

Poly (Methyl Methacrylate)에 대한 Vinyl Acetate 의 광조사 그래프팅

沈 貞 燮 · 金 宗 洙 · 李 鎮 國

서울대학교 工科大学 工業化學科

(1979년 12월 30일 접수)

Photoinduced Graft Copolymerization of Vinyl Acetate to Poly(Methyl Methacrylate)

Jyong Sup, Shim, Jong Soo, Kim, Jin Kook, Lee.

Department of Chemical Technology Seoul National University

(Received December 30, 1979)

요약 : 고흡수 상태에서 강도가 높은 hydrogel 을 개발할 목적으로 2,3-butanedione-o-methacryloyl oxime(이하 BMO 라 약함)을 합성하고 그 광분해 특성을 조사하였으며 BMO 와 methyl methacrylate(이하 MMA 라 약함)의 공중합물[poly (MMA-co-BMO)]을 만들어 여기에 대한 vinyl acetate 의 광조사 그래프팅을 시도하였다. BMO 는 360nm 부근인 장파장 영역에서도 광분해가 잘 일어났으며 광분해 속도는 BMO 농도에 1 차였다. PMMA 에 대한 vinyl acetate 의 광조사 그래프팅은 전혀 일어나지 않았으며 poly(MMA-co-BMO)에 대하여는 동일한 조건하에서 잘 이루어졌다. 이때 그래프팅율은 반응초기에는 매우 낮았으나 시간에 따라서는 괴상중합시의 중합곡선경향과 흡사하게 급격히 증가하였다. 광조사 그래프팅 중합속도는 대체로 BMO 몰분율의 평방근에 비례하였다.

Abstract A method for the development of a super hard hydrogel at the high water absorption state is proposed synthesizing 2,3-butanedione-o-methacryloyl oxime (BMO), studying its photolysis character, and intending to photoinduced graft copolymerization of vinyl acetate onto combined poly MMA-BMO.

Rapid photolysis reaction for BMO was occurred at the rather long range that was even to 360nm wavelength. The photolysis reaction rate was found first order to the BMO mole concentration. Photoinduced graft copolymerization of vinyl acetate to PMMA was never happened, but the reaction to poly (MMA-co-BMO) took place very nicely at the same conditons. Graft ratio was found bottom low at the start of the polymerization, but in process of time it was achieved rapid growth as similar manner as that of polymerization curve in the bulk polymerization.

The rate of photoinduced graft copolymerization has been shown some linearity to the root mean square mole fraction of BMO.

1. 서 론

고흡수(高吸水)상태에서 강도가 높은 hydrogel 은 다방면에서 그 용도가 크게 기대된다. 이를테면 vinylalcohol-acrylate 공중합체 계의 hydrogel¹은 공기중의 수분을 예민하게 흡수하며 반복사용이 가능하므로 좋은 건조제로서, 또한 이 hydrogel 은 기름과 같은 비극성 액체를 거의 흡

수하지 않고 비극성 액체와 물의 혼합물에서 물만을 선택 흡수하므로 유수(油水) 분리제로서의 기능도 발휘한다는 것이다. 이밖에 농원에에서의 보수제(保水劑), 토건분야에 있어서 흡수 가 공제, 대전 방지제로서 화성품 분야에서도 그 역할이 크게 기대되고 있다.

본 연구에서는 고흡수 상태에서 강도가 높은 hydrogel 을 개발함을 목적으로 우선 그 기초 연

구로 BMO를 합성하고 그 광분해 특성을 조사하였으며 poly(MMA-co-BMO)에 vinyl monomer로 vinyl acetate를 택하여 광조사 그래프팅을 시도하여 흥미있는 결과를 얻었기에 이에 보고한다.

