 1에 나타냈다. 공중합체는 70~80% 정도의 전환율로 얻어졌고 THF에서 측정된 비점성도는 0.13~0.23 범위였으며 GPC로 측정된 분자량은 12,000~31,000 정도였다. 공중합체의 조성은 원소분석으로 계산한 결과 넣어준 단량체의 비와 비교적 잘 일치하였다. 공중합체는 스티렌의 비율이 상대적으로 높을수록 분자량, 점도, 중합율이 증가하였다. 이것의 이유는 BMVB의 비율이 많아질수록 입체장애의 side-chain 효과로 인하여 분자량이 작아지는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 공중합체 PSB-1의 적외선 흡수 스펙트럼이다. 1742 cm<sup>-1</sup>에서 에스테르의 카르보닐기에 해당되는 흡수띠와 1698 cm<sup>-1</sup>에서 butanedione monoxime 그룹의 케톤기에 해당되는 흡수띠를 관찰할 수 있었으며 다른 흡수띠는 폴리스티렌의 적외선 흡수 스펙트럼과 일치하였다. 이것으로 보아 스티렌과 BMVB의 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.

**공중합체의 광분해반응.** 공중합체 내에 있는 옥심 에스테르기의 광분해를 관찰하기 위하여 자외선 조사에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. Fig. 3은 공중합체 PSB-2에 254 nm의 자외선을 조사시킨 시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼의 변화를

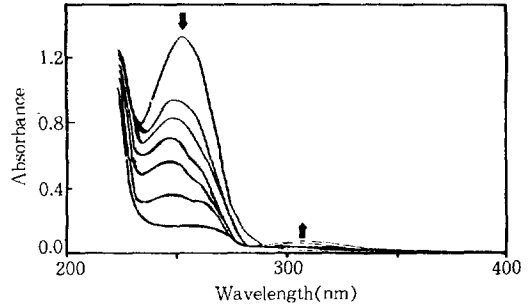


Fig. 3. UV absorption spectral changes of PSB-2 in THF upon irradiation with 254 nm UV light for 0, 1, 3, 10, 15, 20, 60 min (from top to bottom with an arrow).

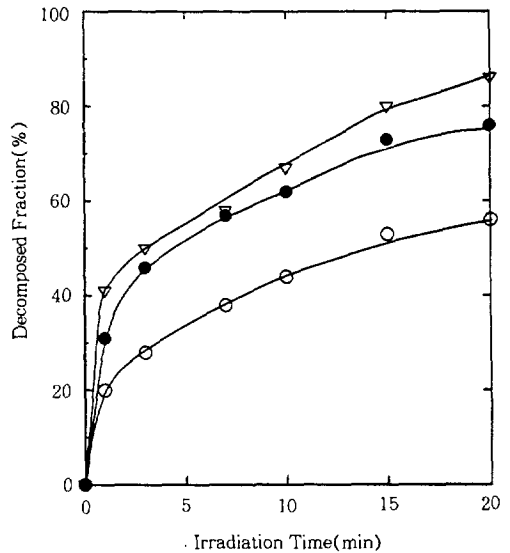


Fig. 4. Decomposed fraction oxime ester groups in PSB-1(▽), PSB-2(●), and PSB-5(○) in THF solution upon irradiation with 254 nm UV light.

나타낸 결과이다. 258 nm 주위의 흡수띠는 빛조사에 따라 전체적으로 감소하는데 이것은 BMVB 단위체 내의 옥심 에스테르기가 광분해되기 때문이며 310 nm 부근에서 증가하는 이유는 광분해에 의해 아진기가 형성되기 때문이다.<sup>14</sup> PSB-2의 경우 254 nm의 자외선을 조사하면 1시간 정도까지는 258 nm 주위의 흡수띠가 감소하지만 그이상 자외선을 조사하면 258 nm 부근의 흡수띠가 감소하지 않았는데 이는 자외선 조사에 의한 옥심 에스테르기의 광분해가 종결된 결과로 생각된다.

Fig. 4는 스티렌과 BMVB의 조성이 서로 다른 공

중합체를 THF에 녹이고 254 nm에서의 흡광도를 1.3으로 일정하게 맞춘 다음 254 nm의 자외선 조사 시간에 따른 258 nm에서의 흡광도의 변화를 그래프로 도시한 결과이다. 공중합체 내에 BMVB 단위체의 함량이 많을수록 흡수띠의 감소가 컸으며 초기에 분해가 급격히 일어났다. 이것의 이유는 동일한 양의 빛을 쬐어 주었을 때 빛에 의해 분해가 일어나는 BMVB 단위체의 함량이 많을수록 BMVB 단위체에 의한 빛의 흡수가 많아지기 때문이다.

