

<研究論文(學術)>

Alginate-PMMA Graft Polymer의 합성 및 이를 Coupling製로 한 Montmorillonite 表面의 改質화에 關한 研究

손차호 · 김경환 · 박천욱*

부산대학교 공과대학 섬유공학과
*부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1992. 9. 23 접수)

Study on the Preparation of Alginate-PMMA Graft Polymer and the Surface Modification of Montmorillonite with the Graft Polymer

Cha-Hoo Son, Kyung-Hwan Kim, Tchun-Wook Park*

Department of Textile Engineering, Pusan University, Pusan, Korea
**Department of Polymer Science and Engineering, Pusan University, Pusan, Korea*
(Received September 23, 1992)

Abstract—Graft polymers of alginate-PMMA, different in composition and Mv of branched PMMA, were prepared by emulsion graft polymerization at various MMA concentrations. In aqueous dispersion solution, the adsorption of graft polymer on the montmorillonite was carried out to modify the surface property of powder, and the adsorption of PMMA in organic solvents (acetone, benzene) on the modified surface of powder were observed.

The results obtained were as follows.

1. In emulsion graft polymerization of MMA on the sodium alginate in aqueous solution, SA conversion, MMA conversion and % grafting were increased with increasing MMA concentration where as graft efficiency was decreased.
2. The adsorption amount of graft polymer was increased with the elevation of temperature and the increased of dispersion concentration and with the increase of branched PMMA composition of graft polymer.
3. In organic solvent, the adsorption of PMMA on the surface modified particle was proceeded by the orientation along the stretched branched PMMA of adsorbed graft polymer which is in radial direction to the particle surface.
4. The adsorbed amount of PMMA was increased as the temperature and concentration of PMMA solution, the branching of adsorbed graft polymer and the solvency of solvent were increased.

1. 서 론

다양한 물성이 요구되는 현 사회는 유기물, 무기물 및 금속 등의 단일 재료로 만족하지 않고 소재가 소유하는 좋지 않는 성질을 타파하여 2종 이상으로 구성된 유용한 고기능성을 가지는 복합재료를 요구 하고 있다.

복합재료의 제조에는 이질재료의 조합이 기본이 되며 구성하는 물질들의 계면상태 즉 계면의 친화성의 조절이 생성된 복합재료의 특성 및 기능성을 좌우하고 있다. 유기-무기 복합체에서 무기분체를 충전제로 하는 경우는 무기분체에 대하여 표면처리를 함으로써 고기능성화가 이루어지며 이와 같은 개질화 방법에는 coating에 의하는 법¹⁾과 silica 등의

분체표면에 coupling제(silane계 및 titanate계) 처리법,²⁻⁶⁾ 중합성 monomer 또는 polymer의 공존하에서 분체를 분쇄하여 분체표면에 polymer를 graft시키는 방법,^{7,8)} 분체를 capsule화 시키는 방법⁹⁾ 및 분체에 monomer를 방사선과 같은 고 energy를 이용한 graft 중합에 의한 법¹⁰⁾ 등이 있다.

한편, 복합재료의 충전재료 중 분체로는 탄산칼슘,^{11,12)} 점토,¹³⁾ glass bead,¹⁴⁾ silica^{2,3)} 등이 사용되고 있으며 충전효과는 충전제의 크기,¹⁵⁾ 형태,¹⁶⁾ 계면 접착력¹⁷⁾ 및 응집상태에 따라 각기 다르며 특히 기재(基材)와 충전제간의 계면작용^{18,19)}에 따라 큰 영향을 받게되는 사실 등이 밝혀져 있다.

이와 같이 개질화의 수단으로 grafting을 이용하고 있는 경우가 다수 있으나 이러한 경우들은 homopolymer의 부생 및 미반응 back bone polymer의 잔존으로 인하여 계면 개질화의 부진 및 계면간의 친화성의 결여 등을 초래할 수 있다.

그러나, 순수한 graft polymer(gp)를 coupling제로 사용할 경우는 상술한 결점이 보완될 뿐더러 분체표면에 anchoring 및 흡착되는 기구와 계면활성화에 관한 지식을 보다 정확하게 파악할 수 있는 것이다.

본 연구는 이상과 같은 관점 아래서 알긴산소다(SA)에 H₂O₂를 개시제로 sodium lauryl sulfate(SLS)를 유화제로 하여 MMA를 emulsion graft 중합시켜 중합에 미치는 MMA 농도의 영향을 조사하는 한편, 조성을 달리하는 수분산성(水分散性) Alginic Acid-g-PMMA를 달리하여 수용액에서 gp를 ①용액의 농도별, ②용액의 온도별, ③gp의 조성별로 montmorillonite powder에 처리하여 흡착되는 양을 조사하고, gp의 분체표면에 흡착되는 기구를 고찰하며 입자 내외측에 배치되는 gp 중의 polymer의 종류를 확인하였다.

