

過酸化水素를 開始劑로한 아세톤-물溶液中的의 Sodium Alginate에 對한 MMA의 Graft 共重合(I)

朴天昱 · 金漢道*

釜山大學校 工科大学 高分子工學科

* 慶南大學校 工科大学 化學工學科

(1982년 4월 8일 접수)

Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on Sodium Alginate in Acetone-Water Solution by Hydrogen Peroxide(I)

Tehun Wook Park and Han Do Kim*

Dept. of Polymer Science and Technology, Pusan Univ., Pusan.

**Dept. of Chemical Eng., Kyung Nam Univ., Masan.*

(Received April 8, 1982)

要約: 分散媒로서 아세톤-물과 開始劑로 過酸化水素 (H_2O_2)를 使用하여 methyl methacrylate(MMA)를 sodium alginate(SA)와 重合하여 重合混合物(homopolymer, graft copolymer 및 未反應 SA)중의 未反應 SA를 $60^\circ C$ 에서 40% NaI水溶液으로 抽出하여 거의 重合度 低下없이 容易하게 分離하였다. SA溶液中的 MMA量과 流動時間과의 關係에서 添加된 MMA量の 增加에 따라 SA에 MMA의 吸着 및 complexing의 증가로 SA의 flocculation이 增加되므로 流動時間이 증가되어 最大值를 나타냈으며, 이때의 MMA가 活性化되어 反應에 참여되는 것으로 나타났다. 그런데 MMA의 繼續적인 添加로 漸次 MMA의 脫着이 증가되어 SA의 coagulation現象이 나타나고 따라서 流動時間이 감소된 것으로 생각되었다. 물포로지 調査 結果 親水性 polymer SA가 分散相(domain)으로, 疎水性 polymer PMMA가 連續相(matrix)으로 形成된 emulsion을 確認하였으며, 이것을 PWO(polymeric water in oil) emulsion이라 命名하였다. SA, MMA, 및 H_2O_2 의 濃도가 重合에 미치는 影響에서 graft率에 미치는 SA 및 MMA濃도는 graft率이 최대가 되는 점이 存在했으며 H_2O_2 濃도는 率의 증가가 둔화되는 점이 存在했다. 分散媒 acetone/water을 16vol%/64vol%로 사용한 油中水系의 graft重合의 결로기 活性化에너지는 水中水系의 값에 비해 높은 값 17.8kcal/mole로 나타났다.

ABSTRACT : Graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA) on sodium alginate (SA) in acetone-water as dispersion medium was carried out by hydrogen peroxide (H_2O_2) as initiator. The results obtained were as follows: The unreacted SA in the gross

動時間을 測定하였다. MMA量이 增加됨에 따라 流動時間은 漸次 增加하여 最大值를 나타낸 後 漸次 減少하였다(Fig.1). 이 현상은 MMA量 증가에 따라 겔보기 SA 水溶液相中的 SA에 化學吸着 및 complexing를 이루며 結合되는 MMA量의 증가로 SA의 flocculation에 의하여 粘度가 增加하여 流動時間이 增加한 것으로 생각할 수 있었다. 그런데 流動時間이 漸次 增加하여 최대점을 나타냈으나 최대점 以後부터 MMA量의 증가에 의해 吸着된 SA中的 MMA는 漸次 脫着현상이 나타나면서 겔보기 SA相이 강한 flocculation 즉 coagulation 현상으로되면서 粘度가 감소된다. 따라서 流動時間도 감소한 것으로 생각되었다.

Fig.1. 에서 SA 0.1g과 0.2g의 流動時間을 比較해보면 0.2g일때가 流動時間의 증가率이 크므로 SA量이 많으면 MMA를 吸着하는 量도 많으리라 생각된다.

한편 cellulose-water-monomer의 無觸媒 重合에서 cellulose가 acceptor monomer의 活性化에 대해 complexing agent로 作用할 뿐만 아니라 acceptor monomer complexes ($A^+ \cdot A$ -cellulose-water)와 donor-acceptor comonomer complexes ($D^+ \cdot A$ -cellulose-water)의 정렬에서 matrix로 作用된다는 提案¹²과 같이 cellulose와 유사한 구조조를 하고 있는 SA도 MMA와 化學吸着 및 complexing에 의해 結合되고 活性化되어 反應에 關여되는 反應機構를 推論할 수가 있었다.

