

음이온성 아크릴아미드와 아크릴산의 역유화 중합에 관한 연구

이기창 · 최희천* · 최봉종** · 이광일***

명지대학교 화공과 *유니온고분자(주)기술연구소
관동대학교 환경공학과 *경기대학교 화학과

A Study on the Inverse Emulsion Polymerization of Anionic Acrylamide and Acrylic Acid

Lee, Ki-Chang · Choi, Hee-Chun* ·
Choi, Bong-Jong** · Lee, Kwang-Il***

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University
** Research Laboratory, Union High Polymers, Ltd.*
*** Dept. of Environmental Engineering, Gwan Dong University*
**** Dept. of Chemistry, Kyong Gi University*

(Received May 20, 1989)

ABSTRACT

To developed new process for obtaining maximum molecular weight of anionic acrylamide and acrylic acid copolymer by Inverse emulsion polymerization.

Concentration of initiator, reducing agent, surfactant and mole ratio of acrylamide-acrylic acid were studied for the process. Semi-batch processes with method of redox, control of reaction temperature, feeding method of monomer and reaction time, was suitable for maximum molecular weight of P(AMAC) from this process obtained 3.09×10^6 (\bar{M}_n) and 4.41×10^6 (\bar{M}_w) in molecular weight measured by the intrinsic viscosity method. Inverse emulsion polymerization mechanism of P(AMAC) does not followed the Smith-Ewart and Medvedev theory, but selected for concentration of initiator, reducing agent, surfactant, water solubility of monomer.

I. 서 론

고분자량의 폴리아크릴아미드(PAM)가 응집제로서 개발된 이래 PAM은 수처리, 제지펄프공업, 광공업 등

에 광범위하게 사용되고 있다.¹⁾

응집제로서의 효과는 분자량에 좌우되기 때문에 분자량을 증대시킬수 있는 방법이 주로 연구되어 왔다.

PAM의 중합은 전형적인 자유라디칼중합에 의해 이루어지며 중합방법은 용액중합, 유화중합 등이 주

로 이용되고 있다. 용액중합법은 중합이 진행됨에 따라 높은 점도를 나타내어 교반이 어려워지며 반응열의 축적 및 전환율이 낮은 것이 단점이며 반응시간 또한 대체적으로 길다.

이에 대하여 유화중합법은 반응속도와 분자량을 동시에 증가시킬 수 있는 방법으로서 스티렌 단량체와 같이 물에 용해도가 매우 낮은 단량체의 중합에는 잘 적용되나, 아크릴아미드와 아크릴산과 같은 수용성 단량체에서는 정상적인 유화중합법은 사용할 수 없다. 그러나 단량체를 유기용매에 유화시키는 역유화중합법을 사용하면 중합의 개시, 성장, 정지반응 등의 조절이 쉽고, 반응시간도 짧아지게 된다. 또한, 고형분이 높고, 점도가 낮아서 취급이 간편하여지는 등의 유화중합법이 갖는 장점이 있을 뿐만 아니라 높은 분자량을 얻을 수 있는 유리함이 있다.²⁾

따라서 본 연구에서는 분자량을 증가시키기 위하여 산화·환원법을 택하였다. 즉, 아크릴아미드(AM), 아크릴산(AAC)을 물에 용해시켜 n-헵탄으로 유화시켰으며, 개시제나 환원제를 사용하는 redox method 계 촉매를 사용하여 폴리(아크릴아미드-아크릴산) 공중합체 (이하 PAMAC)의 분자량을 최대화 하는 중합공정을 반응온도, 개시제와 환원제의 농도, 유화제의 양들을 변화시켜 연구하였으며 그에 따르는 역유화중합공정을 확립하고 이들에 대한 분자량을 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

아크릴아미드(AM) 단량체는 Kokusan Chem. Co. 제의 1급시약을 chloroform으로 정제하여 사용하였으며, 아크릴산(AAC) 단량체는 Junsei Chem. Co. 제의 1급시약을 진공증류하여 사용하였다. 개시제 [t-butylhydroperoxide (T. B. H. P)]는 미국의 Aldrich 사제의 1급시약을, 환원제 (NaHSO₃)는 일본 Shinyo 화학사제의 1급시약을 그대로 사용하였다. 유화제로 사용한 Span-80 과 유기용매로 사용한 n-헵탄은 Dainiji kokyo 제의 1급시약을 사용하였으며, 반응에 사용된 물은 이온교환기를 통과시켜서 사용하였다.

2. 실험장치

중합실험장치는 반응기의 용량을 500 ml 로 하고 교반기는 stainless 재질의 반달형태로서 100-200 rpm 의 회전속도를 유지하였다. 반응온도는 1°C 범위내에서 조절하였다. 중합시 산소의 존재는 중합억제의 효과가 있어 반응기내로 질소기류를 통과시켜 주었다.

3. 중합실험 공정

단량체 에멀전의 수상과 유상의 비율은 48:52 로 high speed disolver 에서 5,000 rpm 으로 3 분간 유화시켰다(수상; AM 50g + AAC 2.5g + H₂O 28.3g, 유상; n-헵탄 83.8g + Span-80 1.28g). 개시제 용액은 단량체 에멀전과 혼합하여 유화시켰다. 환원제 용액은 수상과 유상의 비율은 2:1 로 high speed disolver 로서 5,000 rpm 으로 3 분간 유화시켰다(수상; NaHSO₃ 0.0366g + H₂O 41.8g, 유상; n-헵탄 20.8g + Span-80 0.89g).

본 실험의 중합법은 반회분식 공정으로서 개시제 용액과 단량체 에멀전 혼합용액을 50% 정도 반응기에 넣고 반응온도를 조절하면서 질소기류를 주입시켰다.

그 후 환원제 용액을 50% 주입시키고나서 나머지 환원제용액과 개시제용액, 그리고 단량체에멀전을 주입시켰다.

