

폴리스티렌계 고분자의 광그라프트 반응 :

II. Styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) 고무의 광그라프트 반응 및 광그라프트된 고분자의 물성

윤찬호* · 함희석** · 채규호†

*동강대학 환경위생과, **전남대학교 화학과, 전남대학교 고분자공학과 및 고분자기술연구소
(1998년 12월 19일 접수)

Photografting of Polystyrenic Polymers :

II. Photografting Reaction of Styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) Rubber and Properties of the Photografted Polymer

Chan Ho Yoon*, Heui Suk Ham**, and Kyu Ho Chae†

*Department of Environmental Hygiene, Dongkang College, Kwangju 500-714, Korea

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

Department of Polymer Engineering and Polymer Science & Technology Research Center

Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

†e-mail : khochae@chonnam.chonnam.ac.kr

(Received December 19, 1998)

요약: 삼원 공중합체인 styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS)의 소수성 성질을 친수성으로 개질하기 위하여 Friedel-Crafts 아실화 반응을 통하여 아세틸기를 도입한 다음 친수성 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 광그라프트시켰다. 광그라프트율은 빛의 조사시간, HEMA의 농도가 증가할수록 증가하였으며 트리에틸아민을 첨가하면 광그라프트율이 훨씬 더 증가하였다. 또한 광그라프트율이 증가할수록 물의 접촉각이 감소하는 것으로 보아 SEBS의 소수성 성질에서 친수성 성질로 개질되었음을 알 수 있었다. 유리 전이 온도는 그라프트율이 증가할수록 상승하였으며 TGA 분석 결과 SEBS에 비해 그라프트된 SEBS가 열적 성질이 상대적으로 하락하였고 여러 가지 유기용매에 대한 용해도가 현저히 감소하였다.

ABSTRACT: In order to change the hydrophobic property of styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) terpolymer from hydrophobic to hydrophilic property, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was photografted by the Friedel-Crafts acylation after acetylation of styrene moieties of SEBS. The photografting yield increased with irradiation time and HEMA concentration. It increased considerably with an addition of Et_3N . The contact angle of photografted SEBS with HEMA decreased with the photografting yield implying that the hydrophobic property of SEBS changed to hydrophilic. The glass transition temperature of photografted SEBS with HEMA increased with the photografting yield, while thermal stability decreased. Solubility of the photografted SEBS dropped with the photografting yield in organic solvents.

Keywords: photografting, SEBS rubber, acetylated SEBS, polymer modification.

서 론

고분자 공업이 광범위하고 급속히 발전함에 따라 그 소재인 합성고분자 재료에 요구되는 특성도 점차 복잡하고 다양화되고 있어 단일 단량체를 중합시킨 고분자만으로는 요구되는 모든 물성을 만족시키기 어렵기 때문에 새로운 요구에 대응할 수 있는 물성을 지닌 고분자 재료의 개발이 요구되고 있다. 따라서 고분자의 성질을 개선한다든지 특이한 기능을 갖는 새로운 고분자 재료를 제조하기 위하여 블렌딩, 블록 공중합, 그래프트 공중합 및 화학적 수식 등에 의한 고분자 재료의 개질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.¹⁻³

새로운 고분자 재료를 제조하기 위한 여러 가지 방법 중에서도 불규칙 공중합체뿐만 아니라 그래프트 공중합체의 합성을 통하여 새로운 재료로 응용하려는 노력이 계속되고 있다. 그러나 현재까지 블록 공중합체나 그래프트 공중합체의 실질적인 적용면에서 여러 가지 장애요인이 있는데, 이것은 자유라디칼 반응기구에 따라 반응이 수행될 경우 일반적으로 블록 공중합체나 그래프트 공중합체뿐만 아니라 단일 중합체의 생성이 동시에 수반되기 때문이다. 이온중합은 이러한 문제는 발생하지 않지만 라디칼중합에 비해 반응상의 여러 가지 어려움, 특히 반응성이 떨어진다든 단점 때문에 블록 혹은 그래프트 공중합 반응을 시킬 경우 라디칼 중합이 상대적으로 더 관심을 끄는 요인으로 생각된다.⁴⁻⁷

광그래프트 중합법은 방사선 조사와^{8,9} 광 조사에 의한 두 가지 방법이 있는데 방사선 조사법에 비해 광 조사법은 빛의 침투가 많은 제약을 받아 활성점이 신속하고 균일하게 형성되지 않는 단점이 있다. 그러나 이와 같은 결점에도 불구하고 자외선을 이용한 광그래프트 반응은 방사선 조사법에 비해 인체에 해가 적으며 설비비가 저렴하다는 경제성과 사용이 간편하다는 실용성 등의 장점이 있어 천연 고분자¹⁰⁻¹² 또는 범용 합성 고분자¹³⁻¹⁵ 등에 광범위하게 이용되고 있다.

