

메타과요오드산소다에 의한 알긴산소다의 MMA graft 중합

釜山大學校 工科大學 材料科

朴 天 昱

(1979年 3月 2日 受理)

Graft Polymerization of MMA onto Sodium Alginate by Sodium Metaperiodate

by

Tchun Wook Park

Material Engineering Dept., Busan University

Abstract

Graft copolymerization of methymethacrylate(MMA) onto sodium alginate(SA) aqueous solution by sodium metaperiodate(NaIO_4) as an initiator was carried out with the variation of the reaction time, the reaction temperature and the concentrations of initiator and monomer.

The results obtained were as follows;

1. SA was easily separated from the reaction mixture of homopolymer, graft polymer and sodium alginate ungrafted by the treatment of concentrated boiling Na_2PO_4 solution with the small amount of Na_2SO_3 to the mixture and then isolated as the acid form by acidifying the salts solution containing SA.

2. The amount of graft polymer was larger than that of homopolymer below 70°C whereas above 70°C the amount of homopolymer was larger.

3. The sum of each amount of graft polymer and homopolymer was always increased with increase of the reaction time, the reaction temperature and the concentrations of initiator and monomer.

4. With increase of the concentration of initiator, the graft efficiency was increased below 70°C while decreased above 70°C .

5. Graft copolymerization of MMA onto SA in aqueous solution was carried out without initiator.

1. 서 론

methymethacrylate(MMA)가 몰과 고분자의 존재 하에서 radical중합을 일으키는 일에 대한 일련의 연구가 이루어졌으며¹⁻⁶⁾, 고분자-단위체-물 또는 유화계에서의 중합기구는 아직 명백하게 해석되지는 않

았으나 몇가지 제안은 있다^{7,8)}.

고분자로서는 녹말, 셀룰로오스, 견 등의 천연고분자 외에 PVA, 나일론등의 합성고분자에 대하여도 graft 중합에 관한 연구가 이루어 졌으며 개시제로서 sodium metaperiodate를 사용하여 셀룰로오스에 vinly monomer를 graft중합시킨 연구⁹⁾도 있다.

高橋¹⁰⁻¹²⁾등은 graft거점을 검토하기 위해 셀룰로오

스의 OH기를 카보닐 또는 카르복시기로 산화시킨 시료에 vinyl monomer를 graft증합시켜 이 기들이 중합에 미치는 영향에 관하여 연구한 바 있다.

알긴산은 셀룰로오스와는 달리 OH기를 cis형으로 가지며 COOH기의 -가염에서는 수용성이나 산형 또는 다가염에서는 물에 녹지 않는 특성을 가진 고분자 전해질이며 해조(海藻)에서 얻을 수 있는 자원이 풍부한 천연고분자의 하나이다.

저자는 이런 점에서 흥미를 느껴 앞서 SA에 MMA를 graft증합시킨 바가 있다¹⁵⁾. 그러나 본실험에서는 SA의 특성을 이용하여 반응혼합물을 진한 Na_3PO_4 용액으로 비등시키므로 쉽게 미반응 SA를 단리(單離)시켜 나아가서 homopolymer 및 graft polymer의 혼합물에서 homopolymer를 분리시키므로 3성분으로 분별(分別)할 수 있었다.

또한 개시제농도, monomer농도, 반응온도 및 반응시간에 따른 이들 3성분의 양적관계를 조사한 결과를 우선 보고코저 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 시료

알긴산소다: 시판 화학용 SA(일본 Wako사제)를 0.5% Na_2CO_3 수용액에 용해시켜 불용해성 물질을 여별한 후 염산을 가하여 침전시켜 침전물을 충분히 수세한 후 에타놀에 침지(浸漬)시켜 에테르로서 세척하는 과정을 3회 실시한 후 Na-염으로 물에 용해시켜 에타놀을 가하여 Na-염으로 침전시켜 이를 다시 물에 용해시켜 에타놀로서 침전시키는 조작을 3회 실시하고 최후에 침전물을 아세톤 에테르로서 씻어 건조시켰다^{14), 15)}.

MMA: 시판품을 산성아황산소다 포화용액 미 5% 수산화나트륨을 포함하는 20% 염화나트륨용액으로 각각 세척한 후 탈수하여 황(黃)분말을 가하여 감압증류하여 사용하였다. (bp 43°C/90mmHg)

NaIO_4 : 특급품(日製)을 그대로 사용하였다.

$\text{NaPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 및 기타 시약: 시판-급품(日製)을 그대로 사용하였다.