4. 점도측정

얻어진 AM, AAC 공중합 에멀전을 메탄올에 침전시켜서 감압, 건조하였다. 건조된 중합물을 수용액 상태로 Ostwald 점도계로 25°C 항온수조에서 점도를 측정하여 고유점도를 계산하였다. 이때 $[\eta]$ 는 식(3)과 Table 1을 이용하여 분자량을 계산하였다.

5. 분자량 측정

분자량의 측정은 점도법으로 $[\eta]$ 고유점도 (Intrinsic viscosity)를 이용하는 Mark-Houwink 식으로 계산하여 사용하였다.

$$[\eta] = KM^a \dots\dots\dots (3)$$

식에서 K와 a는 상수로서 그 값은 Table 1에 주어 져 있다.

Table 1. Intrinsic viscosity-molecular weight relations for polyacrylamide in water at 20°C and 25°C

Equation*	Solvent	Method	Temp(°C)	Mol-wt range Mx10 ⁻⁶	Ref.
$[\eta] = 1.00 \times 10^{-2} M_w^{0.755}$	water	Lightscattering Zimm-crothess	25	0.038-9	3)
$[\eta] = 6.31 \times 10^{-3} M_{so}^{0.80}$	water	Sedimentation Ostwald viscometer Fractionated	25	0.02-0.5	4)
$[\eta] = 3.02 \times 10^{-2} M_w^{0.67}$	water	Sedimentation Ubbelohde Viscometer Mw/Mn 2-2.5, Unfractionated	20	0.02-11	5)
$[\eta] = 6.8 \times 10^{-2} M_n^{0.66}$	water	Kinetic Unfractionated Samples	25	0.01-0.36	6)

* $[\eta]$ in (m³/g)

III. 결과 및 고찰

1. 분자량

아크릴아미드와 아크릴산 공중합 에멀전을 메탄올로 침전, 건조한 후 수용액 점도로서 고유점도 $[\eta]$ 를 구하고 이 수치로부터 폴리아크릴아미드와 아크릴산 공중합 에멀전의 분자량을 계산하였다.

$$[\eta] = 6.31 \times 10^{-3} M_w^{0.80} \dots\dots\dots (4)$$

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-2} M_n^{0.66} \dots\dots\dots (5)$$

식(4)와 (5)에 의해 계산된 분자량은 각각 중량 평균과 수평균 분자량을 나타내는데, 이 분자량은 Table 1에 나타낸 분자량의 범위 밖이라 이식의 적합성이 의문시 되고 있다. 그러나 본 연구의 목적인 중합 공정의 확립을 통하여 분자량을 서로 비교하는데는 상대적인 결과로서 고찰할 수 있으므로 이 식을 사용하였다.

P(AMAC)의 합성은 Scheme 1의 일반식으로 표시된다.

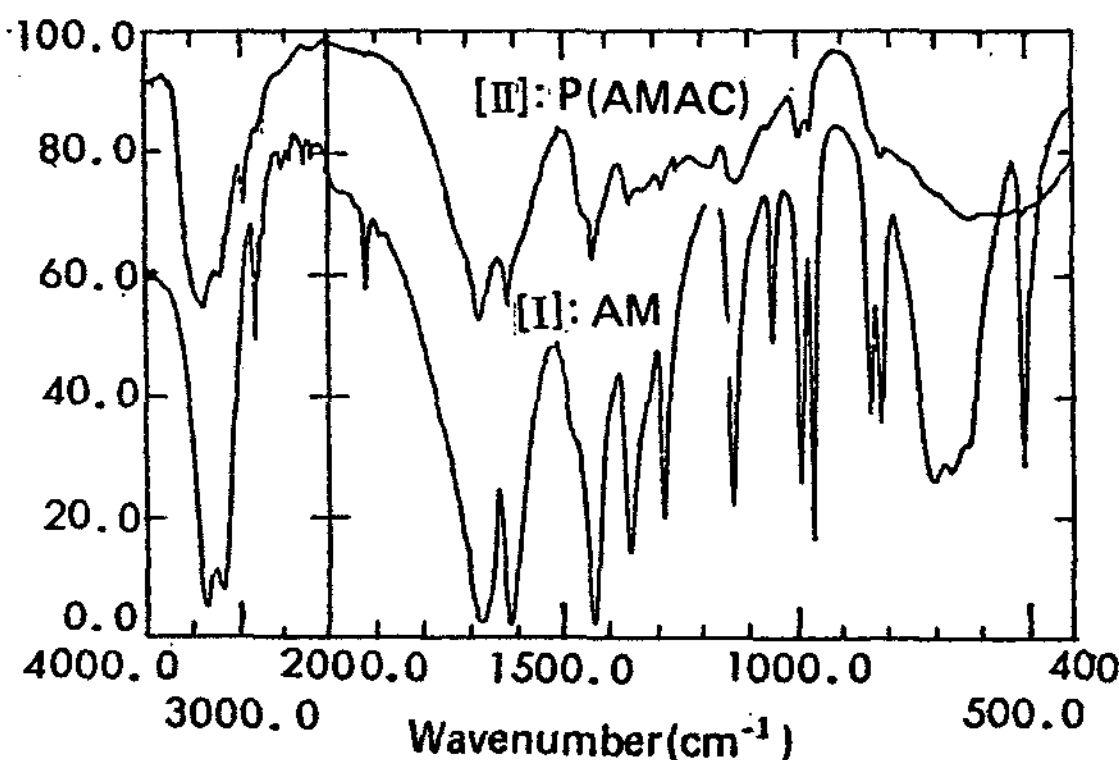
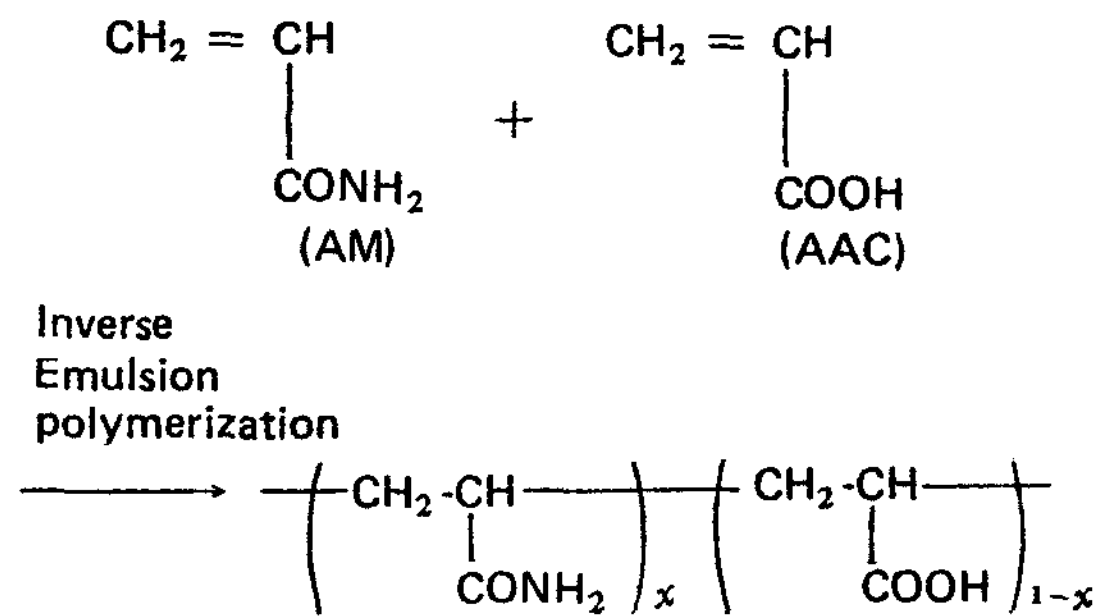