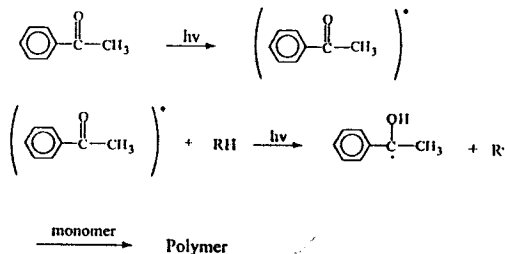
한편, 벤조페논과 같은 방향족 케톤은 자외선을 쬔다면 비교적 오랫동안 들뜬 삼중상태로 존재하기 때문에 수소추출반응에 의하여 쉽게 라디칼을 형성하며 안트라퀴논도 이 반응기구를 따르는 대표적인 물질이다. 이렇게 생성된 라디칼은 중합을 개시할 수 있는데,

Kinstle과 Weston은¹⁶ 상온에서 2-ethylhexyl methacrylate (EHMA)와 *N,N*-diethylaniline (DEA)의 존재하에서 poly(styrene-*co*-vinylbenzophenone)에 350 nm의 빛을 조사한 결과 단일 중합체인 poly(EHMA)와 그래프트 공중합체가 동시에 생성된다고 보고하였다.

본 실험실에서는 옥시메스테르 그룹을 가진 폴리스티렌 공중합체의 광그래프트 반응에 대하여 이미 보고한 바 있다.¹⁷ 본 연구에서는 열적 안정성, 가공성, 내구성, 투명성, 기계적 강도 등이 우수한 삼원 공중합체인 SEBS의 소수성 성질을 친수성으로 개질시켜 여러 가지 용도로 응용할 수 있도록 SEBS에 친수성 단량체의 광그래프트 반응을 시도하였다. 방향족 카르보닐 화합물들은 Scheme 1과 같이 들뜬 삼중상태에서 수소추출 반응에 의해서 라디칼이 생성되며 이 라디칼에 의해 중합반응이 일어나는 것을 이용하여 SEBS의 스티렌 단위체에 Fridel-Crafts 아실화 반응을 시켜 아세틸화된 SEBS를 합성한 다음, 여기에 친수성 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 광그래프트 시켰으며, 빛 조사시간, 단량체의 농도, 트리에틸아민의 존재 유무에 따른 광그래프트율과 이것에 따른 물점축각 및 물리적 성질의 변화를 관찰하였다.

실 험

시약과 용매. SEBS는 스티렌의 함량이 29 wt%인 Shell사의 Kraton[®] G-1652를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, HEMA는 Aldrich 화학회사 제품을 10% 수산화 나트륨으로 2번 씻고 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거한 다음 중합 금지제인 하이드



Scheme 1

로퀴논을 넣고 질소기류 하에서 감압증류시켜 정제하였다. 테트라히드로퓨란 (THF)은 calcium hydride로 건조시킨 후 증류하여 사용하였고 트리에틸아민은 단순증류하여 사용하였다. Acetyl chloride는 Junsei 화학회사 제품을 사용하였다.

기 기. 적외선 흡수분광기는 Shimadzu사 모델 430과 Mattson사의 Polaris TM FT-IR을 사용하였다. 시차주사 열분석기 (DSC)는 NETZSCH-Geoatebag사의 thermal analyzer를 사용하였으며 열중량 분석기 (TGA)는 Perkin-Elmer사의 모델 7을 사용하여 질소기류 하에서 20 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 스핀코팅 장치는 Able사의 모델 ASS-301을 사용하였고 물점측각의 측정은 Rame-Hart 회사제의 모델 100을 사용하였다. GPC는 영인과학의 모델 910 solvent delivery system과 일본 Shimadzu사 자외선 검출기인 UVD-2를 연결시켜 사용하였으며 컬럼은 Waters 회사제 Styragel HR-3을 사용하였고 폴리스티렌을 표준시료로 사용하여 분자량을 측정하였으며 유속은 10 mL/min으로 조절하였다.

자외선 조사장치. 용액상태의 광그라프트 반응에 사용한 광화학 반응기는 The Southern New England UV 회사제의 모델 RPR-100에 350 nm 자외선 램프 4개를 사용하였으며 시료를 질소치환 후 10 cm 떨어진 위치에 고정시키고 빛을 조사하였다. 필름상태의 광그라프트 반응에 사용한 광화학 반응기는 같은 회사 모델 RPR-208의 모듈 하나를 옆으로 뉘어 350 nm의 U자형 램프를 사용하여 시료를 덮개가 있는 파이렉스 접시에 넣고 질소를 치환시킨 후 밀봉하여 10 cm 떨어진 위치에서 빛을 조사하였다.

아세틸화된 SEBS의 합성. 250 mL의 둥근 플라스크에 SEBS 5.00 g과 시클로헥산 80 mL를 넣고 상온에서 완전히 녹인 후 무수 $AlCl_3$ (3.00 g, 22 mmol)을 가하고 1시간 동안 교반하였다. 여기에 acetyl chloride (2 mL, 22 mmol)를 재빨리 가한 후 시클로헥산 50 mL를 더 첨가한 다음 50 °C로 환류하면서 12시간 동안 반응시켰다. 반응물로부터 물에 침전시킨 후 남아있는 알루미늄 착체를 제거하기 위하여 메탄올과 0.1 N 염산용액 (50 : 50, vol%)으로 3번 씻은 후 다시 메탄올로 1회 씻은 다음 50 °C의 진공오븐에서 5시간 동안 건조시켰다. 아세틸화된

SEBS는 95 wt%로 얻어졌다.

