Polymer(*Korea*). Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 8, No. 5, 1984

메타크릴산 메틸과 벤조산 비닐의 광공중합

한동근 · 임승순 · 김정엽*

한양대학교 공과대학 섬유공학과
*한국과학기술원 고분자재료연구실

(1984년 8월 14일 접수, 1984년 9월 4일 심사완료)

요약 : 메타크릴산 메틸(MMA)과 벤조산 비닐(VB)의 광공중합을 개시제로써 Benzoyl peroxide (BPO), Benzoin(BN)과 Benzoin methyl ether(BME)를 사용하여 UV 조사하에서 행하였다. 공중합은 조사시간에 따라서 UV lamp측의 유리관 내벽에서부터 진행되기 시작하였으며 초기광공중합 속도는 단량체 공급비와 개시제 농도의 증가와 더불어 증가했다. 유리관 속의 MMA-VB 혼합물이 중합되는 동안에 중합온도는 BPO, BN과 BME와 같은 개시제의 종류에 따라 다르며, 이러한 온도변화는 단지 중합열에만 관계된다. 또한 온도와 시간에 대한 곡선에서의 최고온도는 각각의 개시제에 있어서 겔효과를 나타내는 수율곡선상의 변곡점과 잘 일치하였다. MMA-VB 공중합체에서 구한 단량체 반응성비와 얻어진 공중합체의 두께방향에 따른 단면조성 및 굴절률 분포로부터 광집속성(GI형) 광섬유에 적용할 수 있는 유효한 정보를 얻을 수 있었다.

1. 서 론

최근 광화학반응을 이용함으로써 새로운 응용면을 개척하려는 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며, 특히 고분자화학에서 광중합, 광분해, 광가교 등의 광을 이용한 감광성 고분자 분야에서는 이미 많은 성과를 거두고 있다[1]. 그 중에서도 광중합 반응은 광경화 잉크 및 도료, 인쇄판 재료와 반도체 등의 관련 분야에 확대되고 있다[1~3]. 이러한 광중합 반응[4~6]은 종래의 열중합에 비해 매우 낮은 온도에서 행할 수 있고, 광의 intensity를 변화시킴으로써 분자량과 분자량 분포를 조절할 수 있으며 더우기 광이 조사된 국소에만 반응이 깨끗이 순간적으로 행하여지므로 화상형성 부문에도 이용되고 있다. 또한 광중합 반응은 크게 단량체에 직접 광을 조사하는 비증감 중합과 증감제를 첨가하는 광증감 중합반응으로 분류할 수 있으며 이중 광증감 중합반응을 이용하여 굴절률 분포가 중심축에서 거리의 제곱에 비례해서 감소하는 원통형의 합성고분자(광집속성 플라스틱막대)를 제조할 수 있는데, 그 방법으로는 알릴화합물과 비닐단량체의 2단계 공중합법[7~9]과 비닐단량체류의 광공중합법[10~12] 등이 있다. 이와같이 양자에 의해서 제조된 광집속성 막대는 영상형성과 광집속 성질을 가지고 있으므로 imaging system[13,14], fiber coupling[15], switch와 multiplexers[16]의 광학장치에 사용된다. 특히 후자에 의해서 제조된 광집속성 플라스틱 막대는 자체 가용성이기 때문에 연속 열연신에 의해 섬유상으로 변환시킬 수 있으며, 여기서 얻어진 광집속성 플라스틱 섬유[17]는 많은 통신회선을 전송할 수 있는 band를 가지고 있어서 광학원거리 통신에 유용하다.

그러므로 본 연구에서는 광집속성 플라스틱 막대를 제조하기에 앞선 이전단계로, 몇가지의 개시제를 사용하여 MMA와 VB의 광공중합을 UV 조사하에서 행하여 광공중합시 조사시간에 따른 개시제의 영향 및 초기 공중합 속도, MMA-VB 공중합체의 단량체 반응성비와 얻어진 공중합체의 두께방향에 따른 단면조성 및 굴절률 분포에

관하여 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 시약

MMA는 수용성의 0.5-N NaOH용액으로 중합금지제를 제거하고 증류수로 3번 세척한 다음 건조제인 $CaCl_2$로 건조한 후 감압증류하여 정제하였다. VB는 Polysciences제 특급품을 감압증류하여 사용하였으며, 개시제인 BPO, BN 및 BME는 메탄올, 에탄올과 n-헥산으로 각각 재결정해서 사용하였다.