2. 실험

2-1. BMO의 합성

S. I. Hong 및 M. Okawara의 방법²에 따라 합성하였다. 즉 diacetyl monoxime 10g(0.1 mole)을 methylene chloride 50ml와 pyridine 8.9g(0.11mole) 혼합용액에 녹인 다음 methacryloyl chloride 11.6g(0.11 mole)을 적가하였다. 40°C에서 2시간 유지한 다음 생성물은 물로 씻고 Na₂SO₄로 탈수한 다음 n-hexane에서 재결정시켜 바늘 모양의 결정을 얻었다.

수율 6.6g(39%), mp 35.5~36.5°C, obs. C, 56.14%; H, 6.55%; N, 8.28%. calc. C, 56.19%; H, 6.55%; N, 8.27%.

2-2. 시 약

Methyl methacrylate

시판 시약급 methyl methacrylate를 가성소다 10% 수용액으로 methyl methacrylate층이 투명하게 될 때까지 씻고 증류수로 중성이 될 때까지 씻어 중합 억제물을 제거하였다. 황산나트륨으로 건조한 다음 실험 직전에 감압증류하여 사용하였다.

bp 33~35°C/60mmHg.

2-3. 분 석

NMR

1, 1, 1, 3, 3, 3-hexamethyldisilazane을 표준물질로 CDCl₃을 용매로 하여 JNM-MH 100형을 사용하여 분석하였다.

IR

BMO는 KBr pellet로 하고 중합물은 필름으로 만들어 JASCO-701G형을 사용하여 분석하였다.

UV-Vis

폴리머 제 4 권 제 2 호 1980년 3월

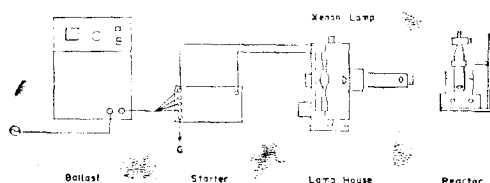


Figure 1. Schematic diagram of photolysis apparatus.

n-hexane을 용매로 하여 Shimadzu MPS-5000형을 사용하여 분석하였다.

원소분석

Yanagimoto MT-2형을 사용하여 분석하였다.

2-4. BMO의 광분해

광분해 장치는 Fig. 1과 같으며 광원으로는 Ushio社제 UXL 500 D Xenon Lamp을 사용하였다. 광분해는 먼저 BMO의 n-hexane용액(10⁻⁴ mole/l)을 배기공이 부착된 내경 25mm, 길이 190mm인 pyrex 반응기에 넣고 광원으로 부터 500mm 거리에 두어 실온에서 자외선을 조사하였다. 시간에 따른 광분해 과정은 UV-Vis spectrophotometer로 추적하였다.

2-5 MMA와 BMO의 용액 공중합

목크를 부착한 pyrex 중합관에 Table I과 같은 비율로 MMA, BMO, 및 AIBN 0.1mol%를 정확히 달아넣고 benzene에 완전히 용해시킨 후 3회에 걸쳐 질소 스트림으로 산소를 치환한다. 중합관은 진탕기에 부착하여 60±0.2°C의 항온조에 넣어 일정시간 반응시켰다. 생성된 중합물은 에테르와 메탄올에서 재침전시킨 다음 40°C로 유지된 진공 건조기에서 24시간 감압 건조하여 무게를 달아 중합율을 구하였다. 중합율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$x = (S_f / S_0) \times 100$$

여기서 x : 중합율

S_0 : 처음 넣어준 monomer의 무게

S_f : 건조된 중합물의 무게

2-6. PMMA 에 대한 Vinyl acetate 의 광조사 그래프팅

코크를 부친 실험 2-4와 동일한 pyrex 중합관에 PMMA 약 0.25g 을 정확히 달아넣어 vinyl acetate 5ml 에 완전히 용해시킨 다음 3회에 걸쳐 질소 스트림으로 산소를 치환시킨후 이것을 20~25°C 의 항온조에서 자석 교반기로 일정한 속도로 내용물을 저어주면서 실험 2-4와 동일한 광원을 사용하여 동일한 방법으로 광조사 그래프팅시켰다. 그래프팅율은 다음식에 의해 계산하였다.

