

ORIGINAL ARTICLE

친환경 응집제의 제조에 있어서 그래프팅 및 그래프팅효율에 영향을 미치는 인자들

민성기 · 박찬영*

부경대학교 공과대학 고분자공학과

Factors Affecting Grafting and Grafting Efficiency in the Preparation of Environment Friendly Flocculant

Seong Kee Min, Chan Young Park*

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

With the incorporation of hydrogen peroxide(H₂O₂) and NaLS as an initiator and emulsifier, acrylic acid monomer was graft copolymerized with sodium alginate prepared from alginic acid, and then the grafted copolymer was confirmed through IR spectrometer. When the amounts of acrylic acid increased the grafting also showed increasing trend. While the contents of hydrogen peroxide was varied in the aqueous sodium alginate solution, the grafting efficiency decreased gradually as the amounts of initiator increased.

Key words : Environment friendly, Sodium alginate, Grafting, Grafting efficiency, Flocculant

1. 서론

실험실에서의 중합을 통하여 합성응집제가 소개된 이후 많은 고분자 응집제가 개발되어 현재 상업화에 이르고 있다. 응집이란 작은 입자가 뭉쳐서 보다 더 큰 덩어리(floc라고 명명)로 되는 현상을 의미하며 주로 현탁액에서 일어난다 (Hudson, 1957). 무기응집제는 흔히 coagulant라고 불리기도 하는 데 가수분해성 알루미늄 및 철의 염을 기초로 하고 있다. 현탁콜로이드 입자에 대하여 고분자 응집제를 단지소량 첨가하는 것 만으로도 상당한 응집효과를 얻을 수 있으므로 고분자 응집제는 무기계 응집제와 비교하여 많은 잇점을 가진

다. 고분자 응집제를 현탁콜로이드 입자에 적당량 첨가할 경우, 입자 사이에 가교 흡착이 유효하게 작용하여 floc을 형성하는 반면, 응집제를 과량으로 가할 경우에는 가교화에 필요한 입자 표면의 흡착 활성점이 감소하여 가교를 일으키기 어렵게 되어 입자간 상호 반발에 의하여 분산 현상이 일어난다 (Berlin과 Kislenco, 1995; Gloyna, 1970; Hiroshi 등, 1997). 한편 고분자 응집제는 수용액에서의 해리상태에 따라 양이온성, 음이온성, 비이온성 및 양쪽성으로 구분할 수 있으며, 각종 폐수의 특성에 따라 여러 종류의 응집제가 적용될 수 있다 (Brit. Pat., 1959; Hocking 등, 1999; Kim 등, 1987). 널리 유용한 응집제로 사용되는 폴리

Received 1 August, 2013; Revised 26 August, 2013;

Accepted 9 September, 2013

*Corresponding author : Chan Young Park, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6447
E-mail: parkey@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

아크릴아미드 및 그 유도체는 용해과정 동안의 교반작업에 의하여 분자 사슬의 절단 및 이에 기인한 점도의 감소가 이어져 응집제로서의 성능저하가 야기된다 (Tridib 등, 2000). 최근에는 천연다당류를 골격고분자로 하고 이것에 대하여 단량체를 중합함으로써 그래프트 공중합체를 얻은 후 이것을 응용하여 응집제로 하는 그래프팅 기법이 알려져 있다 (Brij 등, 1993; Tie 등, 1996). 천연다당류를 골격고분자로 이용한 이러한 형태의 그래프트 공중합체는 가해진 전단력에 대하여 상당한 저항성을 가질 뿐만 아니라 생분해성도 또한 갖는다 (Karmakar, 1986). 이러한 형태의 그래프트 공중합체는 다당류 골격에 그래프트된 유연한 폴리아크릴아미드 사슬에 산업 유출물 또는 고체 현탁액에 있는 오염물질 입자가 용이하게 접근함에 기인하여 폴리아크릴아미드 단독인 경우에 비하여 훨씬 더 우수한 응집성능을 갖는다 (Bertini 등, 1991). 일반적으로 골격고분자에 반응거점을 형성하는 방법으로는 UV에 의한 저에너지 조사법, X선 또는 Y선에 의한 고에너지 조사법, 산화제 및 개시제에 의한 방법 등이 알려져 있다 (Farrow 등, 1996; Tridib 등, 2001). 이와같이 활성점을 형성시킨 후 다른 종류의 단량체를 중합하거나 중합체를 결합시켜 그래프트 공중합체를 얻는다. 실험실에서 얻은 공중합체를 응집제로 응용하여 카울린 현탁액에 대하여 응집효과를 검토한 연구가 보고되었으며 이외에도 그래프트 공중합체를 합성하여 응집제로서 응용한 예로는 전분-아크릴아미드 공중합, 셀룰로스-아크릴아미드 공중합 등이 알려져 있다 (Brian 등, 1996; Jarnstrom 등, 1995).

