

Graft 重合에 關한 研究—

紫外線 照射에 依한 Polyvinyl alcohol 과 Styrene 의 Graft 重合에 關하여

沈貞婁* · 全昊赫**

(1962. 3. 2. 受理)

Studies on the Graft Polymerization—
Graft Polymerization of Styrene to Polyvinyl Alcohol
by Ultraviolet Light

By Jyong Sup Shim and Kyong Chul Jun

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University

The graft polymerization of styrene to polyvinyl alcohol using a photosensitizer (benzophenone) and ultraviolet light was studied. Styrene was grafted onto polyvinyl alcohol up to when polyvinyl alcohol was pre-immersed in water and irradiated by ultraviolet light for 24 hours styrene solution of benzophenone(0.01 molarity). The highest percentage of graft obtained in the grafting which was proceeded in the presence of water added immediately before irradiation was 29%.

The grafting was proportional to irradiation time within a certain limit of time, i.e., 24 hours, and presumably was initiated at the surface. After a certain degree of grafting a definite maximum was reached.

Graft polymer prepared in this experiment showed high resistance to various solvents.

總 論

어떤 高分子의 幹(또는 胴體: Stem or trunk)에 다른 重合體를 가지(枝: Graft or branch) 모양으로 붙이는 Graft 重合에 關한 研究는 最近 急速度로 이루어졌으며⁽¹⁻⁶⁾ 枝 單量體를 適當히 選擇하여 Graft 重合을 시키면 幹 重合體의 性質을 改善할 수 있으며 특히 普通의 共重合法을 適用시킬 수 없는 天然高分子의 性質을 變化시킬 수 있다는 點에서 特殊한 性質이 要求되는 製品의 製造를 爲해 極히 有望한 것이다.

Graft 重合은 化學的 方法으로도 많이 研究되었으나 最近에는 Energy 源으로서 γ 線, High energy 電子線 및 紫外線을 利用한 研究도 많다. γ 線等 放射線은 紫外線에 比하여 훨씬 強力하므로 化學的으로 不

活性인 重合體까지 거의 非選擇的으로 Graft 重合을 일으킬 수 있으나 人體에 有害하며 完全한 設備을 爲해서는 多大한 費用이 든다는 缺點이 있다. 이에 比하여 紫外線은 Energy 는 작으나 普通의 化學結合(5 eV 程度)을 切斷하기에는 充分하며 增感劑를 適當히 使用하면 좋은 結果를 얻을 수 있다는 것이 立證되어 있다.⁽⁷⁾ 櫻田一郎, 山越和一郎⁽⁸⁾ 등은 Polyvinyl alcohol 皮膜 및 纖維에 Vinyl 系 單量體를 γ 線 照射에 依하여 Graft 重合시켰으며 Geacintov 는⁽⁹⁾ Anthraquinone -2, 7-disulfonic acid, disodium salt 를 增感劑로 使用하여 紫外線 照射로 Acrylonitrile 을 Polyvinyl alcohol 皮膜에 Graft 重合시켰다.

本 研究에 있어서는 紫外線을 利用하여 Polyvinyl alcohol 纖維에 Styrene 을 Graft 重合시켜 纖維의 製造工程의 簡便化(이를테면 Acetal 化工程의 省略) 및

* ** 서울大學校 工科大學 化工科

品質(이론적인 物理的 化學的 性質)의 向上을 期하고 저 우선 여기에 關한 基礎研究로서 幹 重合體로서는 Polyvinyl alcohol 粉末을, 枝 單量體로서는 Styrene 을, 増感劑로서는 Benzophenone 을 使用하여 紫外線 에 依한 Graft 重合을 研究하여 報告하는 바이다.

實 驗

(1) 裝置 및 反應物質

紫外線源으로서는 美國 Central Scientific Co.의 100 W Mercury arc lamp(Cenco 87298)를 使用하였고 反應物質은 22 × 200 mm 의 Pyrex 試驗管에 넣어 線源으로부터 10 cm 의 距離에 두고 攪拌하면서 紫外線을 照射시켰다.