$$x = \frac{S_f - S_0}{S_0} \times 100$$

여기서 x : 그래프팅율

S_0 : 처음 넣어준 중합물의 무게

S_f : 그래프팅 중합물의 무게

2-7. MMA 와 BMO 의 공중합물에 대한 Vinyl acetate 의 광조사 그래프팅

실험 2-4때와 동일한 pyrex 중합관에 MMA와 BMO 의 공중합물 약 0.25g 을 정확히 달아넣고 vinyl acetate 5ml 에 완전히 녹인다음 실험 2-4와 동일한 광원을 사용하여 동일한 방법으로 광조사 그래프팅시켜 그래프팅율을 측정하였다.

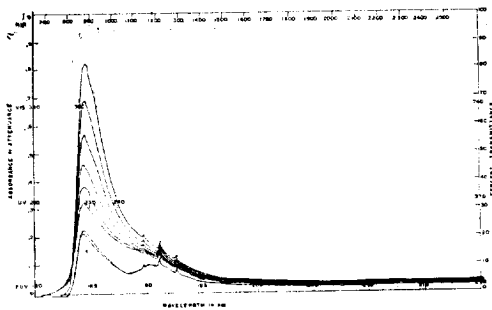


Figure 2. Ultraviolet spectra of BMO.

3. 결과 및 고찰

3-1. BMO 의 광분해

광조사 시간에 따른 BMO 의 흡광도 변화를 나타내는 자외선 흡수 스펙트라를 Fig. 2에 표시

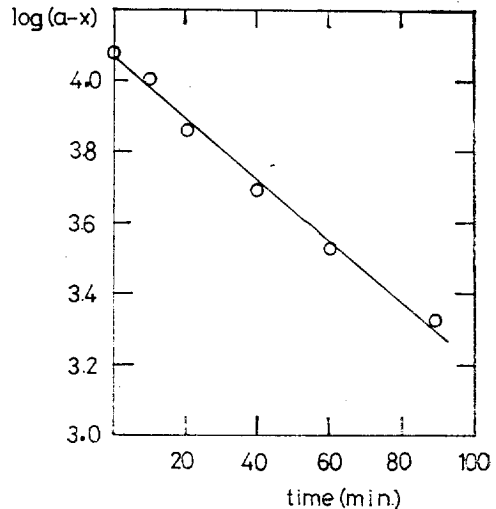


Figure 3. Time-log(a-x) curve for photolysis of BMO.

solvent : n-hexane
concentration : 10^{-4} mol/l

하였고 이 결과를 Table II에 나타내었다. 그리고 $\log(a-x)$ 의 시간에 따른 변화를 Fig. 3에 표시하였다.

여기서 보면 n-hexane 용액에서의 BMO 의 광분해 속도는 시간과 $\log(a-x)$ 의 관계가 직선이라는 것으로 부터 농도에 대하여 1 차임을 알수

Table I Irradiation Time vs. Absorbance for Photolysis of BMO

time(min)	$a \times 10^{-4}$	$(a-x) \times 10^{-4}$	$\log(a-x)$
0	1.64	1.21	4.082
10	1.38	0.95	3.977
20	1.14	0.71	3.851
40	0.93	0.50	3.698
60	0.76	0.33	3.518
90	0.65	0.22	3.342
150	0.46	0.03	
210	0.43		

a : absorbance

x : absorbance for 210min.

있었다.

예비 실험에서 반응관으로 석영관을 사용한바 있는데 BMO 의 광분해 효과는 pyrex 관과 동일

Table II. Solution Copolymerization of MMA with BMO.