또한 gp 흡착에 의하여 개질화된 분체에 PMMA의 acetone 용액을 ①처리온도별, ②농도별 및 ③흡착된 gp의 종류별로 그리고 용제를 benzene으로 하여 처리할 때에 흡착되는 PMMA량을 조사하여 개질화된 분체에 흡착되는 기구를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

알긴산소다: 화학용 sodium alginate(SA, Koku-

san사제)를 0.5% Na₂CO₃ 수용액에 용해시켜 불용해 부분은 여별한 후 methanol에 침전시켜 ether로써 세척하는 과정을 3회 반복 실시하고 불순물을 완전히 제거한 후 이를 물에 용해시켜 다시 methanol로써 침전시키는 조작을 3회 실시하고 최후의 침전물을 acetone-ethyl ether 혼합용매로써 세척한 후 건조시켜 정제된 알긴산소다를 얻었다.^{20,21)}

MMA: 일본 Hayashi사제 1급시약을 산성 아황산소다 포화용액 및 5% NaOH를 포함하는 20% NaCl 수용액으로 각각 세척한 후 탈수하고 황분말을 가하여 감압증류하여 사용하였다(bp. 43°C/90 mmHg).

H₂O₂: 일본 Junsei사제 1급 시약을 그대로 사용하였으며 농도는 요오드법으로 측정하여 29.8%의 값을 얻었다.

Montmorillonite Powder: 한국 광주 화순산을 채별하여 100~80 meshes의 것을 사용하였다.

PMMA: 기질로 사용한 PMMA의 점도 평균분자량은 9×10⁴이었다.

Methanol 및 기타시약: 시판특급 또는 1급품을 그대로 사용하였다.

2.2 측정법

2.2.1 알긴산소다의 분자량 측정법

정제된 SA는 笠原가 실시한 방법²²⁾에 의하여 측정하였다. 즉 2% Na₂CO₃ 수용액을 용매로 사용하여 Ostwald 점도계로 점도를 측정하여 Staudinger의 점도식으로 분자량을 구하였으며 정제된 SA의 평균 분자량은 8.1×10⁴이었다.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C = K_m P^n$$

여기서 P는 중합도, C는 농도(g/l)

$$K_m \text{은 } 1.5 \times 10^{-3} \quad n=1$$

2.2.2 PMMA의 분자량 측정

PMMA를 benzene에 용해시켜 30 ± 0.1°C의 항온조에서 점도를 측정하여 얻은 고유점도로 Mark-Houwink식²³⁾에 의하여 분자량을 구하였다.

$$[\eta] = 8.69 \times 10^{-5} M^{0.76}$$

$$[\eta]: (dl/l)$$

2.2.3 흡착된 Graft Polymer량의 측정

gp의 농도가 조정된 일정부피의 gp 수용액에 분체를 넣어 pH 7 및 소정온도에서 30분동안 60 rpm으로 교반하여 gp를 흡착시키고 여별한 다음 염산을 넣어 pH 1에서 24시간 이상 방치하여 미흡착 gp를 모두 침전시켜 여과하여 얻은 량과 처음 gp량과의 차를 흡착된 gp량으로 간주하였다.

2.2.4 흡착 PMMA량의 측정

소정량의 개질 및 미개질분체에 소정 농도의 PMMA의 acetone 또는 benzene 용액을 소정온도에서 30분간 60 rpm로 교반하면서 PMMA를 흡착시키고 흡착된 분체를 여별한 후에 50°C에서 48시간 이상 함량이 될 때까지 진공 건조시켜 중량 증가량을 흡착된 PMMA량으로 하였다.

2.3 Emulsion Graft 중합

정제된 SA를 condenser가 부착된 4 neck flask에서 증류수에 녹여 sodium lauryl sulfate(SLS)를 첨가한 후 완전히 교반용해시킨 다음, N₂ gas를 충분히 취입시킨 후 정제된 MMA를 넣어 유화시키고 N₂ gas 취입하에 가열하여 50°C가 되었을 때 29.8% H₂O₂ 수용액을 가하여 50°C에서 6시간 중합시켰다.

중합물은 다량의 methanol에서 침전시킨 후 methanol로써 5회 반복 세척한 후, soxhlet 추출기에서 methanol로써 24시간 동안 SLS를 추출 제거 후 잔존하는 미반응 알긴산(AA), homo PMMA 및 graft polymer로 구성된 gross polymer을 얻어 실험 2.4의 방법에 따라 graft polymer를 분리하였다.

2.4 각 중합체의 분리

위 과정에서 얻은 gross polymer를 적량의 물에 분산시켜 이 액에 KI를 20~30%가 되도록 넣어 녹인 후에 methanol를 vol%로 10~15%가 되도록 가하여 미반응 알긴산을 용출시키고 gp 및 homopolymer를 침전으로 얻었다.

