

그라프트 중합체를 사용한 알긴산나트륨에의
메틸메타크릴레이트의 유화 그라프트중합

Emulsion Graft Polymerization of Methyl Methacrylate
onto Sodium Alginate with Graft Polymer

박 천 욱*

서 론

다양한 물성이 요구되는 현대산업에서 고분자 재료의 물성개조 방법으로 그라프트중합법을 들 수 있다. 일반적으로 graft polymer는 화학적, 기계적 및 열적 성질등에서 구성하는 homopolymer에 비하여 우수하며 섬유, 도료, 고무, 피막, 접착제 및 복합재료등에 응용되어 많은 관심을 끌고 있다.

Graft 중합의 방법으로는 backbone polymer를 용액상태 또는 고체상태에서 화학적으로나 물리적으로 free radical 또는 ion을 생성시켜 실시되고 있다. 용액상태에서 실시하는 경우는 유화제 부존하에서의 중합법 및 미리 유화제를 공존시킨 유화 graft중합법이 있다.

알긴산소다를 수용액에서 유화제 없이 methyl methacrylate(MMA)로 graft중합시키는 경우^{1,2}는 anion계 계면활성제인 라우릴황산소다로서 유화 그라프트 중합시키는 경우³에 비하여 mono-

mer 및 알긴산소다의 conversion, grafting efficiency 및 percent grafting값 등이 낮다.

유화 그라프트 중합법은 일찌기 井手등⁴에 의하여 PVA수용액에 여러 종류의 일반유화제를 사용하여 grafting이 실시되었으나, 이와 같은 유화그라프트중합에서는 monomer의 conversion값은 높지만 사용한 유화제의 제거과정이 요하며, 많은 량의 homopolymer생성에 의한 낮은 grafting efficiency와 backbone polymer의 conversion값이 대체로 낮은 등의 결점이 있다³. 그러나 생성을 목적으로 하는 graft polymer를 유화제로 하는 경우⁵⁻⁸는 상기한 결점들이 해소될 수 있다.

여기서는 sodium alginate(SA)수용액에서 조성을 다르게 하는 alginic acid-PMMA graft polymer를 유화제로, 과산화수소(H₂O₂)를 개시제로 하여 MMA를 graft 중합시킨 경우의 결과와 유화제인 graft polymer에 대하여 조사한 약간의 물성에 관하여 소개하고자 한다.

Table 1. Compositions of Polymeric Emulsifier

Composition	Emulsifier									
	Type I	Type II	Type III	Type IV	Type I'	Type II'	Type I''	Type II''	Type III''	
Grafted AA (wt%)	63.71	49.56	25.68	74.35	44.33	32.62	58.45	42.96	28.01	
Grafted PMMA (wt%)	36.29	50.44	74.32	25.65	55.67	67.38	41.55	57.04	71.99	

Grafted AA : Grafted Alginic Acid

* 부산대학교 공과대학 고분자공학과 (Tchun-Wook Park, Department of Polymer Science and Technology, College of Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea)

유화제의 합성^{5~8}

4 구 flask에서 라우릴황산소다를 유화제로 하여 SA수용액에 H₂O₂를 개시제로 하여 MMA량을 달리하여 emulsion graft 중합법으로 조성이 상이한 polymeric emulsifier를 얻었다.

각 중합체의 분리^{5~8}

입자의외부에 생성한 homopolymer(O-homopolymer) (대부분이 graft polymer로서 느슨하게 결합되어 있음) 제거 후, KI-MeOH-H₂O혼합용액으로 미반응 alginic acid(AA)를 용출하고, 추출시간을 단축하기 위하여⁶ acetone으로 phase inversion⁹시킨 후 침전물을 acetone으로 soxhlet 추출하여 colloid입자 내부에 생성한 homopolymer(I-homopolymer)를 분리하여 순수한 graft polymer를 얻었다.

Graft Polymer의 피막

그림들은 SEM 촬영한 것으로⁷ Fig. 1은 입자의



Fig. 1. Scanning electron microscopic graph of graft polymer.