3-2. PWO emulsion 確證

分散媒 아세톤-물 중의 아세톤의 影響에 의해 油中水系로써 SA水溶液相이 分散相이 되고 MMA溶液相이 연속상이 되며, SA水溶液 particle에 吸着과 complexing으로 도입된 MMA와 particle表面의 MMA가 開始劑에 의해 生成된 free radical에 의해 重合되는 것으로 생각된다. 그리고 分散相의 SA particle 表面에 MMA가 吸着되어 重合된 重合物を Fig.2-a에서 볼 수 있었다.

이와같은 重合機構로 homopolymer 및 graft polymer의 生成이 期待되며, 生成된 amphipathic 性質을 가진 graft copolymer는 particle nuclea-

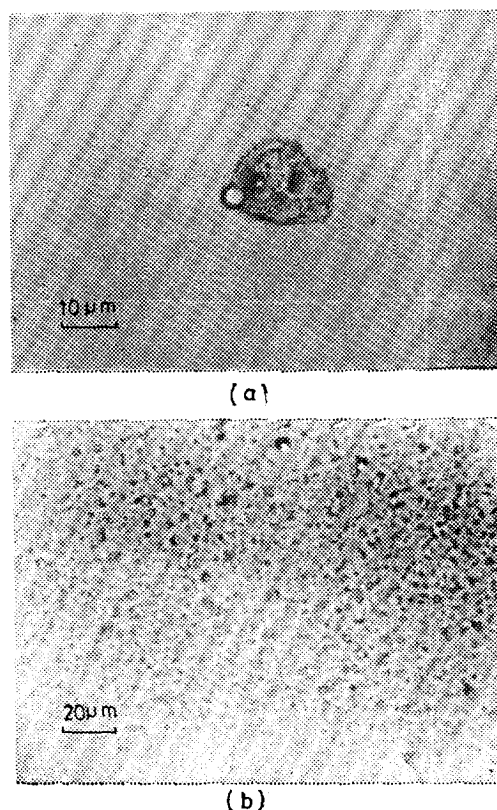


Figure 2. Optical micrographs of PWO(polymeric water in oil) emulsion, prepared by polymerization of acetone-water solution of SA with MMA and H_2O_2 . (SA particles (black or grey) stained by methylene blue in a continuous phase of PMMA(white))
(a) one particle (magnification 400x)
(b) emulsion (magnification 200x)

tion, 및 生成 homopolymer와의 entanglement에 의해 emulsion의 stabilizer로 作用될 것으로 추정되었다^{21, 22, 23}.

重合의 進行과 더불어 SA particle에 homo 및 graft PMMA量의 增加로 즉, 疎水性 polymer의 증가로 疎水成分의 연속상(matrix) PMMA에 親水成分의 分散相(domain) SA가 分散된 相分離 emulsion(Fig.2-b)을 PWO (polymeric water in oil) emulsion이라고 命名하며 從來 水中油系의 POW(polymeric oil in water) emulsion과는 形態가 區別된다.

아세톤 및 기타시약 : 시판 특급내지 1급품을 그대로 사용하였다.

2-2. Sodium Alginate의 精製

질소가스 도입관, 환류냉각기, 溫度計 및 교반기를 장치한 4구 flask에 150g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 20g NaI, 20g Na_2CO_3 , 10g Na_2SO_4 및 물 150ml로 80°C 수溶液으로 하여 교반(200rpm)하면서 化學用 sodium alginate (SA) 20g를 소량씩 질소기류하에서 分散 溶解시켰다. 3時間동안 不純物을 용출시킨 후 보온칼데기를 사용하여 不純物을 여과 제거하고 methanol 30ml를 첨가하여 냉각시켜 各種鹽을 再結晶으로 回收하였다(回收率 70%). 餘液을 염산 처리로서 알긴산으로 한 후 하루동안 水洗한 후 소정량의 10% NaOH 수溶液처리로서 5時間 反應시켜 알긴산소오다를 제조한 후 90% methanol로서 10回 세정하여 50°C에서 감압 건조하여 試料로 使用하였다.