광그라프트 반응.

필름상태에서의 반응: 트리에틸아민이 광그라프트울에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 아세틸화된 SEBS 6.00 g을 THF 50 mL에 완전히 녹인 후 슬라이드 유리 (2.5 × 6.5 cm)에 스핀코팅 장치를 사용하여 800 rpm으로 10초간, 1000 rpm으로 10초간 유지하여 코팅한 다음 50 °C의 진공오븐에서 건조시켰다. 아세틸화된 SEBS가 코팅된 슬라이드 유리를 HEMA와 메탄올의 혼합용액 (50 : 50, vol%) 30 mL가 들어있는 두 개의 파이렉스 접시에 넣고 하나에는 트리에틸아민 (1.0 mL, 10 mmol)을 첨가하고 나머지 하나에는 트리에틸아민을 첨가하지 않고 12시간 동안 팽윤시킨 다음 20분간 질소치환 후 밀봉하였다. 밀봉된 접시에 350 nm의 자외선을 조사하였다.

HEMA의 농도에 따른 광그라프트울을 조사하기 위하여 위와 동일한 방법으로 시료를 준비하고 HEMA/메탄올의 비를 각각 70/30, 50/50, 30/70 (vol%)으로 변화시켜 반응시켰으며 트리에틸아민은 첨가하지 않았다. 생성된 HEMA의 단일중합체는 Soxhlet 장치로 제거하였으며 50 °C 진공오븐에서 건조시킨 다음 그라프트울을 측정하였다.

용액상태에서의 반응. 조사시간에 따른 광그라프트울을 조사하기 위하여 아세틸화된 SEBS 4.00 g을 HEMA/THF의 비가 50/50 (vol%)인 용액 100 mL에 녹인 다음 10개의 파이렉스 관에 각각 10 mL씩 분배하여 넣었다. 5개의 시료에는 트리에틸아민을 각각 0.1 mL (1 mmol)를 넣고 나머지 5개의 시료에는 트리에틸아민을 넣지 않고 20분간 질소를 불어 넣어 산소를 제거한 후 밀봉하였다. 이 시료에 merry-go-round를 사용하여 350 nm의 자외선을 조사하였다.

HEMA의 농도에 따른 광그라프트울을 조사하기 위하여 HEMA/THF의 비를 각각 30/70, 50/50, 70/30 (v/v)으로 변화시켜 위와 같은 조건하에서 실험하였으며 트리에틸아민은 첨가하지 않았다. 반응물은 증류수에 침전시킨 후 침전물을 다시 메탄올을 용매로 사용하여 Soxhlet 장치로 하루동안 환류시켜 단일중합체를 제거한 다음 50 °C의 진공오븐에서 건조시켰다. 건조시킨 후 무게를 측정하여 그라프트울을 측정하였다.

단일중합체의 생성을 측정. 용액상태의 광그래프트 반응에서 친수성 단량체의 농도에 따른 단일중합체의 생성율은 광그래프트 반응시 메탄올의 침전에 의해서 얻어진 침전물을 진공오븐에서 건조시킨 후 무게 (W_x)를 측정하는 다음, 메탄올을 용매로 사용한 Soxhlet 장치를 이용하여 단일중합체를 제거한 후 건조시켜 무게 (W_y)를 측정하였다.

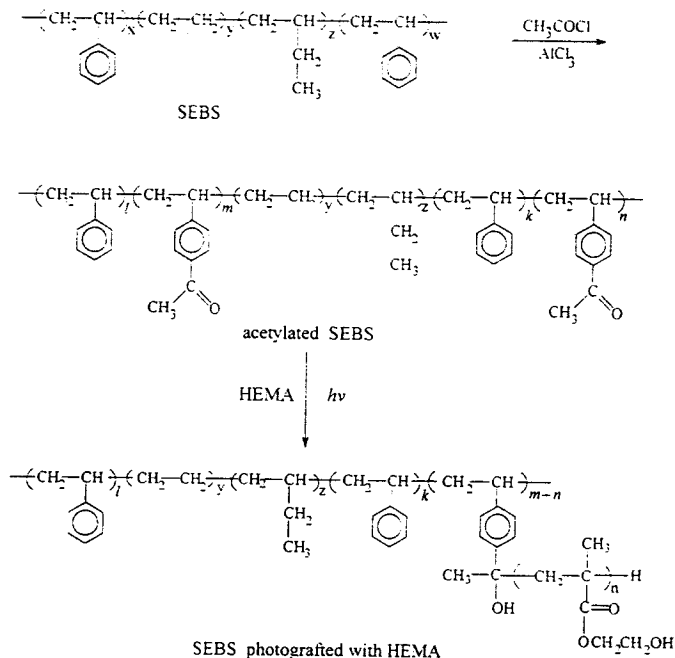
물접촉각 측정. HEMA를 광그래프트시킨 SEBS 필름은 메탄올을 용매로 사용하여 Soxhlet 장치로 하루동안 환류시키고 단일중합체를 제거한 다음 진공 오븐에서 건조시켜 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 건조시킨 시료의 표면의 위치를 변경해 가면서 증류수를 주사기로 10 μ L씩 일정하게 떨어뜨린 후 30초 후에 접촉각을 측정하였으며 측정 횟수는 5회로 실시하여 그 평균값을 구하였다.