(g-AA in continuous phase)

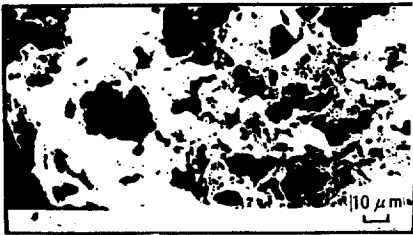


Fig. 2. Scanning electron microscopic graph of graft polymer.

(g-PMMA in continuous phase)

core에 grafted PMMA(g-PMMA)가 엉켜서 구를 형성하며 skin층에는 결정성인 grafted alginic acid(g-AA)가 구의 표면을 따라 lamella 구조를 형성하고 있다.

또한 Fig. 2는 graft polymer수용액에 acetone을 60vol% 이상으로 가하여 phase inversion시킨 상태이며 g-PMMA가 연속상을 이루고 있다.

고분자 유화제의 조성에 따른 입자의 평균 직경, 표면밀도 및 유화용량⁷

Sadron¹⁰에 의하면 'block polymer는 단분자 micelle을 형성할 수 있으나 graft polymer에서는 이 현상을 볼 수 없다. Price등¹¹은 Pst-Pi-soprene계 graft polymer의 white oil 중에서의 분자간 micelle형성에 관하여 보고하였다.

평균직경 및 표면밀도 조성을 달리하는 graft polymer의 평균직경, 또 이들이 MMA를 유화한 경우 또는 SA를 입자표면에 흡착하였을 때의 평균직경 그리고 graft polymer입자 표면의 g-AA밀도를 Particle Size Analyzer(Coulter Counter Model TA II)로 측정, 계산한 값을 Table 2에 나타내었다. 한편 pigment 및 polymer입자에 흡착된 가용성 polymer의 표면층의 hydrodynamic thickness는 현탁하는 입자들의 점도에 의하여 구하여 졌다^{12~14}.

평균입경은 g-PMMA함량의 증가에 따라 커지

Table 2. Surface Density of g-AA and Average Diameter of Polymeric Emulsifier Particle in Aqueous Solution at 25°C

Emulsifier particle	TYPE I		TYPE II		TYPE III	
	SD _{AA} (g/100cm ²)	\bar{D} (μ m)	SD _{AA} (g/100cm ²)	\bar{D} (μ m)	SD _{AA} (g/100cm ²)	\bar{D} (μ m)
Emulsified n-one	0.35	4.60	0.23	5.04	0.13	5.58
Partly emulsified MMA	0.31	4.71	-	-	-	-
Fully emulsified MMA	0.24	5.14	0.11	5.95	-	-
With adsorped SA	-	4.75	-	5.21	-	-

SD_{AA}: Surface density of g-AA

\bar{D} : Average diameter of emulsifier particle.

나 표면밀도는 감소하는 경향을 나타낸다. 그리고 MMA를 유화한 경우나 SA를 흡착하였을 때 입자직경은 모두 증가한다. SA를 흡착한 경우에 입경의 증가율이 적은 것으로 SA가 입자의 표면에 따라 접선방향으로 흡착됨을 알 수 있다.

유화용량 Graft polymer의 조성에 따라 polymeric emulsifier의 MMA 유화용량이 상이할 것이며 Table 3에 나타난 바와 같이 g-PMMA의 함량이 큰 graft polymer의 유화용량이 크며, 입자의 크기에 비례하여 용량이 커짐을 나타낸다.

SA 역시 수용액에서 MMA를 유화시키며 28.5°C에서 1g의 SA는 약 6.91 ml의 MMA를 유화

하나 0.5g의 emulsifier (Type IV) 공존하에서는 2.23ml만을 유화시킨다. 이 사실은 1) SA가 유화제 입자에 흡착하여 2.23ml만을 유화시키는 SA만이 수용액에 존재한다. 2) SA가 완전히 입자표면에 흡착되지만 흡착된 부분에서 다소 MMA의 유화가 일어남. 3) 1)과 2)의 현상이 상반(相伴)하여 일어남. 과같은 추측을 할 수 있다.