이 침전물을 적량의 증류수에 분산시켜 vol%로 65%가 될 때까지 교반하면서 acetone을 가하여 phase inversion시킨 다음 여과하여 침전물을 48시간 동안 benzene을 이용한 soxhlet 추출기로 homopolymer를 추출하여 감량분을 homopolymer량으로 하였다. 추출시간은 72시간 이상이 요하는데 비하여 48시간 이내로 시간을 단축할 수 있다.²⁴⁾

추출 후의 잔사를 40°C에서 진공건조하여 gp로

간주하였다.

2.5 Coupling제용 Graft Polymer

각 중합체를 2.4에서와 같은 방법으로 분리한 gp는 물에 분산가능한 gp 및 분산 불가능한 것이 있으며 물로 추출하여 분산된 gp를 methanol로 침전시켜 coupling제로서 회수하고 가수분해에 의해서 branched PMMA(b-PMMA)량을 조사하여 조성을 결정하는 한편 점도법에 의하여 평균분자량을 결정하였다. coupling제로 사용한 gp의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of graft polymers as coupling agent

Type of graft polymer	gp-1	gp-2	gp-3	gp-4	gp-5	gp-6
Composition of b-PMMA (wt%)	15.13	13.25	11.01	9.02	7.25	5.10
Composition of g-AA (wt%)	84.87	86.75	88.99	90.98	92.75	94.90
\bar{M}_v of g-PMMA ($\times 10^4$)	1.2	1.1	0.9	0.7	0.6	0.4
Branching frequency ($\times 10^5$ g ⁻¹ g·p)	1.3	1.2	1.2	1.3	1.2	1.3

*b-PMMA: branched PMMA, g-AA: grafted alginic acid, \bar{M}_v : viscosity average molecular weight.

2.6 Graft Polymer의 가수분해

분리된 gp의 일정량에 적량의 증류수를 가하여 완전히 분산시킨 후 용액의 pH값을 6.5~7로 하여 gp 중의 vic glycol를 분열시킬 수 있는 량의 NaIO₄를 수용액으로 하여 50~60°C에서 서서히 가한 후 10분간 반응시킨 후 H₂O₂를 가하여 요오드산소다염들을 분해시키고 진한염산을 가하여 0.5 N-HCl 용액이 되도록 하고 1~2시간 reflux condenser에서 비등시켜 graft된 알긴산(g-AA) 부분을 가수분해에 의하여 제거하여 b-PMMA 만을 남게 하고 이를 여과 후 물과 methanol로 세척하고 40°C에서 감압 건조한 중량을 b-PMMA량으로 하고 가수분해 이전의 량에서 가수분해에 의해 감소된 량을 gp속의 g-AA량으로 하였다.

2.7 실험의 순서

본 실험에서 실시한 순서를 Fig. 1에 간단 명백하게 나타내었다.

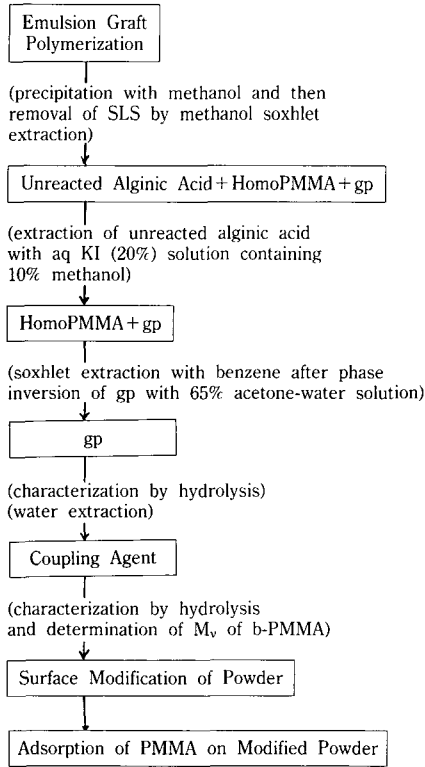


Fig. 1. Experimental procedure.

2.8 Graft Polymer 및 Homopolymer의 확인

정제된 SA와 b-PMMA 그리고 gp를 IR spectrometer로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 gp는 1,730 cm⁻¹에서 PMMA의 carbonyl기와 1,600 cm⁻¹에서 SA의 carbonyl기의 band를 동시에 나타내는 것으로부터 grafting이 일어났음을 확인하였다.

2.9 용어의 정의

논문에 기재된 용어의 정의는 다음과 같다.

$$\text{SA Conversion(\%)} = \frac{\text{Amount of Grafted SA}}{\text{Initial Amount of SA}} \times 100$$

$$\text{MMA Conversion(\%)} = \frac{\text{Total Amount of PMMA(Homo and Branched)}}{\text{Initial Amount of MMA}} \times 100$$