Run No	Monomer		Monomer mole fraction (M2) (M1) + (M2)	Initiator AIBN (g)	solvent	Time (hr)	Con-version (%)	η_{sp}	Nitrogen Content (%)	Copolymer mole fraction m2 m1 + m2	Remarks
	MMA M ₁ (g)	BMO M ₂ (g)									
1	1.8070	0.3384	0.1	0.0328	Benzene	16	71	0.28	1.76	0.126	Gel formation
2	5.4192	1.0131	0.1	0.0492	Benzene	18	86	0.36	1.46	0.109	
3	1.6193	0.6776	0.2	0.0328	Benzene	16					
4	0.7973	0.3387	0.2	0.0164	DMF*	16	53	0.14	3.17	0.268	Gel formation
5	1.2349	1.3532	0.4	0.0329	Benzene	16					
6	0.5919	0.6733	0.4	0.0164	DMF*	16	73	0.23	4.94	0.457	Gel formation
7	0	0.5769	1	0.0164	Benzene	16					

* dimethylformamide.

하였다. 이것은 석영이 200nm 보다 장파장 그리고 pyrex 판이 320nm 보다 장파장의 빛만 투과시키는 것으로 oxime 의 광분해는 365nm 부근의 빛으로 가능하기 때문이라고 생각된다.³

3-2. MMA 와 BMO 의 용액 공중합

MMA 와 BMO 의 물비를 변화시키면서 공중합시킨 결과를 Table 2 에 표시하였다. 합성된 poly(MMA-co-BMO)의 구조는 NMR 로 확인

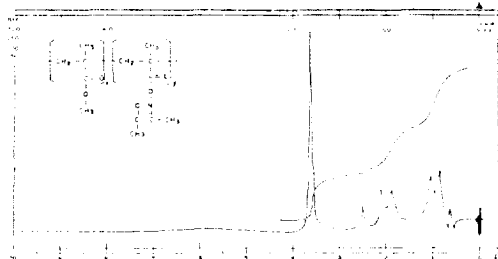


Figure 4. NMR spectrum of poly(MMA-co-BMO).

하였으며 그 spectrum 을 Fig. 4 에 표시하였는데 여기서보면 PMMA 주쇄의 methylene 피크($\delta=1.9$)와 PMMA 측쇄의 에스테르기의 methyl proton 에 의한 피크($\delta=3.6$) 외에 oxime group 내의 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 의 methyl proton 에 의한 피크($\delta=2.5$)와 $-\overset{\text{N}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 의 methyl proton 에 의한 피크($\delta=2.1$) 등이 나타나 있는 것으로 부터 확인할 수 있었다.

용매로 벤젠을 사용하면 BMO 의 물비가 20%, 40%일때와 단중합일 경우에는 겔이 형성되었다. 겔이 형성되는 시간은 40%가 가장 빨랐고 다음이 20%일때 였으며 단중합인 경우가 가장 느렸다. 겔을 형성하는 이유는 생성된 중합물이 벤젠에 용해되지 않는데 기인한 중합속도의 가속화 때문인 것으로 생각되며 이것은 용매를 dimethylformamide 로 바꿨을 때에는 형성되지 않는 것으로 입증된다.⁴ 즉 BMO 의 물비가 20% 이상이 되면 PMMA 와 성질이 다른 중합물이 생성되므로 10% 이하가 적당할 것으로 생각된다.

3-3. PMMA 및 poly(MMA-co-BMO)에 대한 Vinyl acetate 의 광조사 그래프팅

예비실험에서 vinyl acetate 가 본실험 조건하에서 중합하는가를 살펴보았는데 3 시간동안 광조사하여도 vinyl acetate 의 단중합물은 생성되지 않았다. 한편 oxime group 이 도입되지 않은 PMMA 에 대한 vinyl acetate 의 광조사 그래프팅도 시도하였으나 광조사 시간이 1 시간 이상이 되어도 그래프팅은 전혀 일어나지 않았다. 반면 oxime group 이 도입된 PMMA 에 대한 vinyl acetate 의 그래프팅은 매우 잘 일어났으며 이렇게 하여 얻어진 중합물인 poly(MMA-co-BMO-g-VAc)의 구조는 NMR 에 의해 확인하였다. 또한 그의 스펙트럼을 Fig. 5 에 표시하였는데 여기서 보면 에스테르기의 methyl proton 에 의한 피크($\delta=3.6$)와 poly vinyl acetate 의

methine proton에 의한 피크($\delta=4.9$)가 나타나 있는 것으로부터 구조를 확인할 수 있었다.