2-3. 重合方法

질소가스 도입관, 환류냉각기, 溫度計 및 교반기를 장치한 500ml 4구 flask에 sodium alginate를 分散媒 acetone-H₂O 300ml와 所定濃度の H₂O₂ 및 단량체를 일정한 교반속도(250rpm)로 分散시켜 질소 기류하에서 溫度 및 조성변화별로 一定時間 重合시켰다.

2-4. 重合物の 分離 및 特性 決定

重合物を 多量の methanol에 침전 여과하고 50°C에서 감압건조하여 全重合量を 칭량하고, acetone으로 72時間 soxhlet 抽出로 homopolymer만을 抽出 分離 하였으며 graft polymer 및 未反應SA 混合物은 60°C의 40% NaI 수溶液으로 SA만을 抽出하여 이 抽出液에 多量の methanol을 添加하여 未反應 SA를 침전시켜 回收하였다. 未反應 SA가 더 이상 析出되지 않을 때까지 이 조작을 반복하였으며 抽出된 未反應 SA는 IR spectra 조사 결과 homopolymer 및 graft polymer의 혼입이 없음을 확인하였다.

이런 方法으로 homopolymer, graft polymer 및 未反應 SA 세가지 物質을 分離하였다. 分

離에서 구한 量들로부터 다음 식들을 利用하여 MMA 轉化率, graft率, graft效率 및 sodium alginate 轉化率등을 算出하였다.

MMA轉化率(conversion of MMA)

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

Graft率(grafting)

$$= \frac{\text{graft polymer} - \text{SA重量}}{\text{使用한 SA重量}} \times 100$$

Graft效率(graft efficiency)

$$= \frac{\text{grafted PMMA 重量}}{\text{MMA全重合量}} \times 100$$

SA 轉化率(conversion of SA)

$$= \frac{\text{graft된 SA 重量}}{\text{使用한 SA 重量}} \times 100$$

3. 結果 및 考察

3-1. MMA量이 SA流動에 미치는 影響

SA 0.1g 및 0.2g, acetone 8ml, H₂O 34ml로 一定하게 하고 MMA量을 0, 3, 7, 15, 20, 25 및 30 ml를 넣어 잘 교반하여 13ml씩 취하여 Ostwald 粘度計 (H₂O의 流動時間 : 4.6초)로 26°C에서 流

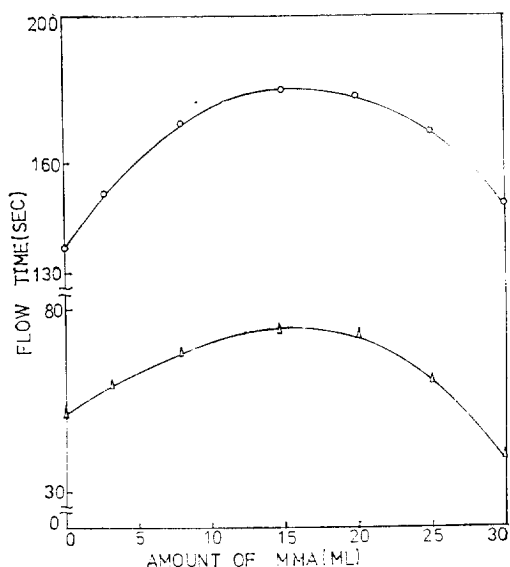


Figure 1. Relation between flow time and amount of MMA. (SA: (○) 0.2g, (△) 0.1g, acetone: 8ml, H₂O: 34ml, 25°C)

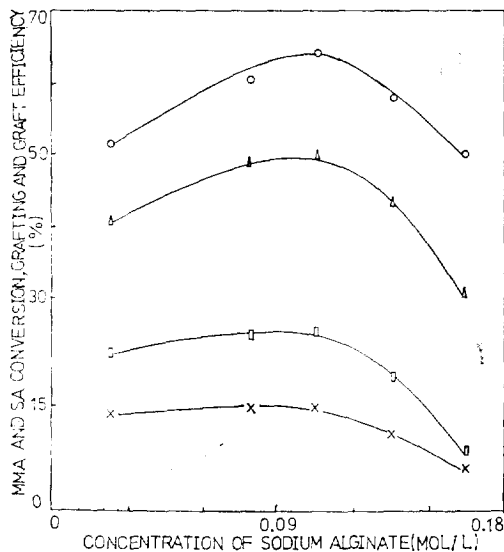


Figure 4. Effect of SA concentration on MMA conversion($\circ$) grafting(Δ), graft efficiency ($\times$), and conversion of SA($\square$) (temp.:62°C, acetone/water:16vol%/64 vol%, H_2O_2 :0.54mole/l MMA:1.28mole/l, polymerization time 15hrs)