이상의 사실로서 유화제 입자가 수용액에서 단독 MMA를 유화 및 MMA유화 후 SA흡착 상태 등을 가상하여 Fig. 3에 나타내었다.

알긴산소다수용액의 H₂O₂에 의한 산화후의 pH값 변화⁷

SA 수용액을 단독, graft polymer 공존, toluene을 유화한 graft polymer 공존 및 라우릴황산소다 공존하에서 H₂O₂로서 산화한 후의 pH값의 변화를 Table 4에 나타내었다.

알긴산의 배향이 좋을 때는 계속적인 산화(subsequent oxidation)에 의하여 비교적 강산인 수산(oxalic acid)이 주로 생성하나, 배향이 부진할 때는 random oxidation으로 약산의 고분자산 및 기타의 산화생성물이 생길 것으로 pH값은 알긴산의 배향도의 측도가 될 수 있다.

도표에 나타난 바와 같이 graft polymer는 일반 유화제인 라우릴황산소다 보다 알긴산을 흡착, 배향시키는 성질이 강함을 알 수 있다. 이 사실은 고정상(fixed bed)에 해당되는 입자의 core에 g-AA가 고정되어 lamella구조를 취하며 이 위에

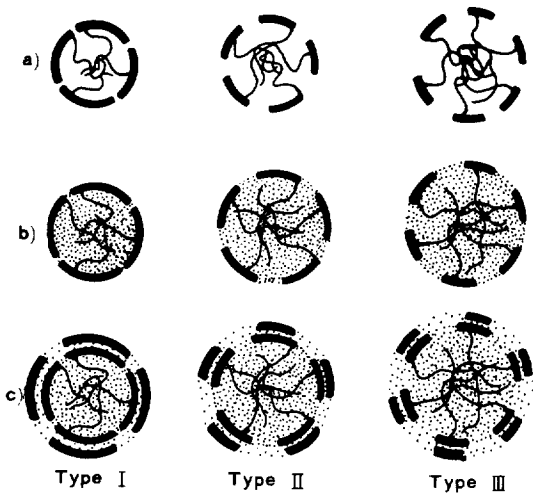


Fig. 3. Schematic representation of emulsifier particles in aqueous solution; AA or SA(-), PMMA(-), MMA(•).

- a) Emulsifier particles in the absence of MMA and sodium alginate.
- b) Emulsifier particles with MMA
- c) Emulsifier particles with MMA and sodium alginate.

Table 3. Influence of Graft Polymer Composition, on Capacity of Emulsifying MMA in Aqueous Solution at 25°C

Polymeric emulsifier Capacity (ml/g)	TYPE		
	TYPE I	TYPE II	TYPE III
Graft polymer	13.51	21.16	31.27
g-PMMA	37.22	39.71	42.07

Table 4. Variation of pH Value After Oxidation of Sodium Alginate in Aqueous Solution by H₂O₂

Emulsifier	Initial pH value	Final pH value	Decreasing rate of pH value (hr ⁻¹)
-	9.15	8.61	0.18
TYPE II 0.6g	9.16	7.07	0.70
TYPE II 0.6g Toluene 7.0ml	9.14	7.14	0.67
Sodium lauryl sulfate 0.6g	9.21	8.11	0.37

Oxidation; H₂O 100ml, SA 1.00g, H₂O₂ 0.5ml, 3hr, 65°C.

알긴산이 흡착 됨으로 배향성이 향상되는 것으로 사료된다.

가상된 Graft 중합 방식

물에 가용성이며 전해질의 성분과 소수성 성분으로 구성된 graft polymer는 수용액에서 colloid를 형성하여 DLVOtheory^{15,16}에서와 같이 안정하게 존재할 것이다. 본 실험조건에서 이루어지는 중합 mechanism를 Fig.4와 같이 생각하였다.