**광그래프트 반응:** 고분자에 HEMA를 그래프트 시키면 단일중합체인 poly(HEMA)와 HEMA로 광그래프트된 폴리스티렌이 생성되는데 poly(HEMA)를 제거시키는 방법<sup>14</sup>: 고분자를 물에 침전시킨 후 메탄올,<sup>15</sup> 물과 메탄올의 50 : 50 혼합용매,<sup>16</sup> 또는 petroleum ether를<sup>17</sup> 매로 사용하여 Soxhlet 장치로 제거하는 방법이 보고되었다. 본 실험에서는 반응시 생성된 poly(HEMA)를 제거하기 위하여 물과 메탄올의 50 : 50 혼합용매를 사용하여 HEMA로 광그래프트된 폴리스티렌을 얻었다. 이때 상당량의 poly(HEMA)가 생성되었는데 이것은 광그래프트 반응시 옥시 에스테르 그룹의 N-O 결합이 끊어져 생성된 iminyl 라디칼이 분해되어 반응성이 높은 아세틸 라디칼이 생성되고 이 라디칼에 의해 HEMA가 중합이 일어나기 때문이다. 이 경우에 반응온도를 실온으로 유지하였고 또 350 nm의 장파장인 자외선을 사용하였으므로 열 또는 광중합에 의한 생성 가능성은 없다. HEMA로 광그래프트된 폴리스티렌은 대부분의 유기용매에 녹지 않았고 극성 용매인 DMAc에 잘 녹았으나 HEMA의 그래프트 양이 많은 경우에는 DMAc에도 잘 녹지 않았다.

Fig. 5는 공중합체 PSB-2에 HEMA를 광그래프트시킨 고분자의 적외선 흡수 스펙트럼이다.

3395  $\text{cm}^{-1}$ 와 1725  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 광그래프트된 HEMA 단위체의 -OH 기에 의한 흡수띠와 에스테르기에 있는 카르보닐기의 강한 흡수띠를 관찰할 수 있었으며 1161  $\text{cm}^{-1}$ 에서 전형적인 C-O-C 기의 신축운동에 의한 흡수띠를 관찰할 수 있었다. 또 3200  $\text{cm}^{-1}$ 와 3000  $\text{cm}^{-1}$ 사이에서 폴리스티렌의 방향족 C-H의 신축운동에 의한 흡수띠가, 그리고 1495  $\text{cm}^{-1}$ 와 1452  $\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 C=C 이중결합의 신축운동에 의한 흡수띠를 관찰할 수 있었다.

HEMA 대신에 MAA를 사용하여 같은 방법으로

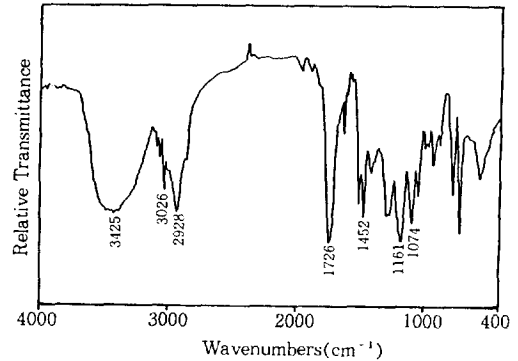


Fig. 5. IR spectrum of the 33 wt% HEMA photografted PSB-2 (KBr pellet).

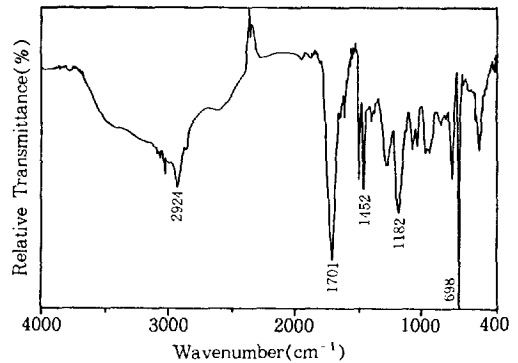
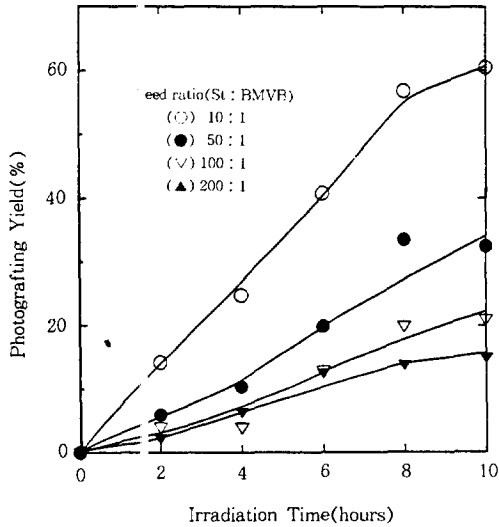


Fig. 6. IR spectrum of the 22 wt% MAA photografted PSB-2 (KBr pellet).

