

Styrene-Butadiene 고무의 아크릴아미드 UV 광그라프팅 반응

이 권 익 · 류 승 훈[†]

경희대학교 화학공학과

(1998년 12월 4일 접수)

Ultraviolet Photografting Reaction of Acrylamide onto Styrene-Butadiene Rubber

K. I. Lee and S. H. Ryu[†]

Dept. of Chemical Engineering, KyungHee University Yongin, Kyunggi-Do 449-701, Korea

(Received December 4, 1998)

요약 : UV를 이용하여 반응성 모노머인 아크릴아미드를 SBR에 광그라프트 시키는데 있어서 주요한 인자인 모노머 농도, 조사시간 그리고 카본블랙의 함량이 모노머의 그라프트율에 미치는 영향을 살펴보았다. 광개시제로는 benzophenone을 사용하였다. 아크릴아미드의 그라프트율을 측정하기 위하여 FT-IR ATR과 종류수를 이용하여 정접촉각을 측정하였다.

아크릴아미드의 함량과 UV 조사시간이 증가함에 따라 그라프트율은 증가하였으며 또한 접촉각은 감소하는 현상을 나타내었다. SBR중 카본블랙 함량이 증가함에 따라 그라프트율이 증가함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Photografting reaction onto styrene-butadiene rubber (SBR) as a function of monomer concentration, irradiation time and carbon black content has been studied using ultraviolet (UV). Acrylamide and benzophenone are used as monomer and photoinitiator, respectively. FT-IR ATR and static contact angle analysis using distilled water are used to measure the graft ratio of acrylamide onto SBR surface.

Graft ratio of acrylamide increases with acrylamide concentration and irradiation time and contact angle tends to decrease with increasing graft ratio. It is observed that graft ratio increases with carbon black content.

Keywords : photografting, styrene-butadiene rubber, ultraviolet, acrylamide.

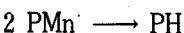
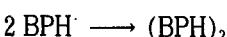
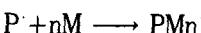
[†]대표저자(e-mail : shryu@nms.kyunghee.ac.kr)

I. 서 론

고분자 물질의 표면개질은 고분자의 물성을 변화시키지 않고 접착력, 적십성, 생체적합성 등과 같이 특정한 표면성질을 변화시킬 수 있는 유용한 방법으로 잘 알려져 있다.^{1~3}

표면개질 방법은 크게 화학적인 방법과 물리적인 방법으로 나뉘어진다. 화학적인 방법은 오래전부터 이용되고 있는 표면개질 방법이지만 주로 특성이 강한 약품을 사용하기 때문에 환경문제를 야기시키는 문제점이 있는 반면 물리적 방법은 환경문제를 최소화하면서 쉽게 이용할 수 있는 장점이 있어 최근에는 물리적인 표면개질 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 물리적인 방법으로는 플라즈마, UV, 이온빔, 코로나 등이 많이 이용되고 있다.

광그라프팅은 반응성 모노머를 이용하여 고분자의 표면에 그라프트 시키는 것으로 에너지원으로는 일반적으로 X-ray, UV, 가시광선 등이 사용된다. UV 조사에 의한 모노머의 그라프트 방법은 화학적 처리에 비하여 간단하고 환경오염이 적으며 플라즈마, X-ray 등에 비하여 경제적이고 상대적으로 연속공정이 용이한 장점이 있다. 그러나 대부분의 탄화수소 고분자에서는 UV 부근에서의 방사를 흡수하지 않으므로 일반적으로 그라프트 반응을 유도하기 위하여 광개시제를 사용하며 광개시제로는 benzophenone과 이의 유도체 등이 주로 사용된다. 광개시제는 UV 조사에 의하여 홍분상태로 되면 고분자 사슬의 수소를 탈취하여 고분자라디칼을 만들게 되며, 반응성이 큰 라디칼에 모노머가 그라프트 되는 과정을 거치게 된다. 일반적인 광그라프트 메카니즘은 아래와 같이 나타낼 수 있다.⁴