幹 重合體 Polyvinyl alcohol(以下 PVA 라함)은 獨逸 Farbwerke Höchst AG.의 粉末狀을 使用하였으며 枝 單量體 Styrene 은 美國 Dow Chemical Co.의 Polystyrene(Clear flake)을 解重合시켜 얻은 것 을 使用 直前에 50 mm Hg 에서 眞空蒸溜하여 64.5~65°C 사이의 溜分을 取하여 使用하였다.

(2) Polyvinyl alcohol 과 Styrene 과의 Graft 重合

PVA 粉末 0.4 g 을 Benzophenone 의 Styrene 溶液 一定量中에 秤量해 넣고 充分히 攪拌한 다음 一定量 의 蒸溜水를 加하고 繼續 攪拌하면서 一定時間 紫外線을 照射한다. 照射가 끝난 後 內容物에 Benzene 30 cc 를 注加하고 常溫에서 다시 攪拌하면서 生成된 Polystyrene 을 48 時間동안 抽出한 다음 Glass filter 를 使用하여 減壓下에서 生成된 Graft 重合體를 濾別 하고 105°C 에서 乾燥하여 恒量이 되게 한다. 처음 使用한 PVA 의 重量에 對한 重量增加 百分率을 Graft 率로 決定하였다.

(3) Polyvinyl alcohol 과 Styrene 과의

Graft 重合과 反應中의 水의 存在와의 關係

PVA 粉末 0.4 g 을 Benzophenone 의 Styrene 溶液 (10⁻² 몰濃度) 20 cc 에 加하고 攪拌하면서 紫外線을 24 時間 照射했을 때 Styrene 만의 Homopolymerization 은 일어났으나 Graft 重合은 일어나지 않았다.

Styrene homopolymer 의 生成은 Benzene 에 溶解하지 않는 PVA 分을 濾別한 나머지의 母液에 Methanol 을 加했을 때 생기는 白濁으로서 確認되었고 Graft 重合이 일어나지 않았다는 것은 溶液으로부터 濾別된 PVA 分이 많은 水에 곧 溶解한다는 事實 로써 알 수 있었다.

前述한 組成의 反應系에 少量의 蒸溜水를 紫外線

照射 直前에 加하여 反應을 進行시켰을 때는 Graft 重合과 Styrene 의 Homopolymerization 이 同時에 일어났고 水의 量을 增加시켜 갈수록 Graft 率은 增加하나 어떤 一定한 限界值에 到達함을 볼 수 있었다. Graft 重合이 일어났음은 溶液으로부터 濾別된 PVA 分을 48 時間 동안 끓는 水 속에 放置했을 때 溶解하지 않음을 보고 確認하였다.

實驗 (3)의 結果를 要約하면 다음 表 1 과 같다.

TABLE I

Effect of Water on Graft Polymerization of Styrene and Polyvinyl Alcohol*

Per cent water	Per cent grafting
0	0
5	13.8
10	28.7
15	29.0

* Irradiation time of ultraviolet light; hours (constant);
Concentration of styrene solution of benzophenone (molarity); 10⁻² (constant)
Per cent water; Per cent of water in the mixture (20 cc) of water and styrene solution of benzophenone.

表 1의 結果를, 橫軸에 水의 分量(%), 縱軸에 Graft 率(%)을 取하여 圖示하면 Fig. 1 과 같다.

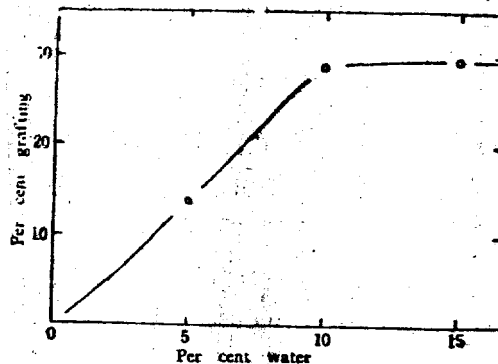


Fig. 1—Effect of water on graft polymerization of styrene and polyvinyl alcohol.

(4) 紫外線 照射時間과 Graft 率 과의 關係

實驗 (3)에서 記述한 方法으로 水(10% 一定)의 存在下 Graft 重合을 시킬 때 紫外線 照射時間이 길어 갈수록 Graft 率은 增加하나 一定한 限界值에 到達함을 볼 수 있었다.

實驗 (4)의 結果를 要約하면 다음 表 1과 같다.