Fig. 1. IR spectrum of acrylamide[I] and polyacrylamide-acrylic acid[II]



Scheme 1. Synthesis of P(AMAC)

AM과 P(AMAC)의 구조는 IR 스펙트럼으로 확인하였다. Fig. 1의 AM의 IR 스펙트럼 [I]에서의

Table 2. Intrinsic viscosity molecular weight for various polymerization conditions

	Temp (°C)	Temp (hr)	Initiator (mole %)	Reducing Agent (mole %)	surfactant (wt%)	[η] (dl/gr)	Mole wt. $\times 10^{-6}$	
							\bar{M}_w	\bar{M}_n
P(AMAC)-1	40	4	0.01	0.05	2.56	11.21	3.65	2.45
P(AMAC)-2	45	4	0.01	0.05	2.56	10.80	3.48	2.32
P(AMAC)-3	55	4	0.01	0.05	2.56	9.54	2.98	1.89
P(AMAC)-4	50	4	0.02	0.05	2.56	9.38	2.92	1.87
P(AMAC)-5	50	4	0.03	0.05	2.56	9.20	2.85	1.82
P(AMAC)-6	50	4	0.004	0.05	2.56	10.40	3.32	2.19
P(AMAC)-7	50	4	0.01	0.1	2.56	9.64	3.02	1.95
P(AMAC)-8	50	4	0.01	0.2	2.56	9.13	2.82	1.80
P(AMAC)-9	50	4	0.01	0.3	2.56	8.92	2.74	1.73
P(AMAC)-10	50	4	0.01	0.05	2.00	8.42	2.55	1.59
P(AMAC)-11	50	4	0.01	0.05	6.00	11.54	3.78	2.56
P(AMAC)-12	45	4	0.01	0.05	3.56	13.05	4.41	3.09
*P(AMAC)-13	50	4	0.01	0.05	2.56	8.94	2.75	1.74
**P(AMAC)-14	50	4	0.01	0.05	2.56	10.22	3.25	2.13

* Acrylamide vs. acrylic acid=90.0/9.1 mole ratio

** Acrylamide vs. acrylic acid=97.5/2.5 mole ratio

1,900 cm^{-1} 부근에서 나타난 $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 가 P(AMAC)의 스펙트럼(II)에서는 $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 의 흡수대가 없어지고 1,700 cm^{-1} 부근에 아크릴산의 카르복시기 $\nu_{\text{C}=\text{O}-\text{OH}}$ 의 강한 흡수대가 나타난것으로 보아 공중합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 2는 여러가지 반응조건에서 중합한 P(AMAC)의 결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 유화 중합에서와 같이 빠른 전환율로서 중합이 진행되는 것보다 오히려 반회분식 공정을 선택하였다.

이 결과 반응열의 회수는 용이하였으나 개시제가 0.01mole % 이하에서는 중합의 유도기간이 길어졌고 또한 중합이 완료된 후 숙성시에도 중합이 계속되는 현상도 나타났다. 또한 유화제의 사용량 2.56 % 이하에서도 마찬가지로 중합이 늦게 급격히 일어나는 현상을 보였다.

2. 전환율

Fig. 2는 P(AMAC)의 전환율을 반응시간과 같이 나타낸 것인데, TBHP의 사용량에 따라 전환율이 조금은 다르나 대체적으로 4시간 정도의 반응을 진행하면 거의 100 % 전환율을 보이고 있다.

