

過酸化水素를 開始劑로 한 아세톤-물 溶液의 組成變化에 따른 Sodium Alginate 에 對한 MMA의 Graft共重合(Ⅱ)

朴天昱 · 金漢道*

釜山大學校 工科大學 高分子工學科

*釜山大學校 工科大學 纖維工學科

(1982년 4월 26일 접수)

Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on Sodium Alginate in the Acetone-Water Solution of Various Compositions by Hydrogen Peroxide (Ⅱ)

Tchun Wook Park and Han Do Kim*

Dept. of Polymer Science and Technology, Busan Univ., Busan, Korea

**Dept. of Textile, Busan Univ., Busan, Korea*

(Received April 26, 1982)

요약 : 分散媒로서 아세톤-물과 開始劑로 過酸化水素를 使用하여 methyl methacrylate (MMA)를 sodium alginate(SA)와 不均一系로 여러 重合組成 變化別로 graft重合하여 emulsion을 얻었다. 아세톤-물의 組成비에 따라 生成 emulsion의 型이 水中油系 및 油中水系로 되며 水中油系에서는 分散相의 疎水性 PMMA와 連續相의 親水性 SA로 構成된 POW (polymeric oil in water) emulsion이 形成되며, 油中水系에서는 水中油系の 逆의 形態로 構成된 PWO(polymeric water in oil) emulsion이 얻어졌다. 아세톤 濃度の 增加에 따라 MMA 轉化率, graft率, SA 轉化率 및 graft效率이 모두 저하되었으며, 겔포기 活性化에 미치는 增加함을 알았다. emulsion의 安定性은 amphiphathic 性質을 가진 graft polymer의 乳化安定劑 役割에 基因되는 것으로 생각되었으며, 放置 安定性 및 溶媒 安定性은 重合時에 使用한 아세톤이 增加함에 따라 減少되었으며, MMA 및 H₂O₂ 濃度の 增加에 따라 增加하였다.

ABSTRACT : Graft copolymerization of methyl methacrylate(MMA) on sodium alginate (SA) was carried out in the acetone-water solution of various compositions using hydrogen peroxide as initiator. There was a critical concentration of acetone to form PWO (polymeric water in oil) and POW (polymeric oil in water) emulsion. The PWO emulsion was composed of the hydrophilic polymer SA as the dispersed phase and

Sodium Alginate에 對한 MMA의 Graft共重合(II)

the hydrophobic polymer PMMA as the continuous phase, and the POW emulsion was composed of the reversed phase to PWO emulsion. Conversions of MMA and SA grafting and graft efficiency were decreased with the concentration of acetone, while the apparent activation energy increased. The great stability of emulsion containing SA would be owing to the formation of graft copolymer during polymerization as emulsifying agent and also to the remaining unreacted SA. The stability of emulsion was decreased with the concentration of acetone in polymerization system and increased with the concentration of MMA and hydrogen peroxide.

1. 緒 論

emulsion의 生成은 生成粒子的 安定性 때문에 대부분 水溶液 下에서 乳化劑를 使用한 典型的인 乳化重合法으로 polymer emulsion을 製造하지만 乳化劑의 바람직하지 못한 影響 등을 除去하기 위하여 Willis¹는 처음으로 乳化劑 不在下에서 styrene butadiene-copolymer latex를 合成하였고, Kotera²는 乳化劑 不在의 重合速度는 攪拌速度에 影響을 받을 뿐 아니라 一般的으로 매우 느리다는 등의 重合條件에 關하여 報告하였다. 그런데 分散媒로서 물 또는 有機媒體 등을 使用하여 分散重合法으로 可溶性 polymer backbone에 monomer를 graft重合하여 emulsion을 얻을 수 있다.

Molau³는 一般的으로 polymer의 單純 blend系에서는 系가 不安定하여 두 相으로 쉽게 分離되는 반면 graft polymer가 生成된 경우에는 油中油型으로 系가 安定하여 安定한 POO(polymeric oil in oil) emulsion이 生成되었다고 報告하였다. Bueche⁴는 分散重合에 關한 論文에서 polyisobutylene 또는 butyl rubber와 같은 heptane에 可溶性 고무가 安定한 polymer分散을 生成하는데 寄與함을 밝혔으며, 分散媒 中에 可溶性 polymer chain과 生成된 polymer와의 얽힘의 現象으로부터 吸着의 可能性도 提議하였다. 한편 Barrett⁵는 고무 分子에 過酸化물을 생성시켜 graft polymer를 合成하였으며, 이 graft polymer가 amphiphatic安定劑로 作用되어 分散을 安定化 시킨다고 提議하였다. Fitch⁶는 非水溶 分散媒를 使用하여 polymer分散의 特徵을 考察하였고 重合過程의 mechanism에 關하여 상세히 機討하였으며 특히

particle nucleation의 mechanism에 關한 理論을 提議하였다.

非極性 有機媒體 中에서 分散에 依하여 生成된 polymer粒子的 安定性은 可溶性 polymer chain이 polymer粒子表面에 吸着되어 粒子表面들이 서로 接近될 때에 자유에너지가 增加되고 相互 反撥作用을 일으켜 polymer分散의 立體安定화가 이루어진다는 安定化에 關한 理論⁷⁻¹²이 提議되어 있으며, 한편 極性溶媒 中에서 ion性을 가진 polymer粒子들의 安定化는 ion간의 相互 反撥作用에 基因된다는 理論^{13,14}이 提議되어 있다.