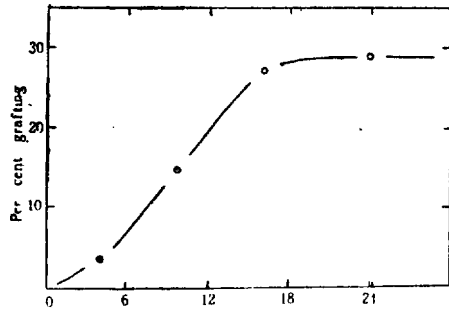
TABLE I

Effect of irradiation time of ultraviolet light on graft polymerization of styrene and polyvinyl alcohol.*

Irradiation time of ultraviolet light (hours)	Per cent grafting
4.0	3.6
9.5	14.7
16.0	27.1
24.0	28.7

* Concentration of styrene solution of benzophenone (molarity); 10^{-2} (constant)
Per cent water; 10% (constant)

表 I의 결과를, 橫軸에 紫外線 照射時間, 縱軸에 Graft 率(%)을 取하여 圖示하면 Fig.2와 같다.



Irradiation time of ultraviolet light(hour)

Fig. 2--Effect of irradiation time of ultraviolet light on graft polymerization of styrene and polyvinyl alcohol.

(5) 増感劑의 濃度와 Graft 率과의 關係

實驗 (3)에서 記述한 方法으로 물(10% 一定)의 存在下 増感劑의 濃度를 變化시키면서 紫外線으로 PVA 에 Styrene 을 Graft 重合시킬 때 増感劑의 濃度를 增加시키에 따라 Graft 率도 增加하나 여기서도 어떤 一定한 限界値가 存在함을 볼 수 있었다.

TABLE II

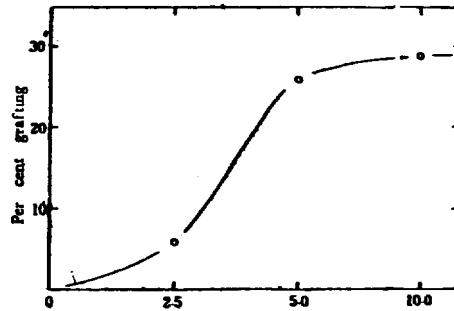
Effect of Concentration of Benzophenone on Graft Polymerization of Styrene and Polyvinyl Alcohol*

Concentration of benzophenone (molarity)	Per cent grafting
2.5×10^{-3}	5.8
5.0×10^{-3}	26.0
10.0×10^{-3}	28.7

* Irradiation time of ultraviolet light; 24 hours (constant)
Per cent water; 10% (constant)

實驗 (5)의 結果를 要約하면 다음 表 II와 같다.

表 II의 結果를, 橫軸에 Benzophenone의 濃度(몰濃度 $\times 10^3$), 縱軸에 Graft 率(%)을 取하여 圖示하면 Fig.3과 같다.



Concentration of benzophenone (Molarity $\times 10^3$)

Fig. 3--Effect of concentration of benzophenone on graft polymerization of styrene and polyvinyl alcohol.

(6) 紫外線 照射前에 물에 浸漬한 Polyvinyl alcohol 과 Styrene 과의 Graft 重合

PVA 粉末 0.4 g 을 試驗管中에 秤量해 넣고 蒸溜水 2 cc 을 注加하여 密栓한 다음 30°C 의 恒溫槽中에 24 時間 浸漬 存置한 後 다시 여기에 Benzophenone 의 Styrene 溶液(10^{-2} 몰濃度) 18 cc 를 加하여 攪拌하면서 紫外線을 照射하여 Graft 重合시켰다. 紫外線 照射時間의 增加에 따라 Graft 率은 增加하나 어떤 一定한 限界値에 到達함을 볼 수 있었다.

實驗 (6)의 結果를 要約하면 다음 表 III와 같다.

TABLE III

Effect of Irradiation Time of Ultraviolet Light on Graft Polymerization of Styrene and Polyvinyl Alcohol Pre-immersed in Water*

Irradiation time of ultraviolet light (hours)	Per cent grafting
4.0	7.5
9.5	36.4
16.0	70.1
24.0	73.0

* Concentration of styrene solution of benzophenone (molarity); 10^{-2} (constant)
Per cent water used in pre-immersing; 10% (constant)

表 III의 結果를, 橫軸에 紫外線 照射時間, 縱軸에 Graft 率(%)을 取하여 圖示하면 Fig. 4와 같다.

