

## 무유화제 유화중합에 의한 Poly (glycidyl methacrylate) 의 합성과 그 반응 특성

沈 貞 嬭 · 朴 鉉 彩

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1985년 9월 2일 접수)

## Preparation of Poly (glycidyl methacrylate) by Soap-Free Emulsion Polymerization and Its Reaction Characteristics

Jyong Sup Shim and Hyun Chae Park

*Department of Chemical Technology, Seoul National University*

(Received September 2, 1985)

**Abstract:** Poly (glycidyl methacrylate) latices were prepared in the absence of any emulsifier using potassium persulfate as an initiator. The average particle size distribution (standard deviation) of each dried latex were determined by the scanning electron microscope. It was found that the particle diameter increased with the increase of initiator concentration and initial monomer concentration and that the particles had high monodispersity. The stability of these latex dispersions against potassium chloride was investigated using sedimentation method. The stability increased with the initiator concentration and the initial monomer concentration. It was observed from the kinetics of polymerization that the polymerization rate increased with the increase of initiator concentration, the initial monomer concentration and temperature. Reaction of poly (glycidyl methacrylate) latices with ammonium hydroxide and diethanol amine led to essentially complete conversion of epoxy groups, but that with piperazine took place to the surface of latex.

## 1. 서 론

고분자 에밀전인 라텍스에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며 그 용도 또한 매우 넓다는 것은 주지의 사실이나, 최근에는 생화학 및 의학 분야에서 라텍스 표면에 효소, 단백질 등을 고정화시켜 생화학적 반응의 촉매 또는 혈청학적 진단용 시약으로 사용하려는 연구가 진행되고 있다<sup>1~4</sup>. 이러한 생화학 및 의학 분야에의 응용 가능성을 결정하는 중요한 요인으로서는 첫째, 라텍스의 dispersant가 깨끗해야 하고, 둘째 라텍스 입자의 표면에 특정한 조건에서 쉽게 반응할 수 있는 반응성기가 존재해야 한다는 것이다.

첫째는 T. Matsumoto<sup>5,6</sup>, A. Kotera<sup>7,8</sup>, H. Ono<sup>9</sup> 등에 의해 많은 연구가 이루어지고 있는 무유화제 유화중합법에 의해 라텍스를 제조함으로써 해결할 수 있으며, 둘째 라텍스 입자표면의 관능기로서는 acrylamide계 단량체를 중합하여 얻는 아미드기나 acrylic acid계 단량체로부터 오는 카르복시기 등이 이용되고 있으며 최근에는 C. H. Suen 등<sup>10</sup>이 Poly(vinyl benzyl chloride) 라텍스의 표면 클로로메틸기의 반응에 관한 보문을 발표하였다.

한편 저자들은 J. Drobnik 등<sup>11</sup>이 에폭시기를 표면에 가지는 bead-form macroporous gel을 제조하고 이 표면 에폭시기의 화학적 반응에 의해 새로운 관능기를 기존의 고분자에 도입한 연구를 참고하여 에폭시기 또한 매우 좋은 라텍스의 표면 관능기가 될 수 있을 것에 착안하였다. 즉, 에폭시기를 입자 표면에 갖는 라텍스를 제조하고 표면 에폭시기의 반응에 의해 효소, 단백질 등을 고정화시키거나 새로운 관능기를 도입하는 것은 라텍스의 응용에 매우 중요할 것으로 생각되나 여기에 관한 연구는 전혀 없는 실정이다.

본 연구에서는 dispersant가 불순물이 없는 깨끗한 라텍스를 얻을 수 있는 무유화제 유화중합에 의해 Poly(glycidyl methacrylate) (PGMA)를 합성하고(생성 라텍스를 PGL로 약함)

그 제반 성질 즉 안정성, 입자의 크기, 말단기의 양 등을 측정하고, 라텍스 입자 표면의 에폭시기와 각종 아민 사이의 반응 특성을 연구 검토하여 보고한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 약

glycidyl methacrylate (GMA)와 dietanol amine (DEA)은 Tokyo Kasei 특급 시약을 질소기류하에서 감압 증류하여 사용하였다. potassium persulfate (KPS), sodium bisulfite (NaBS) 및 glycine은 Junsei Chemical Co. 제의 특급 시약을 증류수로 재결정하고 감압 건조하여 사용하였으며, piperazine 및 sodium lauryl sulfate (NaLS)는 Sigma 화학사 특급 시약을 에탄올로 재결정하고 감압 건조하여 사용하였다. 이온교환수지는 Fluka사 Dowex 50 W- $\chi$ 4 (ionic form)과 Dowex 1- $\chi$ 4 (salt form)의 100~200 mesh 짜리틀 사용하였다.

### 2-2. 기기 분석

IR 분석은 JASCO DS-701G형을 사용하여 시료들을 KBr pellet로 만들어 분석하였으며, 원소 분석은 Yanaco MT-2형 CHN C-ORDER를 사용하여 분석하였다.