本 研究에서는 前報¹⁵와 同一한 重合法으로 多組成의 아세톤-물 混合溶液을 分散媒로 過酸化水素를 開始劑로 使用한 不均一系의 分散重合으로, 親水性 polymer sodium alginate(SA)에 疎水性 MMA를 graft重合시켜 PWO(polymeric water in oil) emulsion 및 POW(polymeric oil in water) emulsion을 얻었으며, 이 emulsion들의 형태와 安定性, 아세톤-물의 組成비가 重合에 미치는 影響과 겔보기 활성화 에너지 등을 研究하였다.

2. 實 驗

2-1. 試 藥

methyl methacrylate (MMA); 市販 試藥級 MMA를 수산화나트륨 10% 및 NaCl 20%의 水溶液으로 洗滌하고 無水황산나트륨으로 水分 除去한 後, 窒素 氣流下에서 減壓蒸溜(44°C, 100 mmHg)하여 使用하였다.

hydrogen peroxide(H₂O₂); 市販 1級品을 그대로 使用하였고, 濃度는 요오드법에 依하여 Na₂S₂O₃ 溶液으로 測定한 結果 29.8%였다.

아세톤 및 기타試藥; 市販 特級品을 그대로

使用하였다.

2-2. sodium alginate의 精製

前報와 同一한 方法으로 精製한 後 Ostwald 粘度計로 Mark의 粘度式 $[\eta] = 7.79 \times 10^{-5} M^{1.0}$ ($25^{\circ}C$, 0.2M NaCl 수용액)를 使用하여 平均分子량을 算出한 結果 7.2×10^4 이었다.

2-3. 重合方法

窒素가스 導入管, 還流冷却器, 溫度計 및 攪拌器를 裝置한 500ml 4구 flask에 SA를 分散媒인 아세톤-물 300ml와 所定濃度の H_2O_2 및 MMA를 一定한 攪拌速度(250r.p.m)로 分散시켜 窒素氣流下에서 溫度別, 分散媒 組成別 및 時間別로 重合시켰다.

2-4. 流動時間 測定

SA 0.10g 및 0.20g을 물 34ml에 溶解시킨 水溶液系에 MMA 8ml를 加하고 아세톤량을 0ml에서 25ml까지 變化시켜 1時間동안 잘 교반하여 13ml씩 取하여 Ostwald 粘度計(물의 流動時間 4.6초)로 $26^{\circ}C$ 에서 流動時間을 測定하였다. 그리고 이 溶液을 $25^{\circ}C$ 에서 하루동안 放置시킨 다음 SA 溶液相과 MMA 溶液相의 부피도 測定하였다.

2-5. 重合物の 分離 및 特性 決定

PWO emulsion의 重合物은 多量의 메틸알코올로서 침전시켜 여과하고 침전물을 수회 메틸알코올로서 세척한 후 $50^{\circ}C$ 에서 減壓 건조하여 全重合량을 稱量하고, 아세톤으로 72시간 Soxhlet抽出로 homopolymer만을 抽出 分離하였으며, graft polymer와 未反應 SA 混合物中的 未反應 SA는 40% NaI 水溶液으로 抽出하여 分離하였다. POW emulsion의 重合物의 分離는 40% NaI 水溶液으로 全重合物中的 未反應 SA를 먼저 抽出 分離한 後 아세톤으로 homopolymer만을 Soxhlet 抽出로 分離하였다. 未反應 SA가 더이상 析出되지 않을 때까지 이 操作을 반복하였으며, 抽出된 未反應 SA는 IR spectra 調査結果 homopolymer 및 graft polymer의 混入이 없음을 確認하였다.

分離된 homopolymer, graft polymer 및 未反應 SA의 量들로부터 다음式들을 利用하여 MMA 轉化率, graft率, SA轉化率 및 graft效率 등을 算出하였다.

$$\text{MMA 轉化率} = \frac{\text{全重合量} - \text{使用된 SA 重量}}{\text{使用된 MMA의 全重量}} \times 100$$

$$\text{Graft率} = \frac{\text{graft polymer} - \text{SA 重量}}{\text{使用된 SA 重量}} \times 100$$

$$\text{Graft 效率} = \frac{\text{graft된 MMA 重量}}{\text{MMA 全重合量}} \times 100$$

$$\text{SA 轉化率} = \frac{\text{graft된 SA 重量}}{\text{使用된 SA 重量}} \times 100$$

2-6. emulsion의 溶媒 安定性

各種 重合條件에서 얻은 emulsion을 10ml씩 取하여 실린더에 넣고 여기에 아세톤을 잘 攪拌하면서 burret으로 일정속도로 滴加하여 沈澱物層이 명백할 때까지 所要된 아세톤 量을 測定하여 이 量을 安定性의 基準으로 定하였다.

2-7. emulsion의 放置 安定性

所定 條件에서 重合하여 얻은 emulsion을 incubator($20 \pm 0.1^{\circ}C$)에서 1일 2일, 3일, 7일 15일, 30일, 60일, 및 90일간 放置하여 凝集의 可不로서 emulsion 安定性의 基準으로 定하였다. 여기서 安定은 凝集이 전혀 일어나지 않는 境遇이고, 不安定(unstable)은 凝集이 다소 形成된 경우이며 相 分離는 응집에 의하여 相이 分離된 境遇이다.