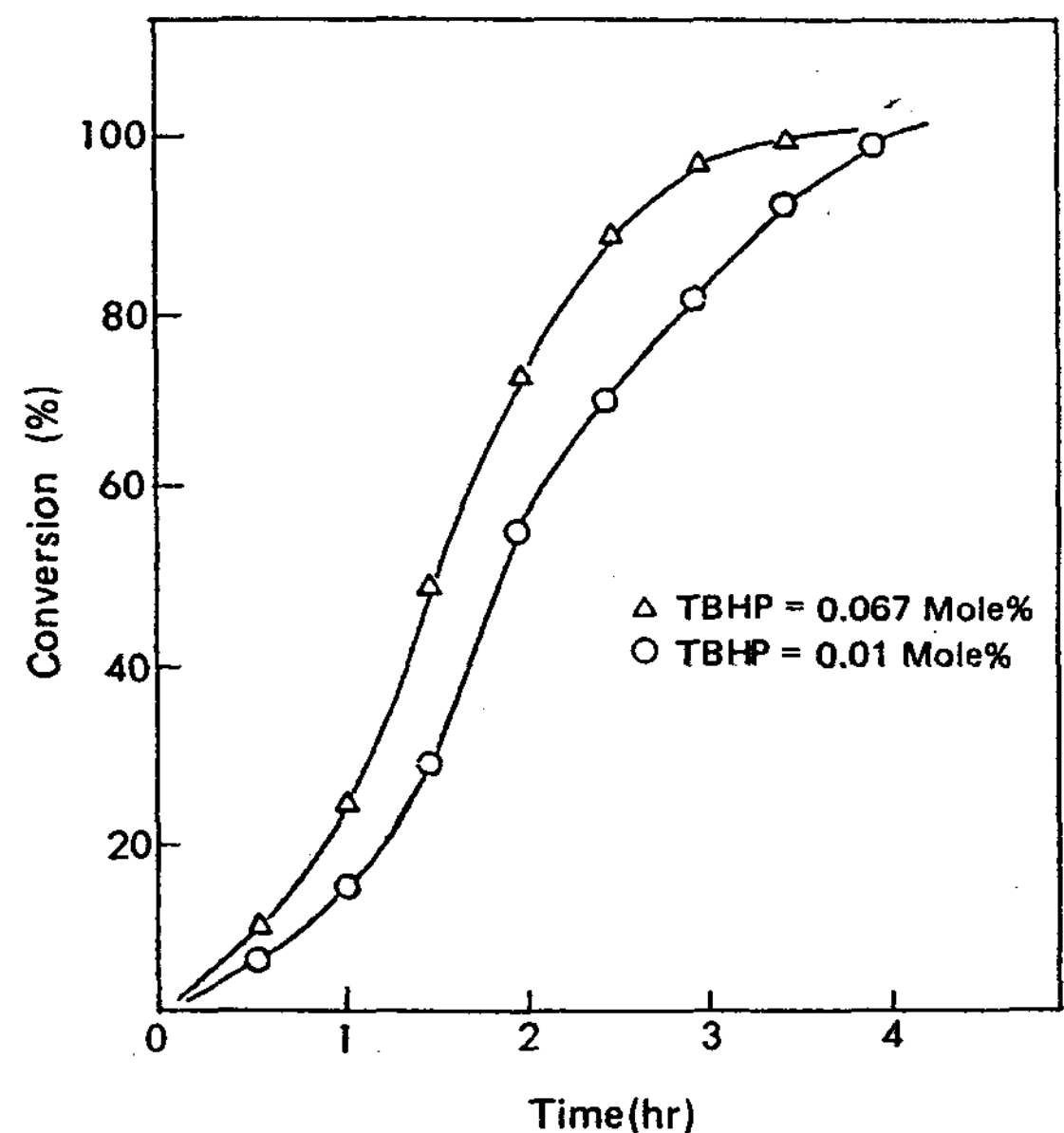


Fig. 2. Conversion vs. reaction time for semi-batch polymerization Reaction. Temp; 50°C, NaHSO₃; 0.05mole%, Surfactant : 2.56wt%

3. 반응온도의 영향

최대의 분자량을 얻을 수 있는 최적화 공정을 확립하기 위한 방법으로 개시제와 환원제를 사용하는 redox계 촉매를 사용하여 P(AMAC)를 반응시켰는데, Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응최적온도는 40 ~ 45 °C에서 가장 안정한 P(AMAC)를 얻을 수 있었다.

4. 개시제, 환원제 및 유화제의 영향

개시제, 환원제 및 유화제의 농도에 따른 분자량은 Smith-Ewart이론에 의하면 이상적인 유화중합의 경우 분자량은 개시제의 농도 $[I]^{-0.6}$ 와 유화제의 농도 $[E]^{0.6}$ 에 비례하여 증가되는데 본 연구결과는 비례관계를 벗어나고 있다.

이것은 Smith-Ewart의 제창된 이론³⁾에서 본 연구실험의 여러가지 조건의 차이를 검토하면 알 수가 있다.

$$DP = K_2 \cdot [I]^{-0.6} [E]^{0.6} [M]$$

[I] : 개시제 농도

[E] : 유화제 농도

[M] : 단량체 농도

유화중합이나 역유화중합은 용매에 대한 용해도가 반응이론에 상당히 중요하게 작용됨으로 Smith-Ewart의 이론은 극히 소수성인 스티렌과 같은 단량체에서는 미셀내부에서 반응이 일어나는 확률이 많음으로 적용이 잘된다. 반면에 Medvedev⁴⁾는 반응개시가 유화층에서 일어난다는 이론과 Roe⁵⁾와 Fitch⁶⁾는 수용액에서, Ugelstad⁷⁾는 단량체 액적에서 반응이 개시된다는 이론을 제창하였으나 이것은 대체적으로 단량체의 용해력에 기인된다고 보여진다.

에틸렌과 같이 물에 용해력이 있는 단량체는 단량체 액적이나 수용액 상태에서 반응이 유도됨으로 Fitch⁶⁾나 Ugelstad⁷⁾의 이론 제창에 조금 더 접근된다고 볼 수 있고, 스티렌 같이 물에 용해력이 거의 없는 단량체일수록 미셀 내부 또는 유화층에서 일어난다는 Smith-Ewart와 Medvedev의 이론에 접근한다고 생각된다.