결과 및 고찰

SEBS의 아세틸화 및 광그래프트 반응의 확인. 아세틸화된 SEBS는 Scheme 2와 같이 Fridel-Crafts

아실화 반응에 의해서 합성한 다음 메탄올에 침전시켜 정제하였다. 아세틸화된 SEBS의 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 3000 cm^{-1} 부근에서 방향족 C-H와 지방족 C-H의 흡수띠가 나타났으며 아세틸화 반응에 의해 생성된 케톤기의 신축운동에 의한 새로운 흡수띠가 1678 cm^{-1} 에서 나타난 것으로부터 아세틸화된 SEBS가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 아세틸화된 SEBS의 아세틸화 정도는 GPC를 사용하여 측정하였는데 SEBS의 수평균 분자량은 373000으로, 아세틸화된 SEBS의 수평균 분자량은 416000으로 관찰되었으며 스티렌 단위체의 70%가 아세틸화된 것으로 나타났다.

용액상태에서 광그래프트 반응을 확인하기 위하여 아세틸화된 SEBS의 필름에 HEMA : 메탄올의 비를 50 : 50 (vol%)으로 하여 3시간 동안 350 nm의 빛을 조사한 후 HEMA 단일중합체를 제거한 다음 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰하였다. 3491 cm^{-1} 에서 광그래프트된 HEMA의 -OH기에 의한 흡수띠와 1725 cm^{-1} 에서 에스테르기에 있는 카르보닐기의 강한 흡수띠가 나타났으며 1683 cm^{-1} 에서 케톤기의 흡



Scheme 2

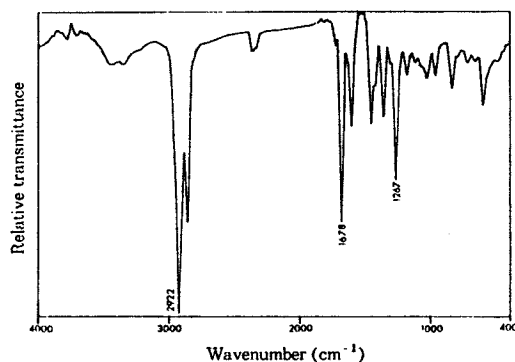


Figure 1. IR spectrum of acetylated SEBS (KBr pellet).

수띠를, 1155 cm^{-1} 에서 C-O-C 기의 신축운동에 의한 흡수띠를 관찰할 수 있었고 1605 cm^{-1} 에서 폴리스티렌 방향족의 C=C 이중결합의 흡수띠가 나타난 것으로 보아 HEMA가 그래프트되었음을 확인할 수 있었다.

한편, 필름상태에서 빛의 조사시간에 따른 광그래프트 반응의 진행정도를 확인하기 위해 필름상태에서 HEMA : 메탄올의 비를 50 : 50 (v/v)으로 하여 350 nm의 자외선을 0, 1 및 5시간 동안 쬔 다음 단일중합체를 Soxhlet 장치로 제거하고 ATR 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 점선으로 표시된 A는 자외선을 조사하기 전의 아세틸화된 SEBS의 적외선 흡수 스펙트럼으로서 카르보닐기가 1680 cm^{-1} 부근에서 강하게 나타났다. 실선으로 표시된 B는 1시간 동안 자외선을 조사한 다음의 적외선 흡수 스펙트럼으로서 HEMA가 광그래프트됨에 따라 1680 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 점점 감소하였고 1728 cm^{-1} 부근에서 HEMA 단위체에 있는 새로운 에스테르 카르보닐기의 흡수띠가 점점 증가하였다. C는 자외선을 5시간 동안 조사시킨 후의 적외선 흡수 스펙트럼으로서 1680 cm^{-1} 의 흡수띠가 거의 나타나지 않았다. 따라서 아세틸화된 SEBS의 표면에 HEMA가 자외선을 조사함에 따라 점차 광그래프트 반응이 일어남을 확인할 수 있었다.

광그래프트 반응 특성. 여러가지 조건에서 아세틸화된 SEBS에 대한 광그래프트율을 측정하기 위하여 용액상태 또는 필름상태에서 빛의 세기, 반응기 내의 온도 등 제반 조건을 일정하게 유지시키면서 자외선의 조사시간, 친수성 단량체의 농도, 트리에틸아민의