2.2. 알긴산소다의 분자량 측정

정제한 SA를 笠原가 측정한 방법¹⁶⁾으로 측정하였다 즉, 2% Na_2CO_3 수용액을 용매로 사용하여 Ostwald 점도계로 점도를 측정하여 Staudinger의 점도식

$$\eta_{sp}/C = \text{KmP} \quad \text{단, P는 증합도, C는 농도(g/l),}$$

$$\text{Km는 } 1.5 \times 10^{-3}$$

로써 분자량을 구한 결과, 정제 SA의 평균분자량은 5.3×10^4 이었다.

2.3. Graft 증합

정제한 SA 2.00g을 물 58ml에 녹여 소정량의 MM A 및 NaIO_4 를 가하여 메타놀 드라이아이스 한계(寒劑)로 3회 동결탈기(凍結脫氣)시킨 후 질소치환하여 소정 온도에서 소정시간 증합시켜 반응물을 다량의 메타놀에 투입시켜 반응혼합물을 침전, 여별하여 침전물은 80% 메타놀로써 3회 세척하였으며 여액은 다시 염산을 가하여 미반응 SA로 보이는 침전물을 회수하였다.

2.4. 미반응 SA의 분리

상기(上記) 조작에서 얻어진 것은 미반응 SA homopolymer 및 graft polymer들의 혼합물로 생각되며 이 3혼합물에 소량의 Na_2SO_3 를 포함하는 약 47% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 용액을 적량 추가하여 16시간동안 비등환류(還流)시켜 SA를 용출(溶出)하여 여별하였다.

침전물을 다시 상기 염류용액으로 상기과정을 되풀이한 후 염류용액으로 3회 세척하여 붉은 염산처리후 여러번 수세, 60°C에서 감압건조하여 homopolymer 및 graft polymer의 혼합물로 하였으며 중량은 graft polymer중의 산의 형태로 된 알긴산을 Na-염으로 환산하여 산출하였다. 이 혼합물에 미반응알긴산의 혼입을 확인하기 위해 혼합물을 다시 Na_2SO_3 를 포함하는 Na_3PO_4 용액으로 여러번 비등환류후 여과를 실시하여 여액을 조사하였으나 알긴산의 존재를 인지할 수 없었다.

여액을 염산처리 하므로써 알긴산이 석출하였으며 이를 원심분리하여 물로 여러번 세척하고 건조한 중량을 Na-염으로 화산하여 미반응의 SA으로 하였다. Na_3PO_4 용액 처리한 여액에 homopolymr 또는 graft polymer의 혼입여부를 염산으로 분해시켜 조사(IR법 등으로)하였으나 PMMA의 흔적을 인정할 수 없었다.

2.5. Homopolymer 및 graft Polymer의 분리

Na_3PO_4 용액으로 SA를 除去, 산처리한 건조 혼합물에서 벤젠으로 48시간 Soxhlet추출(抽出)한 homopolymer의 벤젠용액을 다량의 메타놀에 투입시켜 침전시켰으며 나머지를 벤젠으로 여러번 세척한후 감압건조하여 graft polymer로 보았다.

2.6. 산가수분해

분리된 graft polymer에 2N-HCl을 가하여 48시간 가열환류시켜 안긴산부분을 가수분해하였다. 불용물(不溶物)을 원심분리, 수세한 후, 메타놀로 세척한후 감압건조하여 그 중량으로 graft증합된 PMMA로 하였으며 감량은 graft polymer중의 알긴산이며 Na-염

으로 환산하여 graft polymer 중의 SA양으로 또한 graft polymer양의 산출에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

SA수용액에 NaIO_4 를 작용시키면 SA의 Na^+ 이 환은 일어나지 않으며 친전 또한 일어나지 않고 vic-glycol기만이 선택적으로 산화 분열되어 dialdehyde alginate가 생성되며 이 반응에서 radical이 생겨 graft 중합이 시작될 것이 예측되고 생성된 환원성기가 다시 산화를 받아 free radical이 생성될 것이며^{17,18)} 이 radical 또한 중합에 관여할 것으로 생각된다.