이러한 관점에서 볼때, AM이나 AAC의 역유화중

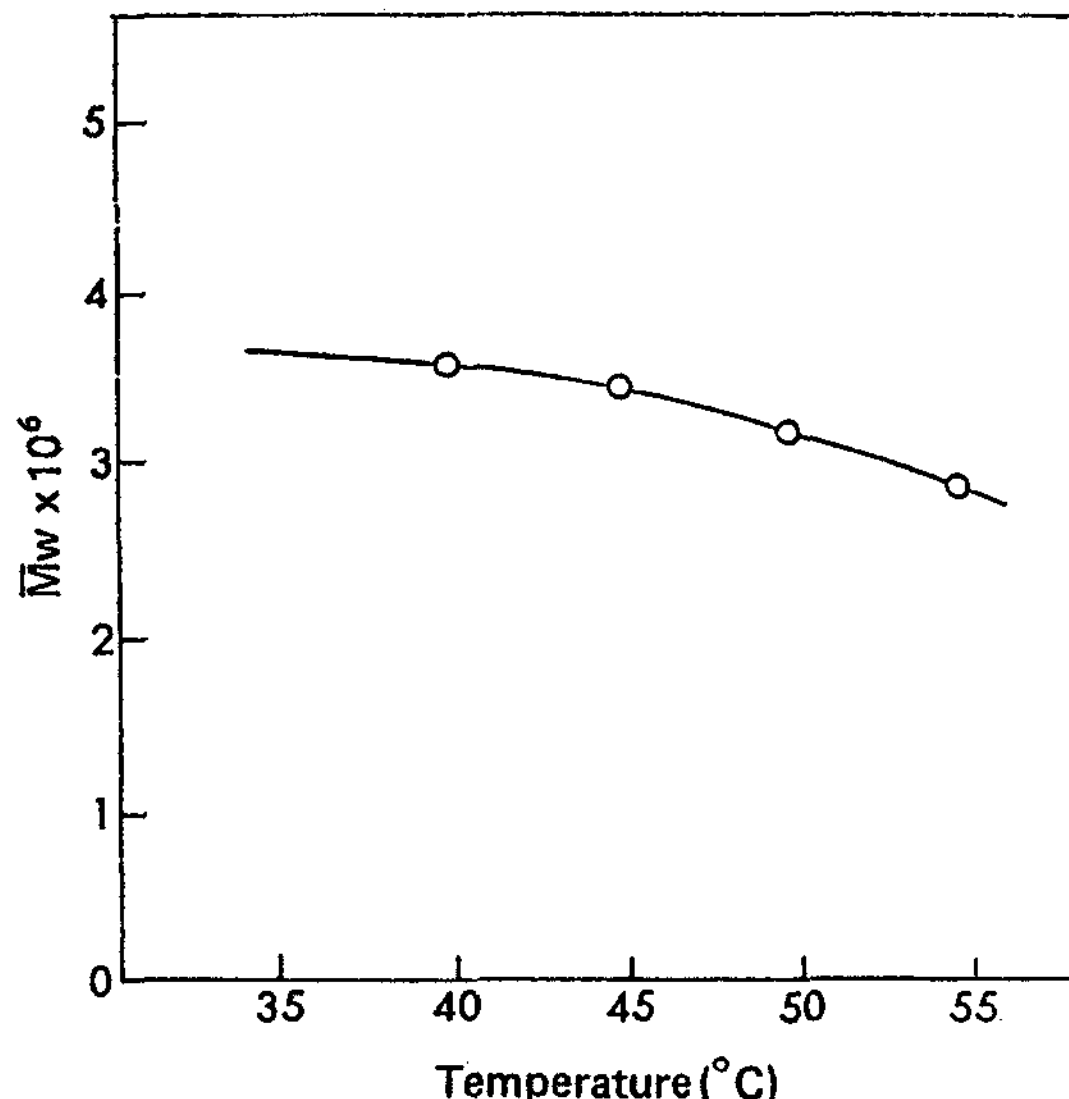


Fig. 3. Molecular weight vs. reaction for semi-batch polymerization. TBHP; 0.01mole%, NaHSO₃; 0.05mole%, surfactant; 2.56 wt%.

합은 수상과 유상을 함께 보유하고 있는데 AM과 AAC가 물과 n-헵탄에 대한 용해도가 스티렌 용해도보다 훨씬 높아 중합개시 장소가 미셀이 아닌 유화제층 수용액상태 또는 단량체 액적에서 일어날 가능성도 매우 클 것으로 보인다. 또한 개시제로 사용된 TBHP도 용제인 n-헵탄에 용해되나 일부는 수용액상으로 녹아 있을 수도 있기 때문에 더욱 더 유화제층, 수상태 또는 단량체 액적에서 일어날 가능성이 높아지게 될 것으로 추측된다.

단량체 에멀전에 있어서도 유화의 안정성을 위하여 고속으로 교반(5,000 rpm)함으로서 단량체 액적의 입자경은 범용적인 입자경에 비하여 작아짐으로서, 단량체 액적을 주입하게 되면 반응기 내부에서 기존의 미셀과 단량체 액적간에는 서로가 선택성의 차이를 갖게 되며, 이때 미셀 또는 P(AMAC)로 성장된 입자와의 상호적인 반응위치의 관계에서 표면적이 큰 단량체 액적에서 새로운 반응이 유도될 수 있는 가능성을 갖게 될 것이다. Fig. 4, 5, 6, 7에 농도에 따른 분자량(\bar{M}_w)의 변화를 나타내었다.