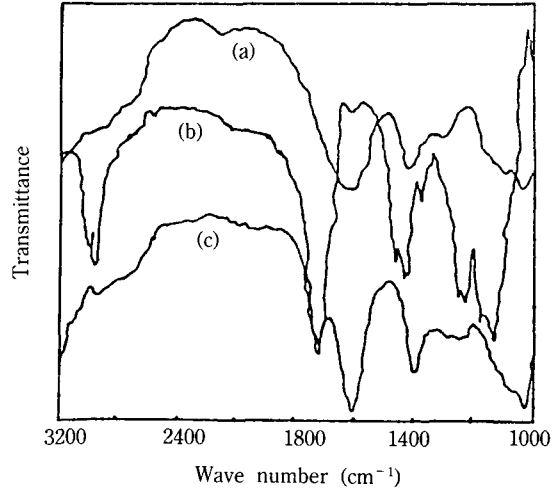


Fig. 2. IR spectrometer. (a): Sodium alginate (KBr pellet), (b): Homo PMMA (KBr pellet), (c) Graft polymer (KBr pellet)

$$\% \text{ Grafting(\%)} = \frac{\text{Amount of Branched PMMA}}{\text{Initial Amount of SA}} \times 100$$

$$\text{Grafting Efficiency(\%)} = \frac{\text{Amount of Branched PMMA}}{\text{Total Amount of PMMA(Homo and Branched)}} \times 100$$

$$\text{Branching Frequency(g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{b-PMMA Amount(g) in 1 gr of gp}}{\bar{M}_v \text{ of b-PMMA}}$$

$$\text{Branching} = \text{Branching Frequency(g}^{-1}\text{)} \times \text{Amount(g) of gp.}$$

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 충전분체로 montmorillonite를 선택하였으며 이들 분말표면을 gp로 coating함으로써 계면을 활성화하는 방법을 택하였다. 따라서 gp 중의 한 성분은 분말들과 친화성이 있는 고분자물이라야 할 것이며 이 대상으로 SA를 택하였다.

SA는 vic glycol기를 가짐으로서 PVA와 같은 응집작용이 있고 또 -COOH기를 가짐으로 polyacrylic

acid와 유사한 작용을 하는 polyuronid의 일종이며 산가수분해를 쉽게 받는 고분자 중성 응집제에 해당하며 montmorillonite에 대해서 결합력을 갖고 있다.

한편, 기재로는 산가수분해에 대해서 저항이 큰 PMMA를 택하였다. 따라서 gp는 back bone polymer에 SA를 branched polymer에는 PMMA가 될 것이며 SA 수용액에 MMA를 graft 중합시킴으로써 원하는 graft polymer를 얻을 수 있다.

3.1 MMA 농도에 따른 Emulsion Graft 중합

Herp 등²⁶⁾ 및 Smidsrød 등²⁷⁾이 보고한 바와 같이 SA는 H₂O₂에 의하여 쉽게 산화 분해되어 back bone에 과산화물 또는 radical이 생성된다. SLS를 유화제로한 SA의 MMA graft 중합에서 H₂O₂ 및 유화제량 등의 중합조건은 일정하게 하여 MMA량을 변화시킴으로서 b-PMMA의 분자량은 상이하지만 branching frequency는 거의 같은 gp를 coupling agent로서 얻을 수 있을 것이다. 따라서 물 600 ml에 SA 15 g 및 SLS 2.4 g을 넣어 N₂ gas를 취입하면서 용해시킨 다음 50°C에서 MMA를 20, 40, 60, 80, 100 및 120 ml을 각각 첨가하여 유화시킨 후 29.8% H₂O₂를 1.6 ml씩 넣어 130 rpm로 교반하면서 6시간 중합하여 얻은 결과를 Fig.3 및 4에 나타내었다.

SLS와 SA와 complex를 형성할 수 있는 아황산기를 가지며 첨가한 MMA량에 따라 MMA를 유화한 micelle 및 가용화한 유적으로 배분되어 존재하며 이들은 SA와 complex를 형성하여 결합함으로써 SA에 쉽게 MMA를 확산공급함으로써 grafting 거점의 생성을 용이하게 할 뿐더러 생장 radical에 MMA의 공급이 잘 이루어져서 쇠장을 길게 하는데도 기여하며 MMA량의 증가와 더불어 b-PMMA량 및 graft된 SA(g-SA)량이 모두 증가하고 있다. gp량은 b-PMMA 및 g-SA량의 합으로 결정되며 두 량 모두 MMA량의 증가와 더불어 증가하고 있다.

일정량의 유화제로서는 MMA량의 증가에 따라 가용화한 유적 생산량이 증가하며 이들에 대하여 수용액에 존재하는 radical의 친입이 용이하게 됨으로 homopolymerization이 촉진되어 결과적으로 MMA 증가량과 더불어 homopolymerization 생성량이 급증한다.