PH=고분자, M=모노머, BP=광개시제

1978년 Tazuke⁵은 고농도의 benzophenone과 아크릴아미드 용액에서 폴리프로필렌을 UV 조사하여 표면개질을 시도하였으며, Ranby⁶은 필름과 화이버 형태의 폴리에틸렌을 benzophenone/아크릴아미드/용제 용액에 일정시간동안 함침시킨 후 꺼내어 UV를 조사하였다. 한편 Kubota⁷는 2단계 방법을 사용하기도 하였다. Ruckert⁸은 styrene-(ethylene-co-butene)-styrene 공중합체에 benzophenone을 이용하여 메타크릴산을 그라프트 시켰으며, 이때 용제에 의한 모노머와 광개시제의 확산이 표면그라프팅에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 반면에 Uyama⁹과 Uchida¹⁰은 나일론-6, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트등에 광개시제를 사용하지 않고 UV만을 조사하여 아크릴아미드를 표면그라프트 시키기도 하였다.

최근 표면개질 기술은 미세하게 부서진 고무분말의 표면개질을 통하여 다른 고분자의 충전제등으로 이용하는등 스크랩 고무의 재활용에도 많이 이용되고 있다.^{11,12} McInnis¹¹은 염소를 함유한 가스를 이용하여 고무분말의 표면을 염소화 하였으며, Bagheri¹²은 애피시의 강인성을 향상시키기 위하여 표면이 개질된 폐고무 분말을 사용하기도 하였다. 이와 같이 표면 처리된 폐고무 분말을 고분자의 충전제로 사용하는데 있어 기술적 그리고 상업적 타당성은 저붕처리제 또는 신발 sole등과 같은 응용을 통하여 증명되고 있다.

UV 광그라프팅 반응은 모노머, 고분자, 반응방법, 용제, 광개시제 등에 의해 많은 영향을 받게 된다.^{4,13,14} 카본블랙은 고분자산업, 특히 타이어와 같은 고무산업에서는 광범위하게 이용되고 있다. 따라서 카본블랙을 함유한 고분자 물질의 광그라프팅 반응에 있어서는 카본블랙이 모노머의 그라프트에 미치는 영향에 관한 연구가 필요하나, 실제로는 이에 대한 연구가 매우 미진한 형편이다. 본 연구는 타이어의 주요성분인 가교된 styrene-butadiene 고무

(SBR)에 아크릴아미드를 모노머로 하여 UV 광그라프팅 시키는데 있어 주요 인자인 모노머의 농도, UV 조사시간, 카본블랙 함량이 그라프팅 효율에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

II. 실험

1. 재료

표면개질에 사용한 고무로는 styrene 23.5%, butadiene 76.5%인 SBR(Kosyn 1502, 금호석유화학)을 사용하였으며, ZnO 3phr, 황 1.5phr을 첨가하여 sheet 형태로 가황처리하였다. 카본블랙은 (주)포스캠의 SRF를 사용하였다. 모노머로는 이 중결합과 아민기를 갖는 아크릴아미드(Junsei사)를 사용하였고 광개시제로는 광그라프트반응에 많이 이용되고 있는 benzophenone(BP; Lancaster사)을 사용하였다. UV 램프는 Hanovia사의 450W 고압수은램프($\lambda > 300\text{nm}$)를 사용하였다.

2. 표면분석

UV 처리된 모든 시편은 시편 표면에 잔존할 수도 있는 미반응 모노머 또는 시편에 그라프트되지 않은 homopolymer를 제거하기 위하여 80°C 증류수로 1시간 동안 세척하였다. 세척한 SBR은 진공건조기에 서 2시간 동안 전조한 후 표면분석을 실시하였다.