2-2. 광공중합법

광공중합용으로 선택된 M_1-M_2 단량체쌍은 다음의 조건을 만족해야 한다[10].

i) M_1인 단중합체의 굴절률 n_1이 M_2인 단중합체의 굴절률 n_2보다 더 적으면($n_1<n_2$) 단량체 반응성비는 $r_1>1$, $r_2<1$이다.

ii) 광공중합이 진행됨에 따라서 공중합체가 형성된다.

본 논문에서는 M_1과 M_2로 각각 MMA와 VB를 사용하였다. 여기서 $n_1=1.4900$, $n_2=1.5775$이다[18].

MMA(M_1)과 VB(M_2)의 혼합물에 소정량의 개시제를 용해해서 내경이 약 8mm, 길이 120mm의 유리관에 채운다. UV lamp는 100W 수은등을 사용했으며 조사거리는 20mm로 하여 유리관을 고정한 상태로 UV를 한쪽방향에서 조사하였다. UV 조사동안 Chamber내의 온도는 30°C를 일정하게 유지하였고, 소정시간 조사 후 유리관을 60°C에서 40시간 동안 열처리해서 잔류단량체를 완전히 중합시켰다.

2-3. 측 정

공중합체의 분석과 조성은 JASCO제 A-102적외선 분광분석기를 사용하였고, UV 조사중 유리관 속의 혼합물의 온도변화는 0.25mm-dia.의 Chromel-Alumel thermocouple로 측정하였다. 또한 공중합체의 단량체 반응성비는 Yamaco제 MT-2 원소분석기로 구했으며, 단량체 수율은 다음과 같은 중량법으로 결정했다. 즉 시료를 소량의 아세톤에 용해한 후 다량의 메탄올을 부가하여 중합체만을 재침전시킨 다음 60°C에서 48시간 동안 진공 건조하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공중합체의 분석

MMA와 VB를 광공중합해서 얻어진 투명한 플라스틱 막대가 공중합체임을 확인하기 위한 IR 스펙트럼을 Fig.1에 나타내었다. 이 3가지의 스펙트럼은 각각 MMA 단중합체, VB단중합체와 MMA/VB=4/1(wt./wt.)인 공중합체인 경우로 MMA단중합체는 750cm^{-1}에서 ester group의 특성 peak가, VB단중합체는 710cm^{-1}에서 benzene ring의 특성 peak가 뚜렷하게 나타났다[10]. 이중 실선의 스펙트럼은 MMA의 함량이 증가함에 따라 750cm^{-1}의 peak가 증가하는 반면에 VB의 710cm^{-1}의 peak는 감소하며 또한 710cm^{-1}에서 MMA 단중합체에서는 나타나지 않는 benzene ring의 peak가 나타난 것으로 보아 실선은 MMA-VB의 공중합체임을 확인할 수 있었다. 이와

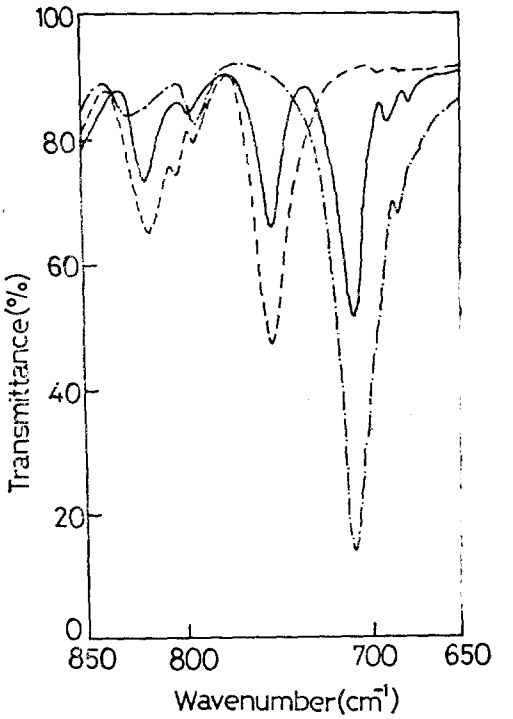

Fig. 1. IR spectra of P(MMA)(———), P(VB)(—·—·—) and MMA-VB copolymer(——).