가시광 분석은 Baushe and Lomb Spectronic 21형을 사용하여 540nm에서 투과도를 측정하였다. scanning electron microscopy (SEM) 촬영은 JEOL JSM-35형을 사용하였다. 완전히 건조한 시료분말을 gold cell에 도포하고 가속 전압을 25KV로 하여 10,000 배의 배율로 촬영하였다.

### 2-3. PGMA 라텍스의 합성

교반기, 환류냉각기, 질소 도입관을 부착한 1ℓ 분리형 수지 플라스크를 50±1℃로 유지한 항온조에 설치한 다음, 여기에 증류수 550ml를 넣고 빠르게 교반하면서 질소 개스를 30분간 bubbling시켜 용존 산소를 제거하였다. 정제한 GMA 80ml를 플라스크에 주입하고 용액의 온도가 중합 온도로 조정되기를 기다려,

200mg 의 KPS 와 100mg 의 NaBS 를 50mℓ 의 증류수에 녹인 것을 주사기로 주입한 후 15 시간 중합시켰다. 교반 속도는 300rpm 으로 유지하였다.

생성물은 질소 기류하에서 상온으로 서서히 냉각시킨 후 얼음 중탕(온도 0℃)에서 급냉시켜 우유빛 라텍스를 얻었으며 3℃로 유지되는 냉장고에 보관하여 사용하였다.

#### 2-4. 생성물의 후처리

미반응 단량체와 oligo soap 등을 제거하기 위하여 실험 2-3에서 얻은 라텍스를 dialysis tube (Fisher Scientific Co. 제)를 사용하여 투석시켰다. 25 ± 1℃에서 매일 dialysate를 갈아주면서 7 일간 진행시켰다.

투석을 거친 라텍스 10parts (고형분의 무게비)를 500mℓ 분리형 수지 플라스크에 넣고, 이온교환수지로서 Dowex 50W-χ4와 Dowex 1-χ4를 무게비로 1:1로 섞은 수지 8parts 를 넣은 후 약한 교반을 하면서 질소 기류하에서 6 시간 처리하였다. 온도는 상온으로 유지하였으며, 처리가 끝난 라텍스는 No. 1 유리 거르기로 이온교환수지를 걸러내었다.

#### 2-5. 라텍스의 안정성 측정

투석 및 이온교환수지 처리한 라텍스를 0.05% (W/V)으로 희석한 후 여러 농도의 KCl 수용액으로 처리하여 상온에서 24시간 보관하였다. 다음에 각 라텍스 분산계의 상징액을 취하여 가시

광선(540nm 파장)의 투과도를 측정하여 결과를 semilog scale로 도시하고 그림으로부터 critical concentration of coagulation (C.C.C.)를 구하였다.

#### 2-6. 라텍스의 말단기 정량

투석과 이온교환수지 처리를 한 라텍스 50ml 를 500ml 비이커에 넣고 자석교반기를 사용하여 교반하면서, 뷰렛을 통해 0.01M KOH 수용액을 점적하여 pH 및 전위차의 변화를 측정하였다. 당량점에서의 KOH 수용액의 양을 측정하여 sulfate 말단기의 농도를 계산하였다.

#### 2-7. PGMA 라텍스의 반응

교반기, 환류냉각기 등을 부착한 500ml 의 둥근 바닥 3구플라스크를 40 ± 1℃로 유지한 항온조에 장치한 다음 정제한 라텍스 200ml (고형분 농도 : 30g/ℓ)를 주입하였다. 1.4M DEA 수용액 100ml 을 용액의 온도를 40℃로 조절한 후 플라스크에 주입하고, 계속 교반하면서 반응시켰다. 정해진 시간 간격으로 30ml 의 시료를 취하여 원심분리시켰다. 상징액 중의 DEA의 양을 전위차 적정법에 의해 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액으로 적정하여 결정하고, 초기 DEA의 양에서 빼어서 반응한 에폭시기의 양을 산출하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. PGMA의 합성 및 후처리

실험 2-3과 같은 방법으로 합성한 PGMA의

Table 1. Polymerization Conditions and Conversions

Latex designation	Monomer concentration (mole/l)	KPS* concentration × 10 <sup>3</sup> (mole/l)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (hour)	Conversion** (%)
PGL1***	0.892	1.09	50	15	92
PGL1-M	1.264	1.09	50	15	82
PGL1-T	0.892	1.09	60	15	96
PGL2	0.892	2.18	50	15	95
PGL3	0.892	3.27	50	15	98

\* KPS : Potassium persulfate

\*\* Conversion : percent monomer converted to polymer latex.