알긴산나트륨(sodium alginate, SA)은 알긴산의 나트륨 염(salt)으로서 수용성 음이온 고분자이며 천연 고분자 중의 하나로 분류된다. 한편 아크릴산 단량체를 알긴산나트륨에 대한 그래프트 중합반응으로부터 합성된 그래프트 공중합체는 응집제로서의 성능을 발휘한다. 본 실험에서는 알긴산나트륨-아크릴산 그래프트 공중합반응에 있어서 그래프팅 및 그래프팅 효율에 미치는 유화제의 량, 알긴산나트륨의 량, 단량체의 량, 개시제의 량 및 반응온도 등의 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 기기

0.5% 탄산나트륨 수용액에 화학용 알긴산나트륨(sodium alginate : SA, 일본 Junsei 社製)을 용해시키는 데 이 때 용해되지 않는 부분을 취하여 메탄올에 침전시킨 후 에테르로써 3회 세척한 다음 이어서 탄산나트륨 수용액으로 용해시켰다. 다음에 메탄올을 가하여 침전시킨 후 이것을 물에 용해시키고 이어서 메탄올로 다시 침전시키는 조작을 4회 실시하였다. 마지막으로 아세톤-에테르 혼합용매를 침전물에 가하여 세척하고 건조시킨 후 중합실험에 사용하였다. 그리고 산성아황산 포화수용액으로 아크릴산(acrylic acid : AA, 일본 Hayashi제 1급품)을 3회 세척하고나서 5% 수산화나트륨 용액으로 2회 세척한 후 20% 염화나트륨용액으로 각각 세척하여 탈수시켰다. 이어서 황분말을 넣어 감압증류를 실시하였으며 단량체는 실험하기 직전에 다시 재증류하여 중합에 임하였다. 라우릴황산나트륨(sodium lauryl sulfate, NaLS)은 일본 Hayashi제 화학용 시약급으로 하여 메탄올로써 재결정을 거쳐 에틸에테르를 가한 후 추출하여 사용하였다. 일본 Junsei사의 1급품의 과산화수소는 정제과정을 거치지 않고 그대로 실험에 사용하였으며 이밖의 아세톤, 메탄올 및 기타 시약은 정제단계를 거치지 않고 상업용 특급 및 1급품을 그대로 사용하여 실험에 임하였다. 중합물은 필름 형태로 제조하고 이어서 시료를 KBr 펠리트로 처리한 다음 적외선 분광기(Perkin-Elmer 1330 type)를 사용하여 적외선 분광측정을 행하였다.

2.2. 알긴산소다의 분자량 측정

정제한 알긴산나트륨(sodium alginate, SA)에 대하여 2% 탄산나트륨 수용액을 용매로 하여 분자량을 측정하였다. 즉 Ostwald 점도계를 이용하여 점도를 측정 후 Staudinger의 점도식에 의하여 분자량을 구하였다 (Xiao et al., 1995). 이러한 방법에 따라 얻은 정제한 SA의 평균분자량의 값은 1.2×10^4 였다.

$$\eta_{sp}/C = K_m \cdot P$$

(여기서 P : 중합도, C : 농도, $K_m = 1.5 \times 10^{-3}$)

2.3. 유화 그래프트공중합

적정량의 알긴산나트륨을 정제하여 분리형 1,000 ml 용량의 condenser가 부착된 4 neck flask에 투입한다. 이어서 600 ml의 증류수를 가하여 6 시간 교반을 계속하여 균일하게 분산시킨 후 24시간 동안 방치시켜 완전히 팽윤시킨다. 다음에 적정량의 유화제를 투입하여 질소 가스를 천천히 공급하면서 교반·용해시키고 적정량의 아크릴산을 투입하여 균일하게 분산시킨 후 가열시킨다. 적정 온도에 이르면 적정량의 과산화수소를 가하여 일정시간 동안 계속 교반하면서 중합시킨 후 최종생성물에 다량의 메탄올을 가하여 중합혼합물을 침전·여과한다. 이어서 침전물을 메탄올로써 3회 세척하였으며 여과된 액은 염산을 가하여 미반응 알긴산나트륨으로 여겨지는 것을 침전시켜 알긴산을 회수하였다. 200 rpm의 교반속도로 하고 전체 중합과정에 걸쳐서 질소가스를 계속 공급하였으며 그래프팅의 확인은 적외선 분광 측정을 통하여 수행하였다.