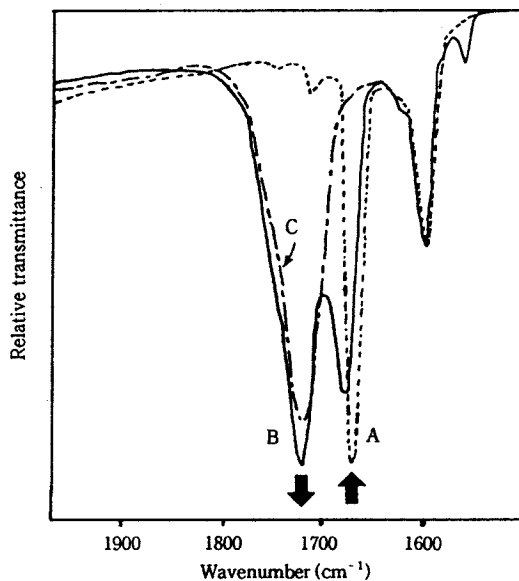


Figure 2. FT/IR attenuated total refractance spectrum of HEMA photografted SEBS film on various irradiation time of (A); 0 hr, (B); 1 hr, and (C); 5 hrs. (HEMA/methanol volume ratio of 50/50).

$$X(\%) = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

X: 광그래프트율 (%)

W_o : 처음 넣어준 공중합체의 무게 (0.4 g)

W_g : 광그래프트된 고분자의 무게

유무에 따른 광그래프트율을 측정하였다.

용액상태에서의 광그래프트율은 식 (1)에 의하여 측정하였다. Fig. 3은 아세틸화된 SEBS의 용액상태에서 HEMA와 THF의 부피의 비에 따른 광그래프트율을 나타낸 결과이다. HEMA의 농도와 조사시간이 증가할수록 광그래프트율이 증가하였다. 한편, HEMA : THF의 부피비가 50 : 50인 경우에 트리에틸아민을 넣었을 때와 넣지 않았을 때의 광그래프트율을 비교하면 트리에틸아민을 첨가하였을 때가 넣지 않았을 경우보다 광그래프트율이 약 2배정도 증가하였다.

필름상태에서의 광그래프트율은 다음 식 (2)에 의하여 측정하였다. Fig. 4는 아세틸화된 SEBS의 필름상태에서 반응용액을 메탄올로 사용하였을 때 조사시간에 따른 광그래프트율을 측정한 결과인데 용액

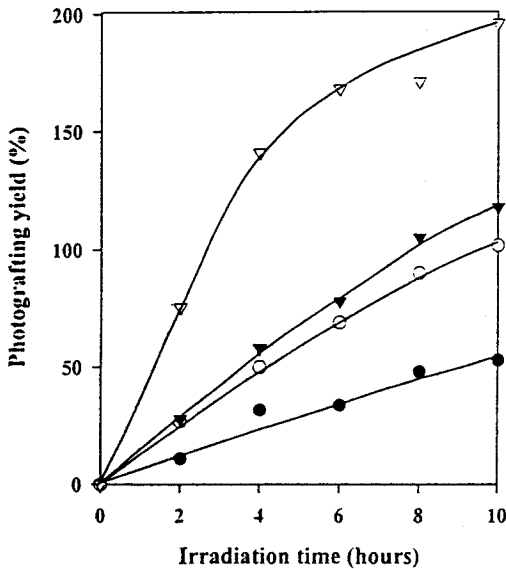


Figure 3. Effect of HEMA concentration on the photografting yield (wt%) of the acetylated SEBS upon irradiation with 350 nm UV light in solution state. HEMA / THF volume ratio of (▼); 70/30, (○); 50/50, (●); 30/70, and (▽); 50/50 in the presence of 0.1 M Et₃N.

$$X(\%) = \frac{W_g - W_a}{W_a - W_b} \times 100 \quad (2)$$

X : 광그래프트율 (%)

W_a : 아세틸화된 SEBS가 코팅된 슬라이드 글라스의 무게

W_b : 슬라이드 글라스의 무게

W_g : 광그래프트된 슬라이드 글라스의 무게

상태의 경우와 마찬가지로 HEMA의 농도가 높을수록 그리고 조사시간이 길어질수록 광그래프트율은 증가하였다. 또한, 필름상태에서 트리에틸아민을 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 경우에 따른 광그래프트율을 관찰한 결과, 트리에틸아민을 넣었을 때 광그래프트율이 훨씬 증가함을 알 수 있었다.

이상의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 용액과 필름상태의 광그래프트 반응 모두에서 빛 조사시간이 길어지고 HEMA의 농도가 높을수록 광그래프트율이 증가하였다. 광그래프트 반응시 트리에틸아민을 넣었

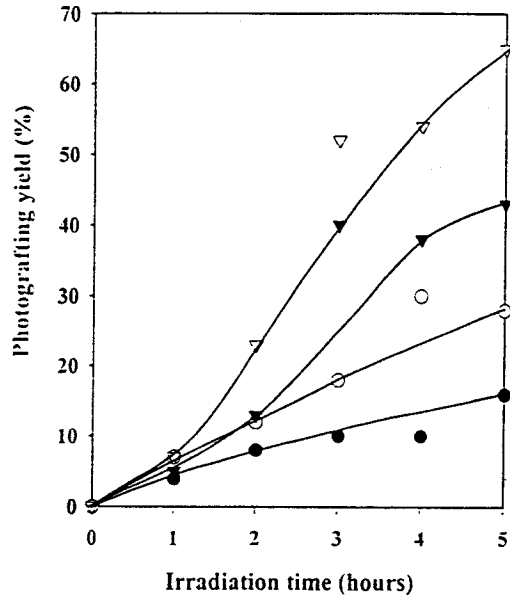


Figure 4. Effect of HEMA concentration on the photografting yield (wt%) of acetylated SEBS film upon irradiation with 350 nm UV light in the absence of Et₃N. HEMA/methanol volume ratios of (▼); 70/30, (○); 50/50, (●); 30/70, and (▽); 50/50 in the presence of 0.1 M Et₃N.