\*\*\* PGL : Poly (glycidyl methacrylate) latex

중합조건 및 수율을 Table 1에, 그리고 Table 2에는 생성물을 투석한 다음 이온교환수지 처리한 결과를 나타내었다. 도표에서 생성된 라텍스를 이온교환수지 처리하면 pH가 산성으로 이동하였는데 이것으로 고분자쇄 말단의 sulfate기가 salt form ( $K^+$  form)에서 acidic form ( $H^+$  form)으로 전환됨을 알 수 있다.

### 3-2. PGMA의 확인

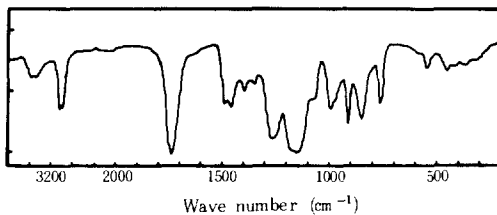
생성된 PGMA를 냉동 건조시킨 다음 다시 25°C로 유지한 진공건조기에서 24시간 건조하여 잔여 수분을 완전히 제거한 백색 분말을 KBr pellet로 하여 얻은 IR 분석결과는 Fig. 1과 같다.

그림에서 에폭시 고리의 특성 peak가  $1,000 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 에 강하게 나타나 있다. 그리고  $3,500 \text{ cm}^{-1}$  부근의 넓은 peak는 알코올의 H-bonded OH stretching vibration peak로서 중합 도중에 에폭시 고리의 가수분해가 일부 일어

**Table 2.** Characteristics of the Latex Dispersions after Purification by Ion Exchange Resins

Latex designation	PH		Latex concentration (wt %)	
	Before I.E.*	After I.E.	Before I.E.	After I.E.
PGL 1	4.39	2.36	10.67	10.04
PGL 1-M	4.38	2.34	9.88	9.31
PGL 1-T	5.28	2.76	11.23	10.18
PGL 2	4.37	2.30	10.85	10.21
PGL 3	4.28	2.29	11.06	10.97

\* I.E. : Ion-Exchanging



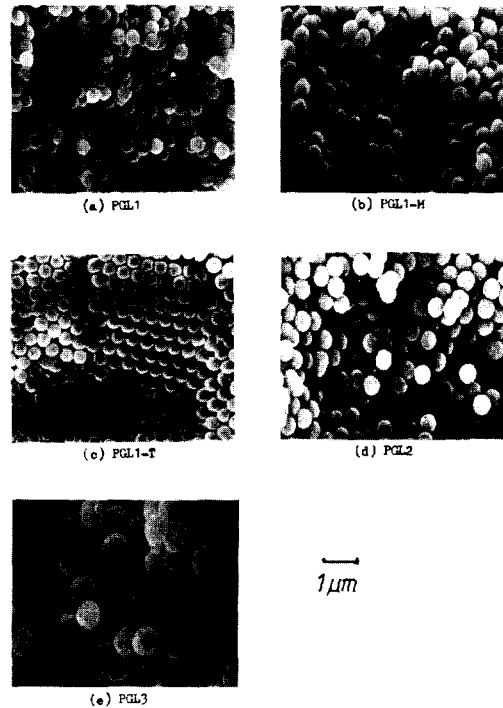
**Fig. 1.** IR spectrum of poly (glycidyl methacrylate).

났음을 알 수 있다.

### 3-3. 라텍스입자의 크기

일반적으로 라텍스의 응용에 미치는 가장 큰 요인 중의 하나가 입자의 크기와 그 분포이다. 따라서 본 연구에서도 라텍스 입자 크기에 관하여 검토하였다.

Fig. 2에 생성된 라텍스들의 전자현미경 사진을 그리고 Table 3에 사진으로부터 측정된



**Fig. 2.** Scanning electron micrographs of poly (glycidyl methacrylate) latex.

**Table 3.** Average Diameter and Standard Deviation of Various Latices

Latex designation	Particle diameter (micrometer)	Standard deviation (micrometer)	Number of particles measured
PGL 1	0.45	0.016	40
PGL 1-M	0.58	0.028	40
PGL 1-T	0.43	0.018	40
PGL 2	0.61	0.026	40
PGL 3	0.89	0.030	40

입자의 평균 직경과 표준편차를 나타내었다.

H. Ono 등<sup>12</sup>은 무유화제 유화중합에 의해서 얻은 라텍스의 입자가 일반적인 유화 중합에 의한 것보다 큰데 그 이유는 생성되는 입자의 수가 작기 때문이며, 입자의 크기는 단량체 및 개시제의 농도가 높을수록 커진다고 하였다. 그리고 A. R. Goodall 등<sup>13</sup>은 무유화제 유화 중합으로 얻는 polystyrene 라텍스의 입자가 완전한 구형이 아닌 이상형임을 밝혔으며 T. Matsu-moto 등<sup>14</sup>도 이와 유사한 주장을 하고 있으나 아직 그 이유에 대해서 언급한 보문은 없다. 본 실험에서도 라텍스 입자가 단량체에 의해 팽윤된 상태는 아니지만, 그림으로부터 입자가 완전한 구형이 아니고 타원에 가까운 형태임을 확인할 수 있었다.