개질된 SBR의 표면조성을 살펴보기 위하여 attenuated total reflection을 이용한 적외선 분석(FT-IR ATR)과 정접촉각 방법을 이용하였다. FT-IR ATR(FT-IR 2000, Perkin Elmer)은 KRS-5 결정을 사용하여 실시하였으며 입사각은 45°로 하였다. Noise에 대한 데이터의 정확성을 향상시키기 위하여 각 샘플당 80회 이상의 scan을 실시하였다. 고무표면에서의 정접촉각(FTA 2000, First Ten Angstrom)을 측정하기 위해서 증류수를 사용하였다.

3. 고무표면의 광그라프트 반응

용매로 물을 사용하는 경우에는 sheet 형태의 가황된 고무시편을 일정한 양의 아크릴아미드가 용해된 물/아크릴아미드 용액에 넣고 UV를 조사하였다. 이때 자석 교반기를 이용하여 용액을 계속 교반하였다. 아세톤을 용매로 이용한 경우에는 아크릴아미드/광개시제/아세톤 용액에 고무시편을 3시간 동안 함침한 후 꺼내어 아세톤을 증발시킨 다음 Fig. 1의 UV 반응기에 넣고 UV를 조사하였다. UV 반응기에서의 모든 실험은 질소조건하에서 실시하였다.

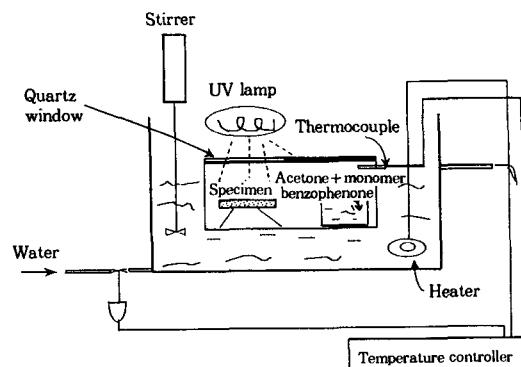


Fig. 1. Schematic diagram of UV photografting reactor.

III. 결과 및 과찰

아크릴아미드가 UV 광그라프팅 반응에 의하여 SBR 표면에 그라프트 되는지를 확인하기 위하여 FT-IR ATR과 정접촉각을 측정하여 보았다. Fig. 2는 SBR, 아크릴아미드 그리고 아크릴아미드 그라프트 반응을 실시한 SBR(SBR-g-아크릴아미드)의 FT-IR ATR 스펙트럼을 나타낸 것이다. SBR 스펙트럼은 700cm^{-1} 에서 페닐기의 특성피크를 나타내고 있으며 아크릴아미드는 1664cm^{-1} 에서 C=O 특성피크를 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 SBR-g-아크릴아미드 스펙트럼에는 SBR의 피크 이외에 SBR에는 존재하지 않는 C=O 특성피크가 존재함을 알 수

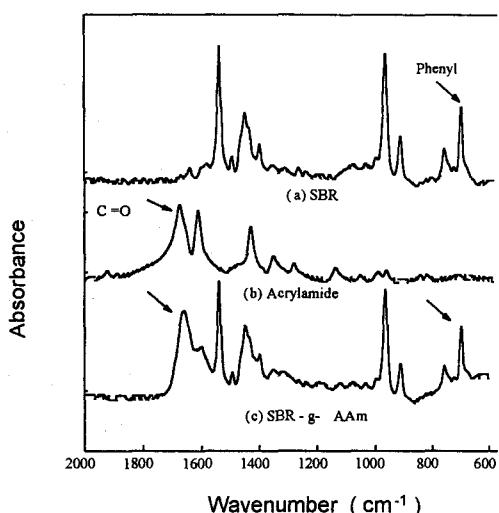


Fig. 2. FT-IR ATR spectra of (a) SBR, (b) AAm and (c) SBR-g-AAm.