을 때와 넣지 않았을 때를 비교한 결과 트리에틸아민을 넣었을 때 광그래프트율이 훨씬 증가하였다. 이와 같은 결과는 카르보닐기를 갖는 방향족 화합물의 들뜬 삼중상태에서 직접적인 수소 추출반응에 의한 라디칼이 생성보다는 트리에틸아민이 존재할 경우에는 Scheme 3에서와 같이 삼중상태의 벤조페논이 트리에틸아민으로부터 전자를 받아 exciplex를 형성하고 다시 아민에 있는 질소의 α 위치 수소가 이동하여 라디칼을 생성하는 반응이 보다 효과적으로 일어나기 때문이라 생각된다.¹⁸

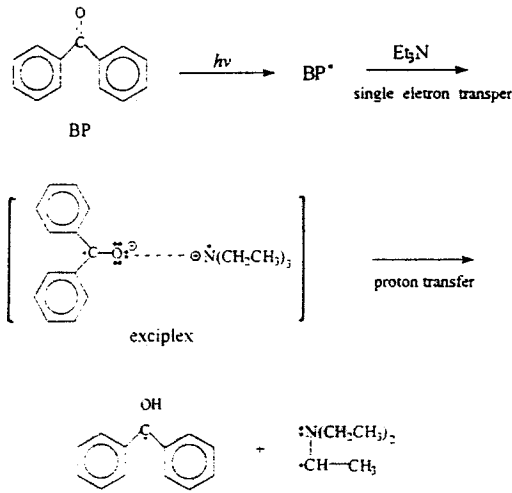
광그래프트 반응에 의해 생성되는 단일중합체의 생성율은 다음 식 (3)에 의하여 측정하였다.

$$Y(\%) = \frac{W_x - W_y}{W_y} \times 100 \quad (3)$$

Y : 단일중합체 생성율 (%)

W_x : 침전물의 무게

W_y : 광그래프트된 고분자의 무게



용액상태에서 HEMA의 농도에 따라 조사시간에 따른 단일중합체의 생성율을 측정한 결과는 Fig. 5와 같다. 조사시간이 증가할수록 그리고 HEMA의 농도가 높을수록 단일중합체의 생성율이 증가하였다. 이와같은 결과는 광그라프트 반응시 그라프트된 중합체와 단일중합체가 동시에 생성되며 HEMA의 농도가 높을수록 단일중합체의 생성속도도 상대적으로 증가하기 때문이다.

물리적 성질의 변화. 본 실험에서 합성한 SEBS 유도체들의 여러 가지 유기용매에 대한 용해성을 조사한 결과는 Table 1과 같다. SEBS는 THF, 시클로헥산, 톨루엔에는 잘 녹았으나 아세틸화된 SEBS는 THF에만 잘 녹았으며 시클로헥산, 톨루엔, 디메틸 아세트아마이드에는 약간 녹았고 아세톤, 메탄올, DMSO 등에는 전혀 용해되지 않았다. 용액상태에서 HEMA가 광그라프트된 SEBS의 경우 그라프트율이 50% 이하에서는 DMAc, DMSO와 같은 극성용매와 THF 등에 약간 녹았으나 50% 이상 그라프트된 SEBS는 여러 가지 유기용매에 전혀 용해되지 않았다. 이것은 HEMA의 광그라프트율이 높아지면 고분자 내의 HEMA 사슬에서 강한 수소결합으로 인하여 용해도가 현저히 감소하기 때문으로 생각된다.

SEBS의 소수성의 성질을 친수성으로 개질하기 위하여 HEMA를 필름상태에서 광그라프트시키고 개질

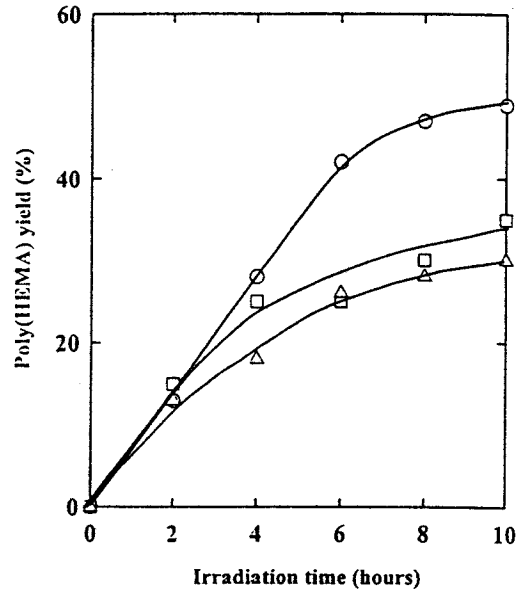


Figure 5. Poly(HEMA) yield as a function of irradiation time during the photografting process at various HEMA concentration in solution state. HEMA/THF volume ratios of (○); 70/30, (□); 50/50, (△); 30/70.