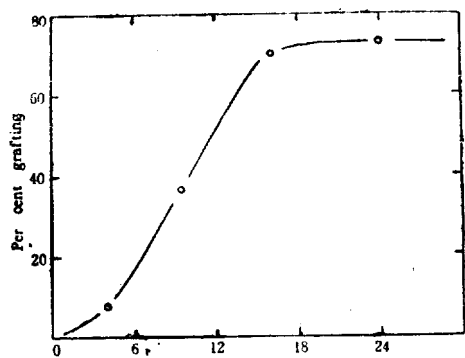


Fig. 4—Effect of irradiation time of ultraviolet light on graft polymerization of styrene and polyvinyl alcohol pre-immersed in water.

(7) 生成된 Graft重合體의 溶解度

本實驗에서 얻은 PVA와 Styrene과의 Graft重合體는 PVA를 가장 잘 溶解시키는 極性 溶劑인 물에依해서 거의 影響을 받지 않았다. 即 끓는 물속에 48時間 浸漬했을 때도 조금 膨潤했을 뿐이며〔實驗(3) 參照〕 또한 Polystyrene을 잘 녹이는 非極性 溶劑인 Benzene에도 전혀 溶解되지 않았다〔實驗(2) 參照〕

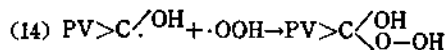
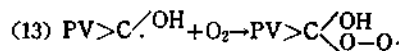
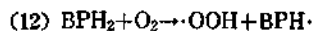
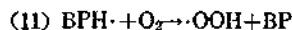
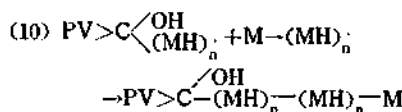
Graft重合機構에 관한 知見

紫外線 照射에 依한 Cellulose의 Graft重合에 관한 機構는 Geacintov⁽⁷⁾ 등이 이미 推定한바 있다.

本 研究에 있어서의 紫外線 照射에 依한 PVA과 Styrene의 Graft重合은 增感劑인 Benzophenone의 存在下 다음과 같은 機構로 進行한다고 생각된다.

(MH=Styrene, PV>C<OH/H = PVA)이라 하면
(BP=Benzophenone)

- (1) BP+hν=BP*(紫外線에 依하여 勵起된 增感劑)
- (2) BP*+PV>C<OH/H → BPH·+PV>C<OH
- (3) 2BPH·→BPH₂+BP
- (4) BPH·+PV>C<OH/H → BPH₂+PV>C=O
- (5) MH+PV>C<OH/H → PV>C<OH/MH
- (6) BP*+MH→BPH·+M·
- (7) M·+MH→M-MH· \xrightarrow{MH} M-(MH)_n
- (8) M-(MH)_n+BP→M-(MH)_n-BP·
- (9) M-(MH)_n+PV>C<OH/H → M-(MH)_n-H + PV>C<OH



以上과 같이 酸素 不在時에는 Graft重合은 反應(2)로 始作하여 反應(5)로 繼續되다가 反應(10)으로 終結될 것이다. 萬若 反應(4)가 反應(5)보다 빠른 速度로 進行한다면 Graft重合은 일어날 수 없을 것이므로 Graft重合이 일어난 本 實驗에서는 反應(5)가 反應(4)보다 빨리 進行되었음을 알 수 있다. Styrene의 Homopolymerization은 反應(6)으로 開始되어 反應(7)로써 進行하다가 反應(8)과 (9)에 依하여 終結한다고 볼 수 있다.

酸素 存在下의 本實驗에 있어서는 (11)~(14)의 反應이 同件될 것이며 反應(13), (14)는 反應(4), (5)보다 빠른 것이다. 따라서 PVA의 Hydroperoxide 및 Peroxide基의 生成과 이 生成된 것들이 물의 存在로 因하여 不安定하게 된 結果 分解되어 遊離基를 生成하는데 必要한 時間이 反應初期의 誘導期로 나타나므로 본다.