광그래프트된 폴리스티렌을 합성하였으며 적외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 6에 나타냈다. 3600~2500  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 산의 -OH 기에 의한 흡수띠와 1701  $\text{cm}^{-1}$ 에서 카르보닐기의 신축운동에 의한 흡수띠를 확인할 수 있었고 1182  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O-C기의 흡수띠를 관찰할 수 있었다. 또한 3200~3000  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 폴리스티렌의 방향족 C-H의 신축운동에 의한 흡수띠가, 1493  $\text{cm}^{-1}$ 와 1452  $\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 C=C 이중결합의 신축운동에 의한 흡수띠를 관찰할 수 있었다. 이러한 결과로 부터 폴리스티렌에 HEMA 또는 MAA가 그래프트 되었음을 확인할 수 있었다.

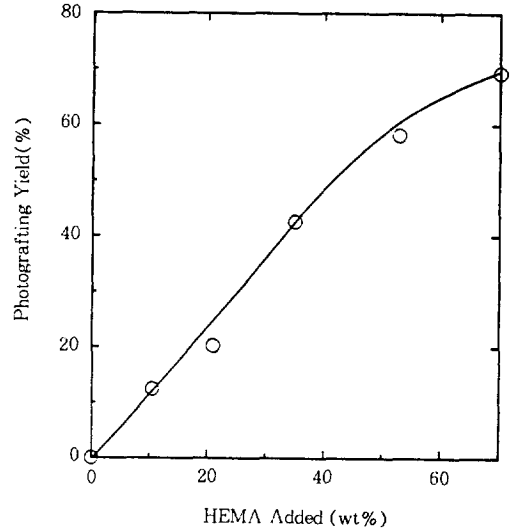
여러가지 조건에 따른 공중합체의 광그래프트 반응을 관찰하기 위해 빛의 세기, 반응기 내의 온도 등 제반조건을 일정하게 유지시키면서 공중합체의 종류,



**Fig. 7.** Effect of irradiation time on photografting yield (wt%) of copolymer PSBs in THF solution upon irradiation with 350 nm UV light.

가한 친수성 단량체의 양, 빛 조사시간 등을 달리하여 이에 따른 그래프트율을 측정하였다. 광그래프트 반응시 350 nm의 자외선을 사용하였는데 그 이유는 254 nm의 짧은 파장의 자외선을 쬐이면 옥심 에스테르기의 분해반응이 일어나 반응이 효과적으로 진행되거나 폴리스티렌 주사슬의 광분해도 동시에 일어나기 때문에 적합하지 않았다.

Fig. 7은 합성된 공중합체들의 조사시간에 따른 광그래프트율을 측정한 결과이다. 조사시간이 증가하면 광그래프트율도 증가하였으며 공중합체 내에 BMVB 단위체의 양이 많을수록 그래프트율이 증가하였다. 이것은 공중합체 내에 빛에 민감한 BMVB 단위체의 양이 많을수록 광그래프트될 수 있는 자리가 많아 광그래프트율이 높으며 반대로 공중합체 내의 BMVB의 양이 적을수록 그래프트율이 감소하였다. 보고된 바에<sup>13</sup> 의하면 광그래프트시 광개시제를 사용할 경우 광개시제의 농도가 증가하면 그래프트 수율은 증가하나 어느정도 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 보인다. 이것은 과량의 광개시제가 존재함으로써 성장하는 고분자 사슬에 있는 라디칼들과 개시제 라디칼이 서로 커플링이 일어나 종결반응이 일어나기 때문으로 설명하고 있다. 본 실험의 경우에는 이와같은 종결반응이 관찰되지 않았는데 이것은 고분



**Fig. 8.** Effect of HEMA concentration on the photografting yield (wt%) of PSB-2 in THF. Irradiations were performed with 350 nm UV light for 6 hours.

**Table 2.** Photografting Yields (wt%) of PSB-2 in the Two Different Monomers as a Function of Irradiation Time

Irradiation time (hours)	Photografting yield (wt%)	
	HEMA	MAA
2	6	5
4	10	12
6	20	17
8	34	22
10	33	24

자 내에 광개시 그룹이 붙어 있어 생성되는 라디칼들이 서로 멀리 떨어져 있기 때문에 서로 결합할 수 없는 '회석효과' 때문으로 생각된다.