Table 1. Solubility of SEBS and Modified SEBS in Various Solvents at Room Temperature

	SEBS		photografting yield(%)	
	SEBS	acetylated SEBS	56	118
H ₂ O	-	-	-	-
acetone	-	-	-	-
dimethyl sulfoxide	-	-	+	-
cyclohexane	++	+	-	-
toluene	++	+	-	-
THF	++	++	+	-
dimethylacetamide	-	+	++	+

-, insoluble; +, slightly soluble; ++, fairly soluble.

여부는 접촉각의 변화로써 관찰하였다. Fig. 6은 HEMA로 광그라프트된 SEBS 필름의 광그라프트율과 물에 대한 접촉각과의 관계를 나타낸 것이다. 일반적으로 물접촉각 측정시 $\theta > 90^\circ$ 인 경우에는 소수성이고, $\theta < 90^\circ$ 인 경우에는 친수성으로 알려져 있다.¹⁹ SEBS의 물에 대한 접촉각을 측정한 결과 SEBS가 약 94° 로서 소수성을 나타내었으나 친수성 단량체인 HEMA의 광그라프트율이 증가함에 따라 물접촉각은 94° 에서 70° 로 점차 감소하였다. HEMA 단일중

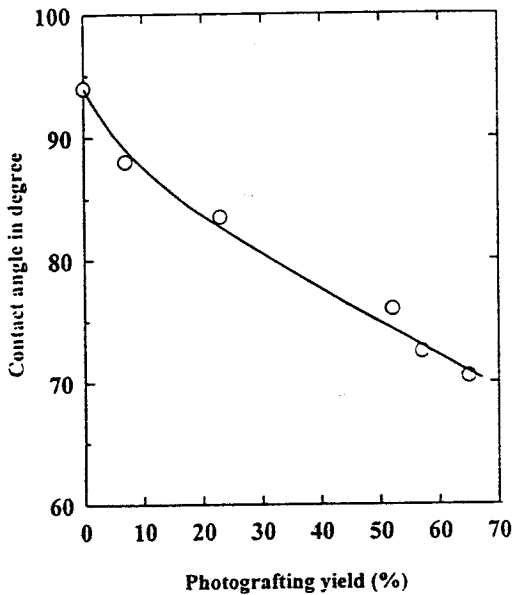


Figure 6. Contact angle changes of HEMA photografted SEBS films prepared in film state as a function of the grafting yield (wt%).

합체의 물접촉각은 62°에서 관찰되었으며 광그래프트된 SEBS는 HEMA와 SEBS 사이의 값을 가지고 있는 것으로 보아 친수성 단량체인 HEMA가 광그래프트됨으로서 SEBS의 소수성의 성질이 친수성으로 변화되었음을 확인하였다.

SEBS, 아세틸화된 SEBS, 그리고 용액상태에서 HEMA가 광그래프트된 SEBS를 질소기류 하에서 20 °C/min의 승온속도로 측정한 열중량 분석의 결과는 Fig. 7와 같다. (A)는 SEBS의 열중량 분석곡선으로서 450 °C까지 안정한 열적 성질을 보이다가 급격히 분해되기 시작하여 490 °C 부근에서 완전히 분해되었으며 (B)는 아세틸화된 SEBS의 경우로서 120 °C부터 서서히 무게가 감소되어 210 °C에서 약 4%의 무게감소를 보였고 안정된 상태로 400 °C 이상까지 유지하다가 500 °C 부근에서 완전히 분해되었다. (C)는 HEMA의 광그래프트율이 196 wt%인 SEBS로서 200 °C부근에서부터 서서히 분해가 시작되어 400 °C에서는 38%의 무게 감소를 보였고 490 °C부근에서 완전히 분해하였다. 이와 같은 결과는 HEMA가 SEBS에 비해 상대적으로 열적 성질이 낮기 때문에 HEMA가 광그래프트됨으로서 열적 성질

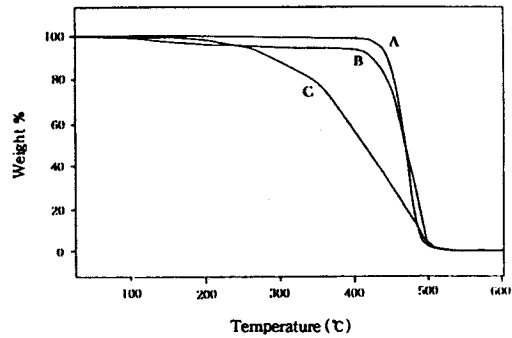


Figure 7. TGA thermogram of (A) SEBS, (B) acetylated SEBS, and (C) 196 wt% HEMA photografted SEBS prepared in solution state.

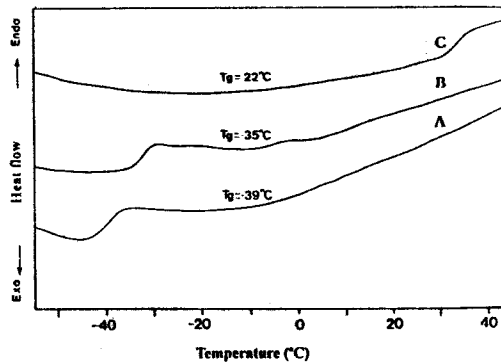


Figure 8. DSC thermogram of (A) SEBS, (B) acetylated SEBS, and (C) 196 wt% HEMA photografted SEBS prepared in solution state.