flocculation이 증가되어 즉, 吸着이 잘 되어 反應이 잘 될 것이나 한계농도 약 0.11mol/l 이상에서는 점차 SA의 coagulation에 의하여 MMA의 脫着이 증가되고 吸着이 곤란함으로 重合이 급격히 감소한 것으로 생각되었다.

3-5. MMA濃도에 의한 影響

SA 0.11mol/l, H_2O_2 0.54mol/l, acetone/ H_2O 16vol%/64vol% 및 重合溫度 62°C로 一定하게 하여 MMA濃도를 變化시켜 15시간 重合한 결과를 Fig.5에 나타내었다.

MMA濃도를 증가시킨 경우 MMA轉化率 graft率 및 graft效率등이 모두 增加하여 MMA濃도가 약 1.3mol/l에서 最大值를 나타낸 후 급격히 감소하였다. 이것은 앞에서 언급된 바와같이 SA의 flocculation이 coagulation으로 전환되는 濃도와 생각할 수 있으며 coagulation에 의해서는 反應이 급격히 低下된다는 사실을 알 수 있다.

3-6. 開始劑 濃도에 의한 影響

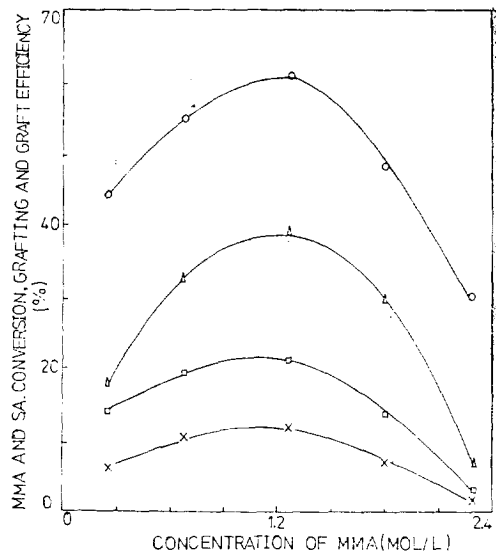


Figure 5. Effect of monomer concentration on MMA conversion($\circ$), grafting(Δ), graft efficiency ($\times$) and conversion of SA($\square$). (temp.:62°C, Acetone/Water:16 vol%/64vol%, H_2O_2 : 0.54mole/l, SA: 0.11mole/l, polymerization time;15hrs.)

SA 0.11mol/l, acetone/ H_2O_2 16/64 (vol%/vol%), MMA 1.28mol/l 및 重合溫度 62°C로 一定하게 하고 H_2O_2 를 0.14mol/l에서 1.02mol/l까지 변화시켜서 15시간 重合한 결과를 Fig.6에 나타내었다.

前述한 바와같이 H_2O_2 는 SA를 酸化 分解시켜 free radical 및 過酸化物を 生成하며, 生成된 過酸化物は 다시 分解되어 free radical을 生成하고 이들 free radical이 SA上에 生成되므로 graft重合의 據點이 된 것으로 생각되며, H_2O_2 의 分해에서 生成되는 hydroxyl radical 및 過酸化物 分해에서 生成되는 free radical이 homopolymerization도 일으킬 것이 豫想된다. 生成된 graft polymer는 Barrett²¹와 Bueche²²가 밝힌 바와같이 本重合에서 生成된 PWO emulsion의 安定화에 寄與한 것으로 생각되었다.