같은 단중합체 각각의 특성 peak는 이들의 상대적인 흡수강도비를 가지고 공중합체 조성을 구하는데 이용된다.

3-2. 광공중합시 개시제의 영향

Fig. 2는 UV조사 동안에 유리관 속의 MMA/VB혼합물의 온도 변화를 나타낸 것으로 각각의 곡선은 개시제의 종류에 따른 온도변화를 조사시간에 따라 프로트한 것이다. 곡선 A는 개시제 대신에 중합금지제를 함유한 단량체 혼합물의 온도를 나타낸 것이며, 소정시간 UV조사 후에도 중합을 거의 하지 않았다. 그러므로 곡선A로부터 각각의 개시제에 따른 온도 차이는 단지 중합열에만 의존한다는 사실을 알 수 있다. UV조사가 시작되어 5분까지는 유도기간으로 보았으며

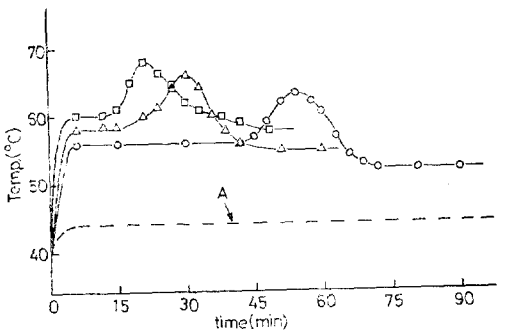

Fig. 2. Temperature change of the MMA/VB[= 4.0(w/w)] mixture in a glass tube, during UV irradiation : (□) BME=3.0wt%, (△) BN=3.0wt%, (○) BPO=3.0wt%, Curve A, containing hydroquinone without an initiator.

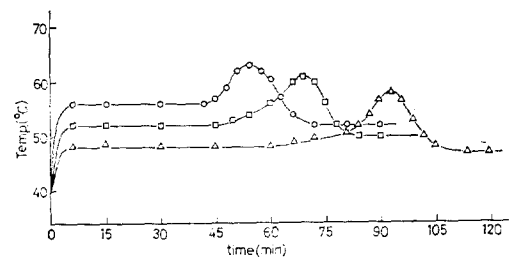

Fig. 3. Temperature change of the MMA/VB[= 4.0(w/w)] mixture in a glass tube, during UV irradiation : (○)=BPO 3.0wt%, (□) =BPO 2.0wt%, (△)=BPO 1.0wt%.

조사시간에 따른 유리관 속의 혼합물의 온도는 BME, BN, BPO의 순서로 최고점에 도달하는데 이는 광화학 반응시 개시능력과 일치하는 것으로 광개시능력이 BME>BN>BPO임을 말해주고 있다[19,20]. 또한 각각의 개시제에서의 최고 peak는 벌크중합시 겔효과 즉 중합능력을 나타내고 있다. Fig. 3은 Fig. 2와 마찬가지로 UV조사 중 유리관 속의 온도변화를 나타낸 것으로 각각의 곡선은 개시제로 BPO를 사용하였을 때 BPO의 농도에 대하여 프로트한 것이다.

