

유화 중합에 의한 비닐 아세테이트-부틸 아크릴레이트 공중합체의 합성 연구

설수덕[†] · 임종민

동아대학교 화학공학과

(2003년 8월 11일 접수, 2004년 2월 9일 채택)

Emulsion Polymerization of Vinyl acetate-Butyl acrylate Copolymer

Soo-Duk Seul[†] and Jong-Min Lim

Department of Chemical Engineering, Dong-A University,

#840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

*e-mail : sdseol@daunet.donga.ac.kr

(Received August 11, 2003; accepted February 9, 2004)

초록 : 유화 중합에 의해 제조된 폴리(비닐 아세테이트)는 수지를 가소화시키는데 도움이 되는 낮은 유리 전이 온도를 가지고 있어 페인트의 바인더, 나무나 종이의 접착제 등에 광범위하게 사용된다. 유화 중합의 유화제는 이온개시제가 고분자 생산품의 특성을 저하시키는 성질 때문에 비닐 아세테이트와 부틸 아크릴레이트를 KPS (potassium persulfate)를 촉매로 하고 고분자 특성을 예방하는 보호 콜로이드로서 폴리(비닐 알코올)을 사용하여 합성되었다. 공중합 라텍스 생산품은 내부적으로 가소화되었고, 콜로이드 안정성, 접착성 인장강도와 신율이 강화되었다. 비닐 아세테이트와 부틸 아크릴레이트가 유화 중합 동안 0.7 wt%의 KPS와 15 wt%의 폴리(비닐 알코올) 그리고 비닐 아세테이트와 부틸 아크릴레이트의 중량 비율이 19일때 응집물이 없고 높은 전환율을 보인다. 폴리(비닐 알코올) 농도의 증가 때문에 공중합은 더욱 빨라지고 폴리머 입자는 더 안정해진다. 또 비닐 아세테이트와 부틸 아크릴레이트 공중합체의 기계적 안정성을 강화시킨다. 하지만 고분자 입자의 크기는 폴리(비닐 알코올)이 증가함에 따라 감소한다. 최소 필름 형성온도, 유리 전이 온도, 표면 형태, 분자량, 분자량 분포도, 인장강도, 신율과 같은 비닐 아세테이트와 부틸 아크릴레이트 공중합체의 물성은 시차 주사 열량계, 투과 전자 현미경 등의 분석기기를 사용하여 측정되었다.

ABSTRACT : Poly(vinyl acetate) (PVAc) prepared by emulsion polymerization has broad applications for additives such as paint binder, adhesive for wood and paper due to its low glass transition temperature which help to plasticize substrate resins. Since emulsion polymerization has a disadvantage that surfactant and ionic initiator degrade properties of the product polymer, poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) (VAc-BA) was synthesized using potassium persulfate as catalyst and poly(vinyl alcohol) (PVA) as protective colloid to prevent the degradation. The copolymer latex product was internally plasticized and has enhanced colloid stability, adhesion, tensile strength and elongation. During VAc-BA emulsion polymerization, no coagulation and complete conversion occur with the reactant mixture of 0.7 wt% potassium persulfate, 15 wt% poly(vinyl alcohol) (PVA-217), and the balanced monomer that the weight ratio of vinyl acetate to butyl acrylate is 19. As the concentrations of PVA increase, the copolymerization becomes faster and polymer particles are more stable, resulting in enhanced mechanical stability of the VAc-BA copolymer. However, the size of the polymer particles decreases with increasing PVA contents. Properties of the VAc-BA copolymer, such as minimum film formation temperature, glass transition temperature, surface morphology, molecular weight and molecular weight distribution, tensile strength and elongation, were characterized using differential scanning calorimeter, transmission electron microscope and other instruments.

Keywords : copolymer, vinyl acetate, butyl acrylate, poly(vinyl alcohol), emulsion polymerization.

1. 서론

폴리(비닐 아세테이트) (PVAc) emulsion polymer는 유리

전이 온도 (T_g)가 28 °C로 목재용, 제지용, 부직포 바인더, 연마제, 수지가공제 등의 접착제로 응용되고 있는데,¹ 이 비닐 아세테이트를 1924년 Herrmann과 Haehel² 의

해 폴리(비닐 알코올) (PVA)이 제조된 이후, 물에 불용성인 고분자량의 고분자를 물에 분산시킨 형태로 천연 고무 라텍스를 대체할 목적으로 개발되어, 독일 Consortium fur Chemische Industrie사에서 공업화되기 시작했다.