(a)에서는 수용액에서 생성된 free radical이 colloid입자의 내부에 침투하여 I-homopolymer를 생성하고 있다. (b)는 graft polymer, SA 또는 AA등에 의하여 유화되지 않고 남아 있는 유적(油滴)이다. (c)는 colloid입자에 흡착되지 않고, MMA를 유화하지도 않은 유리의 SA 또는 AA이며, (d)는 graft polymer입자(기존 또는 신생된) (e)는 입자 외부에 생성한 homopolymer(중양의 PMMA)를 graft polymer가 느슨하게 결합하여 둘러싼 입자이며 gross polymer의 분리과정에서 쉽게 그 결합이 파괴되어 분리 됨으로 O-homopolymer로써 제거 된다. (f)는 입자 외부에서 생성된 homopolymer이다. (g)는 graft polymer의 생성에 관한 것으로 최외각에 흡착, 배향되어 MMA와 complexing을 형성한 부분을 H₂O₂가 공격하여 polymer radical을 생성하여 grafting

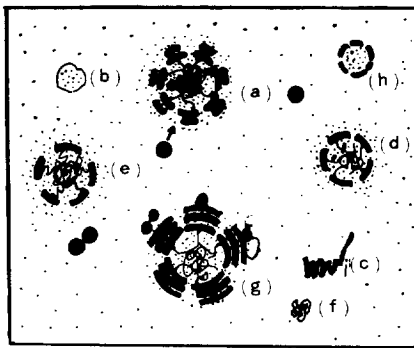


Fig. 4. Postulated schematic representation of H₂O₂ induced graft polymerization of MMA onto sodium alginate in aqueous solution with alginate acid-PMMA graft polymer, free radical(●), H₂O₂(●-●), MMA(•), PMMA(-), alginate acid or alginate(-).

site를 형성하고 core에서 MMA의 확산에 의하여 monomer의 공급을 받아 graft중합이 진행되며, 한편으로 graft되어 branching PMMA를 갖게된 backbone polymer는 colloid입자와의 결합력이 약해져서 탈착(desorption)하여 (e) 및 (d)형성에 참여한다.

탈착은 인접하는 polymer와의 분자간력과 이와 반대 방향의 힘의 경합으로 이루어진다. 분자간력의 크기는 배향성, 분자량, 매체와의 친화성 및 고분자 자체의 성질등에 의하여 결정되며, 반대 방향의 힘에는 교반에 의한 원심력, 충돌 및 온도 상승에 따라 야기되는 힘등이 이에 속한다.

(h)는 SA 또는 AA가 MMA를 유화한 상태이다. graft중합은 (a), (g) 뿐만 아니라 (h) 및 (c)에서도 일어나며, (c)의 유리 SA 또는 AA는 (d), (e)의 입자표면에 흡착 할 수도 있다. 그리고 중합조건에 따라서 (a), (c), (f) 및 (h)가 대부분 또는 일부만 부존하게 된다.

Graft 중합

Herp등¹⁷ 및 Smidsrød등¹⁸이 보고한 바에 의

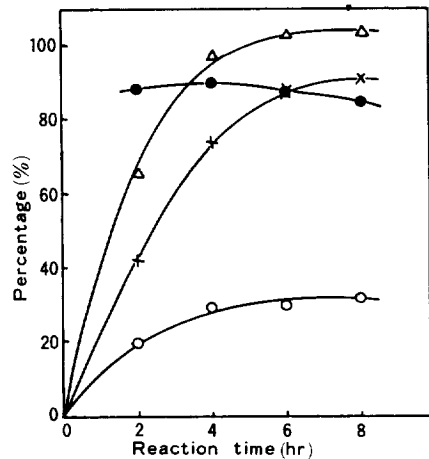


Fig. 5. Effect of reaction time on SA conversion(x), MMA conversion(O), grafting(Δ), and grafting efficiency(●).