Fig.6.에서 나타낸 바와같이 開始劑 濃도가 증가함에 따라 MMA轉化率과 graft率は 增加하나 약 0.54mol/l 이후부터는 MMA轉化率 및 graft

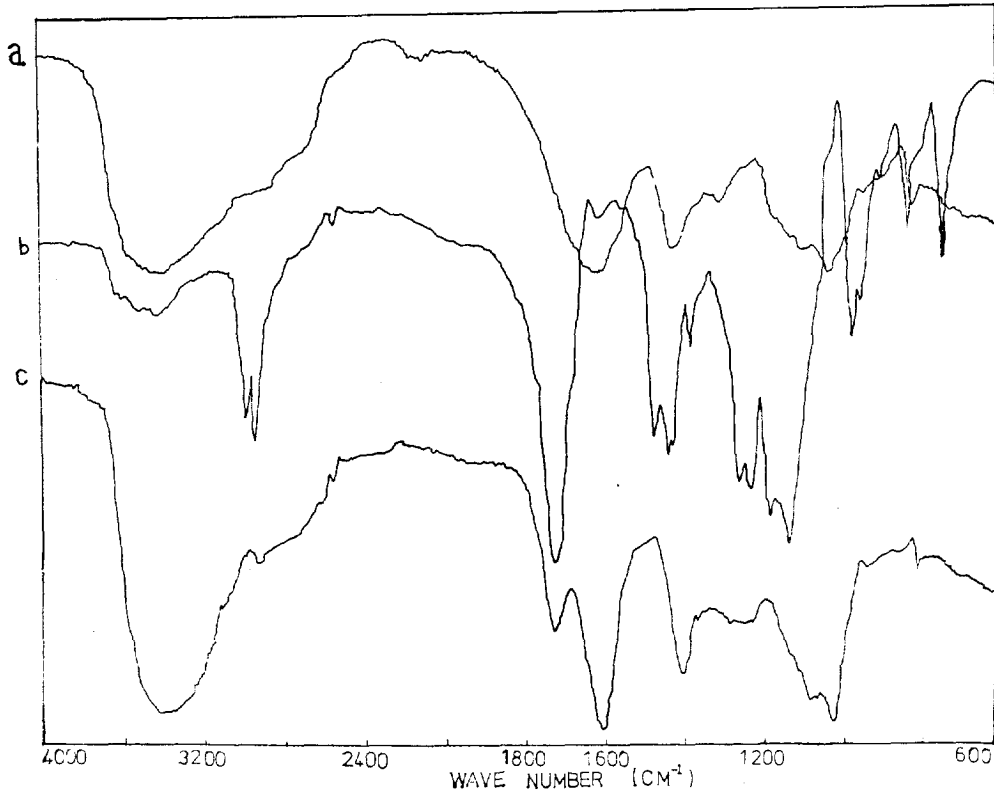


Figure 3. IR Spectra (a) Sodium Alginate(KBr PELLET) (b) Homo PMMA (KBr PELLET) (c) Graft Copolymer (KBr PELLET)

3-3. 重合混合物의 赤外線 分光分析法에 의한 確認

重合 混合物에서 分離된 SA(정제시료 SA와 동일), homo PMMA 및 graft 공중합체를 赤外線 分光分析法에 의하여 分析한 結果를 Fig.3에 나타내었다.

Graft copolymer는 $1,730\text{cm}^{-1}$ 에서 PMMA의 carbonyl基의 band와 $1,600\text{cm}^{-1}$ 에서 SA의 carbonyl基의 band가 동시에 나타나 있는 것으로부터 graft copolymer를 確認하였다.

3-4. SA濃도에 의한 影響

아세톤 16vol%, 물 64vol%, MMA 1.28mol/l, 開始劑 0.54mol/l 및 重合溫度 62°C 로 一定하게 하여 SA濃도를 변화시켜 15시간 重合한 結果를

Fig.4에 나타내었다.

Stem polymer인 SA는 高分子電解質로서 반복 단위에 극성기인 carboxyl基 1개 및 hydroxyl基 2개를 가지며 carboxyl基가 1가 알칼리금속염 또는 암모늄염으로는 물에 可溶하나 溶解度가 한정되어 있으며 乳化안정제 역할을 하는 特性이 있다.

Stem polymer인 SA量을 증가시키므로 MMA의 吸着 및 complex형성량을 증가할 수 있으며 따라서 MMA轉化率 graft率 및 SA轉化率등이 어느 정도까지 증가할 것이 예상된다.