유화 중합은 단량체와 상용성이 없는 액체를 분산 매체로 사용하여 유화 상태에서 행해지는데, 합성고무나 합성 라텍스의 개발 기술로서 시작되었다.³ 용액 중합법에 비하여 유화 중합은 온도 조절이 용이하고 균일한 고중합도의 고분자를 얻을 수 있으며, 반응속도와 분자량을 동시에 증가시킬 수 있는 장점이 있고, 유화제의 주 역할은 생성되는 고분자 입자를 안정화시키는 것인데, 임계 마이셀농도 (CMC) 이상에서 지름 약 0.02 μm 정도의 colloidal cluster 마이셀을 형성한다.

유화 중합에 관한 연구는 Harkins에⁴ 의해 시작된 후, Smith와 Ewart⁵ 유화 중합이 단량체에 의해 팽윤된 유화제 마이셀 안에서 일어난다는 이론을 발표하였다. 그 이론은 스티렌과 같이 물에 용해성이 비교적 낮은 단량체의 반응을 기초로 한 것으로, 단량체의 대부분은 유화제로 안정화 되어있는 지름 1~10 μm 정도의 단량체 액적으로 분산되어 있고 일부 단량체들은 물에 녹아있는데 마이셀들의 총 표면적이 단량체 액적 보다 크므로 물에서 개시제가 분해하여 형성된 라디칼이 monomer-swollen micelle로 흡수되어 반응이 시작됨으로써 고분자 입자가 형성된다고 가정하였다.

그 후 Smith에⁶ 의해 연구가 계속되었고 Stockmayer가⁷ 이론식의 일반해를 구하는데 성공하였는데 특히 Vanderhoff에⁸⁻¹⁰ 의해 유화 중합의 이론에 대한 많은 연구가 있었다.

Medvedev는¹¹ 반응개시가 유화층에서 일어난다는 이론을 전개하였고, Ugelstad는¹² 단량체 액적에서 반응이 일어난다는 이론도 제안하였다. 그러나 유화 중합은 Alexander와 Napper,¹³ Nomura 등이¹⁴ 제안한 바와 같이, 물에서 개시제가 분해하여 생성된 라디칼이 보통 물에 잘 녹기 때문에 직접 마이셀로 흡수되지 못하며, 물에 녹아있는 단량체와 반응하여 oil-insoluble로 되어 마이셀 내부로 흡수될 수 있음을 밝혔다.

근래에는 이들의 설명대로 액상에서 올리고머가 형성되는 과정이 핵 생성의 첫 번째 단계로 받아들여지고 있으며, 실험적으로도 올리고머의 존재가 증명되고 있다.^{15,16}

Jacobi는¹⁷ 비닐 클로라이드 유화 중합시 중합개시가 마이셀 내부와 수용상에서 동시에 발생한다고 제안하였고, Prest는¹⁸ 비닐 아세테이트에 대해서도 중합개시가 마이셀 내부와 수용상에서 동시에 발생한다고 발표하였다. 한편 French는¹⁹ 산화에틸렌의 블록 공중합물을 사용하여, O'Donnel 등은²⁰ 부분검화 PVA를 사용하여 중합시켰는데, 이들은 Smith와 Ewart 이론식이 성립한다고 주장하였다.

최근에는 유화제 대신 수용성 고분자를 보호 콜로이드로 사용하는 경우가 많다. 특히 비닐 아세테이트 단독 고분자 및 공중합체 고분자를 합성하는 경우 대부분의 경우 보호 콜로이드로 에멀전화시킨다. 보호 콜로이드를 사용한 경우 점도 및 유동성에 많은 변화를 줄 수 있으므로 응용가공 및 작업성 조절이 가능하며 그 자체도 접착성에 기여하는 장점이 있다. 이의 대표적인 예로는 PVA와 셀룰로오스를 들 수 있는데, PVA는 접착제용 비닐 아세테이트계 에멀전 제조에 널리 이용되고 있으며, 검화도와 중합도에 따라 에멀전 제품의 특성이 달라진다. 셀룰로오스 에스테르는 하이드록시 에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스가 주로 사용되며 PVA에 비해 구조점성이 높은 에멀전이 만들어지며 내수성, 내알칼리성, 전해질 혼화성, 안료분산성이 우수하므로 도료용 에멀전에 많이 사용되고 있다. 이외에도 에테르와 터르펜, 아라비아 고무, 폴리 아크릴산 나트륨, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌말레인산코폴리염 등을 보호 콜로이드로 사용하기도 한다.