2.3.1. 미반응 알긴산나트륨, 단일중합체 및 그래프트 중합체의 분리

중합을 행한 결과 획득된 침전물은 미반응 알긴산나트륨, 단일중합체, 그래프트 중합체 및 유화제의 혼합물로 판단되며 여기에 메탄올을 과량 가하여 침전시킨 후 60% 메탄올 수용액으로 5회 세척하였다. 용매로는 메탄올을 사용하여 속실렛 추출조작으로 라우릴황산나트륨을 완전히 추출·제거한 후 잔존하는 혼합물에 30% 요오드화나트륨(60~70℃ 유지)을 포함하는 20% 메탄올 용액으로 미반응 알긴산나트륨만을 추출한 후 과량의 메탄올을 추출액에 가하여 알긴산나트륨을 회수하였다. 알긴산나트륨이 더 이상 석출되지 않을 때까지 추출조작을 반복·수행하였으며 적외선 분광기에 의한 측정 결과 추출된 알긴산나트륨에는 단일중합체 및 그래프트 중합체가 혼입되어 있지 않음을 확인하였다. 잔유물은 단일중합체와 그래프트 중합체로 구성되어있으며 이것을 72~96시간 동안 아세톤용매로 속실렛 추출을 행하여 단일중합체만을 제거한 후 농축시켰다. 이어서 메탄올을 투입하여 침전시킨 후 무게를 측정하였으며 잔유물을 그래프트중합체로 간주하였다.

2.3.2. 가수분해

알긴산 부분에 대한 가수분해조작은 30% 염화암모늄 수용액을 사용하여 약 90℃에서 48시간에 걸쳐서 분리된 그래프트 중합체의 가열·환류 조작에 의하여 수행하였다. 이어서 용해되지 않는 부분은 원심 분리 과정을 거쳐 메탄올로써 3회 세척 후 0℃, 10 mmHg에서 감압·건조를 행하였다. 이러한 일련의 과정을 통하여 얻은 것을 그래프트된 아크릴산중합체(g-polyacrylic acid, g-PAA)의 무게로 하였으며 감소한 무게는 그래프트 중합체 중의 그래프트된 알긴산나트륨(g-SA)의 것으로 간주하였다.

2.3.3. 유화제에 대한 아크릴산의 그래프팅

그래프트 중합에 쓰이는 유화제는 분자량 및 사슬 길이가 oligomer에 상당하므로 다음의 예비실험을 통하여 유화제에 대한 단량체의 그래프팅이 일어날 가능성을 확인하고자 한다. 즉 아크릴산 30 ml, 개시제로는 과산화수소를 과량의 유화제에 투입한 후 중합반응시키고나서 여기에 과량의 메탄올을 가하여 침전시키고 다시 메탄올로써 5회 세척하였다. 이어서 메탄올 용매에 의한 속실렛 추출로써 유화제를 추출한 후 잔유물은 벤젠 용매로 속실렛 추출하여 단일 아크릴산 중합체(homo-PAA)를 제거하였다. 이 과정에서 잔유물이 전혀 없는 것이 확인되었고 이것에 의하여 그래프팅은 전혀 일어나지 않고 중합반응에서는 단지 단일 아크릴산중합체가 생성되었을 뿐이라는 것을 간접적으로 확인하였다.

한편 적외선분광측정에 의하여 메탄올 용매로 속실렛 추출과정을 통하여 얻은 잔유물을 확인한 결과 아크릴산 중합체(PAA)의 피이크와 일치하므로 아크릴산과 유화제 사이에 그래프팅이 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. 즉 그래프트 중합반응에 있어서는 알긴산나트륨에 대한 아크릴산의 그래프팅만이 행해진 것을 알 수 있었다.