있었다. SBR-g-아크릴아미드 시편의 C=O 피크가 아크릴아미드에 의해 생성된 것인지를 확인하기 위하여 아크릴아미드가 없는 상태에서 SBR을 동일한 조건, 즉 질소하에서 UV 조사한 후 IR 분석을 한 결과에서는 C=O 피크를 발견할 수 없었다. 따라서 SBR-g-아크릴아미드 IR 스펙트럼의 C=O 피크는 아크릴아미드에 의한 것임을 확인할 수 있었다. IR 스펙트럼으로부터 아크릴아미드의 그라프트 양을 측정하기는 어려우나 아크릴아미드와 SBR의 특성피크를 이용하면 아크릴아미드의 그라프트 정도를 상대적인 값으로 구할 수 있다. 본 연구에서는 아크릴아미드와 SBR의 특성피크인 1664cm⁻¹와 700cm⁻¹의 비를 상대그라프트 비로 정의하였다.

Fig. 3은 중류수를 이용하여 UV 처리전 SBR과 UV 처리된 SBR-g-아크릴아미드의 정접촉각 측정결과를 나타내고 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 고무표면에 아크릴아미드가 그라프트됨에 따라 SBR의 접촉각이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 친수성 물질인 아크릴아미드가 표면에 그라프트되어 SBR 표면의 친수성이 향상되었기 때문으로 생각된다. FT-IR ATR과 정접촉각 결과로부터 UV 광그라프트 반응을

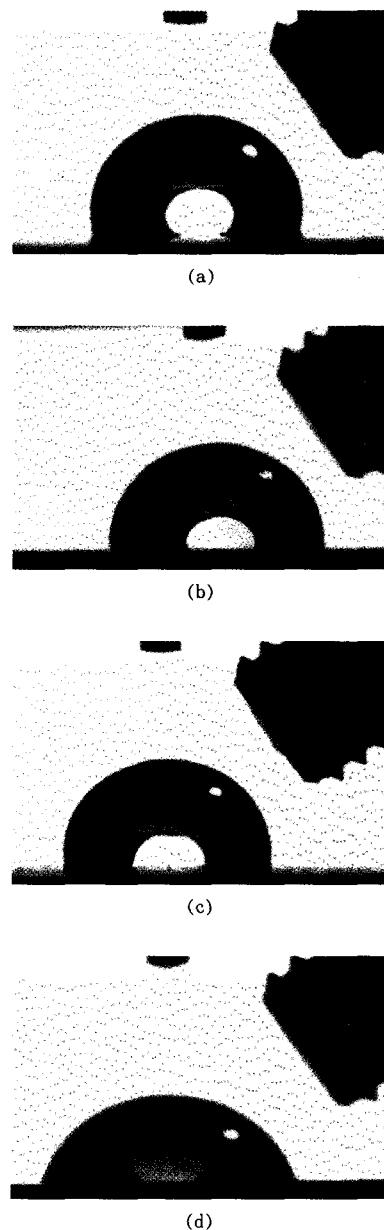


Fig. 3. Contact angle images : before (a) and after (b) photografting reaction for SBR, before (c) and after (d) photografting reaction for 30wt.% carbon black filled SBR.

이용하여 아크릴아미드를 SBR 표면에 그라프트 시킬 수 있음을 확인하였으며, 또한 FT-IR ATR과 정접촉각 측정방법을 이용하여 아크릴아미드의 그라프트 정

도를 효과적으로 측정할 수 있음을 알 수 있었다.