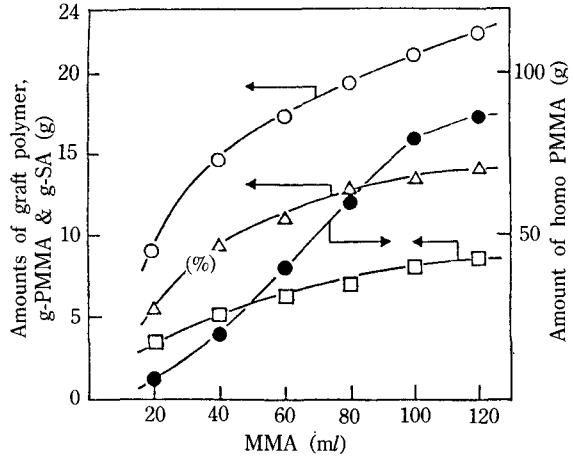


Fig. 3. Effect of MMA amount on the amounts of homopolymer (●), graft polymer (○), branched PMMA (□) and grafted sodium alginate (△).

Polymerization; SA 15 g, H₂O 600 ml, SLS 2.4 g, H₂O₂ 1.6 ml, rpm 130, 50°C, 6 hr

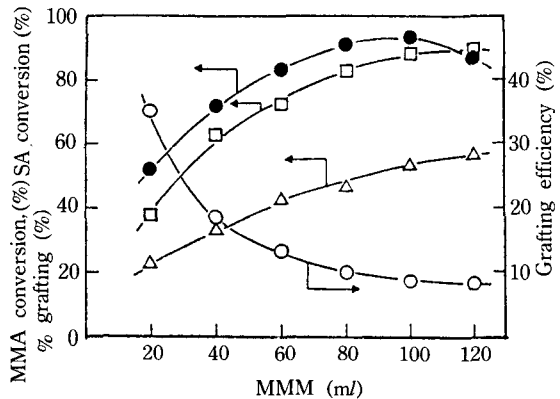


Fig. 4. Effect of MMA amount on SA conversion (□), MMA conversion (●), % grafting (△) and grafting efficiency (○).

Polymerization; SA 15 g, H₂O 600 ml, SLS 2.4 g, H₂O₂ 1.6 ml, rpm 130, 50°C, 6 hr

그러나 MMA 100 ml 이상에서는 과도한 MMA량에 의하여 가용화되지 못한 유적이 생기며 이는 중합에 잘 기여하지 못함으로서 homo PMMA, b-PMMA 및 g-SA량의 증가율이 감소한다.

이상과 같은 결과로서 SA conversion, MMA conversion 및 % grafting은 MMA 농도의 증가와 더불어 증가하나 MMA 100 ml 이상에서는 SA conversion 및 % grafting 증가율이 감소하며 MMA con-

version은 바로 감소하는 현상을 나타내고 있다.

한편, grafting efficiency는 MMA를 유화한 micelle이 가장 많은 조건이며 homopolymerization의 생성이 가장 적은 MMA 20 ml의 조건에서 30% 이상의 최고치를 나타내지만 40 ml 이상에서는 가용화한 유적의 생성량의 증가에 따라 20% 이하의 극히 낮은 값을 보이며 MMA 첨가량의 증가에 따라 계속 감소하여 8% 정도의 값에 이르고 있다.

3.2 용액의 농도에 따른 Graft Polymer의 흡착량

Alginate Acid-g-PMMA는 수용액에서는 조성과 b-PMMA의 분자량에 따라서 몇 개의 gp 분자가 모여서 일정크기의 polymer colloid 입자를 형성하며, 입자의 core 층은 b-PMMA, skin 층은 g-AA로 구성된다.²⁵⁾

gp 층의 alginate acid 부분은 montmorillonite 분말에 대하여 친화력이 있으며 수용액에서 Fig. 5에

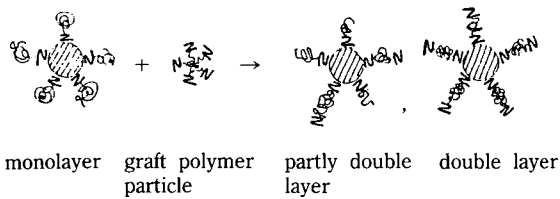


Fig. 5. Schematic representation of double layer formation on the particle surface in a concentrated graft polymer solution g-AA (Z), b-PMMA (—).

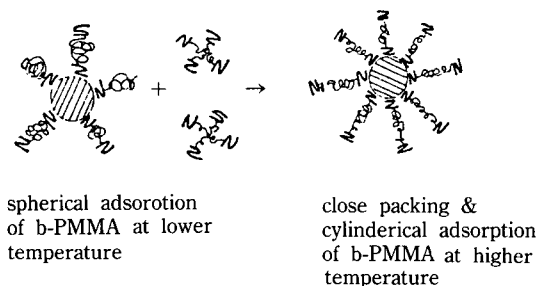


Fig. 6. Schematic representation of adsorption behaviour of graft polymer at higher concentration on the powder surface with the elevation of temperature; g-AA (Z), b-PMMA (—).

나타낸 바와 같이 anchoring하여 입자표면에 흡착하며, b-PMMA는 입자의 외각쪽으로 구를 형성하여 배치된다.