2.3.4. 그래프트 중합체의 확인

일련의 과정을 거쳐 정제된 알긴산나트륨, 가수분해 과정에 의하여 그래프트 중합체를 분리시켜 얻은 그래프트된 아크릴산 중합체(SA-g-PAA) 및 단일 아크릴산 중합체(homo-PAA), 유화제에 대한 아크릴산의 그래프팅으로 얻은 생성물을 요오드화나트륨으로

처리하여 분리시킨 혼합물, 그리고 그래프트 공중합체를 적외선 분광기에 의하여 분석한 결과를 Fig. 1부터 Fig. 3에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있듯이 알긴산나트륨의 카르보닐기에 해당하는 투과 피이크는 $1,600\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 한편 아크릴산 중합체의 카르보닐기에 해당하는 투과 피이크는 $1,730\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 따라서 중합반응의 결과 얻어진 그래프트 공중합체에서 알긴산나트륨의 카르보닐기 피이크와 아크릴산중합체의 카르보닐기 피이크를 동시에 가지므로 그래프트가 일어났음을 확인할 수 있었다.

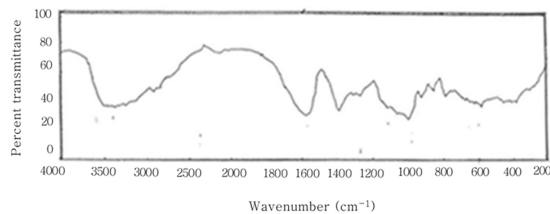


Fig. 1. Infrared spectrum of sodium alginate.

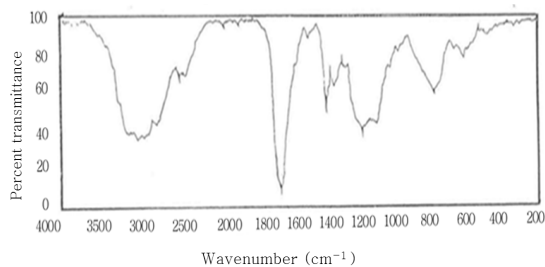


Fig. 2. Infrared spectrum of polyacrylic acid.

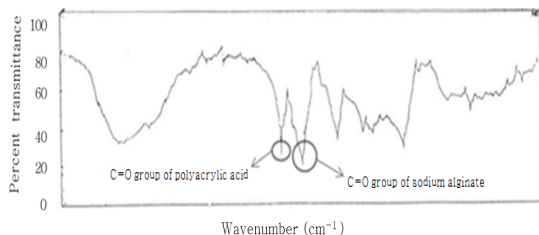


Fig. 3. Infrared spectrum of sodium alginate-g-acrylic acid.

2.4. 용어

실험에 있어서 언급된 용어는 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{그래프팅(\%)} = \frac{\text{(g-PAA 무게/최초의 AA무게)}}{\times 100}$$

$$\text{그래프팅 효율(\%)} = \frac{\text{[g-PAA 무게/(g-PAA 무게 + homo-PAA 무게)]} \times 100}$$

여기서

SA: 알긴산나트륨, AA: 아크릴산, g-SA: 그래프트된 알긴산나트륨,

g-PAA: 그래프트된 아크릴산 중합체, homo-PAA: 단일아크릴산 중합체

3. 결과 및 고찰

주어진 중합반응온도에서 과산화수소의 산화·분해가 용이하게 진행하여 과산화물 또는 라디칼이 생성되고 결과적으로 유화제의 투입없이도 알긴산나트륨에 대한 메타크릴산메틸의 그래프트중합이 일어난다는 연구가 보고되었다(Kurenkov 등, 1984). 그러나 이 경우에 있어서는 그래프팅 및 그래프팅 효율 등의 값이 낮으므로 라우릴황산나트륨을 유화제로 사용하여 그래프트 중합의 활성을 향상시킴으로써 이들의 값을 높이고자 하였다. 알긴산나트륨에 대한 아크릴산의 그래프트중합시 유화제로서 라우릴황산나트륨을 사용하는 경우에는 유화제의 첨가에 의하여 친수성 부분이 바깥 쪽으로 향하고 소수성 부분은 안 쪽으로 향한 미셀이 수용액 내에 생성될 것으로 예상된다. 한편 미반응 알긴산나트륨은 미셀 바깥 쪽에 흡착·고정되는 반면에 미셀 안 쪽에는 많은 양의 아크릴산의 흡착이 일어날 것이며 그 이외에 알긴산나트륨 층에도 아크릴산의 흡착이 일어나고 수용액 층에도 아크릴산이 소량이나마 분배·분산될 것이다. 그러나 아크릴산을 과량 가하면 수용액의 상층부에 아크릴산이 층을 이루어 함께 존재할 것으로 예상된다. 따라서 이와 같은 조건하에서 중합을 행하는 경우에는 알긴산나트륨을 단독으로 사용한 그래프트 중합과는 상이한 거동을 보일 것으로 판단된다.