3. 結果 및 考察

3-1. 아세톤量이 流動에 미치는 影響

Fig. 1에 依하면 아세톤량을 增加시킨 境遇는 前報¹⁵의 MMA量을 增加시킨 境遇와는 달리 流動時間이 直線的으로 減少하였으며 그 減少率은 SA量이 많을 때 크다. 流動은 SA의 狀態에 依하여 支配되며 SA의 狀態는 아세톤에 依하여 크게 影響을 받는다. 즉 SA溶液相中的 SA가 MMA와 吸着 및 complexing으로 loose한 凝集 狀態의 大單位 flocculation이 아세톤量이 增加됨

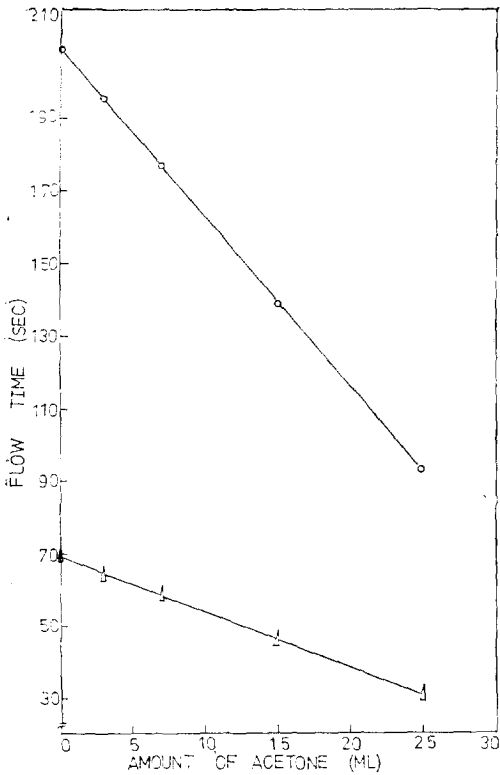


Figure 1. Relation between flow time and amount of acetone, SA : (○) 0.20g, (△) 0.10g, MMA : 8ml, H₂O₂ : 34ml, 23°C

에 따라 漸次보다 強한 凝集現象을 나타내는 小單位의 強力한 flocculation으로 變換되므로 粘度가 減少되고, 따라서 流動時間이 減少된다.

Fig. 2에 依하면 겉보기 SA와 MMA 溶液相의 부피는 아세톤量의 增加에 따라 直線的으로 增加하나 겉보기 SA溶液相의 부피 增加率이 크다. 그리고 SA量이 많은 0.20g일 때가 0.10g일 때보다 SA溶液相의 부피는 적은 반면, 겉보기 MMA 溶液相의 부피는 크다. 이 現象은 SA量이 많을 수록 아세톤의 影響을 크게 받아 SA相의 凝集이 顯著하여 小單位의 強力한 flocculation이 보다 容易함을 나타내고 있다. 즉 SA는 이러한 凝集 現象에 依하여 MMA의 吸着 및 complexing의 flocculant로서 作用을 하지 못하게 된다.

아세톤에 依하여 loose한 SA의 大單位 floccul-

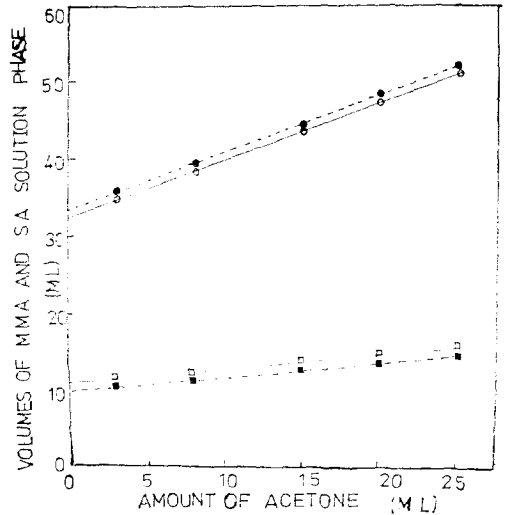


Figure 2. Relation of amount of acetone to the MMA and SA solution phase. (apparent volume of SA solution phase : 0.20g SA (○), 0.10g SA (●); apparent volume of MMA solution phase : 0.20g SA (□), 0.10g SA (■))

ation이 強力한 小單位의 flocculation으로 轉換됨으로 graft反應이 일어나는 겉보기 SA水溶液相中에서 SA와 吸着되거나 complexing되어 있는 MMA가 脫着되어 活性化되지 못하게 됨으로 graft反應이 容易하게 되지 못할 것으로 생각된다.

SA-MMA-아세톤-물 溶液中的 아세톤이 約 54%가 되면 SA는 凝固되고 MMA-아세톤-물은 均一溶液相이 된다. 따라서 SA를 可溶性 polymer로 分散重合 시키려면 54% 以內의 아세톤 溶液에서 重合이 이루어져야 됨을 알 수 있었다.

3-2. 重合에 미치는 물-아세톤 組成比의 影響

重合에 미치는 물-아세톤 組成比의 影響의 結果를 Table I에 나타내었다. 물에만 溶解하는 SA와 물에는 거의 溶解하지 않고 아세톤에 溶解하는 MMA와 開始劑 H₂O₂을 使用한 重合系는 重合에서 아세톤의 影響에 따라 油中水系(W/O

型) 및 水中油系(O/W型)의 emulsion이 形成되었다.