이와 같은 사실은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 cyanine blue B-8000S(Woo Sung Chemical Ind., Co.)의 benzene 용액으로 gp가 흡착된 montmorillonite 및 알긴산이 흡착된 montmorillonite 분말을 처리하였을 때의 분말들의 청색의 정도를 비교함으로써 이해할 수 있다. 이 gp의 흡착과정은 어느 gp 농도까지는 단분자로 구성된 단층을 형성하여 흡착이 이루어진다.

본 실험에서는 gp의 농도가 1.5 mg/l 부근까지는 이런 현상이 일어난다. gp의 농도가 커짐에 따라 외각층에 배치한 b-PMMA 층에 다른 gp 분자의 b-PMMA가 흡착되어 두 분자로 된 이중층을 형성해 나가며 농도가 증가할수록 이 현상이 두드러져 마침내 모든 b-PMMA층에서 이중층이 형성되고 더 나아가서는 다분자로 구성된 다분자층을 형성하게 될 것이며 본 실험범위의 농도에서는 기대되지 않는다.

이상과 같이 gp 농도의 증가에 따라 점차 이중층 부분이 형성됨으로 흡착된 gp량이 증가하여 160 mg/l에서는 거의 완전한 이중층이 형성되므로 단분자층 때의 거의 2배되는 gp량이 흡착되었음을 Table 2에서 볼 수 있다.

이 사실은 1.5 mg/l 및 160 mg/l의 gp 용액을 처리한 montmorillonite powder에 수용성 염기성 염료인 methylene blue을 처리하였을 때는 농도 1.5 mg/l 처리 powder에서 benzene 가용인 cyanine blue B-8000S 처리 때는 160 mg/l 처리 powder에서 진한 청색이 나타나는 현상으로 증명되었다.

3.3 용액온도에 따른 Graft Polymer의 흡착량

Table 2. Effect of concentration of aqueous graft polymer (gp-1) solution on the amount of graft polymer adsorbed on the montmorillonite powder

Initial concentration (mg/l)	160	80	40	20	10	6	2	1.5
Adsorbed amount (mg/l powder)	4.9	4.0	3.5	3.2	3.0	2.8	2.4	2.4

*1 liter of each powder was treated with 2.5 liters of corresponding graft polymer solution for 30 min at 20°C and 60 rpm agitation. Montmorillonite: 100~80 meshes.

Table 3. Effect of treating temperature on the amount of graft polymer adsorbed on the montmorillonite powder

Treating temperature (°C)	20	30	40	50	60	80
Adsorbed amount of graft polymer (mg/l powder)	3.2	3.7	4.4	5.6	7.3	9.5

*1 liter of each powder was treated with 2.5 liters of graft polymer (gp-1) solution (concentration=20 mg/l) at 60 rpm agitation. Montmorillonite: 100~80 meshes.

비교적 높은 농도의 gp 용액에서는 입자표면에 gp가 단분자로서 흡착한 mono layer 및 두 분자로서 흡착한 double layer가 공존할 것이며, 이때 용액의 온도를 높이면 미흡착 gp의 colloid 입자가 쉽게 해체하여 단분자층에 흡착하여 이중층을 형성하며, 한편 흡착된 입자들은 보다 심하게 진동을 하게 되어 흡착층의 충돌이 격렬하게 일어나므로 구상에 가까운 흡착층이 원통상으로 되고 동시에 분체의 표면에 따라 lateral movement를 일으켜 close packing 현상이 일어나 결과적으로 흡착할 수 있는 표면적의 증가를 초래함으로 보다 많은 양의 gp가 흡착하게 된다.

이상과 같은 현상을 Fig. 6에 나타내었다.

흡착량은 경우에 따라 3중층 이상의 흡착층도 생각할 수 있으나 본 실험 범위에서는 색소의 흡착실험에서 뚜렷한 근거가 없었고 Table 3의 data에서와 같이 20°C에서 단분자 및 2중층의 혼존을 나타내는 3.2 mg의 흡착량이 80°C에서는 약 3배에 이르는 정도에서는 2중층 이상의 다중층의 생성을 고려할 수 없다.

3.4 Graft Polymer 특성이 분체표면의 Graft Polymer 흡착량 및 개질된 표면의 PMMA 흡착량에 미치는 영향

Alginic Acid-g-PMMA의 g-AA 및 b-PMMA의 조성, b-PMMA의 \bar{M}_v 는 상이하나, branching frequency는 거의 동일한 gp로서 분체표면을 coating 시키는 경우 b-PMMA 조성의 증가 및 \bar{M}_v 의 증가에 따라서 g-AA의 분체표면에 대한 친화성이 저하하여 wave 상으로 흡착되어 동일량의 g-AA로서의 점유

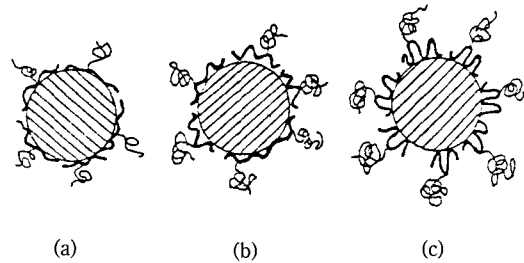


Fig. 7. Schematic representation of adsorption of graft polymer different in composition and \bar{M}_v of b-PMMA on the surface of powder; g-AA (wavy line), b-PMMA (—). (a) adsorption of gp-6, (b) adsorption of gp-3, (c) adsorption of gp-1