이것은 개시제의 농도가 증가할수록 겔효과가 빨리 나타나고 또한 최고점의 온도가 높다. 이들에 대한 각각의 온도차이도 단지 중합열에 기인한다. 앞의 Fig. 2의 개시제 종류에 따른 온도변화 곡선을, 광 및 열 공중합의 시간—수율 곡선과 비교한 것이 Fig. 4로서 먼저 close된 기호중 BPO는 조사시간에 따라 수율이 서서히 증

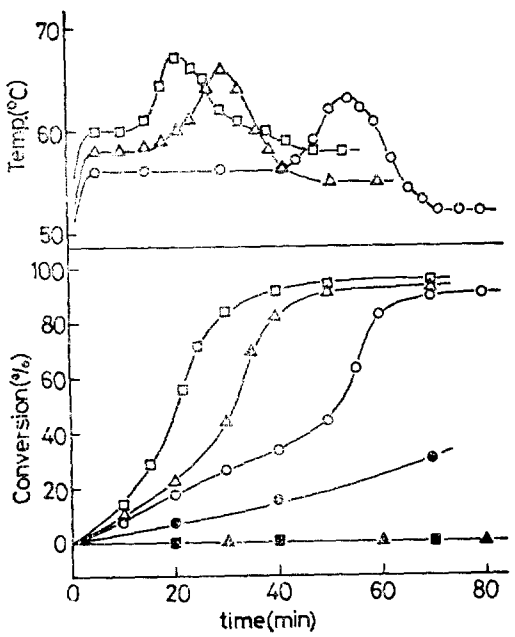

Fig. 4. Temperature change in a glass tube, and time-conversion curves for the photochemical and thermal copolymn., where MMA/VB=4.0(wt./wt) : (□, △, ○) UV irradiation; (■, ▲, ●) thermal polymn. at 50°C; (□, ■) BME=3.0wt% ; (△, ▲) BN=3.0 wt% ; (○, ●) BPO=3.0wt%.

가하는 반면에 BME와 BN은 증가하지 않고 있다. 이것으로 보아 BPO는 열중합을 하지만 BME와 BN은 그렇지 않음을 알 수 있으며 또한 BME와 BN의 광중합에 있어서 수율의 현저한 초기 증가는 열에 의한 개시없이 초기에 빨리 공중합되었기 때문으로 생각된다. 특히 각각의 곡선마다 가장 급한 기울기를 가지는 변곡점은 겔효과를 나타내는데 이는 위의 중합열 곡선의 최고온도와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4의 시간—수율곡선에서 알 수 있듯이 중합시 수율이 20%까지는 거의 직선상태로 증가한다. 따라서 개시제 농도에 따른 초기 광공중합 속도를 단량체 공급비에 대해서 프로트한 것이 Fig. 5이다. 여기서 R_0는 Fig. 4의 시간—수율곡선의 초기 기울기로부터 얻었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 단량체 공급비가 증가할수록 또한 BPO의 농도가 증가할수록 초기 광공중합 속도는 증가함을 보이고 있다. 이는 MMA의 함량이 많아짐에 따라 MMA가 VB보다는 상대적으로 중합속도가 빠르고 MMA의 단량체 반응성비가 1보다 크기 때문이다. 한편 개시제 농도의 증가에 따른 초기 광공중합 속도의 증가는 중합을 개시할 수 있는 라디칼의 수가 더 많아지기 때문인 것으로 생각된다.

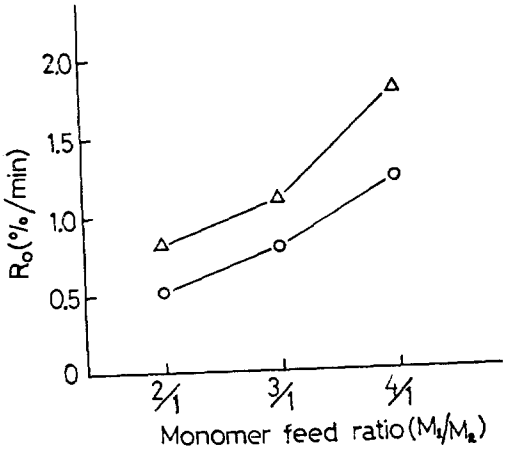

Fig. 5. Relations between the intial photocopolymerization rate(Ro) and polymerization conditions, BPO oncentration (wt%) : (△), 1.0 ; (○), 0.5