본 실험에서는 적정량의 증류수에 각각 상이한 량의 유화제, 알긴산나트륨, 아크릴산 및 과산화수소를 투입한 후 일련의 과정에 따라 그래프트 중합을 수행하여 그래프팅 및 그래프팅 효율에 미치는 여러 인자들의 영향을 검토하였다.

3.1. 그래프팅 및 그래프팅효율에 미치는 유화제 량의 영향

유화제의 농도에 따라 그래프트 공중합에 미치는 효과를 검토하기 위하여 증류수 600 ml, 알긴산나트륨 15 g, 아크릴산 54 ml, 과산화수소를 2.0 ml로 고정시키고 유화제의 량은 각각 상이하게 0, 0.3, 0.6, 1.2, 3.0, 6.0 및 9.0 g 로 하여 6시간 동안 중합을 행하였다. 중합반응의 결과 얻은 최종생성물에 대하여 일련의 과정을 통하여 얻은 그래프팅 및 그래프팅 효율을 구하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

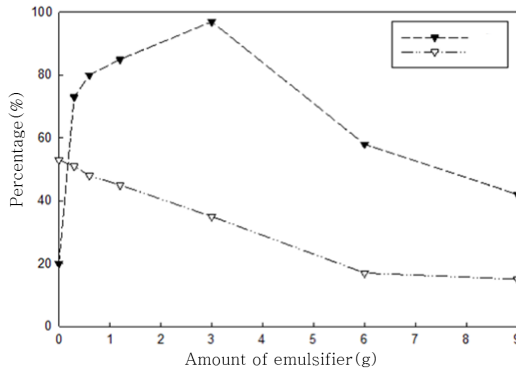


Fig. 4. Effect of the amount of emulsifier on grafting(▼) and grafting efficiency(▽).

그래프팅의 관점에서는 투입한 유화제량이 3.0 g까지는 증가를 보이다가 이보다 더 많은 량의 유화제를 가한 경우에는 감소하는 경향을 나타낸다. 즉 첨가한 유화제량이 3.0 g 이하의 경우에는 미셀의 바깥 쪽에 알긴산나트륨의 층이 두껍게 형성된 결과 대부분의 아크릴산 그래프트 중합이 행해지는 것으로 예상되는 최외각 알긴산나트륨 층으로 아크릴산의 확산이 촉진되어 g-PAA 량이 증가한 데 기인하여 그래프팅값이 점차 증가하고 있다. 그리고 유화제량이 3.0 g 이상에서 그래프팅이 감소하는 이유는 유화제가 계속 증가한 결과 상대적으로 알긴산나트륨의 층이 얇게 형성되어 단일중합에 이용되는 아크릴산의 량이 감소하기 때문이다. 이로인해 아크릴산이 원활하게 확산되지 못할 뿐만 아니라 아크릴산 중합체에서 이동성 라디칼의 확산이 부진하여 단일중합이 감소한 데에 기인한 것으로 판단된다.

그래프팅 효율에 있어서 유화제를 첨가하지 않은 경우에는 약 53% 정도이지만 유화제량이 증가함에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타낸다. 그래프팅 효율은 단일중합체의 생성량에 크게 관여하며 적은 량의 유화제를 가하면 알긴산나트륨 층이 두껍게 형성되는 데 이 경우에는 미셀 내부로 이동성 라디칼이 잘 확산하지 못하여 단일중합체의 생성이 억제됨으로써 그래프팅 효율이 높은 값을 나타내었다. 하지만 그래프팅 효율은 유화제량의 증가와 더불어 점차 감소하는 경향을 보였다.