유화제나 단량체는 반응이 진행 도중에는 계속 주입되는 반 회분식 공정이므로 P(AMAC)의 성장과

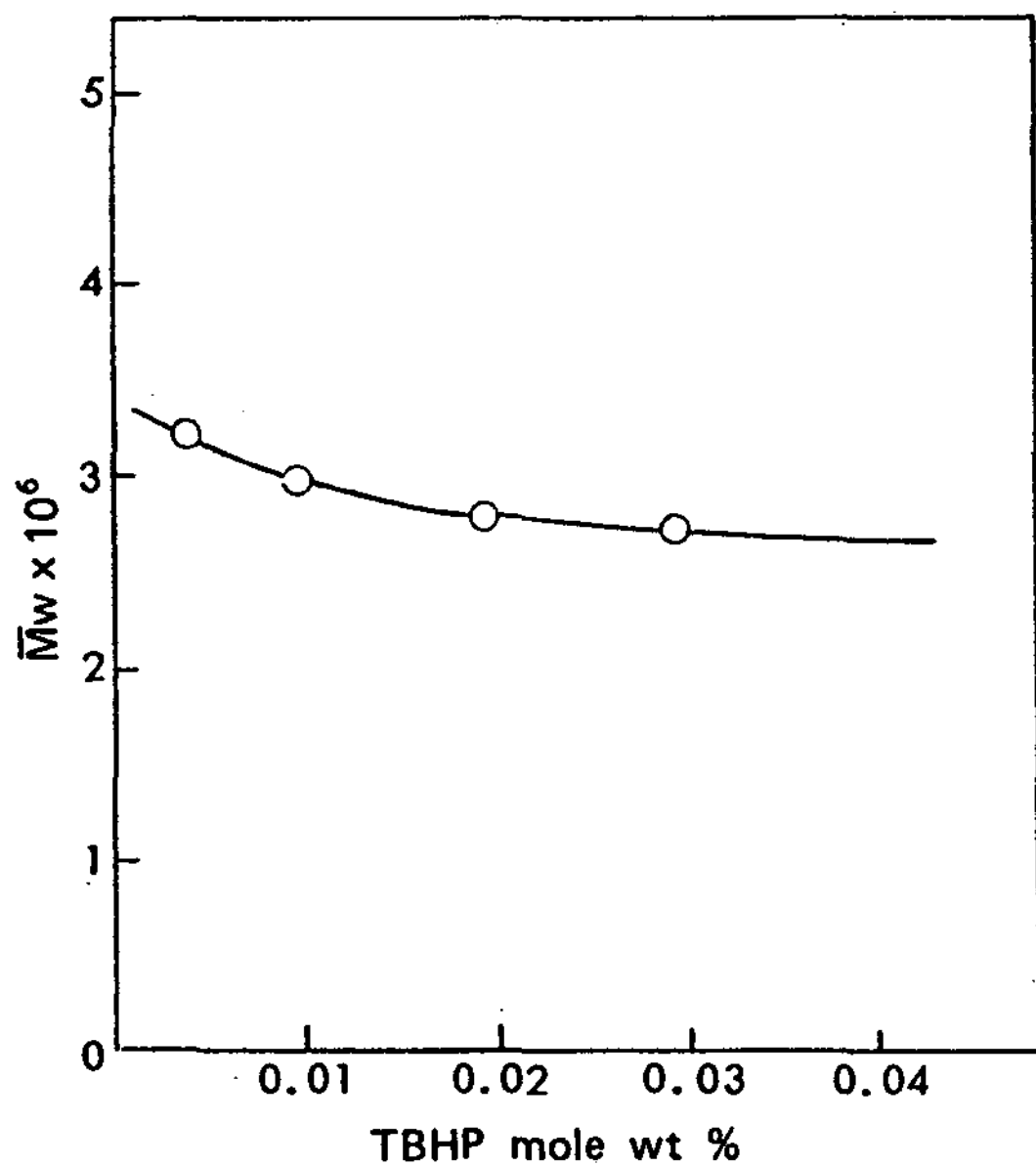


Fig. 4. Molecular weight vs. initiator concentration for semi-batch polymerization. Reaction Temp.; 50°C, NaHSO₂; 0.05mole%, Surfactant; 2.56wt%.