Table 1. Photocopolymerization of MMA(1) with VB(2) using BPO 1.0wt% at 30°C

Monomer feed		conversion(%)	Copolymer composition*	
$[M_1]$ mole %	$[M_2]$ mole %		$[m_1]$ mole %	$[m_2]$ mole %
5	95	5.2	40.38	59.62
10	90	6.6	56.00	44.00
15	85	5.0	64.76	35.24
30	70	5.7	80.26	19.74
50	50	8.2	89.48	10.52
75	25	9.6	96.96	3.04

*By elementary analysis. (C,H)

3-3. 단량체 반응성비의 결정

공중합체의 단량체 반응성비를 구하기 위해서, 30°C에서 BPO=1.0wt%을 사용하여 MMA(1)과 VB(2)의 광공중합을 행하였다. 각각의 단량체 공급비에 따른 공중합체 조성의 원소분석한 결과를 수율과 함께 Table 1에 나타내었다 여기서, 각각의 시료에 있어서 수율을 가능한 한 10% 미만으로 하여 중합한 시료를 측정시료로 했는데 이는 공중합 조성식(1)의 미분형태를 사용함에 있어서 error를 최소한도로 줄이기 위함이다.

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{M_1}{M_2}\cdot\frac{r_1M_1+M_2}{M_1+r_2M_2} \quad \cdots\cdots(1)$$

$$\left(=\frac{m_1}{m_2} \text{ for low conversion}\right)$$

Fig. 6의 실선은 Table 1에 나타나 있는 공중합체중의 MMA 조성의 몰분율을 단량체 공급의 MMA 조성의 몰분율로 프로트한 공중합체 조성곡선이다. 여기에서 보면 점선의 Azeotropic line보다도 각각의 프로트가 좌상단에 위치하므로 MMA의 반응성비가 1보다 크고, 반면에 VB의 반응성비는 1보다 작다(즉 $r_1>1$, $r_2<1$)는 사실을 알 수 있으며, 특히 공중합체는 MMA함량이 전영역에 걸쳐서 VB함량보다 훨씬 많은 양을 차지하고 있다. 그러므로 MMA의 r_1값이 상당히 크고 VB의 r_2값은 매우 적은 값이 될거라는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 Table 1의 원소분석의 결과로부터 Fineman-Ross plot[21]를 한 것이다. 공중합 조성식(1)를 변형시켜서 다음과 같은 (2)식을 얻을 수 있다.

$$\frac{F}{f}(f-1)=r_1\frac{F^2}{f}-r_2 \quad \cdots\cdots(2)$$

여기서 r_1과 r_2는 각각 단량체 M_1과 M_2의 단량체 반응성비이고, $M_1/M_2=F$는 공급조성의 몰분율의 비이며 $dM_1/dM_2=f=m_1/m_2$는 공중합체 중의 몰분율의 비이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 $F(f-1)/f$를 F^2/f에 대해서 프로트하여 직선을 얻었고 이 직선의 기울기가 r_1, 절편이 r_2값으로 r_1, r_2의 값은 최소자승법으로 계산하였으며

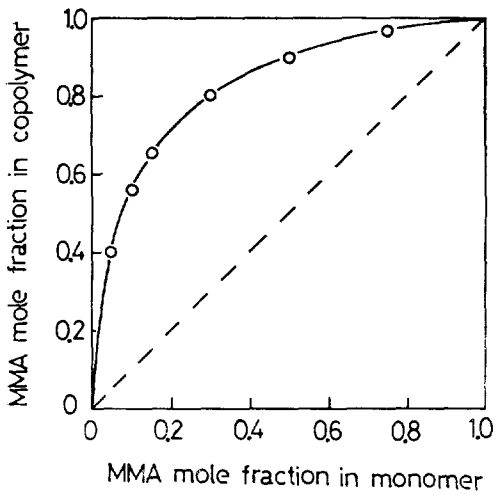

Fig. 6. Copolymer composition curve for the system of MMA-VB.