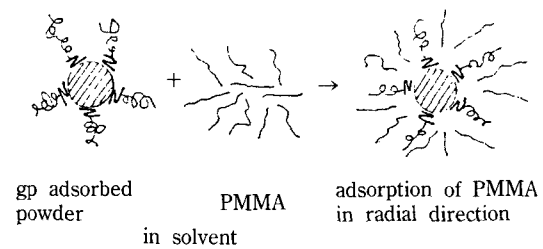


Fig. 8. Schematic representation of PMMA adsorption in solvent on the powder surface coated with graft polymer; g-AA (Z), b-PMMA (—).

Table 4. Effects of graft polymer characteristic on the amounts of graft polymer adsorbed on the powder of montmorillonite and on the amount of PMMA adsorbed on the powder coated with corresponding graft polymer

	gp-1	gp-2	gp-3	gp-4	gp-5	gp-6
Adsorbed amount of graft polymer (mg/l powder)	2.4	2.3	2.2	2.0	1.9	1.7
Branching ($\times 10^6$)	3.12	2.76	2.64	2.60	2.28	2.21
Adsorbed amount of PMMA (g/100 g powder)	2.34	2.30	2.25	2.21	2.18	2.14

*1 liter of each powder was treated with 2.5 liters of corresponding graft polymer solution (each concentration-1.5 mg/l) for 30 min at 20°C and 60 rpm agitation. Each powder (100 g) coated with corresponding graft polymer was treated with 1 liter of 5% PMMA acetone solution for 30 min at 20°C and 60 rpm agitation. Montmorillonite: 100~80 meshes.

면적이 적어지고, 표면과 접촉할 g-AA의 조성의 감소로 동일량의 gp로서 분말입자를 흡착, 점유하는 면적이 감소되어 이중으로 점유면적의 감소를 초래함으로 흡착량이 증가함을 Fig. 7에 나타내었으며 gp의 특성에 따라 흡착되는 양들을 Table 4에서 알 수 있다.

이와 같이 특성이 상이한 gp로서 개질화된 분체에 PMMA의 acetone 용액을 처리하였을 경우 PMMA가 개질화된 입자에 대하여 radial direction으로 흡착함을 Fig. 8에서 볼 수 있으며 흡착량은 branching 즉 총 흡착된 gp 중의 branch된 PMMA의 개수와 상관관계가 있는 값에 비례하여 증가하며 본 실험 범위에서는 b-PMMA의 \bar{M}_v 에는 크게 관계하지 않음을 알 수 있다.

3.5 처리온도 및 용매가 개질된 Montmorillonite 분말에 흡착되는 PMMA량에 미치는 영향

mono layer로서 표면 개질된 montmorillonite powder에 온도별로 PMMA의 acetone 용액을 처리하는 경우 흡착된 g-AA는 더욱 입자표면에 밀착하는 반면 b-PMMA는 radial direction으로 stretching되며 PMMA가 용액에서 이곳으로 이동하여 흡착하게 된다.

이 흡착거동은

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

여기서 ΔG , ΔH 및 ΔS 는 흡착이 일어난 후 및 전의 반응계의 Gibbs free energy, enthalpy 및 entropy의 변화량이며, T는 절대온도이다. 단, ΔG 가 부가될 때 흡착이 일어나며, 온도, 용매의 종류 및 농도 등에 관계한다.

고온일수록, PMMA에 대한 양 용매일수록 b-

Table 5. Effects of treating temperature and solvent for PMMA on the amount of PMMA adsorbed on the montmorillonite powder coated with graft polymer (gp-1)

Treating temperature (°C)	20	30	40	50
Adsorbed amount of PMMA (g/100 g powder)	2.34	2.54	2.78	3.22

*Each powder (100 g) coated with graft polymer (gp-1) was treated with 1 liter of 5% acetone solution and 5% benzene solution (parentheses) for 30 min at 60 rpm agitation. Montmorillonite: 100~80 meshes.

PMMA의 radial direction으로의 stretching 현상이 현저하며, 배향도가 향상되어 PMMA 흡착량이 증가하며 acetone보다는 양 용매인 benzene의 경우가 보다 많은 양의 PMMA가 흡착한다.

이상과 같은 현상을 Table 5에서 볼 수 있다.

고온일수록 흡착량이 증가한다는 사실을 PMMA의 흡착이 radial direction에서 일어난다는 근거가 될 것이다.

3.6 용액의 농도가 개질된 Montmorillonite Powder에 흡착되는 PMMA량에 미치는 영향

gp-1으로 단분자층 coating된 montmorillonite powder에 농도를 달리하여 PMMA 용액을 처리할 때, 언급한 바와 같이 농도가 증가할수록, ΔG 의 감소에 의해 급격히 많은 양의 PMMA가 흡착된다. 실험의 결과를 Table 6에서 나타내었다.