HEMA의 농도를 0에서 70 wt%까지 변화시키면서 측정한 광그래프트율의 변화를 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다. HEMA의 농도가 높을수록 광그래프트 수율은 증가하였으며 HEMA의 농도가 상당히 높을 때에도 광그래프트율이 감소하는 현상은<sup>16</sup> 보이지 않았는데 이것은 공중합체 내에 광개시제 역할을 하는 BMVB 단위체의 농도가 작기 때문으로 생각된다. 두 종류의 친수성 단량체인 HEMA와 MAA를 사용하여 조사시간에 따른 광그래프트 수율의 변화를 나타낸 결과는 Table 2와 같다. 두 종류의 단량체에

대하여 광그라프트 수율을 관찰한 결과 HEMA의 경우가 약간 높았는데 이것은 비극성인 폴리스티렌 사슬에 생성된 페닐카르복시 라디칼에 대한 두 단량체 사이의 극성 차이로 인한 것으로 생각되며 극성이 낮은 HEMA가 MMA에 비하여 고분자 사슬내에 침투가 용이하기 때문으로 생각된다.

본 실험에서 합성한 공중합체의 광그라프트반응 메카니즘을 생각해 보면 공중합체 내의 옥심 에스테르 그룹이 빛을 받아 가장 결합에너지가 약한 N-O 결합이 끊어져 고분자 페닐카르복시 라디칼과 여기에서 CO<sub>2</sub>가 떨어져 나온 페닐 라디칼이 생성되고 이 라디칼들과 단량체와 반응하여 광그라프트 반응이 일어난다. 한편 고분자 사슬로부터 분리된 iminyl 라디칼은 더욱 분해가 일어나 아세틸 라디칼이 생성되고 이것에 의해 단량체의 중합이 일어나 단일중합체가 생성되는 것으로 설명할 수 있다.

### 결 론

1. 폴리스티렌의 소수성의 성질을 친수성으로 개질시키기 위하여 합성한 옥심 에스테르기를 가진 단량체인 BMVB와 스티렌의 공중합체는 넣어진 단량체의 비와 조성비가 거의 일치하였으며 공중합체 내의 스티렌 단위체의 비율이 높을수록 분자량, 점도, 전환율이 증가하였다.

2. 공중합체 내의 옥심 에스테르 그룹의 광분해반응은 BMVB 단위체의 함량이 많을수록 분해가 잘 일어났다.

3. 광그라프트율은 빛조사 시간, 단량체의 농도, 공중합체 내의 BMVB의 단위체의 양이 증가할수록 광그라프트율은 증가하였다. 또한 일반적인 저분자 광개시제를 사용할 때 관찰되는 단량체의 농도 또는 광개시제의 농도가 증가하면 광그라프트율이 오히려 감소하는 현상은 실험조건 내에서는 관찰되지 않았다.

4. HEMA와 MMA 단위체의 종류에 따른 광그라프트율은 HEMA의 경우가 약간 높았는데 이것은 폴리스티렌 공중합체 사슬에 생성된 페닐카르복시 라디칼에 대한 두 단량체의 극성의 차이 때문으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 1992년도 한국과학재단의 특정기초연구비(과제번호 92-2500-05-01-3)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Y. Yagci and W. Schnabel, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 551 (1990).
2. A. Chapiro. "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Wiley & Sons Inc., New York, 1962.
3. F. Sundardi, A. Zubir, Y. Sabarinah, and W. Sofiarti, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A24**, 1369 (1987).
4. E. A. Hegazy, A. R. Ebaid, S. A. El-Sharabasy, A. M. Mousa, and A. Y. Hassan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2941 (1990).
5. N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson, and J. Hermans, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 54 (1960).
6. M. T. Razzak, K. Otsuhata, Y. Tabata, F. Ohashi, and A. Takeuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 645 (1988).
7. S. R. Shukla, G. V. Gopala Rao, and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 577 (1992).
8. H. Kubota, N. Yoshino, and Y. Ogiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1231 (1990).
9. Z. P. Yao and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1647 (1990).
10. H. Kubota, *Eur. Polym. J.*, **29**, 551 (1993).
11. K. H. Chae, K. M. Park, C. S. Kim, and K. D. Ahn, *Polymer (Korea)*, **12**, 263 (1988).
12. K. H. Chae, K. M. Park, and K. D. Ahn, *Polymer (Korea)*, **12**, 261 (1988).
13. K. H. Chae, K. M. Park, W. C. Choi, and J. M. Kim, *Polymer (Korea)*, **12**, 740 (1988).
14. M. Shirai, T. Masuda, M. Tsunooka, and M. Tanaka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 689 (1985).
15. S. Devi, A. K. Rakshit, and J. T. Guthrie, *Polym. Int.*, **25**, 23 (1991).
16. S. R. Shukla, G. V. Gopala Rao, and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2163 (1991).
17. J. F. Kinstle and S. L. Watson, Jr., *J. Rad. Curing*, **2**, 7 (1975).