

저분자량폴리아크릴산나트륨의 합성 및 분산특성

백철혁, 윤주, 김충신

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

폴리아크릴산나트륨은 종이공업과 칠감공업을 비롯한 여러 부문에서 성능높은 분산제, 증점제, 응집제로 널리 리용되고있다. 폴리아크릴산나트륨은 그것의 분자량에 따라 각이한 응용특성을 나타내는데 일반적으로 저분자량($500 \sim 5\,000$)의 폴리아크릴산나트륨은 분산제로 작용하고 중간분자량($10^4 \sim 10^6$)은 증점제로, 고분자량(10^6 이상)은 주로 응집제로 작용한다.[1-3] 지금까지 저분자량폴리아크릴산나트륨합성방법에 대한 연구결과[3]는 많이 발표되었지만 사슬이동제량에 따르는 생성물의 분자량변화와 분산제적성질을 연구한 결과는 발표되지 않았다.

우리는 이소프로필알콜과 도데실티오알콜을 사슬이동제로 하여 저분자량폴리아크릴산나트륨을 합성하고 그것을 분산제로 리용하기 위한 기초연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 아크릴산, 과류산칼리움, 수산화나트륨, 이소프로필알콜, 도데실티오알콜, 증류수를, 기구로는 100mL들이 4구플라스크, 구관랭각기, 교반기, 온도계, 적하깔때기, 우벨로드점도계를 리용하였다.

먼저 교반기와 온도계, 구관랭각기, 적하깔때기가 달린 4구플라스크에 일정한 량의 물과 사슬이동제를 넣고 일정한 온도까지 가열한다. 다음 온도를 유지하면서 아크릴산과 과류산칼리움수용액을 일정한 시간 적하하고 30% NaOH용액으로 pH를 7~8 되게 중화하여 폴리아크릴산나트륨수용액을 얻었다.

사슬이동제는 감압증류하여 제거하였다.

폴리아크릴산나트륨의 분자량은 우벨로드점도계에서 측정하였다. $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 에서 0.2mol/L NaOH용액을 용매로 하였을 때 폴리아크릴산나트륨의 고유점도를 측정하고 마크-하우윅크방정식으로부터 그것의 점도평균분자량을 계산하였다.

$$[\eta] = kM^\alpha$$

여기서 k , α 는 각각 0.176mL/g, 0.6이다.

합성한 폴리아크릴산나트륨의 분산특성은 탄산칼시움분산액을 만들고 그것의 침강시간을 측정하는 방법으로 평가하였다.

200mL 비커에 증류수 100mL를 넣고 저분자량폴리아크릴산나트륨수용액을 일정한 량 넣은 다음 교반하면서 탄산칼시움(평균립도 $2\mu\text{m}$) 10g을 넣고 30min동안 계속 교반하여 탄산칼시움분산액을 만들었다. 이 분산액을 100mL 메스실린더에 넣고 탄산칼시움이 완전히 침강될 때까지의 시간을 측정하였다.

실험결과 및 해석

폴리아크릴산나트륨의 분자량에 미치는 사슬이동제의 종류와 량의 영향 사슬이동제로 이소프로필알콜과 도데실티오알콜을 리용하고 첨가량을 변화시켰을 때 폴리아크릴산나트륨의 분자량변화를 측정한 결과는 표 1과 같다. 이때 아크릴산단량체의 농도 30%, 과류산칼리움량(단량체에 대하여) 0.4질량%, 중합온도 70°C , 반응시간 3h로 하였다.

표 1. 사슬이동제의 종류와 량에 따르는 폴리아크릴산나트륨의 분자량변화

사슬이동제	이소프로필알콜			도데실티오알콜		
첨가량(단량체체적에 대한 배수)	2	3	4	0.01	0.05	0.1
폴리아크릴산나트륨의 분자량	5 200	4 130	3 470	9 880	3 200	1 350

표 1에서 보는바와 같이 사슬이동제의 량이 많아질수록 폴리아크릴산나트륨의 분자량은 감소하였다. 이것은 사슬이동제의 량이 많아질 때 정지반응속도상수가 커지면서 중합반응속도는 떨어지고 운동학적사슬길이가 작아지기때문이라고 볼수 있다.