Table 3에서 입자의 크기가 PGL1 < PGL2 < PGL3의 순서로 증가함을 알 수 있는데 이것은 곧 개시제의 농도가 증가할 수록 입자의 크기가 증가함을 나타내며, 단량체의 농도 증가에 따라서도 입자의 크기가 상당히 증가함을 알 수 있다. 한편, 라텍스들이 매우 고른 입자분포를 지니고 있음도 아울러 알 수 있다.

3-4. 라텍스의 안정성

3-3과 같은 방법으로 제조한 라텍스는 입자의 지름이 10<sup>3</sup>Å 정도이므로 탁도 측정법에 의한

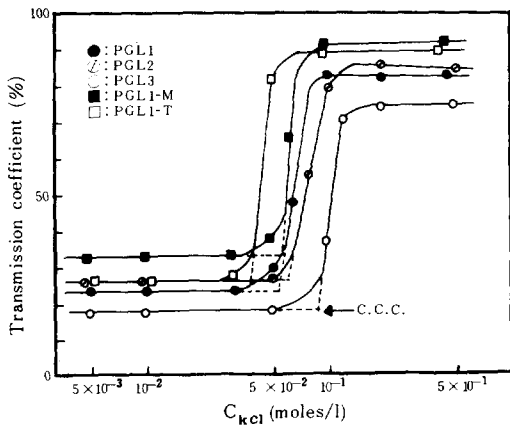


Fig. 3. Plots of transmission coefficient against log(C<sub>KCl</sub>).

분산액의 coagulation 연구에는 침강속도를 측정하는 것이 유효한 방법이라 생각된다. Fig. 3에 실험 2-5에 나타난 결과를 도시하였다. 그림에서 C.C.C.의 값을 정확히 읽을 수 있다. 얻어진 값을 Table 4에 나타내었는데 그 값을 비교해 보면 중합시 개시제나 단량체의 농도가 증가하면 생성된 라텍스의 안정성도 커짐을 알 수 있다.

그리고 말단기 정량의 결과도 Table 4에 같이 나타내었다.

3-5. GMA의 무유화제 유화 중합반응 속도론

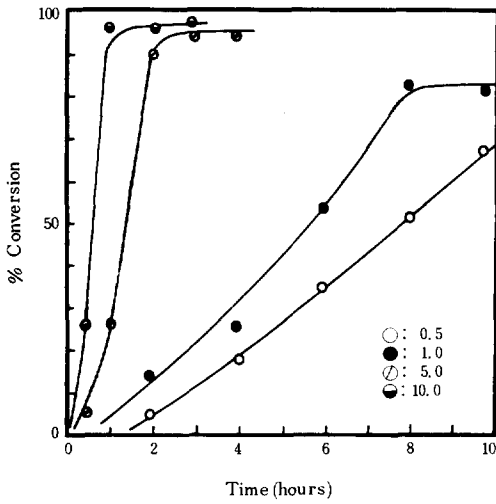
Fig. 4에 다른 조건이 일정한 상태에서 개시제 농도의 변화에 대한 중합 수율의 변화를 나타내었다. 그림에서 개시제의 농도가 증가함에 따라 초기 중합속도와 중합 수율이 증가함을 알 수 있다. % conversion의 변화 곡선이 약간 S자 형태를 띠는 것은 gel effect가 있음을 나타낸다. 즉 성장하고 있는 라텍스 입자의 chain radical이 서로 분리되어 있으므로 termination의 속도가 중합 개시 속도에 비해 상대적으로 감소하여 중합 속도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5에 단량체와 물의 혼합비 변화에 따른 중합 수율의 변화를 나타내었다. 그림에서, 물에 대한 단량체의 혼합비가 증가하면 중합 수율이 감소함을 알 수 있다. Fig. 6에는 중합 속도와 물에 대한 단량체의 혼합비 즉, 단량체 농도 사이의 관계를 나타내었는데, 중합 속도가

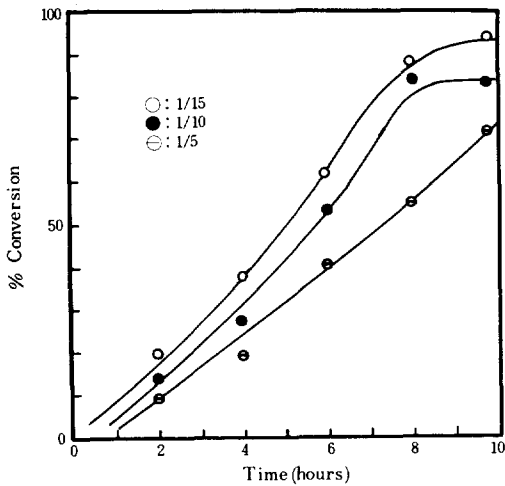
Table 4. Additional Volume of 0.01M KOH at Equilibrium Point and Critical Concentration of Coagulation