1. 아크릴아미드/물 계

Fig. 4는 UV 조사시간을 30분으로 일정하게 하였을 때 아크릴아미드/물 용액중 아크릴아미드의 농도에 따른 상대그라프트 비와 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 아크릴아미드 농도가 증가할수록 그라프트율

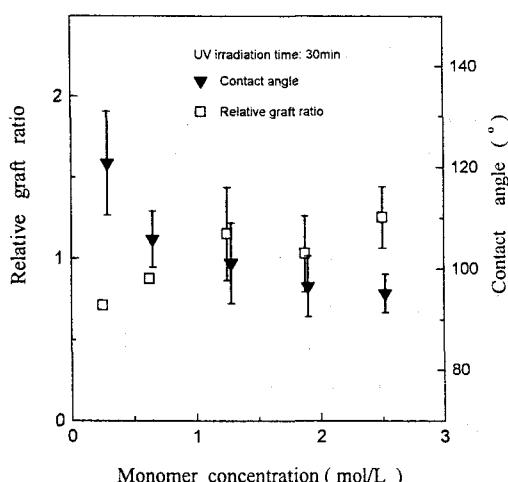


Fig. 4. Effect of monomer concentration on the relative graft ratio and contact angle in AAm/Water system.

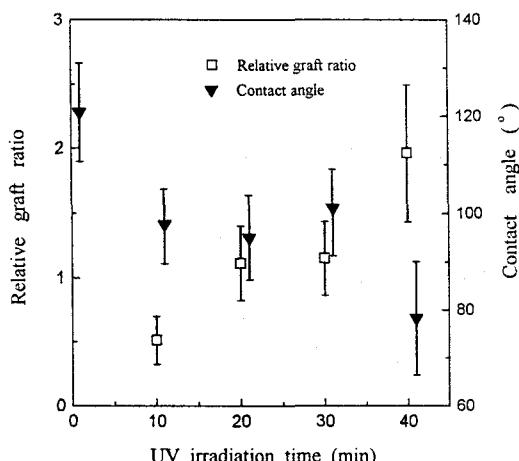


Fig. 5. Effect of irradiation time on the relative graft ratio and contact angle in AAm/Water system.

이 증가하며 1.25 mol/L 이상이 되면 점차 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 정접촉각 결과에서도 알 수 있는데 용액중 아크릴아미드 농도가 증가할수록 접촉각이 감소하며 이는 아크릴아미드의 그라프트양이 증가함에 따라 SBR 표면의 친수성이 증가하여 발생하는 현상이다. 한편 접촉각의 경우에도 1.25 mol/L 이상인 경우 감소율이 작아짐을 알 수 있으며, 이로부터 FT-IR과 정접촉각 결과가 서로 잘 일치함을 알 수 있었다. Fig. 5는 아크릴아미드의 농도를 1.25 mol/L로 일정하게 하였을 때 UV 조사시간에 따른 상대 그라프트비와 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 조사시간이 증가할수록 그라프트율은 증가하며 이에 따라 접촉각은 감소함을 알 수 있었다.

2. 아크릴아미드/BP/아세톤 계

Fig. 6과 7은 아크릴아미드/BP/아세톤 계에서 아크릴아미드 농도와 UV 조사시간에 따른 상대그라프트 비의 변화를 나타낸 것이다. 아크릴아미드 농도와 UV 조사시간에 따른 상대그라프트 비의 변화는 아크릴아미드/물 계와 유사하게 농도와 조사시간이 증가

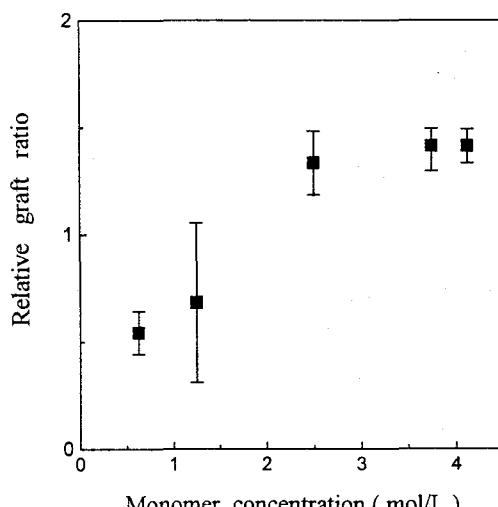


Fig. 6. Effect of monomer concentration on the relative graft ratio in AA/BP/acetone system.

