

# MMA계의 환경친화적인 광중합에 관한 연구

주영배 · 이내우 · 최재욱 · 설수덕\*

부경대학교 안전공학과 · \*동아대학교 화학공학과

## 1. 서론

최근 광화학반응(photochemical reaction)을 이용해서 새로운 무기, 유기 및 고분자의 재료개발을 위한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며, 이중 광범위하게 환경친화적 조업으로 작업환경적인 독성영향을 최소화시킬 수 있는 연구영역이 필요한 것은 광중합반응을 이용한 소재개발이다.

광중합반응(photopolymerization)은 종래의 열중합반응(thermal polymerization)방식에 비하여 1) 낮은 온도에서 중합이 가능하고 2) 중합속도와 분자량분포 조절이 가능하며 3) 짧은 시간에 높은 전화율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 4) 중합후 폐용매량이 적으므로 경제성이 있는 장점때문에, 접착, 점착, 도료, 도장공업이나 정밀화학공업 및 반도체 관련 산업 등에 많이 이용되고 있다.

비닐중합에서 산화환원개시제(redox initiator)로 과산화수소를 광범위하게 사용하는 연구가 오래전부터 알려져 왔다. 수용성 광중합에는 광개시제로 과산화수소를 사용한 결과는 이미 보고되고 있으나, 비닐 단량체의 벌크나 비수용성 중합에 대해서는 과산화수소의 사용은 매우 제한적으로 보고되고 있다. Nandi와 Palit는 methyl methacrylate의 벌크와 용액중합에서 개시제로 과산화수소를 사용한 연구를 했는데, 이 온도에서 자외선의 광활성화 에너지를 부가할 경우 과산화수소의 개시제 활동이 왕성해짐을 확인하였다.

본 연구는 광개시제로 과산화수소( $H_2O_2$ ), 단량체로서 Methyl Methacrylate(MMA), Ethyl Methacrylate(EMA), 및 Butyl Methacrylate(BMA)을 사용하였고, 용제로는 벤젠을 사용하며 개시제의 농도, 단량체와 용제와의 혼합비율 및 광조사의 세기변화에 따른 광중합반응속도를 구하는 것이다.

## 2. 이론

### 2.1. 광중합속도론

· 라디칼 반응기구에 의해 개시반응속도( $R_i$ )

$$R_i = d[M \cdot]/dt = 2k_i[I] \quad (1)$$

· 전파반응속도 ( $R_p$ )는

$$R_p = - d [M \cdot ]/dt = K_p[M \cdot ][M] \quad (2)$$

· 전파반응속도 ( $R_t$ )는

$$R_t = - d [M \cdot ]/dt = 2K_t[M \cdot ]^2 \quad (3)$$

여기서,  $K_j$  = 개시반응속도상수( $l/mol \cdot s$ )

$K_p$  = 전파반응속도상수( $l/mol \cdot s$ )

$K_t$  = 종결반응속도상수( $l/mol \cdot s$ ) 이다.

· 중합반응속도 모델식은

$$R_p = K_p[S]^a[M]^\beta[L]^\gamma \exp(-E/RT) \quad (4)$$

여기서,  $[S]$  = 개시제 농도( $mol/l$ )

$[M]$  = 단량체 농도( $mol/l$ )

$[L]$  = 광조사 에너지( $\mu J/cm^2$ )

$E$  = 광중합활성화에너지( $cal/mol$ )

### 3. 실험

#### 3.1. 시 료

실험에 사용한 고분자 단량체는 MMA, EMA, n - BMA로서 일본 Junsei사제 1급 시약을 사용하였으며, 중합금지제를 제거하기 위해 NaOH 수용액 및 증류수로 각각 세척한 후 질소기류하에서  $CaCl_2$  로 건조시켜 사용하였다. 용매인 벤젠과 광개시제인 과산화수소( $H_2O_2$ )는 일본 Junsei사제로 1급시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

#### 3.2. 실험장치 및 방법

##### 3.2.1. 광중합장치

MMA, EMA 및 BMA의 광중합 실험에 사용한 장치는 미국 Spectronics사제 UV Crosslinker XL-1500로서, 광중합 장치내에 자외선 램프( $\lambda = 365nm, 90W$ )가 있고, 그 아래 10cm에 순환식 항온장치( $\pm 0.056^\circ C$ )가 부착된 UV cell을 설치하여, 그 속에 각 조건별 시료를 교대로 넣고 광조사시켜 광중합하였다.

##### 3.2.2. 단일중합체의 합성

MMA, EMA 및 BMA의 단일중합에서 실험조건은 Table1.에 나타내었다. 각 조건별 시료를 광중합한 중합액을 일정시간 간격으로 채취하여 메탄올에 각각 넣어 중합체를 침전시켜 유리필터(1G3)로 여과한 다음, 진공건조기에 수 일간 감압 건조하여 중합체를 얻었다.

### 3.2.3. 중합체의 전화율

각 단일중합체의 전화율을 10분간격으로 3시간동안에 시료가 담긴 UV cell을 자외선 분광기(일본 Shimadzu사제, UV - 160A)에 넣고, 파장 200 ~ 350nm사이의 자외선조사에 따른 흡수스펙트럼을 관찰함으로써 최대흡광도변화값의 검량곡선으로부터 조건별 전화율을 산출하였다.