W/O型에서는 아세톤의 影響으로 겔보기 SA 水溶液相이 分散相이 되며 아세톤, 물, 소량의 H₂O₂ 및 MMA로 構成된 겔보기 MMA相이 連續相으로 이루어진다. 따라서 重合은 過酸化水素가 多量 存在하는 겔보기 SA水溶液相(SA-Water-MMA-H₂O₂-Acetone)에서 주로 일어나고, 겔보기 MMA相에서 擴散에 依해 SA相에 MMA가 供給되어 重合이 進行될 것으로 생각되지만 다소 多量の 아세톤을 使用한 境遇에는 SA粒子에 MMA의 擴散이 곤란할 것으로 생각된다. 따라서 주로 SA粒子 바깥 部分에서 反應이 일어나며, 겔보기 MMA相에서도 homopolymerization이 可能한 것으로 생각된다. 그리고 아세톤의 濃도가 比較的 크고, 물의 濃도가 比較的 적으므로 SA의 flocculation도 比較的 強하게 일어나 SA에 吸着 活性化되는 MMA量도 減少하고, 아세톤 比의 增加에 따라 flocculation이 大單位에서 小單位 쪽으로 變動하며 生成된 graft polymer는 graft된 PMMA가 겔보기 MMA相 쪽으로 向하지 되며, 이곳이 生成된 homopolymer와 얽힘(entanglement)을 이루는 據點이 되고 MMA역시 이곳에 吸着되어 微量일지라도 homopolymer의 生成을 助長하는 結果를 招來한다고 할 수 있다. 그리고 graft polymer 中の back-bone polymer SA는 아세톤 濃도가 比較的 적은 粒子 內에 配列이 될 것이다.

한편 水中油系(O/W型)에서는 아세톤 濃도가 比較的 낮기 때문에 많은량의 MMA가 SA에 吸着 活性化되며 SA의 flocculation도 아주 loose한 aggregation으로 될 것이다. 이때 重合에서 生成된 graft polymer量도 많을 것이며, 아세톤 濃도가 적은 겔보기 水溶液 測으로 graft된 SA back-bone이 向하게 되고 이들이 모여서 MMA를 둘러싼 미셀을 構成하게 되어 乳化重合 形式으로 重合이 進行된다.

本 研究에서 W/O型과 O/W型の 相反轉이 일어나는 아세톤과 물의 臨界濃度 比가 存在함을 알게 되었다. 臨界濃度 比에서는 Fig. 3에서와 같이 相反轉이 일어났으며, 아세톤 濃도 比가

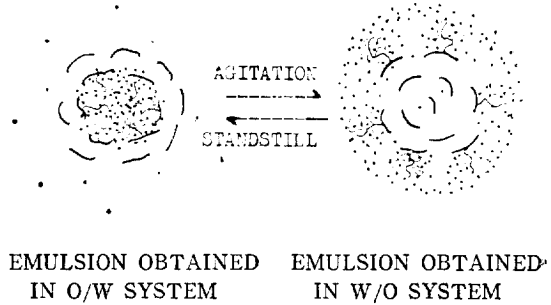


Figure 3. Relation between the oil in water (O/W) system and the water in oil (W/O) system at the critical concentration of acetone by agitation.

- : MMA
- : SA
- : grafted PMMA
- : homo PMMA

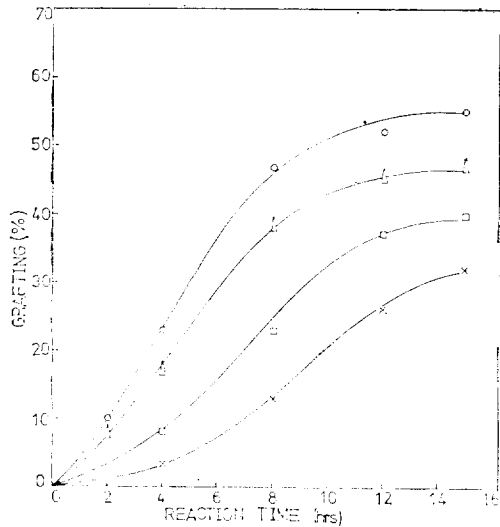


Figure 4. Relation between grafting and reaction time with various concentration ratios of acetone to water at 60°C. acetone/water (○) 5/76, (△) 11/70, (□) 16/64, (×) 22/59, (vol%/vol%)

臨界點 以上일 때에는 W/O型이 維持되고 그 以下에서는 O/W型이 됨을 Fig. 9의 生成된 emulsion의 물포로지를 檢討한 結果 알 수 있다.

Fig. 4, 5, 6에서 아세톤-물 濃도 比를 增加시킨 結果 同一 重合時間에 對해 graft率, MMA-

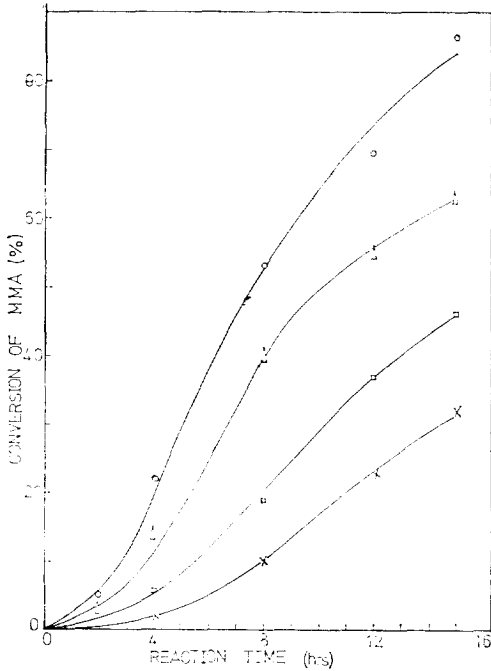


Figure 5. Relation between conversion of MMA and reaction time with various concentration ratios of acetone to water at 62°C.
acetone/water : 5/76(○), 11/70(△), 16/64(□), 22/59(x), (vol%/vol%)