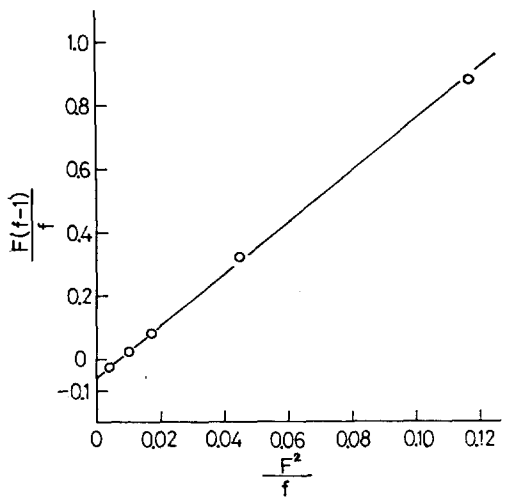

Fig. 7. Fineman-Ross plot for photocopolymerization of MMA-VB.

그 값은 다음과 같다.

MMA(1)−VB(2), $r_1=8.41$, $r_2=0.058$

이 값은 MMA, VB의 Q, e값[22](각각 0.74, 0.40 및 0.061, −0.55)의 계산치에 가까운 값 ($r_1=8.30$, $r_2=0.049$)임을 알 수 있었다.

3-4. 공중합체의 단면조성과 굴절률 분포와의 관계

공중합체 조성은 일반적으로 IR특성 peak의 검정곡선으로부터 결정할 수 있다. Table 2는 각 조성비에 대한 특성peak의 IR검정곡선을 만들기 위한 값을 나타낸 것이다. MMA의 중량분율의 증가에 따른 각각의 공중합체의 조성비를 순수한 MMA단중합체와 VB단중합체 혼합물의 750 cm^{-1}와 710cm^{-1}의 흡수강도비와 단중합체 혼합비의 관계로부터 구하였다. 얻어진 결과를 각각에 대해서 log를 취해 $X=\log(\text{MMA}\%)$, $Y=\log[A(750)/A(710)]+2$로 했다.

Fig. 8은 MMA함량의 증가에 따른 MMA, VB 흡수강도비의 실험 결과를 나타낸 것이며 여기서 얻은 직선은 최소자승법으로 계산해서 다음의 관

Table 2. Values for the Construction of IR Working Curve

wt% of MMA	Io/I ν_{750}	Io/I ν_{710}	A(750)*/A(710)	X	Y
5	75.5/74	40/7.5	0.0119	0.6989	0.0788
10	75.5/77	45/11.5	0.0246	1.0000	0.3921
15	76.5/71	49/12	0.0530	1.1760	0.7245
25	74/67	51/15.5	0.0834	1.3979	0.9213
40	88/74	50/27.5	0.2898	1.6020	1.4621
55	84/60	48/26	0.5488	1.7403	1.7394
70	29.5/43	64/31	0.8477	1.8451	1.9282
85	87/23.5	69/23.5	1.2205	1.9294	2.0865

where, X=log(MMA%)
Y=log[A(750)/A(710)]+2
A*=abc=log(Io/I)
a=the absorptivity
b=the path length of the sample
c=the concentration of the sample

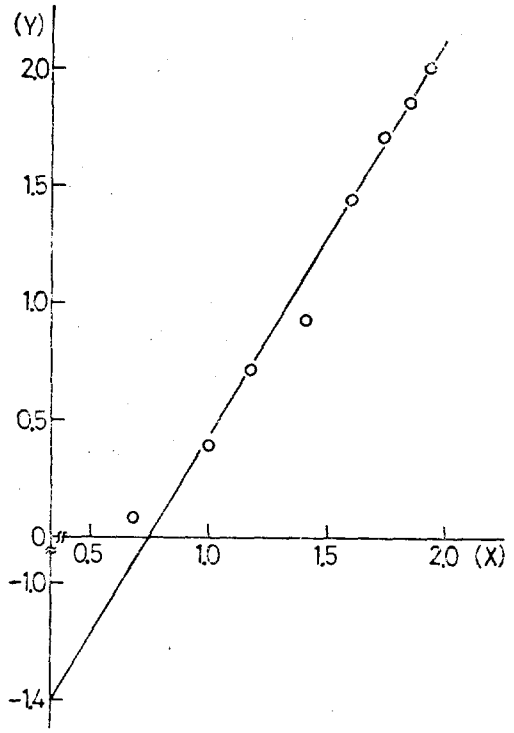

Fig. 8. Plot of log(MMA%) vs. log[A(750)/A(710)]+2
$Y=1.81\times-1.4$
where $X=\log(MMA\%)$
$Y=\log[A(750)/A(710)]+2$