간 polymer인 SA는 고분자전해질로서 repeating unit에 극성인 COOH 기 한개 및 OH 기 두개를 cis위치에 가지므로 개시제에 대한 반응성이 클 것으로 생각되며 또한 carboxyl기가 1개인 알카리금속염이나 암모늄염인 경우 물에 가용성이나 그 용해도에는 한계가 있다. 본 실험에서는 SA 2.00g를 물 58g에 용해시켜(1/30% 수용액) 개시제양, MMA양, 반응시간 및 반응온도별로 graft중합을 실시하여 graft polymer 및 homopolymer의 양, graft polymey만의 양, homopolymer만의 양, graft된 PMMA의 양, graft된 SA의 양, 미반응 SA의 양(처음 SA의 양에서 graft된 SA의 양의 차와 거의 동일함) 그리고 graft 효율을 조사하였다.

3.1. 반응시간의 영향

친수성인 SA에 NaIO_4 에 의해 graft중합 거점이 생겨 시간의 경과에 따라 중합이 진행될 것이며 소수성인 PMMA가 graft됨에 따라 친수도가 저하할 것이며 graft중합과 아울러 homopolymerization이 일어나며 서스펜션 안정제인 SA 및 유화제인 graft polymer의 거동 그리고 MMA의 확산이 문제가 될 것이다.

SA 2.00g를 1/30%수용액으로 하여 NaIO_4 0.50g, MMA 12ml, 반응온도 70°C에서 시간별로 중합시킨 결과를 Table 1 및 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1 및 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 graft polymer, homopolymer, graft된 PMMA, graft된 SA등 모두 그 양이 증가하나 5시간부터는 증가율이 감소함을 알 수 있다. 이 시

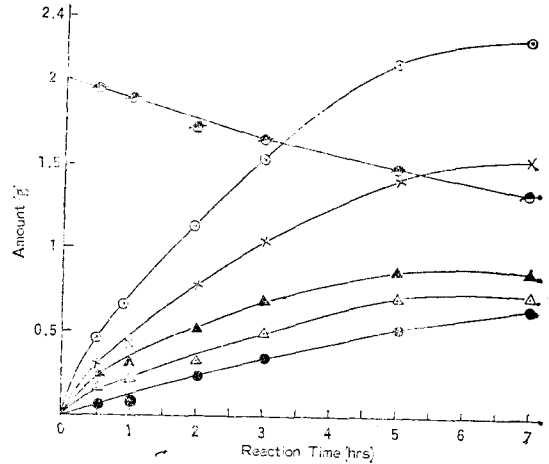


Fig. 1. Effect of the reaction time on the graft polymerization.

Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), NaIO_4 0.50g, MMA 12ml, 70°C

- : Graft polymer and Homopolymer
- × : Graft polymer
- △ : Homopolymer
- ▲ : Grafted PMMA
- : Grafted SA
- : Unreacted SA

간부터는 MMA의 확산이 억제되며 다만 현탁 또는 유화제에서 PMMA를 둘러싸므로 표면에 존재하는 SA에는 계속 반속이 진행되므로 graft된 SA양만은 거의 동일한 비율로서 증가하고있다.

graft된 PMMA가 homo PMMA보다 그양이 많은 현탁 또는 유화된 상태에서 반응이 진행함에 기인

Table 1. Graft polymerization with the reaction time

Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), NaIO_4 0.50g, MMA 12ml, 70°C.

Reaction time (hr)	Graftpolymer and Homopolymer (g)	Graft polymer (g)	Homopolymer (g)	Grafted PMMA (g)	Grafted SA (g)	Unreacted SA (g)	Graft efficiency (%)
0.5	0.48	0.31	0.17	0.26	0.05	1.95	60.47
1	0.63	0.42	0.21	0.32	0.10	1.90	60.38
2	1.13	0.79	0.34	0.53	0.26	1.74	60.92
3	1.55	1.05	0.50	0.70	0.35	1.65	58.33
5	2.12	1.41	0.71	0.88	0.53	1.47	55.35
7	2.24	1.52	0.72	4.86	0.66	1.34	54.43

Table 2. Graft polymerization with the amount of initiator.

Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), reaction time 3hr, MMA 12ml, 60°C.