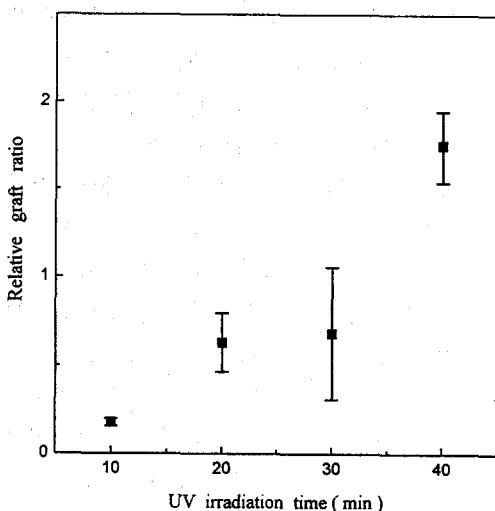


Fig. 7. Effect of UV irradiation time on the relative graft ratio in AAm/BP/acetone system.

할수록 상대그라프트 비가 증가하는 형태를 나타냄을 알 수 있었다.

3. 카본블랙의 영향

아크릴아미드/물 계의 경우 카본블랙을 함유한 SBR에 대하여 그라프트 반응후 IR ATR과 접촉각의 변화를 측정한 결과 아무런 변화를 확인할 수 없었으며, 이로부터 아크릴아미드/물 계에서는 카본블랙이 함유된 SBR에 아크릴아미드가 그라프트 되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 카본블랙을 함유한 SBR의 경우에는 아크릴아미드/아세톤/BP 계에서만 그라프트 반응을 실시하였다. Fig. 8은 카본블랙 함량에 따른 상대그라프트 비와 접촉각의 변화를 나타낸 것으로 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 그라프트율이 증가하고 접촉각은 감소하는 현상을 나타냄을 알 수 있었다.

Yu 등은 glycidyl methacrylate를 SBR에 UV 그라프트시킨 결과 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 그라프트율이 감소하는 것으로 보고하였다.¹⁶ 이는 일반적으로 카본블랙은 빛을 흡수하게 되므로 카본블랙 함량이 증가하면 SBR 표면에서의 UV 조사강도는 감소

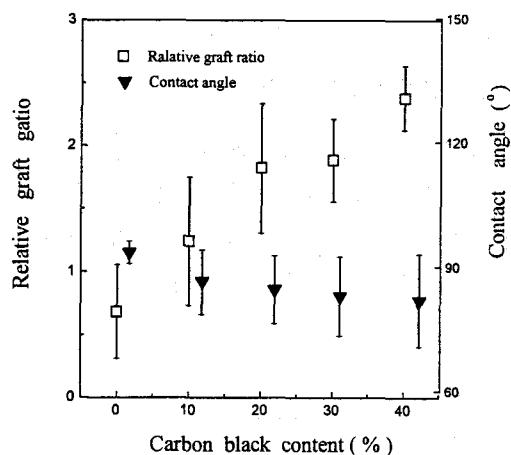


Fig. 8. Effect of carbon black content on the graft ratio and contact angle in AAm/BP/acetone system.