Fig.4에서 알 수 있는 바와같이 약 0.11mole/l까지는 MMA 轉化率, graft率, SA轉化率が SA濃도의 증가에 따라 모두 증가하여 最大值를 보인 후 급격히 감소하고 있다. 이것은 SA가 어느 농도까지는 SA농도 증가에 따라 MMA에 의해

alginate(SA)와 不均一系로 重合하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 重合混合物(homopolymer, graft copolymer 및 未反應 SA)중의 未反應 SA를 60°C에서 40%NaI 水溶液으로 抽出하여 거의 重合度 低下없이 容易하게 分離하였다.

2. SA溶液中的 MMA量과 流動時間과의 관계에서 添加된 MMA量的 增加에 따라 MMA가 SA에 吸着 및 complexing이 增加되어 SA의 flocculation이 增加되므로 流動時間이 증가되어 最大値를 나타냈으며, 이때의 MMA가 活性化되어 反應에 關여되는 것으로 나타났다. 그런데 MMA의 繼續的인 添加로 漸次 MMA가 脫着되어 SA의 coagulation現象이 나타나고 流動時間도 감소되었다.

3. 물포로지 調查結果 親水性 polymer SA가 分散相(domain)으로, 疎水性 polymer PMMA가 連續相(matrix)으로 構成된 emulsion이 生成되었으며 이것을 PWO (polymeric water in oil) emulsion이라 命名하였다.

4. SA, MMA 및 H_2O_2 의 濃도가 重合에 미치는 影響에서 graft率에 미치는 SA 및 MMA濃도는 각각 약 0.11 및 1.28mol/l에서 최대값을 나타냈으며, H_2O_2 濃도는 약 0.54mol/l부터 증가가 완만해 짐을 나타내었다.

5. 分散媒 acetone/water (16vol%/64vol%)를 使用한 油中水系の graft重合의 절보기 活性化에 너지는 일반적인 水中油系の 값에 비해 높은 값인 17.8kcal/mol로 나타났다.

REFERENCES

1. L.H Sperling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **60**, 175 (1977).
2. L.H Sperling, "Recent Advances in Polymer Blends, Graft and Blocks", Plenum, N.Y.(1974).
3. Warson, H., "The Applications of Synthetic Resin Emulsions," Benn, London, 1972.
4. R. Robert, J. K. Thomas, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **76**, 342 (1960).
5. M. Shon, H. Kawai, *AIChE J.* **24**, 1 (1978).
6. L. Odor, *J. Polym Sci., Part C*, **24**, 477 (1968).
7. P.W. Allen etc., *J. Polymer Sci.*, **36**, 55 (1959).
8. E.G. Cockbain etc, *ibid*, **39**, 419 (1959)
9. M.L. Miller, *Can. J. Chem.*, **36**, 303 (1958).
10. G.E. Molau, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 1595 (1966).
11. G.E. Molau, *ibid* **A3**, 1267 (1965).
12. L. Gaylord, *J. Polym. Sci., Part C*, **37**, 153 (1972).
13. C.I. Simiconescu, D. Feldman, M. ciubotarin, *J. Polymer. Sci., Part C*, **37**, 119 (1972).
14. S. Kimura, Takitani, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc (Japan)*, **35**, 2012 (1962).
15. M. Kondo, K. Yamada, K. Takemoto, M. Imoto, *Bull. Chem. Japan*, **39**, 536 (1966).
16. M. Imoto, M. Kondo, K. Takemoto, *Macromol, Chem.*, **89**, 165 (1965).
17. J.H. Baxendale, *J. Polymer Sci.*, **1**, 466 (1946).
18. J.H. Baxendale, *J. Polymer Sci.*, **103**, 244 (1967).
19. A. Herp, T. Richard, G. Matsumura, L.B. Takosalem, W. Pigman, *Carbohydrate Res.*, **4**, 63 (1967).
20. O. Smidsrød, A. Haug, B. Larsen, *Acta, Chem, Scand.*, **19**, 143 (1965).
21. K. E. J. Barret, *Br. Polym J.*, **5**, 259 (1973).
22. F. Bueche, *J. Colloid and Interface Sci.*, **41**, 374 (1972).
23. R. M. Fitch, *J. Elastoplastics Sci.*, **41**, 374 (1972).
24. U.S. Nandi, S.R. Palit. *J. Polymer Sci.*, **17**, 65 (1955).