중합온도, PMMA 및 poly(MMA-co-BMO)의 양, 광의 세기, 노광부에 있어서의 광도등 제조 조건을 일정하게 유지하고 다만 광조사 시간에 따른 vinyl acetate의 poly(MMA-co-BMO)에 대

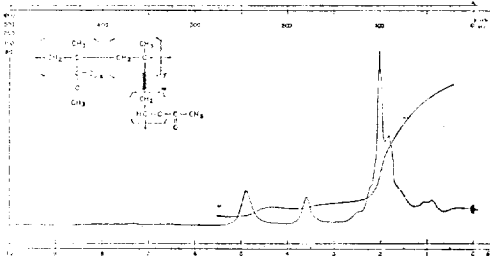


Figure 5. NMR spectrum of poly (MMA-g-VAc).

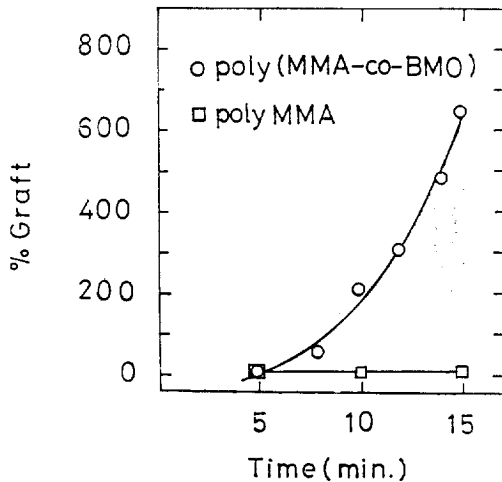


Figure 6. Time-Percent Graft Curve for Graft Copolymerization of Vinyl Acetate to Poly (MMA-co-BMO) and PMMA. [polymer] = 0.259/5ml

한 그래프트율을 Table III 및 Fig. 6에 표시하였고 생성된 그래프트 공중합물[poly(MMA-co-BMO-g-VAc)]의 비점도를 Table III 및 Fig. 7에 표시하였다.

한편 광조사 시간에 따른 poly(MMA-co-BMO-g-VAc), poly(MMA-co-BMO) 및 PMMA의 비점도 변화를 Fig. 8에 표시하였다. 여기서

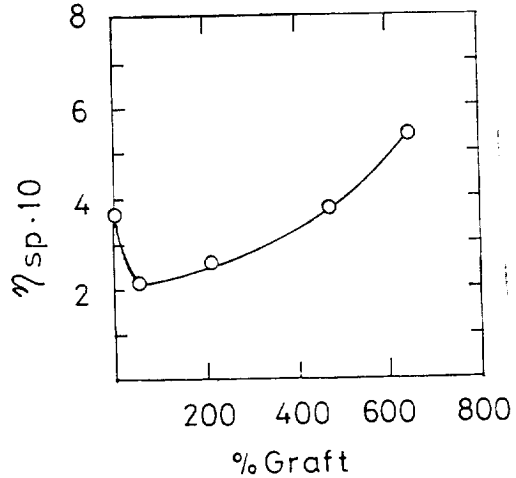


Figure 7. Viscosity-percent graft curve for graft copolymerization of vinyl acetate to poly (MMA-co-BMO).