Polymerization condition: H₂O 300ml, SA 6.76g, MMA 30ml, H₂O₂ 1.0 ml, emulsifier (Type I) 1.5g, 65°C.

하면 SA는 H₂O₂에 의하여 산화 분해되어 과산화물 및 radical이 생성된다. 따라서 H₂O₂ 공존하에서는 SA가 MMA에 의하여 graft 중합될 것이 예상된다.

반응시간에 따른 변화⁵ Colloid입자에 흡착하는 SA의 분자량은 외곽층일 수록 적고, 배향성도 부진하다. 반응이 진행함에 따라 SA를 흡착한 입자는 외곽층에서 반응이 진행함에 따라 SA를 흡착한 입자는 외곽층에서 부터 탈피(剝皮)되어 차츰 두께가 얇아져, MMA의 확산이 증진되고, 부생한 수산에 의한 pH값의 저하로 H₂O₂의 산화력은 증가된다. 한편 층의 두께감소로 인하여 free radical의 core에의 침투 촉진으로 homopolymer의 생성량이 증가 된다. 또한 탈피됨에 따라 배향성이 좋고 분자량이 큰 SA층이 나타나며 SA conversion을 향상 시킨다. 반응진전에 따라 core 속의 MMA량이 감소하면, g-PMMA에 의해 구속된 MMA량의 비율이 커짐으로 반응속도는 감소한다.

이상과 같은 현상들이 종합하여 중합이 진행되나 라우릴황산소다를 사용한 중합³에 비하여 MMA의 확산속도 차로 level off에 이르는 시간이 길다.

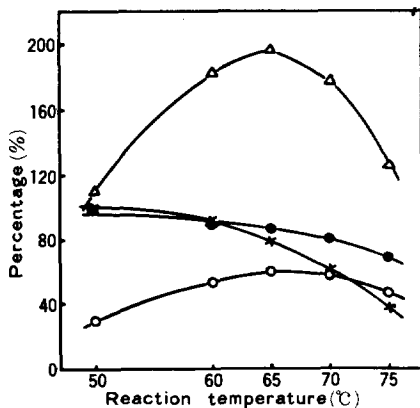


Fig. 6. Effect of reaction temperature on SA conversion(x), MMA conversion(o), grafting(Δ), and grafting efficiency(●). Polymerization: H₂O 300 ml, SA 6.76g, MMA 30 ml, H₂O₂ 1.0 ml, emulsifier (Type II) 1.5 g, reaction time 6hr.

반응온도의 영향⁵ 반응온도가 높을 수록 SA conversion 및 grafting efficiency는 감소하나 MMA conversion 및 grafting은 상승하다 감소한다.

고온일 수록 분자간력의 저하, core의 고정성 저하 및 층들에서의 힘으로 흡착한 SA의 배향도 저하 및 MMA와의 complexing이 부진하여 SA conversion의 저하를 초래한다. 한편 MMA의 확산 공급이 잘 이루어져서 g-PMMA량이 증가하고, 산화 촉진으로 free radical 생성량이 증가하여 grafting 및 MMA conversion은 어느 한계온도까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 g-PMMA량의 저하(배향성 저하효과가 MMA 공급 효과보다 우위일 때)가 homopolymer생성량 보다 우세하게 되어 MMA conversion 및 grafting이 감소하게 된다. grafting efficiency는 g-PMMA량 및 homopolymer량의 경합으로 결정된다.