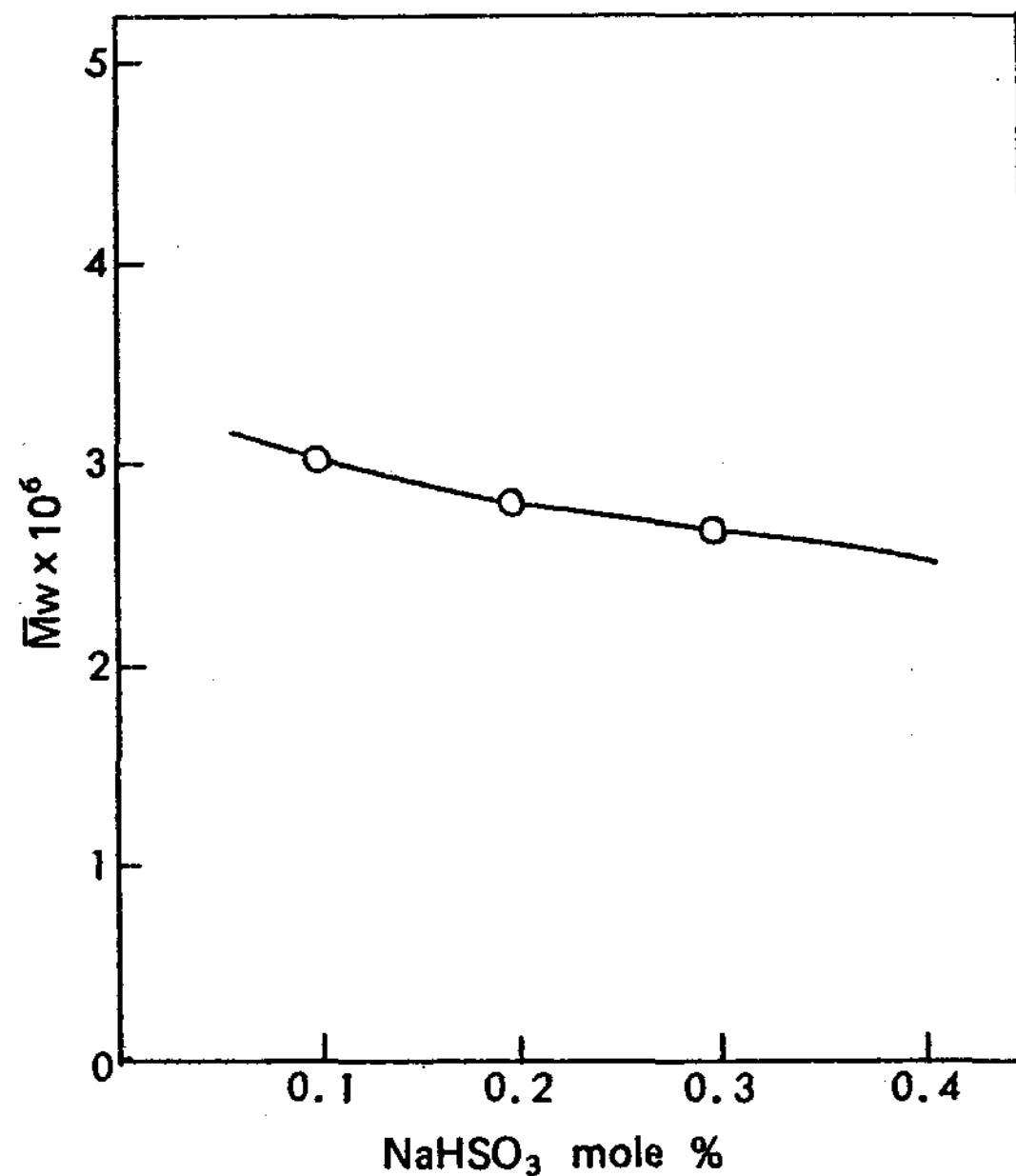


Fig. 5. Molecular weight vs. reducing agent concentration for semi-batch polymerization. Reaction Temp.; 50°C, TBHP; 0.01mole%, Surfactant; 2.56wt%.

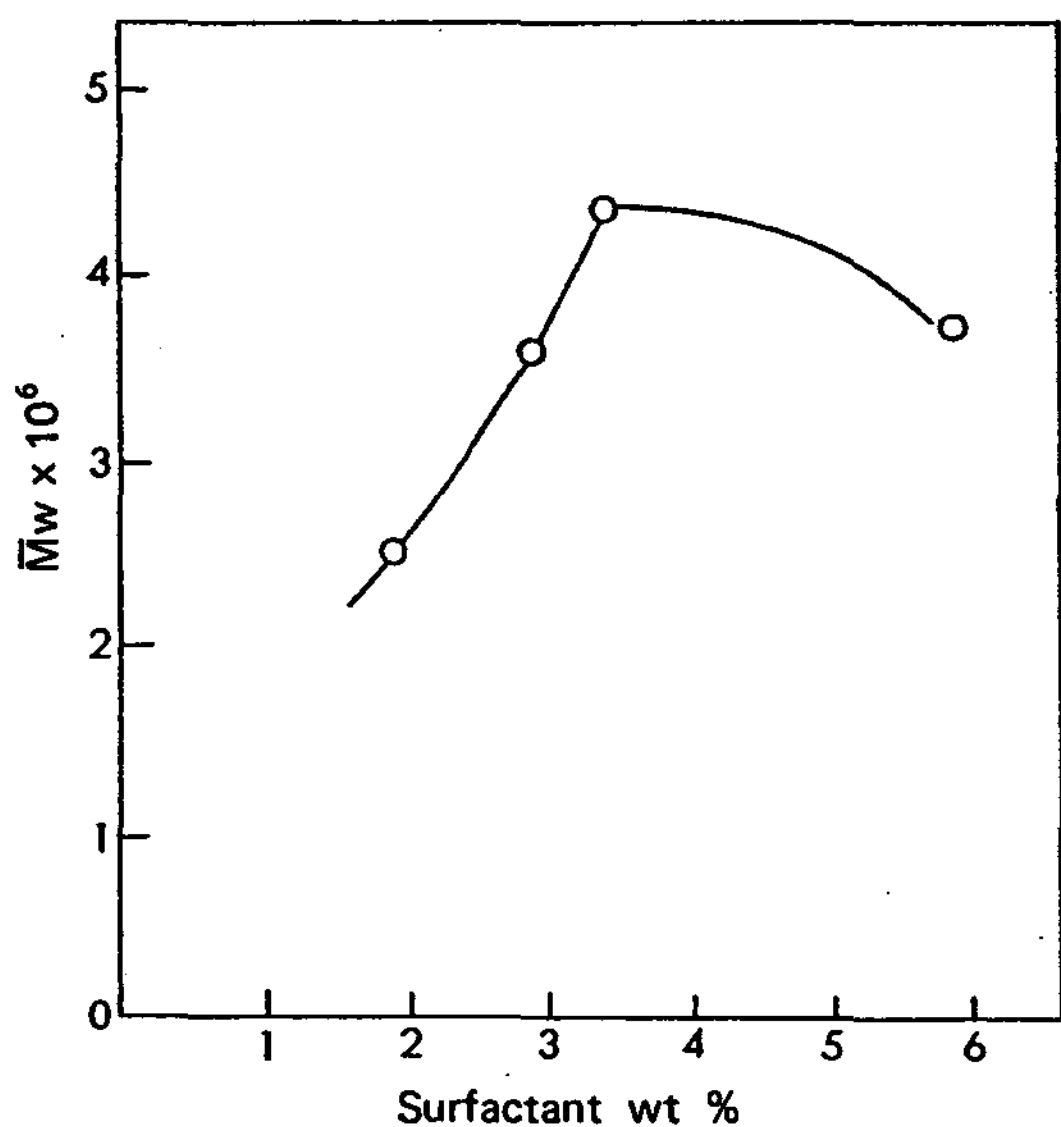


Fig. 6. Molecular weight vs. surfactant concentration for semi-batch polymerization. Reaction Temp.; 50°C, TBHP; 0.01mole%, NaHSO₃, 0.05mole%.