Latex designation	Amount of latex (ml)	Amount of KOH (ml)	C.C.C.* × 10 <sup>2</sup> (mol/l)
PGL 1	50	28	4.2
PGL 1-M	50	28	4.5
PGL 1-T	50	26	3.7
PGL 2	50	31	6.0
PGL 3	50	32	8.7

\* C.C.C.: Critical Concentration of Coagulation

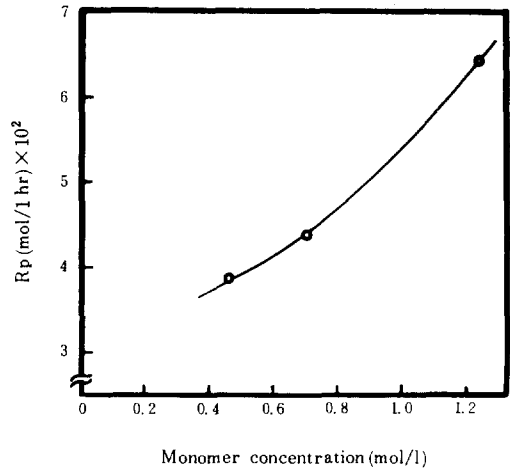


**Fig. 4.** Progress of polymerization, expressed as percent monomer converted, at various initiator (KPS) concentrations (unit:  $10^{-3}$  mol/l). GMA/Water = 1/10 (v/v). Temperature;  $60^{\circ}\text{C}$

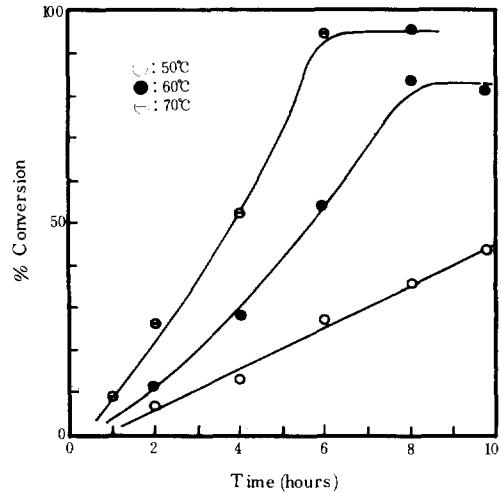


**Fig. 5.** Progress of polymerization, expressed as percent monomer converted, at various monomer/water ratios. KPS concentration:  $1 \times 10^{-3}$  mol/l. Temperature:  $60^{\circ}\text{C}$

단량체의 농도에 대해 거의 선형적으로 증가하고 있으며 이와 같은 사실은 불균일계인 무유화 폴리머 제 9 권 제 5 호 1985년 10월



**Fig. 6.** Relation between the rate of polymerization and monomer concentration. KPS concentration:  $1 \times 10^{-3}$  mol/l. Temperature:  $60^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 7.** Progress of polymerization, expressed as percent monomer converted, at various temperature. monomer/water = 1/10 (v/v). KPS concentration =  $1 \times 10^{-3}$  mol/l.

제 유화 중합에 의해 GMA를 중합할 경우에도 균일계 중합의 반응 속도론이 적용됨을 시사해 준다.

각기 다른 중합 온도에서 GMA를 유화 중합

시켰을 경우의 중합 수율의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 중합 온도가 증가함에 따라 중합 수율과 최대 전화율이 모두 증가하였다.

**3-6. PGMA의 아민에 대한 반응 특성**

저분자의 에폭시 화합물과 active hydrogen compound가 반응하여 hydroxyl alkyl을 생성한다는 것은 일찌기 많이 연구되었으며 상세한 반응 기구도 밝혀져 있다. 그러나 고분자 측쇄에 존재하는 에폭시기의 경우 반응속도 방정식이 Smith에 의해 제안된 저분자 에폭시기의 속도 방정식과 상당히 다르다는 사실이 최근 발표되었다<sup>15</sup>. Y. Iwakura<sup>16, 17</sup>와 S. Paul<sup>18</sup> 등은 GMA를 함유하고 있는 공중합체를 dimethyl formamide에 녹여 아민과 반응시킬 경우 수소 공여체가 존재하면 에폭시기의 개환 반응이 촉진되고 수소 수용체가 존재하면 개환 반응이 지연된다고 보고하였으며, J. Kalal<sup>19</sup> 등은 반응계의 용매도 개환 반응에 큰 영향을 준다고 보고하였다.