이 하락하는 결과를 나타낸 것으로 생각된다.

질소기류 하에서 20 °C/min의 승온속도로 SEBS, 아세틸화된 SEBS, 그리고 HEMA가 용액상태에서 광그래프트된 SEBS (광그래프트율 = 196 wt%)를 DSC로 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다. (A)는 SEBS의 DSC thermogram으로서 유리 전이 온도는 -39 °C로 낮았으나 (B)와 같이 아세틸화된 SEBS의 경우는 유리 전이 온도가 약 4 °C 정도 상승하였다. 한편, (C)는 HEMA가 196% 광그래프트된 SEBS로서 유리 전이 온도는 22 °C까지 상승하였다.

Table 2는 용액상태에서 HEMA로 광그래프트된 SEBS의 광그래프트율에 따른 유리 전이 온도를 측정한 결과이다. HEMA의 광그래프트율이 각각 76%에서 196%로 증가함에 따라 유리 전이 온도는 -18 °C

Table 2. T_g of HEMA Photografted SEBS with Different Photografting Yield

photografting yield (%)	76	141	168	196
T_g (°C)	-18	5	15	22

로부터 22 °C 까지 점차 상승하였다. 이 결과는 그래프트율이 증가할수록 입체적인 장애에 의하여 분자의 거동이 제약되고 분자량이 증가하며 분자의 결정성이 증가하는 복합적인 요인때문에 유리 전이 온도가 점점 상승한 것으로 설명할 수 있다.^{20,21}

결 론

열적 안정성, 가공성, 내구성, 투명성, 기계적 강도가 우수한 삼원 공중합체인 SEBS의 소수성 성질을 친수성으로 개질하기 위하여 SEBS를 Friedel-Crafts 아세틸화시킨 다음 친수성 단량체인 HEMA를 광그래프트시키는 반응에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HEMA에 의한 SEBS의 광그래프트 반응은 필름상태와 용액상태 모두 자외선의 조사시간 및 HEMA의 농도가 증가할수록 광그래프트율이 증가하였으며 HEMA 단일중합체의 생성율도 함께 증가하였다. 또한, 트리에틸아민을 첨가하면 광그래프트 반응의 효율이 훨씬 증가하였다.

2. SEBS에 HEMA의 광그래프트율이 증가할수록 물에 대한 접촉각이 감소하는 것으로 보아 SEBS의 소수성의 성질이 친수성으로 개질되었음을 확인할 수 있었다.

3. SEBS에 HEMA의 광그래프트율이 증가할수록 유리 전이 온도는 상승하였으나 열적 성질은 하락하였으며 여러 가지 유기용매에 대한 용해도는 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 전남대학교 연구년 교수 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Yagci and W. Schnabel, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 551 (1990).
2. H. Kawai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2147 (1964).
3. G. L. Slonimskii, *J. Polym. Sci.*, **30**, 625 (1959).
4. C. Riess, G. Hurtrez, and T. Bahadur, "Block Copolymer", in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by H. Mark, vol. 2, p. 324, John Wiley and Sons, New York, 1985.
5. R. Jerome, R. Tayt, and T. Quhadi, *Prog. Polym. Sci.*, **10**, 87 (1984).
6. M. J. M. Abadie and D. Qurahmoune, *Brit. Polym. J.*, **198**, 274 (1987).
7. O. Nuyken and R. Wendner, *Adv. Polym. Sci.*, **73**, 145 (1986).
8. F. Sundardi, A. Zubir, Y. Sabarinah, and W. Sofiarti, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A24**, 1369 (1987).
9. E. A. Hegazy, A. R. Ebaid, S. A. El-Sharabasy, A. M. Mousa, and A. Y. Hassan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2941 (1990).
10. N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson, and J. Hermans, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 54 (1960).
11. M. T. Razzak, K. Otsuhata, Y. Tabata, F. Ohashi, and A. Takeuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 645 (1988).
12. S. R. Shukla, G. V. Gopala Rao, and A. R. Athalye, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 577 (1992).
13. H. Kubota, N. Yoshino, and Y. Ogiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1231 (1990).
14. Z. P. Yao and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1647 (1990).
15. H. Kubota, *Eur. Polym. J.*, **29**, 551 (1993).
16. J. F. Kinstle and S. L. Watson, Jr., *J. Rad. Curing*, **2**, 7 (1975).
17. K. H. Chae, C. H. Yoon, and H. S. Ham, *Polymer (Korea)*, **20**, 17 (1996).
18. J. F. Rabek, "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", p. 269, John Wiley & Sons, New York, 1987.
19. The Polymer Society of Korea, "Experiments in Polymers", p. 219, Free Academy, Seoul, 1993.
20. K. Yamashita, K. Ito, H. Tsuboi, S. Takahama, and K. Tsuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1445 (1990).
21. G. Geuskens and M. N. Kanda, *Eur. Polym. J.*, **9**, 877 (1991).