Amount of initiator (g)	Graft polymer and Homopolymer (g)	Graft polymer (g)	Homopolymer (g)	Grafted PMMA (g)	Grafted SA (g)	Unreacted SA (g)	Graft efficiency (%)
0	0.41	0.05	0.36	0.40	0.01	1.99	10.00
0.05	0.60	0.25	0.35	0.2	0.05	1.95	36.36
0.10	0.68	0.33	0.35	0.23	0.10	1.90	39.66
0.30	0.99	0.62	0.37	0.44	0.18	1.82	54.32
0.50	1.37	0.80	0.57	0.60	0.20	1.80	51.28
1.00	1.77	1.12	0.65	0.79	0.33	1.67	54.86

할 것으로 생각된다. graft효율은 이 실험조건에서는 대체로 60%에 가까운 값을 나타내나 시간의 경과에 따라 감소하고 있다. 후보(後報)할 예정이나 NaIO₃는 수용액에서 MMA를 중합시키는 사실이 밝혀졌으며(본 실험의 예비실험에서 연쇄이동에 의한 homo PMMA의 생성외에 NaIO₃에 의한 생성이 계속진행함에 그원인이 있을 것으로 믿어진다. 불리된 homopolymer, graft된 PMMA 및 미반응의 SA등의 분자량을 측정하면 좀더 상세한 해석이 가능할 것이나 다음 기회에 미루기로 한다.

3.2. 개시제의 역할

전술한 바와 같이 SA는 vic-glycol기만을 선택적으로 산화 분열시키며 이 과정에서 생성되는 radical이 graft거점이 될 것으로 믿어지며 그 양(농도)이 중합에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

SA를 2.00g(1/30% 수용액), MMA를 12ml로 하여 60°C에서 3시간 개시제양을 달리하여 반응시킨 결과를 Table 2 및 Fig. 2에 나타내었다. 도표에서 알 수 있는 바와 같이 미반응 SA의외는 모두 개시제의 양(농도)의 증가에 따라 증가하는 현상을 나타내나 개시제양이 0.50g이상에서는 증가율이 감소함을 알 수 있다.

graft된 PMMA양이 homo PMMA양보다 다소 많으며 개시제양의 증가에 따라 그 차가 다소 커짐을 알

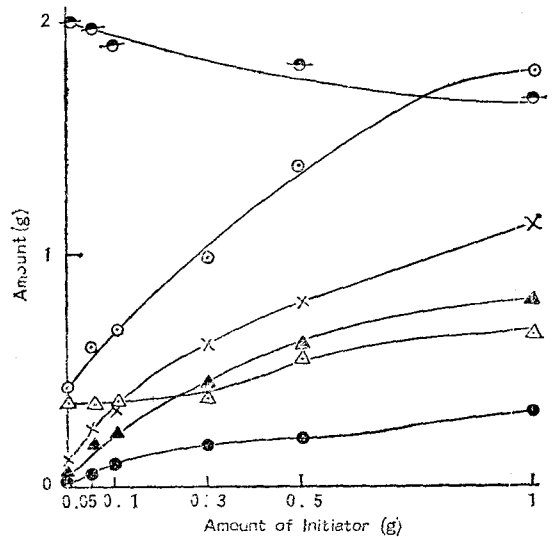


Fig. 2. Effect of the amount of initiator on the graft polymerization. Symbols are the same as in Fig. 1.

Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), reaction time 3hr, MMA 12ml, 60°C

수 있으나 NaIO₃에 의한 homopolymer의 생성으로 인하여 그 차는 미소하다. graft효율은 개시제양이 증가함에 따라 점차적으로 증가하며 개시제 불순재하에

Table 3. Graft polymerization with the amount of MMA.

Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), NaIO₃ 0.50g, reaction time 3hr, 70°C

Amount of MMA (ml)	Graft polymer and Homopolymer (g)	Graft polymer (g)	Homopolymer (g)	Grafted PMMA (g)	Grafted SA (g)	Unreacted SA (g)	Graft efficiency (%)
2	0.51	0.29	0.22	0.26	0.03	1.97	54.17
6	1.10	0.68	0.42	0.55	0.13	1.87	56.70
10	1.42	0.87	0.55	0.62	0.25	1.75	52.99
14	1.64	1.09	0.55	0.80	0.29	1.71	59.26
18	1.74	1.13	0.61	0.83	0.30	1.70	57.64

서도 약 10%의 효율을 나타내고 있다. 이와 같이 무축매하에서도 중합이 일어남은 MMA의 graft중합이 고분자의 존재하에서는 효소반응 모형으로 진행함을 입증하고 있다.

3.3. MMA의 영향

소수성인 MMA의 수용액에서의 graft중합은 대체로 환산속도에 지배될 것으로 생각된다. 여기에 stem-polymer가 친수성이므로 단량체의 분산 및 확산에 영향을 줄 것으로 생각되며 일정한 농도의 SA가 단량체의 분산 및 확산에 미치는 영향 및 그로 인한 graft중합에 대한 효과를 조사코저, SA 2.00g(1/30% 수용액), NaIO₄ 0.50g로 하여 70°C에서 3시간동안 단량체양을 달리하여 중합시킨 결과를 Table 3 및 Fig. 3에 나타내었다.