轉化率 및 SA轉化率 등이 모두 減少함을 알 수 있다. 이 事實은 앞에서 言及한 바와 같이 아세톤 濃度의 增加에 따라 겔보기 SA相의 flocculation이 强하게 小單位로 되어 吸着 活性化되는 MMA量의 減少에 基因되는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 7에서 graft效率은 아세톤 濃度와 反應時間의 增加에 따라 急激히 減少한다. 이 現象은 SA에 吸着 및 complexing된 MMA가 反應하여 減少하게 되고 겔보기 MMA相에서 겔보기 SA水溶液 粒子相 內로 MMA의 擴散이 容易하지 못한데 基因된다고 할 수 있으며, 따라서 SA 粒子 밖에서의 homopolymer의 生成이 有利하게 되기 때문이라고 할 수 있다.

3-3. 重合溫度의 影響 및 活性化 에너지

Table I에서 重合溫度가 낮을수록 graft率 및

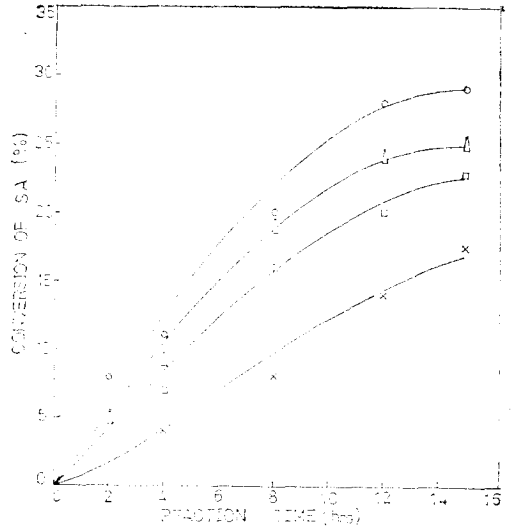


Figure 6. Relation between conversion of SA and reaction time with various concentration ratios of acetone to water at 62°C.
acetone/water : 5/76(○), 11/70(△), 16/64(□), 22/59(x), (vol%/vol%)

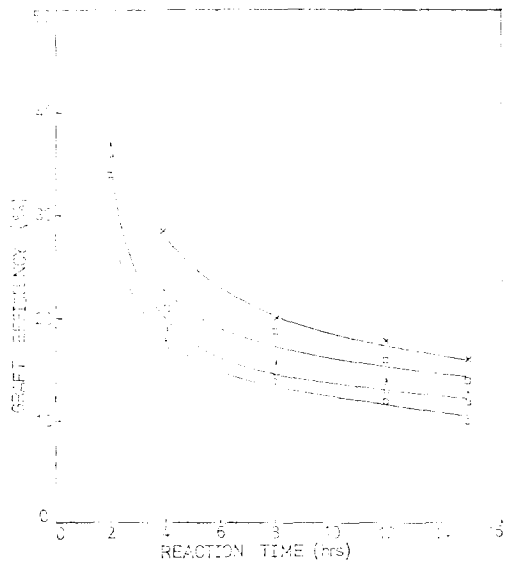


Figure 7. Relation between graft efficiency and reaction time with various concentration ratios of acetone to water at 62°C.
acetone/water : 5/76(○), 11/70(△), 16/64(□), 22/59(x), (vol%/vol%)

Table I. Effect of reaction time on polymerization at various reaction conditions

Temp (°C)	Reaction Time (hrs)	Acetone	Water	MMA conversion (%)	Graft efficiency (%)	SA conversion (%)	Acetone	Water	MMA conversion (%)	Graft efficiency (%)	SA conversion (%)	Acetone	Water	MMA conversion (%)	Graft efficiency (%)	SA conversion (%)	
52	2			—	—	—			—	—	—			—	—	—	
	4			14	17	19			64	8	20			—	—	—	
	8			31	29	15			20	20	16			11	13	19	18
	12	5/76		46	40	14	11/70		32	30	15	16/64		18	19	17	14
	15			54	44	13			40	35	14			25	25	16	17
	20			72	45	10			46	37	13			30	28	15	19
62	2			5	10	34			3	8	36			—	—	—	
	4			22	23	17			14	17	18			6	8	21	7
	8	5/76		53	47	14	11/70		40	38	15	16/64		19	23	19	16
	12			69	52	12			55	45	13			37	37	16	20
	15			87	55	10			63	47	12			46	40	14	23
	2			8	18	33			5	10	34	8		3	6	36	7
72	4			40	38	15			30	30	15			20	26	18	12
	8	5/76		63	51	13	11/70		50	44	14	16/64		40	42	16	23
	12			81	56	11			69	52	12			53	48	14	25
	15			91	57	10			80	55	11			59	53	13	26
	2			2	3	39			2	3	39			2	3	39	4
	4			6	23	19			6	23	19			6	23	19	9
8	5/76		33	36	16	11/70		33	36	16	22/59		33	36	16	7	
12			45	44	15			45	44	15			45	44	15	20	
15			49	47	14			49	47	14			49	47	14	21	