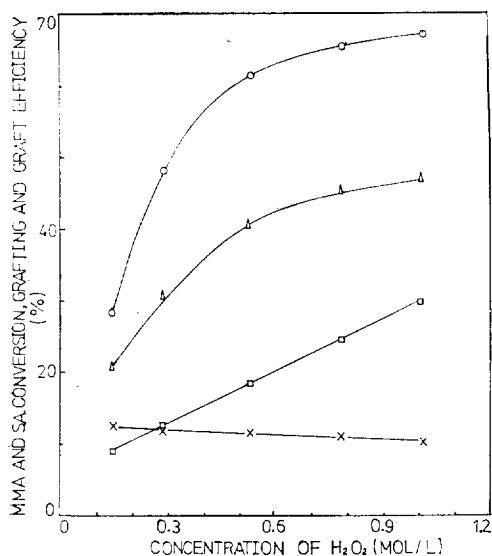


Figure 6. Effect of H_2O_2 concentration on MMA conversion (○) grafting(△), graft efficiency (×), and conversion of SA (□). (temp.:62°C, acetone/water:16vol %/64vol%, H_2O_2 :0.54mole/l, SA:0.11 mole/l, polymerization time:15hrs)

率의 증가는 약간 둔화되었으며, graft效率은 다소 감소하는 현상을 나타내었다. 그런데 SA轉化率은 開始劑濃度에 따라 거의 直線의으로 증가하였다. 이 결과는 개시제량이 증가됨에 따라 stem polymer인 SA에 보다 많은 radical을 생성할 것이나 충분한 MMA가 존재하는 重合系에서는 급격한 SA중합도 低下는 거의 期待 할 수 없고 分散相의 SA particle에서 생성된 多量의 radical에 의해서 SA의 轉化率이 증가했을 것으로 생각할 수 있다.

3-7. 重合溫度에 依한 影響 및 活性化에너지

SA 0.11mol/l, acetone/ H_2O_2 16/64(vol % vol %), MMA 1.28mol/l, 및 H_2O_2 0.54mol/l로 일정하게 하고 重合溫度를 45°C, 52°C, 62°C, 72°C에서 6시간 重合시켰다.

비닐 monomer의 중합에 있어서 還元劑를 포함한 H_2O_2 를 개시제로 사용한 경우는 많이 報告되어 있으나, H_2O_2 만을 사용한 비닐 monomer의

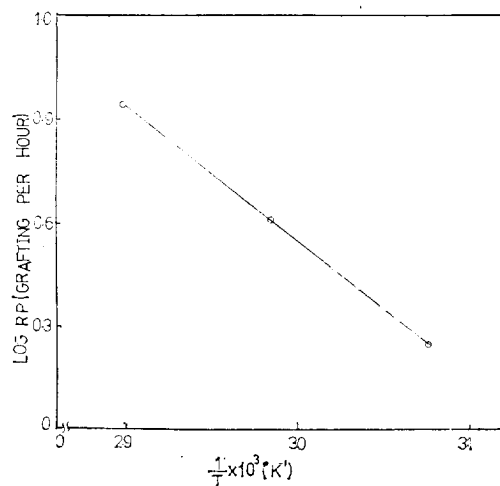


Figure 7. Relation between rate of graft copolymerization and temperature.

괴상중합이나 非水溶液 重合에 관한 報告는 드물지만 60°C 以上에서 Nandi²⁴등은 H_2O_2 만을 사용하여 MMA를 괴상 및 溶液 重合하였다.

H_2O_2 는 환원제 不在 하에서 40~50°C의 저온에서 분해되지 않고 비교적 안정하다. 그러나 本 重合에서 환원제에 해당하는 SA의 존재하에서는 SA상에 radical 및 過酸化물을 生成하여 graft 重合을 일으킨 것으로 생각되나, 60°C이하의 저온에서는 SA 상에 생성된 過酸化물의 分解에 의한 radical 생성은 기대하기 어려우며 重合速度도 저하될 것이다. 따라서 重合速度와 관계가 있는 活性化에너지를 算出하였다(Fig.7).

아세톤과 물을 分散媒로 사용한 油中水系의 本 重合에서 重合溫度 45°C에서는 重合이 전혀 일어나지 않았으며 52°C, 62°C 및 72°C에서 6시간 重合하여 구한 graft率의 對數와 溫度의 逆數와의 관계로 부터 Arrhenius式을 사용하여 구한 결보기 活性化에너지는 17.8kcal/mol로서 일 반적인 水中油系의 결보기 活性化에너지 보다 높게 나타났다.