하게 되며 이는 아크릴아미드의 그라프트율을 감소시키는 역할을 하기 때문인 것으로 보고되었다. 아크릴아미드/물 계에서 그라프트반응이 일어나지 않은 이유 또한 표면의 카본블랙에 의해 UV 조사강도가 감소하였기 때문으로 생각된다. 반면 아크릴아미드/아세톤/BP 계의 경우 카본블랙 함량이 증가함에 따라 그라프트율이 증가하는 현상을 나타내는 이유는 명확히 밝혀지지 않았으나 다음과 같은 이유를 추론할 수 있다. 아크릴아미드/아세톤/BP 계에서는 아크릴아미드/물 계와는 달리 SBR을 아세톤 용액에 3시간 험침시킨 후 그라프트 반응을 실시하였으므로 아크릴아미드, BP 및 아세톤이 SBR 내부로 확산되어, 확산된 아크릴아미드와 BP는 SBR 사슬은 물론 카본블랙의 표면에 흡착된 상태로 존재하게 된다. Tsubokawa 등¹⁷은 아조 고분자의 분해에 의하여 생성된 고분자 라디칼은 카본블랙 표면의 polycondensed aromatic ring에 의해 효과적으로 trap 되어 카본블랙에 그라프트된 고분자를 형성한다고 하였다. 따라서 아크릴아미드/BP/아세톤 계의 경우 아크릴아미드와 BP가 SBR 내부로 확산되어 카본블랙의 표면에 흡착된 후 UV 조사에 의하여 모노머 또는 고분자 라디칼이 발생하고 이 라디칼이 카본블랙과 작용하여 카본블랙에

고분자를 형성하며 이에 따라 전체적인 그라프트 양이 증가하는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

본 연구는 UV를 이용하여 반응성 모노머인 아크릴아미드를 SBR에 광그라프트 시키는데 있어서 주요한 인자인 아크릴아미드 농도, 반응시간 그리고 카본블랙의 함량이 아크릴아미드의 그라프트율에 미치는 영향을 살펴보았다. 광개시제로는 benzophenone을 사용하였다. 아크릴아미드의 그라프트율을 측정하기 위하여 FT-IR ATR과 종류수를 이용하여 접촉각을 측정하였다.

아크릴아미드의 함량과 UV 조사시간이 증가함에 따라 그라프트율은 증가하였으며 또한 접촉각은 감소하는 현상을 나타내었다. 광개시제를 함유하지 않은 아크릴아미드/물 계의 경우 카본블랙이 함유된 SBR에서는 그라프트반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 아크릴아미드/BP/아세톤 계의 경우 카본블랙 함량이 증가함에 따라 그라프트율이 증가함을 알 수 있었으며 이는 아세톤에 의한 아크릴아미드와 BP의 확산과 UV에 의하여 생성된 라디칼과 카본블랙간의 반응에 의한 것으로 추정된다.

본 연구결과로부터 UV를 이용하여 아크릴아미드를 카본블랙의 함유와 관계 없이 SBR표면에 효과적으로 그라프트 시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 경희대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 현

- B. Mattson and B. Stenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1247 (1993).

- J. M. Martin-Martinez, J. C. Fernandez-Garcia, F. Huerta, and A. C. Orgiles-Barcelo, *Rubber Chem. Tech.*, **64**, 510 (1990).
- D. Hace, V. Kovacevic, D. Manojlovic, and I. Smit, *Angew. Makromol. Chem.*, **176/177**, 161 (1990).
- C. M. Chan, "Polymer surface modification and characterization", Hanser, New York (1993).
- S. Tazuke and H. Kimura, *Makromol. Chem.*, **179**, 2603 (1978).
- P. Y. Zhang and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1647 (1990).
- H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1717 (1993).
- D. Ruckert, G. Geuskens, P. Fondu and S. van Erum, *Eur. Polym. J.*, **31**, 431 (1995).
- Y. Uyama and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1087 (1988).
- E. Uchida, Y. Uyama, H. Iwata and Y. Ikada, *J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.*, **28**, 2837 (1990).
- E. L. Mcinnis, B. D. Bauman, and A. Williams, US Patent 5,506,283 (1996).
- R. Bagheri, M. A. Williams, and R. A. Pearson, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 245 (1997).
- P. Y. Zhang and R. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1647 (1990).
- P. Y. Zhang and R. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 621 (1991).
- S. Tazuke, T. Matoba, H. Kimura, and T. Okada, *ACS Symposium Series*, **121**, 217 (1980).
- J. J. Yu, MS thesis, KyungHee University (1998).
- N. Tsubokawa and K. Yanadori, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 865 (1992).