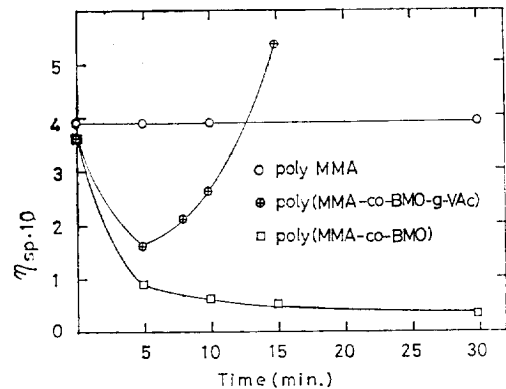
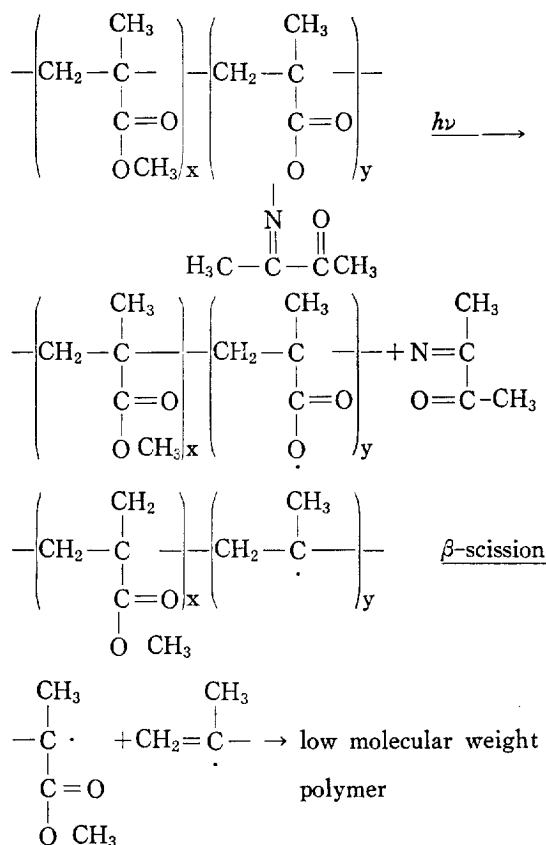


Figure 8. Time-viscosity curve of various polymers.

Table III Graft Copolymerization of Vinyl Acetate to Poly (MMA-co-BMO)

Time (min)	% graft	Ncontent (%)	η_{sp}
0	0	1.5	0.36
5	0	—	0.16
8	51	0.8	0.21
10	211	0.6	0.26
12	306	0.3	—
14	471	0.2	0.37
17	647	0.2	0.54

광조사 초기에 점도가 급격히 떨어지는 것은 반응초기에 광조사에 의해 생성된 라디칼이 vinyl acetate를 공격하여 그래프팅이 시작되는 반응과 라디칼 이동에 의한 주쇄분해 반응이 동시에 일어나는 것으로 생각되며 vinyl acetate의 반응성이 낮으므로 그래프팅 보다 주쇄분해가 지배적이 될것이다. 따라서 반응초기에는 그래프팅 보다는 주쇄분해에 의한 공중합물의 분자량이 낮아지기 때문에 비점도가 떨어지는 것으로 생각된다. 한편 poly(MMA-co-BMO)의 점도가 낮아지는 것도 다음과 같은 주쇄분해 반응에 기인하는 것으로 생각된다⁵.



이상의 결과에서 반응초기에는 그래프팅과 주쇄분해 반응이 경쟁반응이 되고 그래프팅이 안되는 유도기간이 생기는 것은 모노머의 반응성이 낮은 것에 기인한다.⁶

중합물의 조성변화에 따른 중합속도의 차를 알아보기 위해 일정한 그래프팅율에 도달하는데

요하는 중합시간을 측정하여 그 결과를 Table IV와 Fig. 9에 표시하였다.

Table IV. Effect of BMO Mole Fraction on Polymerization Time.