단일 중합액은 20분 간격으로 5시간 동안 메탄올에 침전, 여과, 건조시켜 얻어진 중합체의 무게를 측정하여 각각의 전화율을 구하였다.

Table 1. Experimental condition of MMA photopolymerization

Homopolymerization	
Temperature	30~50℃
Solvent	benzene
Monomer concentration	2~6(mol/l)
Initiator	0.05~0.25(mol/l)
Light intensity	5000~9000( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> )
Reaction time	150(min.)

## 4. 결과 및 고찰

Fig.1는 반응온도 ℃, 광조사에너지 6000  $\mu$  J/cm<sup>2</sup>, MMA의 농도 2mole의 시료를 개시제 농도 0.05~0.25mol/l로 변화시켜 얻은 반응속도의 변화값을 나타내었다. 여기서 상대농도는 자외선 흡수스펙트럼의 최대흡수파장(250nm)의 시간변화로부터 측정된 것이다. Fig.2에서 보는 바와 같이 개시제의 농도 0.05~0.15mole까지는 반응속도가 선형으로

MMA의 조성 2~6mole/l로 변화시켜 얻은 반응속도변화 값을 나타낸 것으로 단량체의 조성이 증가함에 따라 반응속도는 완만히 증가됨을 알 수 있다. 반응온도 30°C, 개시제 농도 0.05mole/l, MMA조성 2mole/l에서 광조사에너지를 5000~9000 μJ/cm<sup>2</sup>까지 변화시켜 얻은 속도변화를 Fig.3에 나타내었다. Fig.3에서 나타난 바와 같이 광조사에너지의 증가에 따라 반응속도가 급격히 증가되다가 8000 μJ/cm<sup>2</sup> 이후부터 거의 일정함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 개시제의 농도 0.05mole, MMA 조성 2mole/l에서 반응온도를 변화시킨 것으로 반응온도가 증가함에 따라 반응속도는 선형으로 증가됨을 알 수 있다.

## 5. 결론

개시제의 농도 0.05~0.2 mol/l, 반응온도 30~50°C, MMA조성 2~6 mol/l, 광조사 에너지 5000~9000 μJ/cm<sup>2</sup>조건에서 실시한 MMA의 광중합반응에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 개시제의 농도에 대한 반응속도는 선형으로 증가하였으며 0.2mol/l 이후부터는 거의 일정하였다.
- 2) 광조사 에너지 변화에 대한 반응속도는 급격하게 그리고 단량체 농도변화에 대하여는 완만히 증가되었다.
- 3) 광중합반응 속도에 대한 모델식은  $R_p = k [S]^{-0.28} [M]^{0.43} [L]^{2.49} \exp(-44.76 / RT)$ 로 나타낼 수 있다.

## 6. 참고문헌

- 1) Premamory Ghosh, P. K. Sengupta & N. Mulherjee, Photopolymerization of Methyl Methacrylate Using Hydrogen Peroxide as Photoiniator, J. of Polymer Science, 17, 2119-2127, 1979.
- 2) Bong Sub Shin & Soo Duk Seul, Solution Copolymerization of Methyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates in a Continious Stirred Tank Reactor (CSTR), Korean J. of Chem. Eng. 10(1), 1-9, 1993.
- 3) K. Wolf, A. Yazdani & P. Yates, J. of Air Waste Mange Assoc. 41, 1055, 1991
- 4) 이용두, 안병현, 임권택, 정연태, 이근, 홍성수, 이산화티탄에 의한 삼염화에틸렌의 광촉매분해반응, 한국공업화학회, 10(7), 1035-1040, 1999

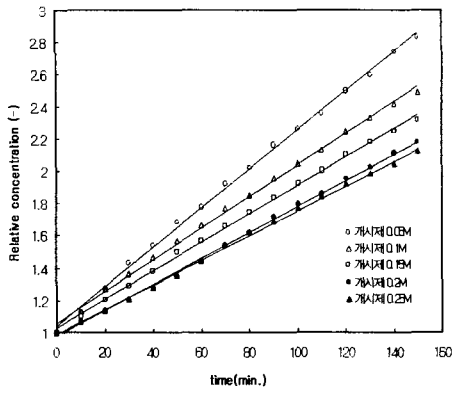


Fig.1 Variation of PMMA content with the various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> initiator concentration and irradiation time. (light intensity=6000  $\mu$ J/cm<sup>2</sup>, T=30°C, MMA concentration=2M)

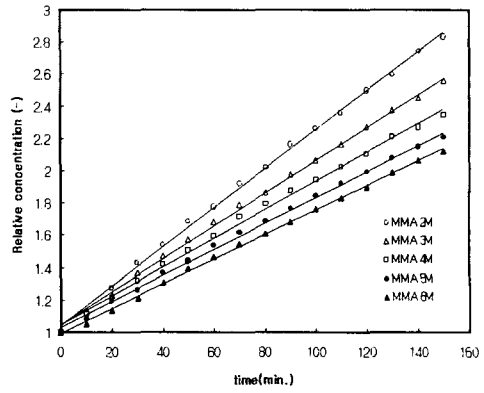


Fig.2 Variation of PMMA content with the various MMA mole concentration and irradiation time. (light intensity=6000  $\mu$ J/cm<sup>2</sup>, T=30°C, Initiator concentration=0.05M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