4. 結 論

分散媒로서 아세톤-물과 開始劑로 H_2O_2 를 사용하여 methyl methacrylate (MMA)를 sodium

dyes to polyester. The melting points of copolyesters were decreased while the crystallization temperatures were increased with the mole percentage of the comonomer (Bisphenol S and dimethyl isophthalate) in the feed. It was found that the copolyester BPS was successfully chloromethylated with chloromethyl ether in the presence of zinc chloride. The nitrogen content of the copolyester BPS aminated with trimethylamine was increased with the mole percentage of the comonomer. The moisture regain of the modified copolyester BPS was significantly increased and the dyeability to acid dye (Acid Orange Ⅱ) was conspicuously improved in proportion to the mole percentage of the comonomer.

1. 서 론

폴리에스테르섬유는 1950년대에 세계 시장에 처음 출현한 이래 강도, 내용제성, 내약품성이 우수하고 내열성, 내광성이 비교적 좋기 때문에 섬유로서 중요한 위치를 점하게 되었다. 그러나, 폴리에스테르는 필링성이 좋지 못하고 흡습성과 제전성이 나쁘며 분산염료 이외에는 거의 염색성이 없는 단점이 있으므로 더 좋은 성질을 가지는 폴리에스테르섬유를 만들려고 끊임없는 노력이 계속되어 왔다¹.

동물성 섬유인 양모 혹은 견섬유와 폴리에스테르 섬유를 동일육에서 산성염료로 염색하여 동일한 색상을 갖는다면 용도가 더욱 확대되고 산성염료 특유의 선명한 색상을 얻을 수 있겠다. 산성염료에 친화력이 있는 폴리에스테르섬유를 만들기 위하여는 염기성기를 도입하여 산성염료와 결합력이 있도록 하여야 한다.

이러한 폴리에스테르를 만드는 방법으로 염기성기를 갖는 코모노머와 공중합하는 방법과 염기성기를 함유하는 화합물과 블렌딩하여 개질하는 방법이 가장 많이 연구되어 왔다. 염기성기를 함유하는 아민화합물은 열에 불안정하여 중합공정이나 방사공정시에 분해되어 착색되는 단점이 있다.

중합공정에 영향을 받지 않고 염기성기를 도입하는 방법으로 고분자반응을 생각할 수 있다. 즉 폴리에스테르섬유에 반응성기를 도입시키고²⁻⁵ 이 반응성기를 염기성기로 바꾸어 산성염료와 결합할 수 있는 반응성폴리에스테르로 개질하는 방법을 들 수 있다.

Poly(ethylene terephthalate)에 반응성기 클로

로메틸기를 도입시키려면 테레프탈산에스테르 구조는 두 에스테르기의 비활성화효과로 어렵다.

따라서 본 연구에서는 폴리에스테르 구조중에 비활성화 효과를 적게 받는 bisphenol S($\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—O—}$) isophthalate($\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—}$) 구조를 포함하는 공중합 폴리에스테르들을 합성⁶⁻⁹하고 이것을 chloromethylation^{10, 11}시킨 다음 다시 trimethylamine과 반응시켜 염기성기를 부여하고 이 개질된 폴리에스테르의 물리, 화학적 성질을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

2-1-1. Chloromethyl ether의 합성¹³

Paraformaldehyde 100g을 메탄올 100ml에 넣고 5°C 이하로 냉각시켰다. 교반시키면서 염화수소가스를 다량으로 혼합액속에 넣어 주면 paraformaldehyde가 분해되면서 formaldehyde가 유리되어 메탄올과 반응한다. Paraformaldehyde가 완전히 분해되어 반응하면 두 층으로 분리되었다.

반응액을 분액깔대기에 넣어 위 층을 분리한 것을 calcium chloride로 탈수시키고 여과하였다. 여액은 상압증류하여 50~60°C에서 chloromethyl ether를 얻었으며 다시 증류하여 사용하였다.

2-1-2. 염료와 시약

산성염료 Acid Orange Ⅱ는 재결정법으로 정제