Sample No	BMO mole fraction	Co-polymer (g)	Vinyl acetate (ml)	time (sec)	% graft
1	0.109	0.242	5	860	500
2	0.267	0.235	5	820	490
3	0.458	0.239	5	780	495

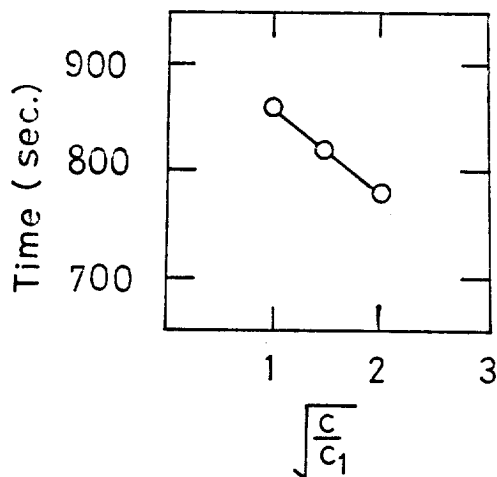
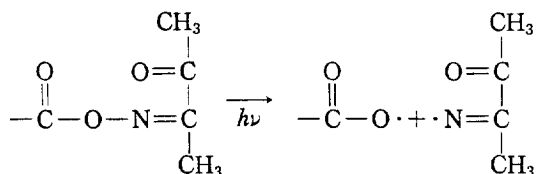


Figure 9. Time $\sqrt{\frac{C}{C_1}}$ curve for graft copolymerization of Vinyl Acetate to Poly (MMA-co-BMO).
C : BMO mole fraction of sample
C₁ : BMO mole fraction of sample No1.

oxime group이 도입된 PMMA에 대한 vinyl acetate의 그래프팅의 개시반응은 다음과 같이 표시할 수 있다.



여기서 $-\text{C}=\text{N}\cdot$ 은 중합개시 능력이 없으므로 개시반응속도 (R_i)는 다음의 식으로 표시할

수 있다⁴.

$$R_i = \Phi \varepsilon I_0 [I]$$

여기서 Φ : Quantum yield

ε : monomer의 molar absorptivity

I_0 : incident light intensity

$[I]$: 개시제의 농도

따라서 이 경우에서의 중합속도 (R_p)는 다음식으로 표시된다.

$$R_p = k_p [M] (R_i / 2k_t)^{1/2} = k_p [M] \Phi^{1/2} (\varepsilon I_0 [I] / 2k_t)^{1/2}$$

그런데 위의 반응에서 개시제 역할을 하는 것은 BMO 이므로 중합속도는 대체적으로 BMO 몰분율의 평방근에 비례함을 알 수 있다.

4. 결 론

광분해성 모노머인 BMO를 MMA와 공중합시켜 oxime 관능기를 PMMA에 도입한 다음 이 PMMA에 대한 vinyl acetate의 광조사 그래프팅에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

BMO는 360nm 부근인 장파장 영역에서도 광분해가 잘 일어났으며 광분해 속도는 BMO 농도에 1차였다. PMMA에 대한 vinyl acetate의 광조사 그래프팅은 전혀 일어나지 않은 반면 poly(MMA-co-BMO)에 대하여는 동일한 조건 하에서 잘 이루어졌다. 이때 그래프팅율은 반응 초기에는 매우 낮았으나 시간에 따라 과상중합시의 중합곡선 경향과 흡사하게 급격히 증가하였다. 한편 광조사 그래프팅 중합속도는 대체로 BMO의 몰분율의 평방근에 비례하였다.

Reference

1. N.W. Taylor, G.F. Fanta, and W.H. Doane: J. Appl. Polymer Sci., 22, 1343 (1978).
2. S.I. Hong, T. Kurosaki and M. Okawara: J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 2553 (1974).
3. J.S. Shim, Yoshinaga and S. Kikuchi: Kogyo Kagaku Zashi: 68, 393-397 (1965).
4. G. Odian: Principles of Polymerization, McGraw-Hill, 1970.
5. F.C. De Schryver and G. Smets: Photochemical Process in Polymer Chemistry, Butterworth, London, p. 247, 1972.
6. A.D. Jenkins and A. Ledwith, ed., Reactivity Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, Wiley, London, 1974.