유화 중합이 물을 분산매 (dispersion medium)로 고분자를 제조하기 위한 실용적인 기술이지만 유화제, 이온성 개시제 등의 고분자 본래 특성을 저하시키는 감수성 (water sensitive) 성분이 존재하므로, 최근에는 기존 유화 중합법의 결점이 보완된 새로운 에멀전 제조 기술로써, 유화제 대신에 입체 안정화 (steric stabilization) 역할을 할 수 있도록 PVA와 같은 보호 콜로이드를 응용하거나, 기존 이온성 개시제를 대신해서 유기과산화물을 사용하는 등의 무유화제 유화 중합에 대한 기술이 연구되고 있고, 이와 같은 계에 의해서 제조된 에멀전의 장점에는 기존 공정 대비 colloidal stability의 증가, 가교결합 없이도 높은 방수력 유지, dry film tensile hardness의 증가 및 여러 매트릭스에 대한 부착력 향상 등이 있다. 이러한 장점 때문에 무유화제를 이용한 에멀전에 대한 연구가 진행되고 있는 실정이다.

본 연구는 유화제 대신 PVA 존재하에서 비닐 아세테이트와 부틸 아크릴레이트의 공중합 에멀전 제조에 있어 실험조건을 다변화시켜 전환율, 점도 변화를 측정하고 제조된 에멀전의 입자 구조 및 형태, 필름 형성, 유리 전이 온도, 중량 및 수 평균 분자량을 측정하여 고분자의 분포를 확인하며, 중합체를 부직포에 함침시켜 건조 온도에 따른 인장강도와 신율의 측정, 시차주사 열량 분석, 주사 전자 현미경, 원자 현미경 등에 의하여 이들의 물성을 연구하고 응용 가능성을 알아보기 위함이다.

2. 실험

시약. 실험에 사용된 비닐 아세테이트 (vinyl acetate,

VAc), 부틸 아크릴레이트 (butyl acrylate, BA) 단량체는 Aldrich Chemical Co., Ltd.의 1급 시약을 20% 가성소다 (sodium hydroxide) 수용액으로 3회 세척한 후 감압증류하여 중합금지제를 제거하였다. 보호 콜로이드로서 PVA (205, 217, 224)는 일본 Kuraray Co., Ltd의 공업용을 그대로 사용하였고, 또한, 개시제로는 과유산 암모늄 (ammonium persulfate, APS)과 과유산 칼륨 (potassium persulfate, KPS)을 Junsei Chemical Co., Ltd.의 1급시약을, 중합 시 사용된 물은 water deionizer (DF-500, Crystalab, Inc., U.S.A)을 이용하여 만든 탈이온수를 사용하였다.

실험장치. 중합에 사용한 장치는 Figure 1과 같으며 반응기는 용량 1 L의 파이렉스 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 패들 타입을 사용하였다, 모터는 회전 속도가 0~400 rpm 까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절되는 물중탕 항온조를 사용하였고, 온도계는 일반 알코올 온도계를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고 이음부분은 실리콘 오일을 사용하여 밀폐하였다.

실험방법. 1 L의 파이렉스 상하분리형 5구 반응기에서 PVA 15 wt%/단량체를 85 °C에서 1시간 가량 녹여 용액 상태로 만들고, 여기에 VAc와 BA를 95:5의 비율로 혼합한 단량체 10 g과 2.09 g의 개시제 KPS와 함께 투입하여 seed를 만든 후 VAc와 BA를 혼합한 나머지 단량체를

개시제인 KPS와 동시에 연속적으로 5시간 동안 투입하여 seed를 성장시켜 중합하고 동일 온도에서 60분간 숙성하여 PVAc-PBA 공중합체 에멀전을 제조하였다. 동일한 방법으로 보호 콜로이드 PVA의 함량 변화, 개시제 KPS의 함량 및 종류변화, BA의 함량 변화, 중합온도의 변화 등의 여러 가지 변화에 따라 PVAc-PBA 공중합체 에멀전을 제조하였다.