교반속도의 영향⁸ 교반속도의 증가는 원심력의 증대, 입자의 변형 초래, 층들 촉진 및 층들에 따른 흡착 SA에의 전단력을 증진시켜, MMA

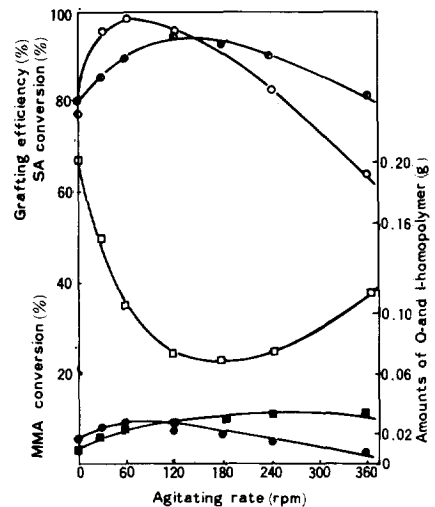


Fig. 7. Effects of agitating rate on amounts of I-homopolymer(□) and O-homopolymer (■), SA conversion(○), MMA conversion (●) and grafting efficiency(●). Polymerization; H₂O 400ml, SA 5.00g, H₂O₂ 0.80ml, emulsifier (Type IV) 1.00g, MMA 20.0 ml, 55°C, 6hr.

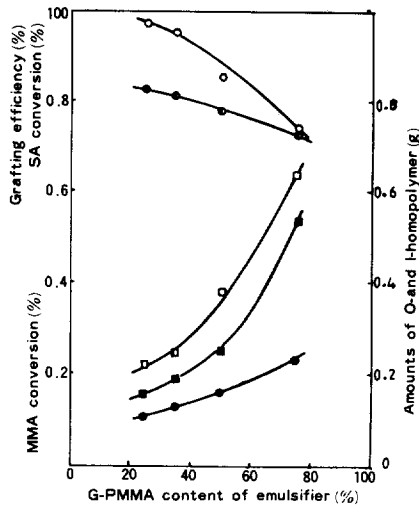


Fig. 8. Effects of emulsifier composition on amounts of I-homopolymer (□) and O-homopolymer (■), SA conversion (○), MMA conversion (●), and grafting efficiency (◐). Polymerization; H₂O 400 ml, SA 5.00g, H₂O₂ 0.80ml, emulsifier 1.00g, MMA 20.0ml, agitating rate 100 rpm, 65°C, 6hr.

의 확산 공급, 흡착한 SA 및 신생한 graft polymer의 탈착에 영향하여, 배향성을 저하시켜 MMA와의 complexing을 저하시키며, free radical의 core에의 침투를 어느 한계속도까지는 감소시키나 그 이상에서는 배향성의 감소 및 외곽 SA의 탈착에 의한 흡착층의 두께 감소로 침투를 용이하게 한다. 이와 같은 현상들이 종합하여 종합에 영향을 하지만, MMA의 확산효과는 Fig. 8과 비교하여 크지 않음을 알 수 있다.

유화제 조성의 영향^{6,8} 이미 언급한 바와 같이 유화제의 g-AA 함량이 증가함에 따라 물에 분산 되었을 때의 입자 평균직경은 작아지며, 입자 표면의 g-AA 밀도는 커지고, 동일량의 graft polymer에서는 입자수가 크며 총표면적도 크므로 동일량의 SA를 흡착하였을 때의 흡착층의 두께는 얇다. 이상과 같은 사실로서 g-AA 함량이 큰 유화제를 사용하였을 경우는 흡착한 SA의 배향성이 좋으며 MMA와의 complexing이 잘 이루어져서 g-SA생성이 증진되고, 종합후

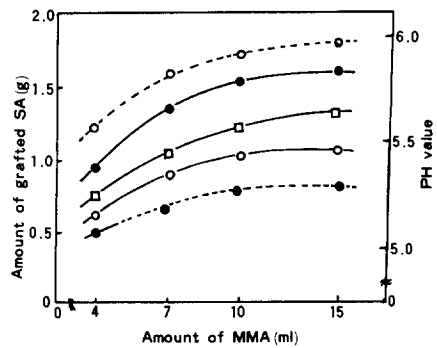


Fig. 9. Effects of MMA amount on the pH value of emulsion (---) and the amount of grafted SA (—). Emulsifier : Type I (●), Type II (□), Type III (○) Polymerization : H₂O 100ml, SA 1.80g, H₂O₂ 0.20ml, emulsifier 0.300g, 6hr, 65°C, shaking rate 120 time per minute.