3.2. 그래프팅 및 그래프팅효율에 미치는 알긴산나트륨 량의 영향

알긴산나트륨의 량에 따라 그래프트 공중합에 미치는 효과를 검토하기 위하여 증류수 600 ml, 아크릴산 54 ml, 과산화수소 2.0 ml, 유화제의 량은 3.0 g 으로 하고 알긴산나트륨의 량을 각각 3.75, 7.5, 11.25, 15.0 및 18.75 g으로 변화시켜 65℃의 온도에서 6시간 동안 중합을 행하였다. 중합반응의 결과 얻은 최종생성물에 대하여 일련의 과정을 통하여 그래프팅 및 그래프팅 효율을 구하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

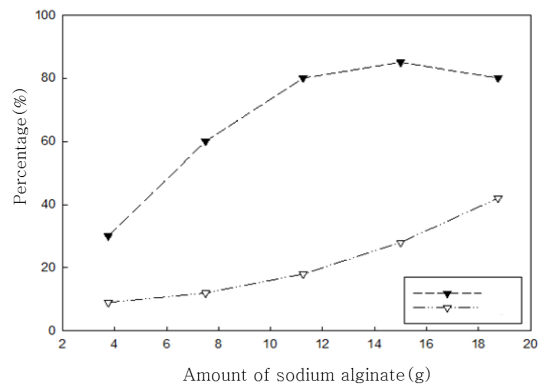


Fig. 5. Effect of the amount of sodium alginate on grafting(▼) and grafting efficiency(▽).

그래프팅의 관점에서는 알긴산나트륨의 량이 증가함에 따라 15.0 g까지는 그래프팅이 증가하다가 그 이상의 양에서는 감소한 것을 확인하였다. 이것은 알긴산나트륨 투입량은 증가함에도 불구하고 아크릴산의 확산이 저해됨으로써 그래프트된 아크릴산중합체의

증가율이 저하된 데 기인한 것으로 판단된다.

그래프팅효율은 알긴산나트륨의 량이 증가함에 따라 점차로 커지는 경향을 보이는 데 이러한 경향은 단일중합체는 감소함에도 불구하고 그래프트된 아크릴산중합체는 계속적으로 증가한 데 기인한 것으로 판단된다.

3.3. 그래프팅 및 그래프팅효율에 미치는 아크릴산 량의 영향

아크릴산의 량에 따라 그래프트 공중합에 미치는 효과를 검토하기 위하여 증류수 600 ml, SA 15 g, 과산화수소 2.0 ml, 유화제 3.0 g으로 하고 아크릴산은 각각 18, 36, 54, 72 및 90 ml로 달리하여 65°C의 온도에서 6시간 동안 중합을 행하였다. 중합반응의 결과 얻은 최종생성물에 대하여 일련의 과정을 통하여 그래프팅 및 그래프팅 효율을 구하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

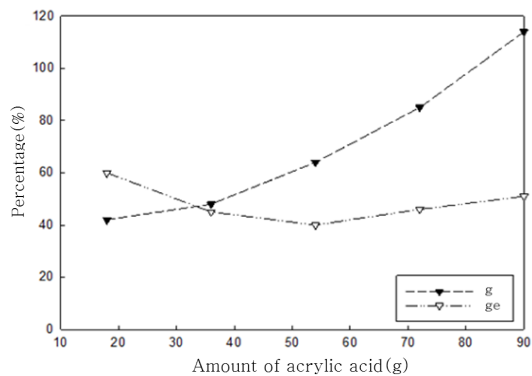


Fig. 6. Effect of the amount of acrylic acid on grafting(▼) and grafting efficiency(▽).

소수성 단량체를 사용하여 수용액에서 그래프트중합을 행하는 경우는 일반적으로 확산속도에 의하여 중합이 크게 영향받을 것으로 판단된다. 그래프팅은 아크릴산의 농도가 증가함에 따라 계속적으로 커지는데 이와같은 경향을 보이는 것은 많은 량의 아크릴산이 공급되는 경우 알긴산나트륨과 단량체의 콤플렉스 형성이 증가하여 그래프트 중합체의 생성물이 늘어난 데 기인한 것으로 판단된다.

그래프팅효율의 관점에서 아크릴산 투입량이 54

ml에서 최소값을 보이는 데 이와같은 거동을 나타내는 이유는 54 ml 까지는 수용액에서 단일중합체의 생성이 활발하게 진행하지만 그 이상의 농도에서는 수용액에 대한 아크릴산의 용해가 한계에 이르러 단일중합체의 생성은 부진해지는 반면에 알긴산나트륨과의 콤플렉스를 형성하는 것은 증가한 결과 그래프트된 아크릴산중합체의 생성량은 지속적으로 증가한 데 기인한 것으로 판단된다.