3. 결과 및 토론

개시제 농도와 종류에 따른 영향. Figure 2는 개시제 선정을 위해 개시제 종류에 따라 반응속도에 미치는 영향을 관찰하였다. 15 wt%/단량체 PVA의 용액에 85 °C에서 VAc와 BA를 95:5의 비율로 혼합한 단량체를 0.7 wt%/단량체의 KPS와 APS를 각각 투입하여 공중합한 경우의 전환율을 비교하였다. Figure 2에서 나타난 바와 같이 KPS를 사용한 경우가 APS의 경우보다 전환율이 약간 높음을 알 수 있었다. 이것은 KPS의 경우가 라디칼 생성이 빠른 것에 기인하는 것으로 보인다. Figure 3은 개시제 KPS의 농도가 중합에 미치는 영향을 관찰하기 위해 중합 조건에서 KPS 농도를 0.35, 0.7, 1.4 wt%/단량체로 시간에 따른 전환율을 측정 한 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 0.7 wt% 이상에서 95% 이상의 높은 전환율을 나타내었고 KPS 농도 0.35 wt%에서는 전환율이 90% 이하로 저조함을 보였다. 그 이유는 개시제량이

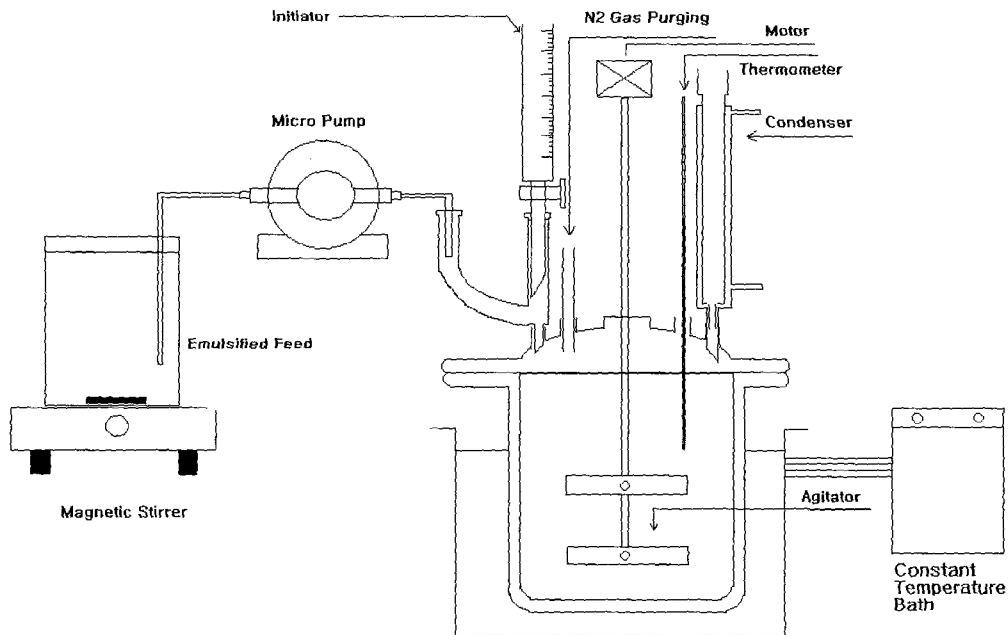


Figure 1. Experimental apparatus for VAc-BA copolymer emulsion polymerization.

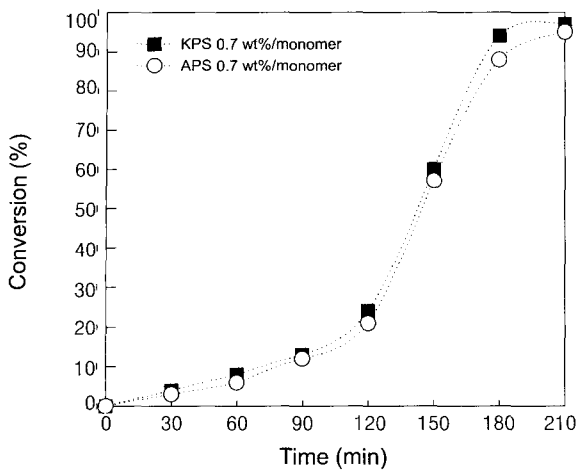


Figure 2. The variation of conversion with time for initiators.

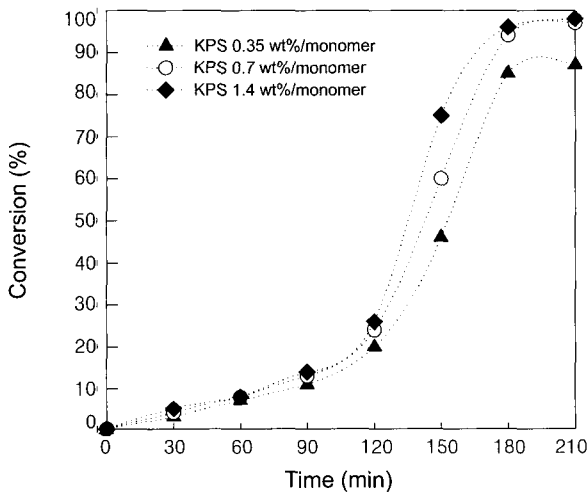


Figure 3. The variation of conversion with time for initiator concentration at PVAc-PBA copolymerization.