따라서, 고분자 측쇄에 존재하는 에폭시기를, 수소 공여체 역할을 할 수 있는 용매인 물에서 아민과 반응시켜 그 반응성을 연구하는 것은 큰 뜻이 있을 것으로 생각된다. 그리고 효소, 단백질 등은 아민기를 보유하고 있으므로, 라텍스의 표면의 에폭시기를 물에 분산시킨 에멀전 상태에서 아민과 반응시켜 그 반응성을 검토하는 것은 반응성 라텍스에 의한 효소, 단백질 등의 고정화에의 응용에 관한 기초 연구가 될 것으로 생각된다.

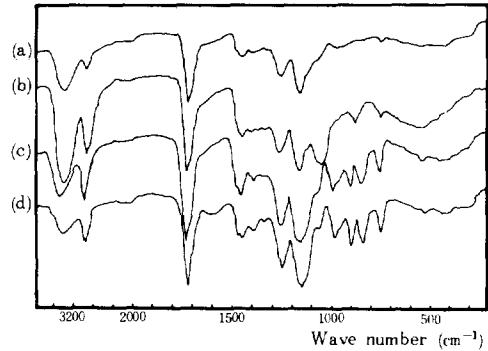
실험2-8의 방법에 의한 아민과 반응한 라텍스를 분리하여 원소 분석 및 IR 분석에 의해 확인하였다. NH<sub>4</sub>OH, DEA, piperazine 및 glycinate 등 네가지 아민으로 반응시킨 라텍스들의 원소 분석결과와 IR 스펙트럼을 Table 5와 Fig. 8에 나타내었다. glycinate는 증류수에 녹인 glycine 용액에 mol 비로 0.5 배의 NaOH를 가입한 것이며, NH<sub>4</sub>OH와 DEA는 10시간, piperazine과 glycinate는 20시간 동안 반응시킨 라텍스를 정제한 후 분석하였다. OH기와 NH기

**Table 5.** Results of Elemental Analysis

Latex designation	Reagent	Found (%)		
		C	H	N
PGL3	NH <sub>4</sub> OH	52.68	7.97	6.23
PGL3	DEA*	53.19	8.30	4.53
PGL3	Piperazine	56.35	7.42	1.43
PGL2	Glycinate**	56.55	7.08	trace

\* DEA : Diethanol amine

\*\* Glycinate : NaOH/Glycine = 0.5(mole ratio)



**Fig. 8.** IR spectra of poly(glycidyl methacrylate) reacted with (a) NH<sub>4</sub>OH, (b) diethanol amine, (c) piperazine, (d) glycinate (NaOH/glycine = 0.5, mol ratio).

는 IR 스펙트럼에서 비슷한 특성 peak들을 보이므로, PGMA의 아민에 대한 반응을 IR 분석만으로 확인하기는 곤란하나 원소 분석 결과와 함께 감안함으로써 확인할 수 있었다.

NH<sub>4</sub>OH를 반응시킨 경우, Fig. 8-(a)에서 900cm<sup>-1</sup> 근처의 peak들이 모두 소멸된 것으로 보아 에폭시기가 완전히 개환되었음을 알 수 있다. 원소 분석 결과 N의 함유량이 6.23%였는데 이것은 NH<sub>4</sub>OH 또는 중합시의 가수분해 등에 의해 에폭시 고리가 완전히 개환되었다고 가정할 경우 NH<sub>4</sub>OH와 에폭시기의 반응에 의해 아민기가 도입된 반복단위가 전체의 약 80%에 해당함을 나타낸다. DEA의 경우도 이와 유사하며, Fig. 8-(b)에서 1,050cm<sup>-1</sup> 부근의 peak는 DEA에 의해 고분자 측에 도입된 1급 알코올의 C-O stretching vibration이다.

piperazine 과 glycinat e의 경우는 IR 스펙트럼으로부터 에폭시기중 일부분만 개환되었음을 알 수 있는데, 원소 분석 결과를 살펴보면 piperazine 의 경우는 개환된 에폭시기중 많은 부분이 piperazine에 의한 것이나 glycinat e의 경우는 대부분이 가수분해에 의해 개환되었음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 8- (d)에서  $1,600\text{cm}^{-1}$  부근의  $\text{COO}^-$  stretching vibration 이 나타나는 것으로 보아 glycinat e에 의한 에폭시기의 개환도 일어났음을 알 수 있다.

PGMA를  $\text{NH}_4\text{OH}$ , DEA 및 piperazine 과 반응시켰을 경우의 반응 시간에 대한 반응도를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 DEA의 경우 시간에 대한 반응율 변화 곡선이 S자 형태를 취하고 있는데 이것은 반응 초기에는 물에 녹아 있는 아민이 organic phase인 고분자 particle 로 확산되는 속도가 반응 속도를 결정하지만 반응이 어느정도 진행되면 고분자 측쇄에 수산기와 아민기가 도입되어 라텍스 입자의 hydrophilicity 가 증가하여  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 DEA

가 입자 내부로 확산되어 들어가게 된다. 그러면 라텍스가 파괴되고 고분자는 물에 붙은 상태로 존재하게 되므로 물에 녹아있는 아민이 에폭시기를 더 쉽게 공격할 수 있게 되고, 반응 속도도 증가하는 것으로 생각된다. 라텍스가 파괴되는 것은, 시료를 취하여 고형분을 분리하고 건조하였더니 고분자가 흰색 분말의 라텍스 상태가 아니라 반투명한 딱딱한 물질로 바뀌어지는 예비 실험을 통해 확인할 수 있었다.