또한 이소프로필알콜을 사슬이동제로 하는 경우 단량체보다 몇배 더 많은 량을 첨가하여야 분자량이 5 000이하로 낮아지지만 도데실티오알콜을 사슬이동제로 하는 경우 이소프로필알콜에 비하여 훨씬 적은 량을 넣어도 분자량이 낮은 폴리아크릴산나트륨을 얻을수 있다는것을 알수 있다. 이것은 도데실티오알콜이 이소프로필알콜보다 사슬이동효과가 훨씬 높다는것을 말해준다.

폴리아크릴산나트륨의 분자량에 따르는 분산특성 우에서 합성한 각이한 분자량의 분산제를 리용하여 탄산칼시움을 물에 분산시킨 분산액을 제조하고 그것의 침강시간을 측정한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 분산제분자량에 따르는 분산특성변화(분산제첨가량 0.03%)

분산제분자량	공백	9 880	5 200	4 130	3 200	1 350
침강시간/s	176	378	467	472	454	285

표 2에서 보는바와 같이 분산제분자량이 3 000~5 000정도일 때 가장 좋은 분산특성을 나타냈으며 분자량이 이것보다

크거나 작으면 분산특성이 떨어진다는것을 알수 있다.

폴리아크릴산나트륨은 일종의 계면활성제로서 물속에서 많은 량의 음이온을 생성한다. 이 이온들이 체질제결면에 든든히 흡착되어 결면이 같은 음전하를 띠게 하며 대응되는 양이온은 그것의 주위에 자유롭게 분산되어 전기2중층을 형성한다. 이렇게 체질제립자표면사이의 전기적배척힘으로부터 체질제들사이의 결합 즉 응집을 방해하여 높은 분산특성을 나타낸다.

폴리아크릴산나트륨은 전기2중층효과와 함께 공간효과도 나타낸다. 즉 립자와 매질사이에 고분자흡착층을 형성하는데 이때 고분자분산제는 부분적으로 립자에 흡착되고

나머지는 매질속에 용매화되어있어 이것이 립자들을 안정화시키는 작용을 한다.

폴리아크릴산나트륨의 카르복시음이온은 센 친수성기능단이므로 그것의 용매화작용은 대단히 세다. 따라서 탄산칼슘과 같은 체질제립자에 대하여 센 보호작용을 한다. 이러한 보호작용은 분자량이 일정하게 커야 나타나며 분자량이 클수록 그 효과도 커진다.

그러나 분자량이 어떤 값이상으로 되면 용매화된 고분자사슬의 길이가 지나치게 길어져 다른 립자와 결합될수 있는 확률이 커지게 된다. 다시말하여 분자량이 지나치게 크면 립자에 대한 분산작용이 아니라 응집효과를 나타낼수 있다.

표 2의 결과는 이와 같은 전기2중층과 공간효과에 의하여 해석할수 있다.

분산제첨가량에 따르는 분산특성변화는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 분산제첨가량이 많아질수록 분산특성이 점차적으로 좋아지다가 0.03%이상에서는 거의 달라지지 않는다는것을 알 수 있다. 이것은 분산제첨가량이 지나치게 많아지면 공간효과에 의하여 분산제가 체질제립자표면에 흡착되고 남은 분산제의 고분자사슬들이 오히려 립자의 응집과정을 촉진하게 되기때문이다.

표 3. 분산제첨가량에 따르는 분산특성변화(분자량 3 200)

분산제첨가량/%	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.1
침강시간/s	176	363	418	454	465	458

맺 는 말

폴리아크릴산나트륨합성에서 도데실티오알콜은 이소프로필알콜보다 분자량을 낮추는 효과가 더 높다.

폴리아크릴산나트륨의 분자량이 3 000~5 000일 때 탄산칼슘분말에 대한 분산효과가 가장 좋으며 그것의 최적첨가량은 0.03%이다.

참 고 문 헌

- [1] 립정애; 고희수성고분자, 김일성종합대학출판사, 32~36, 주체97(2008).
- [2] Jiangfeng Chen et al.; Colloids and Surfaces, A 232, 163, 2004.
- [3] 高凤新 等; 华东理工大学学报, 32, 2, 221, 2006.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

Synthesis and Capability of Dispersing of Low-Molecular Sodium Polyacrylate

Paek Chol Hyok, Yun Ju and Kim Chung Sin

The low-molecular sodium polyacrylate was synthesized with the chain transfer agent and its capability of dispersing was investigated. As a result, the molecular weight of sodium polyacrylate from dodecylmercaptan of 0.5% was 3 200 and it exhibited the best capability of dispersing.

Key words: dispersion agent, sodium polyacrylate, low-molecular, chain transfer agent