[MMA] : 1.28 mol/l
 [SA] : 0.11 mol/l
 [H₂O₂] : 0.54 mol/l
 : Constant

MMA轉化率이 매우 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다. 이事實은 溫度가 낮을 때는當然히 分子의 活性化에 要하는 時間이 길어짐을 나타내었다. SA의 轉化率은 溫度 增加에 따라 增加되었는데 이것은 溫度 增加에 依하여 SA相의 粒子가 容易하게 보다 작은 粒子로 轉換되어 比表面積이 커지며 또한 H_2O_2 의 酸化에 依한 SA上에서의 radical生成이 活潑하여 젖음에 基因한 것으로 생각된다. 그리고 graft效率은 같은 重合時間에서 溫度가 增加됨에 따라 減少하였으며, 이事實은 graft反應이 일어나는 주 位置는 걸보기 SA水溶液相이 될 것이나 溫度가 높아짐에 따라 걸보기 MMA相에서도 反應의 開始 및 成長이 活潑하여 젖서 다소의 homopolymer가 生成되기 때문이라고 생각할 수 있다. 또한 MMA의 轉化率도 溫度 增加에 따라 增加되었다.

Fig. 8에서 아세톤 對 물의 濃度 比에 따른 graft 反應速度(graft率/hr)와 溫度와의 關係를 Arrhenius type plot로부터 graft重合反應의 걸보기 活性化 에너지를 算出하였다. 아세톤 對 물의 濃度 比가 SA의 flocculation 및 重合型(W/O型 및 O/W型) 등에 影響을 미친 것으로 나타났으며, 이때 重合型이 O/W型일 때의 아

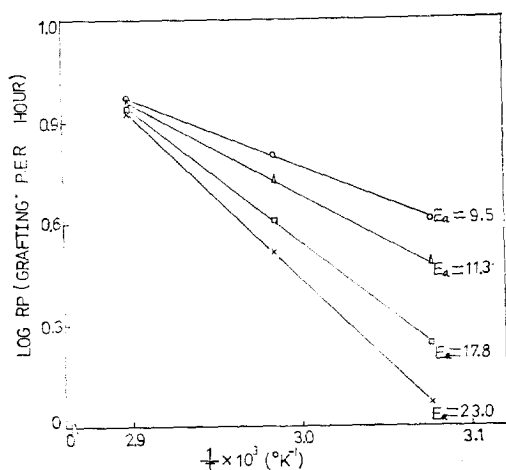


Figure 8. Relation between the rate of graft copolymerization and temperature. acetone/water : 5/76(○), 11/70(△), 16/64(□), 22/59(×) (vol%/vol%)

세톤/물 부피 比가 5/76에서는 걸보기 活性化 에너지가 9.5Kcal/mol이었으며, 臨界 濃度比 11/70에서는 11.3Kcal/mol이었고, W/O型이 되는 濃度 16/64 및 22/59에서는 각각 17.8, 23.0 Kcal/mol이었다. 따라서 W/O型의 emulsion生成이 O/W型의 emulsion生成 보다 많은 活性化 에너지를 要함을 알 수 있다.

3-4. POW 및 POW emulsion의 물포로지

各種 重合條件에서 얻은 emulsion에 methylene blue를 넣어 調査한 光學顯微鏡 寫眞을 Fig. 9에서 比較하였다. Fig. 9-(a)에서 POW emulsion은 methylene blue에 依하여 染色된 SA가 粒子의 外部에 存在하고 內部에 graft된 PMMA와 homo PMMA가 磼힘에 依하여 혼합되어 染色되지 않고 存在함을 볼 수 있었으며, Fig. 9-(b)에서 POW emulsion은 이와 반대로 內部는 SA로 外部는 PMMA로 이루어짐을 알 수 있다. 즉 POW emulsion은 親水性 polymer SA가 連續相(matrix)으로, 疎水性 polymer PMMA가 分散相(domain)으로 이루어지고, POW emulsion은 이것의 逆의 形態로 이루어진다. 따라서 얻어진 重合物의 配列 形態와 그 程度에 따라 多樣한 物性이 豫見된다.

Fig. 9-(c)는 POW emulsion를 아세톤으로 凝集시킨 結果이며, Fig. 9-(d)는 POW emulsion을 凝集시킨 結果이다. 여기서 POW emulsion인 境遇는 SA가 凝集 덩어리로 外部 表面에 두드러지게 나타났으며, POW emulsion인 境遇는 PMMA가 凝集 덩어리로 外部에 顯著하게 存在함을 볼 수 있다. 이것으로도 POW 및 POW emulsion의 形態가 區別되었다.