實驗結果에 對한 考察 및 結論

1) 7線에 依하여 Vinyl系 單量體를 PVA에 Graft重合시킬 때 물이 反應系中에 存在하지 않으면 反應이 進行하지 않음이 알려져 있는데⁽⁸⁾ 紫外線에 依한 本實驗에 있어서도 물이 反應系中에 存在하지 않으면 Graft重合이 일어나지 않았음을 볼 때 물은 이 反應系의 Graft重合에 있어서 重要한 役割을 하고 있음을 알 수 있다. 實驗(3)에 있어서와 같이 照射直前に 反應系에 물을 加했을 때는 29%의 Graft率을 얻었으며 實驗(6)에서와 같이 PVA를 미리 물에 浸漬한後 反應을 進行시켰을 때는 73%의 Graft率을 얻을 수 있었다는 事實은 PVA中에 물이 充分히 浸透해야만 Graft重合이 充分히 일어난다는 것을 說明해 주는 것이라 하겠다.

이러한 事實은 물이 反應系中에 存在하는 PVA와 酸素와 作用하여 生成한 PVA-hydroperoxide 및 Peroxide基를 分解시켜 Graft重合을 開始시켜 준다 는 것을 意味할 것이다.

2) 實驗 (4)와 (6)에 있어서 反應初期에는 反應速度가 느린을 볼 수 있었는데 이 現象은 反應初期에 空氣中の 酸素가 PVA 와 作用하여 PVA-hydroperoxide 및 Peroxide 基를 生成하고 이 PVA-hydroperoxide 및 Peroxide 基가 물의 存在下에서 不安定해져서 分解하여 遊離基를 生成하여 Graft 重合을 일으키기 始作한데까지 時間이 걸린다는 것을 立證해 주는 것이라 하겠다.

3) 反應生成物은 PVA 를 溶解시키는 물에 溶解하지 않으며 Polystyrene 을 溶解시키는 Benzene 에 依해서도 影響을 받지 않으므로 幹 PVA 에 枝 Polystyrene 이 化學的으로 結合되어 Graft 重合體를 生成하고 PVA 自體의 缺點을 Graft 된 Polystyrene 이 改善해 주었다는 것을 알 수 있다.

4) 實驗 (4)와 (6)에 있어서 Graft 率이 初期의 誘導期를 지난 後 照射時間에 따라 繼續 增加하는 事實은 紫外線의 照射에 依하여 Graft 重合을 일으킬 수 있는 PVA-hydroperoxide 및 Peroxide 基가 繼續 生成되어 Graft 重合이 繼續됨을 意味하며 照射時間을 繼續 增加시켰을 때 Graft 率이 어느 限界值를 넘지 못하는 것은 물이 PVA 中에 浸透한 程度에 따라 生成된 Hydroperoxide 및 Peroxide 基가 分解할 수 있는 量이 限定되어 있기 때문일 것이다.

5) 實驗 (5)에 있어서 增感劑 濃度の 增加에 따라

Graft 率이 增加하는 事實은 增感劑 濃度の 增加에 따라 反應을 開始시켜주는 勵起된 增感劑가 많이 生成되기 때문이며 增感劑의 濃도가 繼續 增加해도 Graft 率이 어떤 값 以上으로 增加하지 않는 까닭은 PVA 表面에서 生成될 수 있는 PVA-hydroperoxide 및 Peroxide 基의 量이 限定되어 있기 때문일 것이다.

끝으로 本研究 遂行에 있어 많은 協助을 해 주신 國立工業研究所 有機化學科 金宗浩氏, 張煥德氏 및 서울 大學校 工大 化工科 洪性一, 李煥浩 諸氏에게 衷心으로 感謝를 드립니다.

引用文獻

- (1) H. Mark : *Angew. Chem.*, **67**, 53(1955)
- (2) 井本 稔 : 有機合成化學協會誌, **14**, 10(1956)
- (3) 川松俊治 : 高分子, **8**, 643(1959)
- (4) 中島章夫 : 高分子, **9**, 217(1960)
- (5) 三田 達 : 高分子, **10**, 76(1961)
- (6) 白南哲 : 工研報, **18**, 3(1961)
- (7) N. Geacintov : *Makromol. Chem.*, **36**, 52~66 (1959)
- (8) 櫻田一郎 : *Isotopes and Radiation*, **2**, 296~321 (1959)
- (9) 辻和一郎 : 工業化學雜誌, **63**, 1527(1960)