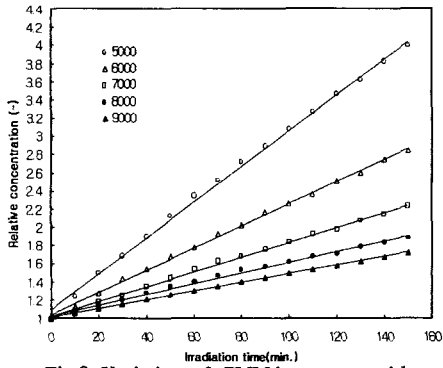


Fig.3 Variation of PMMA content with the various light intensity and irradiation time. (MMA concentration=2M, T=30°C, Initiator concentration=0.05M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

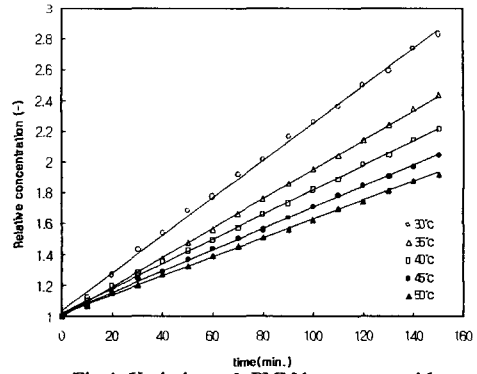


Fig.4 Variation of PMMA content with the various reaction time and irradiation time. (light intensity=6000  $\mu$ J/cm<sup>2</sup>, MMA concentration=2M, Initiator concentration=0.05M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

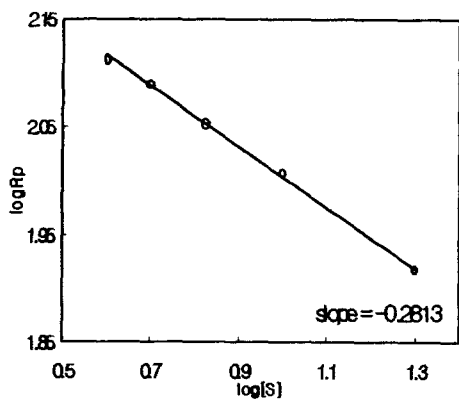


Fig.5 Relationship between  $\log R_p$  and  $\log [S]$ .  
(light intensity= $6000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ , MMA concentration= $2\text{M}$ )

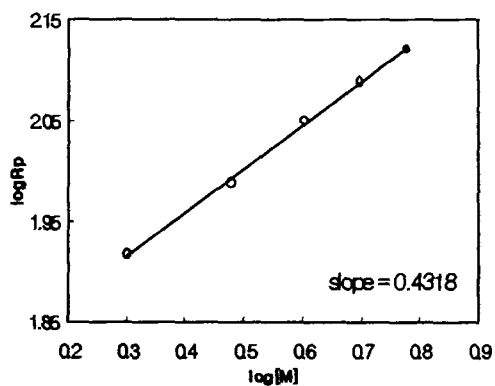


Fig.6 Relationship between  $\log R_p$  and  $\log [M]$ .  
(light intensity= $6000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ , Initiator concentration= $0.05\text{M H}_2\text{O}_2$ )

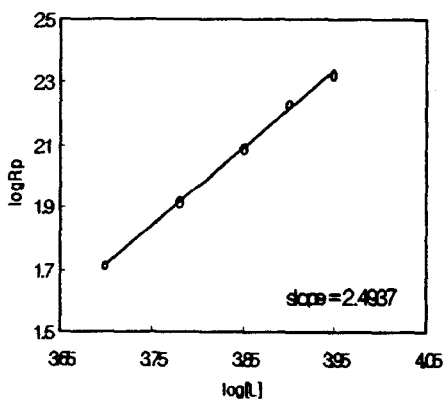


Fig.7 Relationship between  $\log R_p$  and  $\log [L]$ .  
(MMA concentration= $2\text{M}$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ , Initiator concentration= $0.05\text{M H}_2\text{O}_2$ )

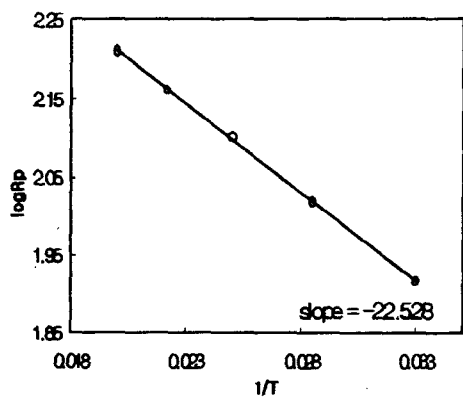


Fig.6 Plot of  $\log R_p$  vs.  $1/T$  for photopolymerization of MMA