3-5. 生成 emulsion의 溶媒 安定性

Table II에서 生成 emulsion의 溶媒 安定性은 重合에서 使用한 아세톤/물의 濃度 比가 增加됨에 따라 減少되었으며, MMA濃度, 開始劑 濃度 및 溫度의 增加에 따라 增加됨을 알 수 있다. 重合 時에 아세톤 濃度의 增加에 따른 安定性의 減少는 걸보기 SA水溶液의 flocculation이 強하고 小單位로 되어 graft copolymer의 生成이 減少하

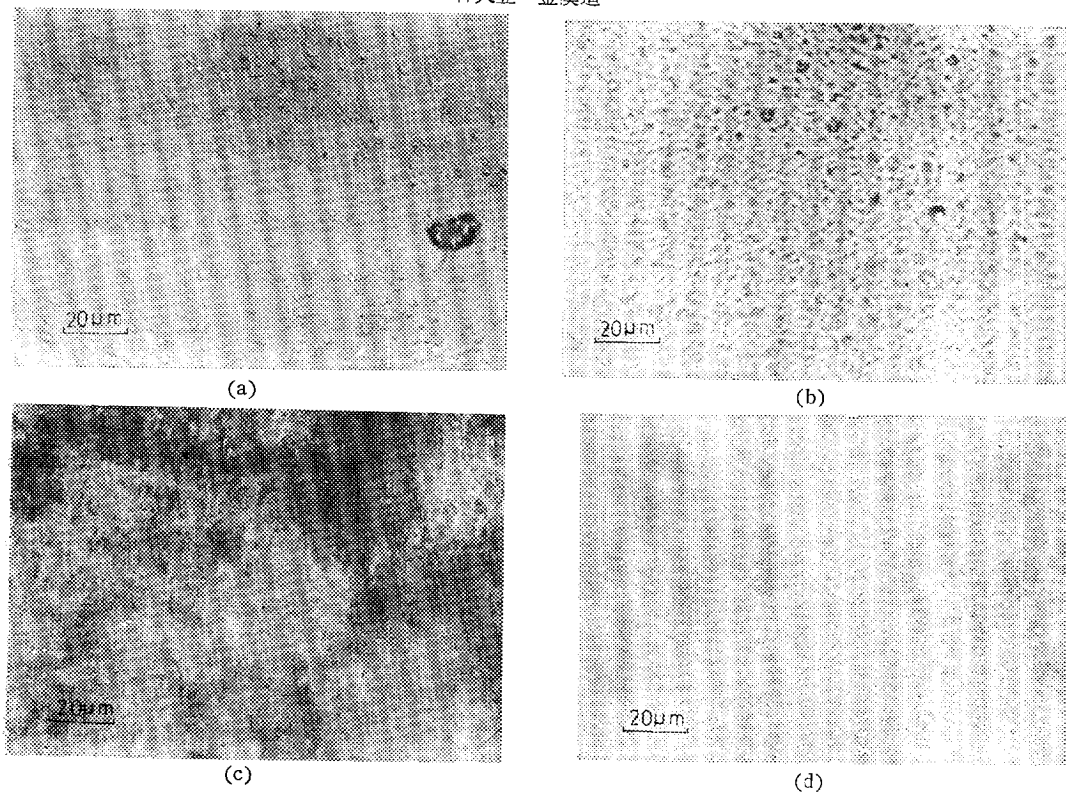


Figure. 9. Photo micrographs of emulsions.

- (a) emulsion of oil in water system
- (b) emulsion of water in oil system
- (c) coagulated emulsion of O/W system by acetone
- (d) coagulated emulsion of W/O system by acetone

(SA stained by methylene blue : black or grey, PMMA : white, magnification 200X)

고 homo PMMA의 생성이 많아 저서 graft 효율이 떨어지며, 중합 시에添加된 아세톤 량도 다소 많으므로 생성 emulsion의 安定한 分散이 쉽게 파괴된 때문이라 생각된다. 아세톤 량의 증가에 의하여 graft polymer의 生成량이 減少되고 homopolymer의 生成량이 增加된 重合系가 安定성이 減少된 現象은 amphiphathic 安定劑로 graft polymer가 作用되어 分散 安定화가 이루어진다고 한 Barret⁵의 提議와 一致한다.

開始劑 濃度の 增加에 따른 安定성의 增加는 開始劑 濃度の 增加가 SA 및 PMMA의 重合度 減少에 寄與함을 알 수 있다. 重合도가 감소됨에 따라 粒子는 다소 微小하여 지고 粒子가 微小하여지면 溶解도가 增加되어 安定화가 잘 이루어지는 結果라 생각된다. MMA濃度の 增加에 依해서도 安定화가 增加되었는데 MMA濃度の 增

가로 graft copolymer가 다소 增加되었을에 基因되었다. 溫度의 增加에 依하여도 安定성이 增加되었는데 이 現象은 앞의 여러 原因 外에도 溫度의 增加에 따라서 SA가 많은 酸化를 받아 다소의 分子量 減少를 招來함으로 낮은 potential functionality에 依해 gross flocculation이 抑制되는 데에도 基因되는 것으로 생각할 수 있다. 重合 시에 SA 濃度の 增加에 依하여 emulsion의 溶媒 安定성은 減少하였다. 이 現象은 非溶媒인 아세톤에 依하여 SA가 凝集되므로 電解質인 SA의 ion 化가 감소되어 粒子 相互間의 反撥力이 減少된 것에 基因된다.