Table 6. Effects of concentration of PMMA acetone solution on the PMMA amount adsorbed on the montmorillonite powder coated with graft polymer (gp-1)

Concentration (%)	3	5	7.5	10	15
Adsorbed amount of PMMA (g/100 g powder)	1.65	2.34	3.17	4.89	8.08

*Each powder (100 g) coated with graft polymer (gp-1) was treated with 1 liter of corresponding PMMA acetone solution for 30 min at 20°C and 60 rpm agitation.

4. 결 론

알긴산소다에 MMA 농도별로 emulsion graft 중합을 실시하여 조성이 상이한 Alginic acid-g-PMMA를 합성하고 MMA 농도가 graft 중합에 미치는 영향을 조사하였으며 Montmorillonite 분말에 수용액에서 수분산성(水分散性) graft polymer를 용액의 농도 및 온도 그리고 graft polymer의 조성별로 처리하여 흡착량과 흡착된 층에 대하여 조사하였다. 또한 표면개질화된 분말에 PMMA의 acetone 용액을 용액의 온도, 농도 및 용매의 종류에 따라 처리하여 PMMA의 흡착량 및 흡착거동을 조사하였다.

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Emulsion graft 중합에서 graft efficiency는 MMA 농도의 증가에 따라 감소하는 반면, SA con-

version, MMA conversion 및 % grafting값은 농도와 더불어 증가하였다.

2. 분체를 graft polymer의 수용액에서 처리할 때는 입자와 친화성이 보다 큰 부분인 grafted alginate가 입자표면에 흡착하여 흡착량은 용액의 온도 및 농도에 비례하며 단분자 흡착에서는 branched PMMA의 조성이 큰 graft polymer일수록 증가하여 진한 농도의 용액에서는 2중층 흡착이 일어났다.

3. 표면 개질화된 분체를 PMMA의 acetone 용액으로 처리할 때 PMMA는 입자표면에 대하여 radial 방향으로 흡착되며 흡착되는 PMMA 량은 용액이 농도 및 온도에 비례하며, 용액의 용해능에 비례하여 증가하였고, 본 실험범위의 branched PMMA의 \bar{M}_w 에서는 흡착된 graft polymer의 branching에 비례하여 흡착량이 증가하였다.

참고문헌

1. J. Moillite and D. A. Plant, *J. Oil. Col., Chem. Assoc.*, **S2**, 289 (1969).
2. S. J. Monte, G. Sugerman and D. J. Seeman, *Modern Paint and Coatings*, **67(7)**, 27 (1977).
3. S. J. Monte and G. Sugerman, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **17**, 95 (1981).
4. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3565 (1983).
5. B. M. Badran and A. Galeski, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 3669 (1982).
6. R. Kalinski and A. Galeski, *ibid.*, **26**, 4047 (1981).
7. V. A. Kargin and N. A. Plate, *J. Polym. Sci.*, **52**, 155 (1961).
8. Y. Momose, K. Yamada and K. Nagayama, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **12**, 623 (1974).
9. M. Koishi, T. Ishizaka and T. Nakajima, "Preparation and Surface Properties of Encapsulated Powder Pharmaceuticals", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **10**, 259-262 (1984).
10. J. R. Hollahan and A. T. Bell, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York (1984).
11. 笹木勲, 高分子論文集(日本), **32**, 645 (1975).
12. 金源澤, 폴리머, **8**, 1, 60 (1984).
13. *Ibid., ibid.*, **8**, 3, 176 (1984).
14. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 97 (1966).
15. Harvey Alter, *ibid.*, **9**, 1525 (1965).
16. E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **16**, 20 (1945).
17. J. Leinder, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 1639 (1974).
18. A. S. Kenyon, *J. Colloid and Interface Sci.*, **27**, 4, 761 (1968).
19. Takuo, Nakatsuka, *J. Appl. Polymer Sci.*, **24**, 1985 (1979).
20. E. L. Hirst and J. K. N. Jones, *J. Chem. Sci.*, 1174 (1938).
21. F. Smith, *ibid.*, 744 (1939).
22. 笠原文雄, 工化(日本), **61**, 583 (1958).
23. T. Kuwajima, H. Yoshida and K. T. Hayashi, *Appl. Polym. Sci.*, **20**, 967 (1976).
24. 朴天昱, 朴首漢, 釜山工大研究報告, **29**, 303 (1986).
25. 朴天昱, 朴煥萬, 李再烈, 徐吉德, 釜山工大研究報告, **33**, 193 (1987).
26. A. Herp, T. Richare, G. Matsumura, L. B. Takosalem and W. Figman, *Casbohydrate Res.*, **4**, 63 (1967).
27. O. Smidsrød, A. Hauny and B. Larsen, *Acta Chem. Scand.* **19**, 143 (1965).