의 emulsion의 pH값이 보다 낮아질 것이다. 그러나 사용한 MMA량이 많은 경우는 MMA의 확산이 증진되어, SA와의 complexing 촉진으로 산화에 저항성이 생겨서, 수산 생성량의 감소로 pH값의 저하가 적어진다.

MMA의 확산은 흡착된 층의 두께보다는 표면 밀도에 영향하며, g-PMMA 함량이 큰 쪽에서 잘 진행되며, g-PMMA 함량이 클수록 내부에의 free radical의 침투가 보다 용이하게 된다. 이상과 같은 현상들이 Fig. 8 및 Fig. 9에 잘 나타나고 있다.

결 론

알긴산소다 (SA)를 수용액에서 조성이 다른 alginic acid-PMMA graft polymer를 유화제로, H₂O₂를 개시제로 하여 MMA로서 유화graft 중합시켰으며, 유화제로 사용한 graft polymer들의 물성을 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

수용액에서의 유화제의 평균 입경 및 MMA에 대한 유화용량은 graft된 PMMA(g-PMMA)의 함량에 비례하여 증가 하였으나, graft된 alginic acid(g-AA)의 표면밀도는 감소 하였다. 저분자량의 유화제를 사용한 유화 graft중합에 비하여 SA conversion, grafting efficiency는 극히 큰

반면, MMA conversion 및 중합속도는 낮았다. 유화제의 g-AA 함량이 클 수록, 반응온도가 낮을 수록 SA conversion, grafting efficiency는 증가 하나 MMA conversion은 이와 반대 현상을 나타내었다.

반응 후의 emulsion의 pH값은 반응 전에 비하여 낮고, g-AA 함량이 큰 유화제의 경우는 그 값의 저하가 크다. 교반속도의 증가는 입자표면에 흡착한 SA, AA 및 신생한 graft polymer의 탈착을 증진 시키며, core에서의 MMA 확산에 다소 영향을 준다.

단일중합은 주로 입자 내부에서 일어나며 수용액상에서 침투해 온 free radical에 의하여 개시된다.

참 고 문 헌

1. 朴天昱, 韓國고무學會誌, **14**, 5 (1979).
2. 朴天昱, 釜山工大研究報告, **22**, 299 (1981).
3. 朴天昱, 朴鍾萬, 釜山工大研究報告, **27**, 311 (1984).
4. 井手文雄, 中野信太郎, 中塚和夫, 高化, **26**, 575 (1969).
5. 朴天昱, 朴讚英, 釜山工大研究報告, **26**, 183 (1983).
6. 朴天昱, 朴首漢, 釜山工大研究報告, **29**, 303 (1986).
7. 오영세, 釜山大學校大學院, 碩士學位論文 (1986).
8. 김용택, 釜山大學校産業大學院, 碩士學位論文 (1986).
9. G. E. Molau, *Applied Polymer Syn.*, **No. 7**, 35 (1968).
10. C. Sadron, *Angrew. Chem.*, **75**, 472 (1963).
11. C. Price and D. Woods, *Euro. Polymer J.*, **9**, 827 (1973).
12. D. J. Walbridge and J. A. Waters, *Discuss, Faraday Soc.*, **42**, 294 (1966).
13. A. Doroszkowski and R. Lambourne, *J. Colloid. Interface Sci.*, **26**, 214 (1968).
14. S. J. Barsted, L. J. Nowakowska, I. Wagstaff, and D. J. Walbridge, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3598 (1971).
15. E. J. W. Verway, J. Th. G. Overbeck, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam (1948).
16. B. V. Derjaguin and L. Landan, *Acta Physicochem.*, **14**, 633 (1941)
17. A. Herp, T. Richard, G. Matsumura, L. B. Takosalem and W. Figman, *Carbohydrate Res.*, **4**, 63 (1967).
18. O. Smidsrød, A. Haung and B. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 143 (1965).