3.4. 그래프팅 및 그래프팅효율에 미치는 개시제 량의 영향

투입한 개시제의 량에 따라 그래프트 공중합에 미치는 효과를 검토하기 위하여 증류수 600 ml, 알긴산나트륨 15.0 g, 아크릴산 54 ml, 유화제의 량 3.0 g으로 고정시키고 과산화수소의 량은 각각 상이하게 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 및 4.0 ml 씩 가하여 65°C의 반응온도에서 6시간 동안 중합을 행하였다. 중합반응의 결과 얻은 최종생성물에 대하여 일련의 과정을 통하여 그래프팅 및 그래프팅 효율을 구하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

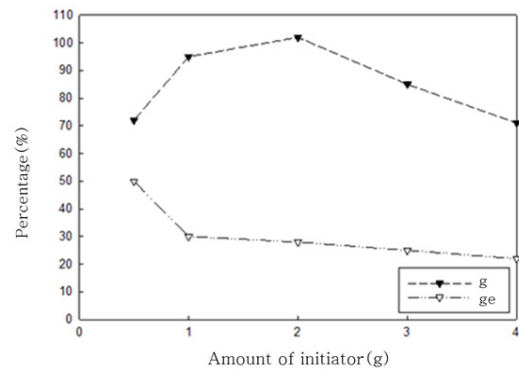


Fig. 7. Effect of the amount of initiator on grafting(▼) and grafting efficiency(▽).

그래프팅은 과산화수소의 량이 2.0 ml에서 최대값을 나타내는 데 이러한 경향을 보이는 이유는 개시제의 농도가 증가함에 따라 산화력이 증대하여 2.0 ml까지는 그래프팅이 증가하나 그 이상의 농도에서는 많은 량의 개시제에 의하여 알긴산나트륨이 심하게 산화·분해되어 그래프트된 알긴산나트륨 생성량이 감소할 뿐만아니라 이외에도 라디칼이 너무 많이 생성

되어 그래프팅된 아크릴산중합체의 분자량이 감소된 데 기인한 것으로 판단된다.

그래프팅효율의 경우는 과산화수소의 량이 증가할 수록 점차로 감소하는 경향을 보였다. 이것은 개시제의 농도가 증가함에 따라 단일중합체의 생성률이 그래프팅된 아크릴산중합체의 생성률보다우세한 데 기인한 것으로 판단된다.

3.5. 그래프팅 및 그래프팅효율에 미치는 반응온도의 영향

반응온도가 그래프팅 공중합에 미치는 효과를 검토하기 위하여 증류수 600 ml, 알긴산나트륨 15.0 g, 아크릴산 54 ml, 과산화수소 2.0 ml, 유화제 3.0 g으로 하고 반응온도를 각각 50, 60, 65, 70 및 75°C에서 6시간 동안 중합을 행하였다. 중합반응의 결과 얻은 최종 생성물에 대하여 일련의 과정을 통하여 그래프팅 및 그래프팅 효율을 구하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

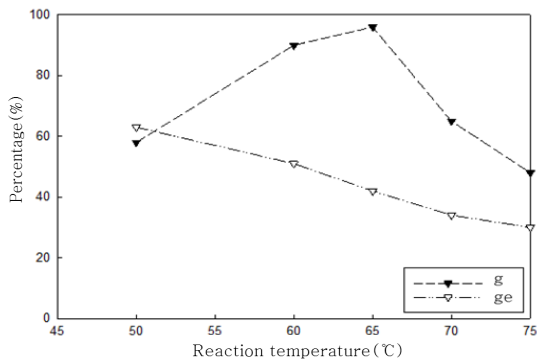


Fig. 8. Effect of reaction temperature on grafting(▼) and grafting efficiency(▽).

고온일수록 알긴산나트륨의 배향성이 저하하고 개시제의 분해속도는 빨라지며 따라서 라디칼의 생성속도가 증대하고, 라디칼의 이동성이 향상된다. 또한 라디칼이 micelle 내부로 용이하게 확산·이동하며 고온에 의하여 중합반응이 증대함으로써 단일중합체의 생성률이 증대한다.

그래프팅은 온도가 올라감에 따라 개시제의 분해속도가 상승하여 65°C의 반응온도까지는 커지나 그 이상의 온도에서는 중합도 저하가 일어나 그래프팅이 감소한 것으로 판단된다. 또한 알긴산나트륨의 유동성이 향상되어 아크릴산과의 콤플렉스 형성이 감소한

데도 기인한 것으로 생각된다.

그래프팅 효율은 반응온도가 높아질수록 감소하는 경향을 나타내는 데 이와같은 현상은 온도 상승에 따라 그래프팅된 아크릴산중합체보다는 단일중합체가 우선하여 생성된 데 기인한 것으로 판단된다.