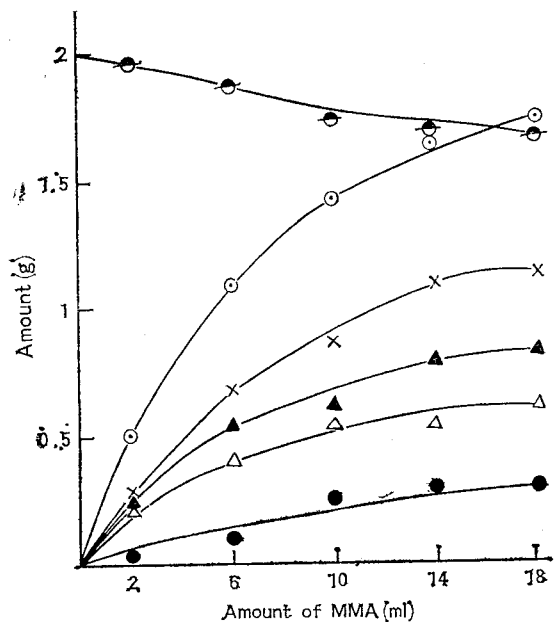


Fig. 3. Effect of the amount of MMA on the graft polymerization. Symbols are the same as in Fig. 1. Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), NaIO₄ 0.50g, reactiontime 3hr, 70°C.

도표에서 알 수 있는 바와 같이 미반응 SA양을 제외하고는 모든 값들이 단량체의 첨가량에 비례하여 증가하나 첨가량이 6ml이상에서는 증가율이 감소함을 알 수 있다. 이 사실은 본 실험조건에서 SA는 단량체량 6ml까지는 분산효과를 크게 나타내어 균일중합이 이루어지나 그 이상의 양에서는 불균일하게 반응이 진행된다. 이 경우에도 graft된 PMMA양이 homo PMMA양보다 많으며 graft중합이 homo 중합보다 우세함을 알 수 있다. graft효율은 단량체의 양에는 거의 무관계하게 일정한 값을 보이고 있다.

3.4. 반응온도의 영향

앞서 언급한 바와 같이 NaIO₄는 SA에 radical를 생성시켜 graft중합반응을 일으키는 반면에 예비실험에서 알 수 있었던 바와 같이 MMA를 homo중합시키는 성질이 있다. 이 두 작용이 온도의 변화에 따라 어떻게 graft중합반응에 영향을 미치는가를 조사하고자

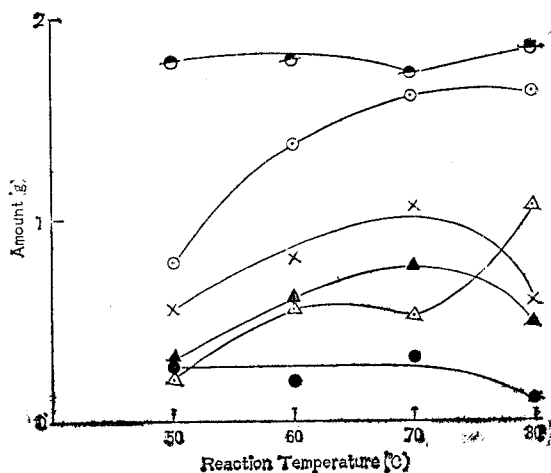


Fig. 4. Effect of the reaction temperature on the graft polymerization, Symbols are the same as in Fig. 1. Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), NaIO₄ 0.50g, MMA 12ml, reaction time 3hr.

Table 4. Graft polymerization with the reaction temperature.

Polymerizing conditions: SA 2.00g(1/30% solution), NaIO₄ 0.50g, MMA 12ml, reaction time 3hr

Reaction temperature (°C)	Graft polymer and Homopolymer (g)	Graft polymer (g)	Homo-polymer (g)	Grafted PMMA (g)	Grafted SA (g)	Unreacted SA (g)	Graft efficiency (%)
50	0.78	0.55	0.23	0.30	0.25	1.79	56.60
60	1.37	0.80	0.57	0.60	0.20	1.80	51.28
70	1.61	1.05	0.56	0.77	0.28	1.72	57.89
80	1.63	0.58	1.05	0.48	1.10	1.84	31.37