3-6. 生成 emulsion의 放置 安定性

Table II에서 emulsion의 放置 安定度도 溶媒 安定성과 마찬가지로 重合 시에 아세톤 濃度 比

Sodium Alginate에 對한 MMA의 Graft共重合(II)

Table II. The stability of the emulsion

Exp. No	Temp. (°C)	Time	Acetone/water (ml/ml)	H ₂ O ₂ (mol/l)	MMA (mol/l)	SA (mol/l)	Amount of added acetone for phase separation of the emulsion (ml/10ml emulsion) (%)		Time of exposing (days)							
							1	2	3	7	15	30	60	90		
1	52	12	40/260	0.54	1.28	0.11	15.6	61	○	○	○	○	○	○	△	×
2			12.7				56	○	○	○	△	△	×	×	×	
3			10.4				57	△	△	△	×	×	×	×	×	
4			9.2				48	×	×	×	×	×	×	×	×	
5	62	12	40/260	0.54	1.28	0.11	17.8	64	○	○	○	○	○	○	○	△
6			14.4				59	○	○	○	○	○	○	△	△	
7			12.2				55	○	○	○	△	△	△	×	×	
8			10.4				51	○	△	△	△	△	×	×	×	
9	72	12	40/260	0.54	1.28	0.11	20.3	67	○	○	○	○	○	○	○	○
10			17.0				63	○	○	○	○	○	○	○	○	
11			13.8				58	○	○	○	○	○	△	△	△	
12			11.3				53	○	○	○	△	△	△	×	×	
13	62	12	60/240	0.29	1.28	0.11	10.8	52	○	△	△	△	×	×	×	×
6			60/240	0.54	1.28	0.11	14.4	59	○	○	○	○	○	○	△	△
14			60/240	0.78	1.28	0.11	18.6	65	○	○	○	○	○	○	○	○
15	62	12	60/240	0.54	0.69	0.11	12.7	56	○	○	○	○	△	△	△	×
6			60/240	0.54	1.28	0.11	14.4	59	○	○	○	○	○	○	△	△
16			60/240	0.54	1.80	0.11	15.0	60	○	○	○	○	○	○	○	△
17	62	12	60/240	0.54	1.28	0.07	16.3	62	○	○	○	○	○	△	△	△
6			60/240	0.54	1.28	0.11	14.4	59	○	○	○	○	○	○	△	△
8			60/240	0.54	1.28	0.14	11.7	54	○	○	○	○	○	○	○	○

의 增加에 따라 安定性은 減少하였으며, 開始劑 및 monomer濃度의 增加에 따라서는 安定性이 增加함을 나타내었다. 그러나 SA量의 增加에 依해서는 前述한 바와 같이 溶媒安定性은 減少하는 反面 放置 安定性은 增加됨을 알 수 있었다. Bueche가 poloid라는 反應生成物에서 分散媒中에 反應하지 않은 可溶 polymer의 存在로 分散

安定化가 이루어진다고 하였다. 이와같이 SA量이 增加함에 따라 물에 可溶性인 未反應 SA로 構成된 分散粒子의 數가 增加되므로 電解質인 SA의 陰荷電量이 增加되어 粒子 相互間의 反撥力이 增加되어 安定性이 增加된 原因으로 생각할 수 있다.

4. 結 論

分散媒로서 아세톤-물과 開始劑로 過酸化水素를 使用하여 methyl methacrylate (MMA)를 sodium alginate와 不均一系로 여러 重合 條件에서 graft重合하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 아세톤-물의 組成比에 따라 油中水系 및 水中油系로 되어, PWO(polymeric water in oil) emulsion과 POW(polymeric oil in water) emulsion이 형성되었다. PWO emulsion의 粒子는 疎水性 PMMA가 連續相으로, 親水性 polymer SA가 分散相으로 配列되고, POW emulsion은 PWO emulsion의 逆의 形態를 가졌다.

2. 아세톤 濃度の 增加에 따라 MMA轉化率, graft率, SA轉化率 및 graft效率이 모두 低下되었으며 겔보기 활성화에너지는 增加함을 알았다.

3. emulsion의 安定性은 amphiphathic性質을 가진 graft polymer의 乳化安定劑 役割에 基因되는 것으로 생각되었으며, 放置 安定性 및 아세톤을 使用한 溶媒安定性은 重合에서 使用한 아세톤의 增加함에 따라 減少되었으며, MMA 및 H₂O₂ 濃度の 增加에 따라 增加하였다.

References

1. J.M. Willis, *Ind. Engng. Chem.* **41**, 2272 (1949).

2. A. Kotea, K. Furusawa and Y. Takeda, *Koll. Z.Z. Polym.*, **239**, 677 (1970)

3. G.E. Molau, *J. Polymer Sci., part A-1*, **4**, 1595 (1966).

4. F. Bueche, *J. Colloid and Interface Sci.*, **41**, 374 (1972).

5. K.E.J. Barrett, *Br. Polym. J.*, **5**, 259 (1973)

6. R.M. Fitch, *J. Elasto Plastics*, **3**, 146 (1971)

7. D.J. Meier, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1861 (1967)

8. E.W. Fischer, *Kolloid-z.*, **10**, 51 (1942).

9. R.H. Ottewill and T. Walker, *Kolloid-z.z. Polym.*, **227**, 108 (1968).

10. D.H. Napper, *Faraday Soc.*, **64**, 1701 (1968).

11. K. Jackel, *Kolloid-z-z. Polym.*, **197**, 143 (1964).

12. F.T. Hesselink, A. Vrij and J.T. Overbeek., *J. Phys. Chem.*, **75**, 2094 (1971).

13. E.J.W. Vervey and J. Th. G. Overbeek "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids," Elsevier, Amsterdam, 1948.

14. J. Th. G., Overbeek in *Colloid Sci.*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam 1952.

15. Tch. W. Park and H.D. Kim, *Polymer (Korea)*, **6**, 248 (1982).