그러나 piperazine 의 경우는 그림에서와 같이  $\text{NH}_4\text{OH}$ 나 DEA에 비해 반응이 매우 미미하였으며 한편, 반응 후 고분자를 분리하여 건조하였더니 백색 분말의 라텍스 상태가 그대로 유지되는 예비 실험결과로 미루어 볼 때 반응이 라텍스 입자 표면에서만 일어나는 것으로 생각된다.

이상 결과로 보아 라텍스 표면의 에폭시기와 아민 사이의 반응은 아민이 aqueous phase 에서 organic phase (고분자 상)로 확인되는 속도에 따라 반응 속도가 결정되며, 표면 에폭시기의 반응에 의해 라텍스 표면에 새로이 도입되는 관능기의 hydrophilicity 의 정도에 따라 라텍스가 파괴되면서 내부의 에폭시기까지 완전히 개환되느냐, 아니냐가 결정되는 것으로 생각된다.

glycinat e의 경우는 glycine 을  $\text{NaOH}$ 로서 nucleophilic 하게 만들었음에도 불구하고 에폭시기와 반응하지 않았으며, 반면 에폭시기의 가수분해가 상당량 일어났었다. 이것은 반응제의 pH가 약 9.6으로 glycine 의  $\text{PK}_a$ (약 10)보다 낮아, glycinat e보다는 hydroxide ion 이 더욱 nucleophilic 하고 따라서 가수분해 반응이 주축을 이루었기 때문이라고 생각된다.

중합시 개시제 농도 변화에 따라 입자의 크기가 다르게 제조된 PGMA 들을 DEA와 반응시켜 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 라텍스의 입자가 클수록 반응이 잘 일어났는데 이것은 입자가 크면 입자 한 개당 갖는 sulfate 기의 갯수가 증가하고 그 결과 입자의 표면 전하밀도가 증가하여 라텍스 표면의 hydrophilicity 가 커지는 까닭에 물에 대한 친화력이 커져 물에 녹아

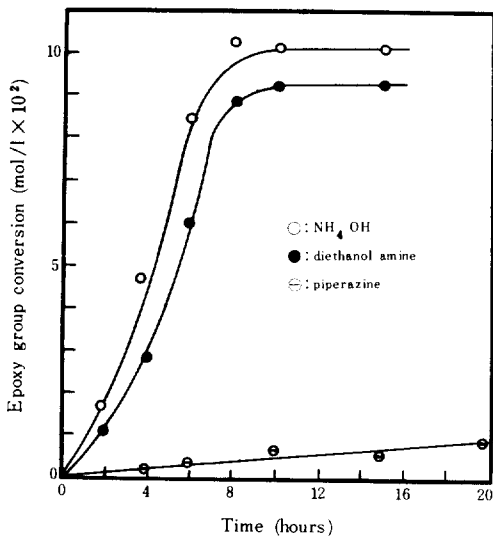
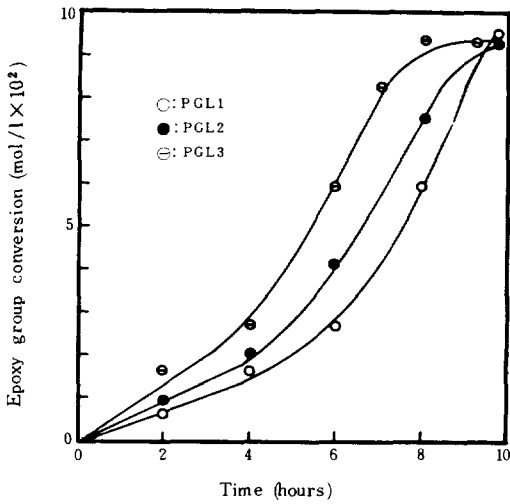


Fig. 9. Reaction of PGMA latex (PGL3) with amines.  
latex concentration: 20 g/l, amine concentration: 0.44 mol/l, Temperature: 40°C



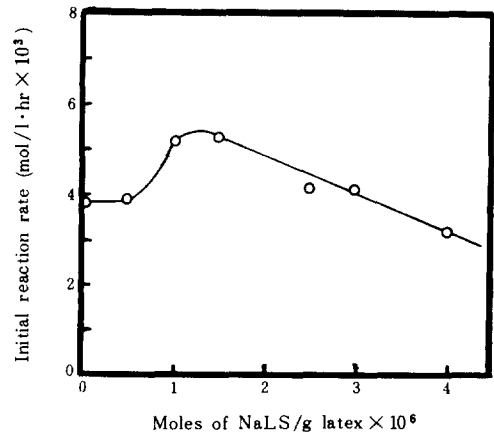


**Fig. 10.** Effect of latex particle size on the reaction of PGMA latex with diethanol amine. latex concentration: 20 g/l, amine concentration: 0.44 mol/l, Temperature : 40°C

있는 아민이 라텍스 표면의 에폭시기를 더욱 쉽게 공격할 수 있기 때문이라고 하겠다.