SA 2.00g(1/30% 수용액), NaIO₄ 0.50g, MMA 12 ml로 하여 50, 60, 70 그리고 80°C에서 각각 3시간동안 반응시킨 결과를 Table 4 및 Fig. 4에 나타내었다. 도표에서 보는 바와 같이 반응온도 70°C까지는 graft된 PMMA양 및 homo PMMA양 모두 증가하는 경향이 나 70°C 이상의 온도에서는 graft된 PMMA양은 급격히 감소하는 반면에 homoPMMA양은 급히 증가하고 있다. 이 사실은 70°C 이상의 온도에서는 연쇄이동반응이 증가하며 또한 NaIO₄의 homo중합반응이 graft거점을 생성하여 graft중합반응을 일으키는 것보다 우세함을 뜻하며 graft된 SA양이 70°C 이상에서는 급격히 감소함은 이 이상의 온도에서는 homo중합반응이 우세하며 또한 graft된 SA가 NaIO₄에 의한 계속된 산화, 분열로서 분자량이 감소하였음에 원인될 것으로 사료된다. 이 실험에서는 분자량을 조사치 못하였으므로 더욱 상세한 해설이 불가하다. 다음 기회에서 보다 정확한 사인을 구명코저 하는 바이다. 한편 graft효율은 70°C까지는 거의 변화가 보이지 않으나 70°C이상에서는 역시 급격히 감소함을 알 수 있다. graft polymer 및 homopolymer의 합한 SA양은 온도의 상승과 더불어 증가함을 볼 수 있다.

4. 결 론

메타과요오드산소다를 개시제로 하여[SA에 MMA를 수용액에서 반응시간, 반응온도 그리고 개시제 및 단위체의 농도를 달리하여 graft중합을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) homopolymer, graft polymer 및 미반응 SA의 3성분으로 된 반응혼합물을 소량의 Na₂SO₃를 포함한 Na₂PO₄의 진한 수용액으로 비등환류시키므로 쉽게 미반응의 SA를 분리할 수 있었으며 여액인 염용액에 염산을 가하여 산성으로 함으로 SA를 산의 형태로 단리시킬 수 있었다.

2) 70°C보다 낮은 온도에서는 graft polymer 양이 homopolymer양보다 많이 생성하였으나 70°C보다 고온에서는 homopolymer양이 더 많이 생성하였다.

3) graft polymer 및 homopolymer의 합한 총량은 반응시간, 개시제 및 단위체농도 그리고 반응온도의 증가와 더불어 증가하였다.

4) graft효율은 개시제농도의 증가에 따라 증가하였으나 70°C보다 고온에서는 감소하였다.

5) SA의 수용액에 개시제없이 MMA로서 중합시킨 경우 homopolymer이외에 graft polymer도 생성하였다.

참 고 문 헌

- 1) S. Kimura, Takitani, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 2012 (1962).
- 2) M. Kondo, K. Yamada, K. Takemoto, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 536(1966)
- 3) M.Imoto, M.Kondo, K.Takemoto, Makromol. Chem., **89**, 165 (1965).
- 4) 井本稔, 近藤充, 竹本嘉一, 工化, **68**, 1320 (1966).
- 5) M. Imoto, K. Takemoto, M. Kondo, Makromol. Chem., **103**, 244(1967).
- 6) M. Imoto, K. Takemoto, T.Otsuki, Makromol. Chem., **103**, 244 (1967).
- 7) C.I. Simiconescu, D. Feldman, M.Ciubotarin, J. Polym. Sci., Part C, **37**, 119 (1972).
- 8) N. Gaylord, J. Polym. Sci., Part C, **37**, 153 (1972).
- 9) 高橋璋, 高橋史朗, 織學誌(日), **30**, 59 (1974).
- 10) 高橋璋, 高橋史朗, 高化(日)**30**, 239(1973).
- 11) 高橋璋, 高橋史朗, ibid(日) **30**, 335 (1973).
- 12) 高橋璋, 高橋史朗, 工化(日) **74**, 2541 (1971).
- 13) 朴天昱, 宋勝久, 釜山工大 生技研誌, 第15輯, 251 (1975).
- 14) F. Smith, J. Chem. Soc., **1939**, 744.
- 15) E.L. Hirst, J.K.N. Jones, J.Chem. Soc., **1938**, 1174.
- 16) 笠原文雄: ibid, **61**, 583(1958).
- 17) J.C. Arthur, Jr., P.J. Baugh, O. Hinojosa, J. Appl. polymer sci. **10**, 1591 (1966).
- 18) A.Y. Kulkarni, P.C. Mekta, ibid, **12**, 1321 (1968).