계식을 구하였다.

$$Y=1.81\times-1.4 \quad \cdots\cdots(3)$$

따라서 (3)식으로부터 MMA, VB공중합체의 흡수강도비만 알면 역으로 계산해서 공중합체의 MMA 및 VB의 조성을 구할 수 있다. Table 3은 MMA-VB공중합체의 두께방향에 따른 단면 조성과 굴절률 분포를 나타낸 것이다. 각각의 시

Table 3. Composition and Refractive-Index of MMA-VB Copolymer

Sample Code	Copolymer composition		n_{AB}*
	MMA wt%	VB wt%	
1	56.33	43.67	1.5282
2	50.02	49.98	1.5337
3	48.29	51.71	1.5352
4	48.00	52.00	1.5355
5	47.52	52.48	1.5359
6	42.96	57.04	1.5399
7	42.30	57.70	1.5404

Where MMA/VB=3/1(wt./wt.), BME=1.0wt%
$n_{AB}^*=n_AC_A+n_B(1-C_A)$
n_{AB}=the refractive-index of a copolymer
n_A, n_B=the refractive-index of homopolymer MMA, VB, respectively.
C_A=the weight fraction of MMA monomer

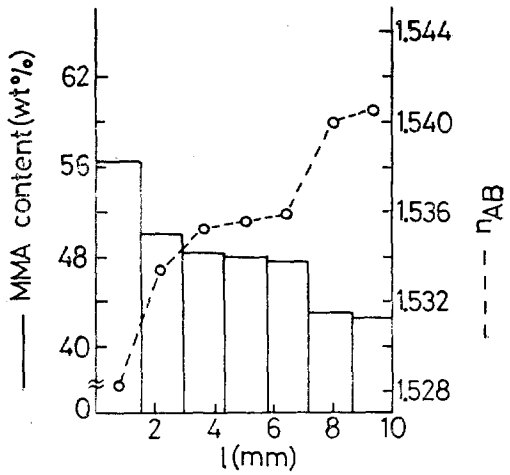

Fig. 9. Distributions of composition and refractive-index(calculated) profiles along thickness

그것은 VB단중합체의 굴절률이 1.5775로 MMA 단중합체의 굴절률인 1.4900보다 높기 때문이다.

4. 결 론

메타크릴산 메틸(MMA)과 벤조산 비닐(VB)의 광공중합을 개시제로써 Benzoyl peroxide(BPO), Benzoin(BN) 및 Benzoin methyl ether (BME)을 사용하여 UV조사하에서 행하여 투명한 플라스틱 막대를 얻었다. 공중합은 조사시간에 따라서 UV lamp측의 유리관 내벽에서부터 진

[redacted]

성비와 공중합체의 두께방향에 따른 단면조성 및 굴절률 분포의 결과로부터, MMA/VB의 혼합물이 들어 있는 유리관을 자체축을 중심으로 회전시키면 광집속성 플라스틱 막대를 만들 수 있으며 더우기 이 막대를 연속열연신해서 광집속성(GI형) 플라스틱 광섬유를 제조할 수 있다.

(3), 409(1982~83).
7. 大塚 保治, 廣澤彰 高分子論文集, 35(9) 535 (1978).
8. 大塚 保治, 千賀 孝雄, *ibid*, 35(11), 721 (1978).
9. Y. Ohtsuka, T. Sugano, Y. Terao, *Appl. Opt.*, 20(13), 2319(1981).
10. 大塚 保治, 清水 裕, 高分子論文集, 35(3), 169 (1978).
11. 大塚 保治, 千野 雅男, *ibid*, 35(11), 735(19
15. J. C. Palais, *ibid*, 19, 2011 (1980).
16. W. J. Tomlinson, *ibid*, 19, 1127(1980).
17. Y. Ohtsuka, Y. Koike, H. Yamazala, *ibid*, 20(15), 2726(1981).
18. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook" Wiley-Interscience, New York,