무유화제 유화 중합에 의해 얻은 라텍스 분산액에 유화제를 첨가하면 유화제는 입자 표면에 흡착되어, 표면 반응성기의 반응에 아래와 같은 영향을 끼친다고 알려져 있다. 즉 표면에 흡착된 유화제는 a) 무극성 폴리머 표면과 수성 매체 사이의 계면 장력을 감소시키며, b) 표면의 전하 밀도를 증가시키고, c) 표면의 반응성기를 수성 매체내에 존재하는 reagent의 공격으로부터 보호한다고 한다.

본 연구에서는 라텍스 분산액내에 유화제의 일종인 NaLS를 첨가하여 DEA와 반응시킬 때의 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었는데, PGMA 경우에는 첨가된 NaLS 양이 작을 때에는 반응 속도가 증가되었으나 NaLS의 양이 약 1.3 mole/g latex를 넘어서면 NaLS 양의 증가와 더불어 반응 속도가 감소함을 알 수 있었다. 이것은 NaLS 양이 작을 때에는 위 a)와 b)의 영향이 c)보다 크게 나타나 반응을 촉진하지만 NaLS 양이 많아지면 c)의 영향



**Fig. 11.** Effect of sodium lauryl sulfate on the reaction of PGMA latex (PGL2) with diethanol amine. Latex concentration: 20 g/l, Amine concentration: 0.44 mol/l, Temperature : 40°C

이 지배적으로 나타나 반응 속도가 감소하는 까닭으로 생각된다.

#### 4. 결 론

무유화제 유화 중합에 의해 poly (glycidyl methacrylate) 라텍스를 제조하고 그 입자의 크기, 안정성 및 아민에 대한 반응 특성을 연구 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) GMA 중합시 개시제의 농도와 단량체의 농도가 증가하면 생성 라텍스 입자의 크기가 증가하였으며 그 안정성 또한 증가하였고, 입자경의 분포는 매우 좁았다.

(2) GMA의 무유화제 유화 중합의 경우에도 일반적인 유화 중합에 적용되는 반응 속도론이 적용되었다.

(3) PGMA 라텍스는 NH<sub>4</sub>OH 및 diethanol amine과 빠른 속도로 반응하였으며, 계속 반응시키면 라텍스의 파괴를 수반하면서 모든 에폭시기가 반응하여 고분자 쇄의 전체 반복단위의 80%까지 아민기가 도입되었으나 piperazine의 경우에는 반응 속도가 매우 느렸으며 반응도표

면에서만 일어났다.

## REFERENCES

1. H. J. Hager, U. S. Patent, 3,857,931 (1974).
2. L. C. Dorman, U. S. Patent, 4,046,723(1977).
3. Y. Sato and S. Wada, U. S. Patent, 4,060,597(1977).
4. G. Roncari, U. S. Patent, 4,226,747 (1980).
5. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481(1965).
6. M. Okubo, M. Ando, A. Yamada, Y. Katsuda, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, **19**, 143(1981).
7. A. Kotera, K. Furusawa, and Y. Takeda, *Kolloid Z. u.Z. Polymere*, **239**, 637(1970).
8. A. Kotera, K. Furusawa, and Y. Takeda, *ibid*, **240**, 837(1970).
9. H. Ono and H. Saeki, *Colloid & Polymer Sci.*, **253**, 744(1975).
10. C. H. Suen and H. Morawetz, *Macromolecules*, **17**, 1800(1984).
11. J. Drobnik, V. Saudek, F. Svec, and J. Kalal, *Biotech. Bioeng.*, **21**, 1317(1979).
12. H. Ono and H. Saeki, *Brit. Polym. J.*, **7**, 21(1975).
13. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2198(1978).
14. T. Matsumoto, M. Okubo, A. Yamada, S. Shibabo, and K. Nakamae, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1675(1981).
15. J. Kalal, *J. Polym. Sci.-Polym. Symp.*, **62**, 251(1977).
16. Y. Iwakura, T. Kurosaki, and Y. Imai, *Makromol. Chem.*, **86**, 73(1965).
17. Y. Iwakura, T. Kurosaki, N. Ariga, and T. Ito., *ibid*, **97**, 128(1966).
18. S. Paul and B. Ranby, *J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2449 (1976).
19. J. Kalal, F. Sorm, and V. Marousek, *J. Polym. Sci.-Polym. Symp.*, **47**, 155 (1974).