4. 결론

알긴산나트륨의 수용액에 대하여 개시제로는 과산화수소를 사용하고 유화제로는 음이온 형태의 계면활성제인 라우릴황산나트륨(NaLS)을 사용하여 단량체로는 아크릴산을 투입한 후 에멀전 그래프팅중합을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 유화제량을 증가시키에 따라 그래프팅은 증가하다가 유화제량이 3 g일 때 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 보였으며 그래프팅효율은 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.
- 알긴산 나트륨량을 증가시키에 따라 그래프팅은 증가하다가 알긴산 나트륨량 15 g의 경우 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 보였으며 그래프팅 효율은 점진적으로 증가하는 경향을 보였다.
- 아크릴산의 투입량을 증가시키에 따라 그래프팅은 증가하는 경향을 보였으며 그래프팅효율은 서서히 감소하다가 최소값을 보인 후 증가하는 경향을 보였다.
- 개시제량을 증가시키에 따라 그래프팅은 증가하다가 개시제량 2 g에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 보였으며 그래프팅효율은 감소하는 경향을 보였다.
- 반응온도를 올림에 따라 그래프팅은 증가하다가 65°C에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 보였으며 그래프팅효율은 거의 선형적으로 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Hudson Jr., H. E., 1957, Flocculation and flocculation aids. AWWA; 49 : 242.
- Gloyna, E. F., 1970, Water Resources Sym., 3, 219.
- Deng, Y., Hiroshi, O., 1997, Flocculation and retention of precipitated calcium carbonate by cationic polymeric microparticle flocculants, *J. Colloid and Interface Sci.*, 188, 183-192.
- Berlin, A., Kislenco, V. N., 1995, Kinetic models of suspension flocculation by polymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 104, 67-72.
- Kim, K. H., Kim, K. S., Kim, Y. B., 1987, Effect of flocculation of the kaolinite suspension to polymeric flocculants of chitosan system (I), *Polymer(Korea)*, 11(3), 261-267.
- Hocking, M. B., Klimchuk, K. A., Lowen, S., 1999, Polymeric flocculants and flocculation, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C39(2), 177-188.
- Singh, R. P., Tridib, T., 2000, High performance flocculating agent based on partially hydrolyzed sodium alginate-g-polyacrylamide, *Eur. Polym. J.*, 36, 1471-1476.
- Behl, S., Brij, M. M., Prakash, T. S., 1993, Effect of particle size in flocculation, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 158, 511-512.
- Odberg, L., Tie, Q. L., 1996, Flow properties of cellulose fiber suspensions flocculated by cationic polyacrylamide, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 115, 127-135.
- Karmakar, G. P., 1986, Ph D Thesis, IIT, Kharagpur, India.
- Barbaro, M., Bertini, V., Marabini, A., Munno, A. D., Picci, N., Pucci, M., 1991, 3,4-(Methylenedioxy)benzyl acrylate/acrylic acid copolymers as selective pH-controlled flocculants for finely divided titanium minerals, *Colloids and Surfaces*, 60, 413-421.
- Bhagat, R. P., Singh, R. P., Tridib, T., 2001, The flocculation performance of grafted sodium alginate and other polymeric flocculants in relation to iron ore slime suspension, *Eur. Polym. J.*, 37, 125-130.
- Farrow, J. B., Swift, J. D., 1996, A new procedure for assessing the performance of flocculants, *International J. of Mineral Processing*, 46, 263-275.
- Brian, A. B., Dixon, D. R., 1996, The use of soluble organic polymers in waste treatment, *Water Sci. Technol.* 34(9), 117-124.
- Jarnstrom, L., Lason, L., Rigdahl, M., 1995, Flocculation in kaolin suspensions induced by modified starches 1. Cationically modified starch: effects of temperature and ionic strength, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 104, 191-205.
- Hamielec, A., Pelton, R., Xiao, H., 1995, Flocculation of polystyrene latex by polyacrylamide-copolyethylene glycol, *J. Colloid and Interface Sci.*, 175, 166-172.
- Kurenkov, V. F., Myagchenkov, V. A., Nagel, M. A., 1984, The influence of chemical inhomogeneity of flocculant (copolymer of acrylamide with sodium acrylate) on the rate of sedimentation of ochre suspension, *Euro. Polym. J.*, 20, 779-782.