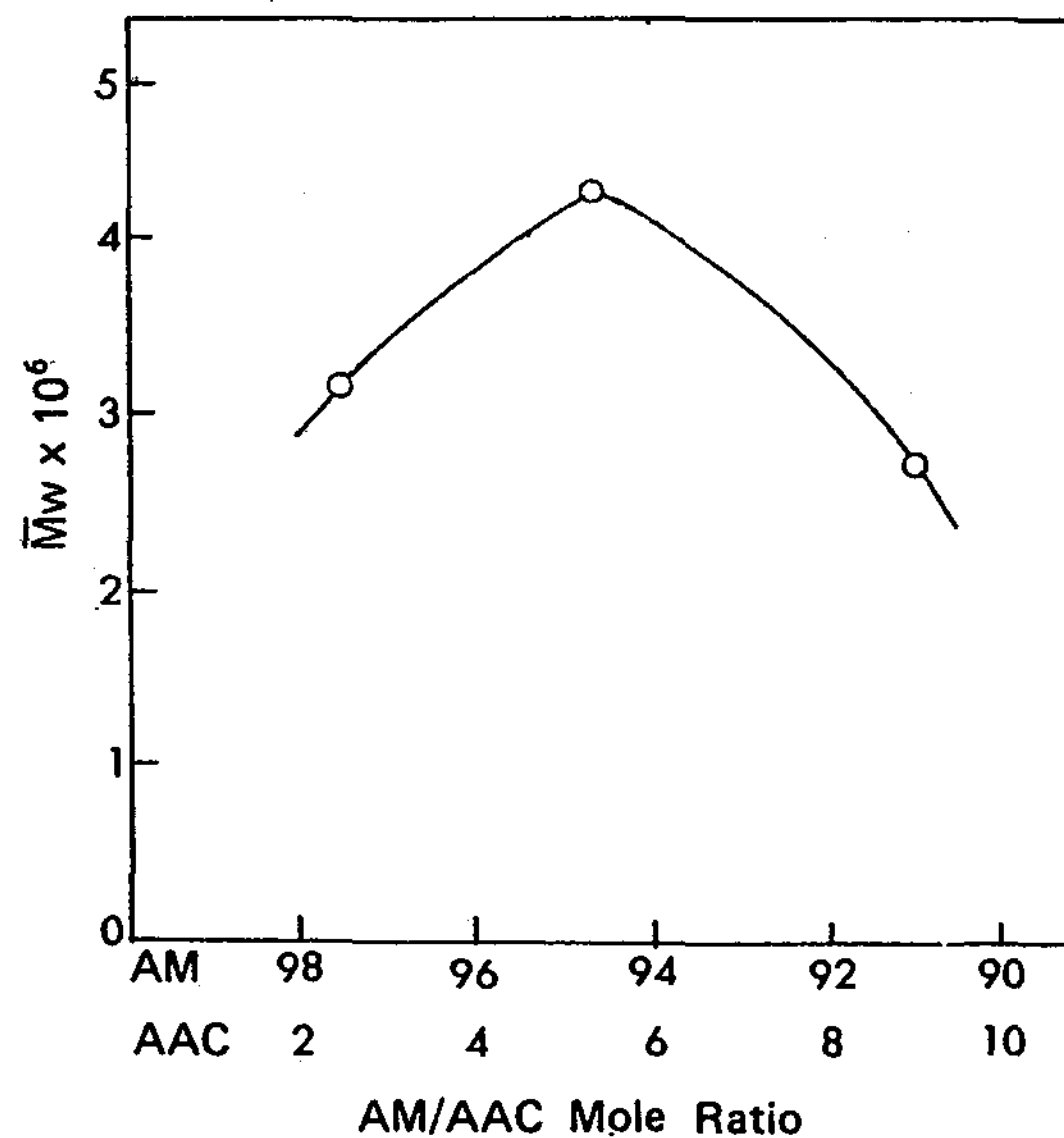


Fig. 7. Molecular weight vs. acrylamide and acrylic acid mole ratio for semi-batch polymerization. Reaction Temp.; 50°C, TBHP; 0.1mole%, NaHSO₃; 0.05mole%, Surfactant; 2.56wt%.

정에서 이러한 유화제와 단량체의 계속적 주입은 연쇄 이동을 가능하게 함으로서 최대 분자량의 최적화 보다는 분자량의 분포의 변화를 가져오는 동시에 분자량의 감소를 나타나게 될 것이다. 이러한 결과로서 P (AMAC)의 역유화중합은 Smith-Ewart의 유화중합의 이론보다는 반응의 여러가지 조건의 상호관계를 따르는 복잡한 반응이론이 된다. 즉 단량체, 유화제, 개시제 등의 물에 대한 용해력의 차이 등으로 반응유도시 연쇄이동 반응과 같은 부수적 요인들이 작용함으로 이러한 상황들이 P(AMAC)의 분자량의 최대화, 공정의 안정화등에 큰 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

IV. 결 론

역유화 중합법으로 음이온성 응집제로서의 제품의 균일성 및 경제적 제조법을 정립하기 위하여 아크릴아미드와 아크릴산을 공중합하여 분자량을 최대화할 수 있는 최적 조업공정을 연구하였다. 실험 결과는 다음과 같다.

1. 제품의 균일성 및 제법의 편의성을 감안하면 반회분식 공정과 산화환원 중합반응이 가장 적합하다는

것을 알 수 있었다.

2. 이 반응의 최적조건은 반응온도 ; 45°C, 반응시간; 4 hrs, 개시제(TBHP)농도; 0.01mole %, 환원제(NaHSO₃)농도; 0.05mole %, 유화제; 3.56 wt %, AM과 AAC의 반응 mole %, 95.3 : 4.7 일 때이었다.

문 헌

1. W.M. Thomas, "Encyclopedia of polymer science and Technology", Vol. 1, N.M. Bikales Ed., Interscience Publishers, N.Y., 177 (1964)
2. E.R. Kolodny, U.S. patent 3, 002,960 (1961)
3. W.V. Smith and R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948)
4. S.S. Medvedev, "IUPAC Int. Symp. Macromolecular Chem.," Vol. VI, Budapest, 39 (1969)
5. C.P. Roc, *Ind. Eng. Chem.*, 60, 20 (1968)
6. R.M. Fitch and T.J. Chem., *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 3411 (1969)
7. J. Ugelstad, M. El-Asser and J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed.*, 11, 503 (1973)