많은 경우는 열분해에 의한 라디칼이 쉽게 생성되어 동일한 시간에 많은 곳에서 중합반응이 진행되므로 전환율이 높게 나타나는 반면에 그 중합열로 인해 입자의 표면에 보호 콜로이드 층이 파괴되어 입자간 응집이 일어났으며, 개시제 양이 적은 경우는 생성되는 라디칼이 적어 단량체와의 충돌 가능성이 희박하여 상대적으로 전환율이 낮아진 것으로 보인다. 따라서 응집물이 적고 전환율이 높은 에멀전 입자를 얻기 위해서 PVAc-PBA 공중합시 적절한 개시제 농도는 KPS 0.7 wt%/단량체인 것으로 보여진다.

보호 콜로이드의 영향. PVA는 분자량의 크기에 따라 제품번호가 달리 정해지는데 205, 217, 224의 순서로 분자량이 커진다 (Table 1). Figure 4는 보호 콜로이드로 사용

Table 1. Specifications and Uses of a Kind of PVA

	205	217	224
application	adhesive for dehumidifying	adhesive for dehumidifying & paper	adhesive for paper
viscosity (cps*1)	5.0~5.6	25.5~28.5	44.0~55.0

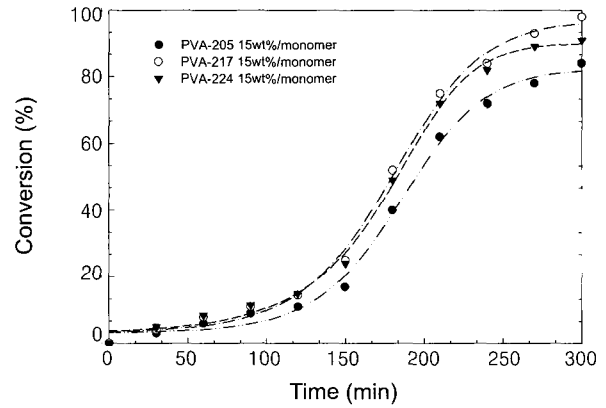


Figure 4. Effect of kinds of protective colloid on the conversion of PVAc-PBA emulsion polymerization.

되는 PVA 종류에 따른 반응속도를 살펴보기 위해 PVA 205, 217, 224 각각의 함량을 15 wt%/단량체로 하고 0.7 wt%/단량체의 개시제 KPS를 사용해 85 °C에서 VAc와 BA를 공중합한 경우 시간에 따른 전환율을 나타내었다. PVA-205는 분자량이 너무 작아 PVAc-PBA 공중합체 입자표면을 감싸는 보호 콜로이드 기능이 떨어져 입자의 성장이 원활하지 못하여 입자간 응집이 생기고 입자수가 상대적으로 작아서 반응 장소를 충분히 제공하지 못하므로 전환율이 80% 미만으로 나타났으며, PVA-224는 분자량이 너무 커서 보호 콜로이드의 기능은 우수한데 반응종료 지점에서 점도가 높아 단량체의 침투가 느려져 전환율이 91% 정도로 낮았다. 따라서 PVA-217이 전환율을 98%로 가장 높았고, 보호 콜로이드로서의 기능 또한 우수하였다.

Figure 5와 6은 보호 콜로이드로 사용된 PVA-217이 반응속도에 미치는 영향과 점도의 변화를 살펴보기 위해 0.7 wt%/단량체의 개시제 KPS를 사용해 85 °C에서 PVA-217의 양을 달리하여 VAc와 BA를 공중합한 경우 시간에 따른 전환율과 보호 콜로이드량 변화에 따른 점도의 변화를 나타내었다. Figure 5에서 나타나는 바와 같이 보호 콜로이드의 함량이 증가함에 따라 전환율이 높아짐을 알 수 있다. 이는 보호 콜로이드의 양이 늘어날수록 중합중 입자를 안정화시키고 또한 새로운 입자의 생성을 유도하여 성장하는 입자와 함께 반응 장소를 많이 제공함으로써 수상에서 분해된 라디칼이 보다 빨리 입자내

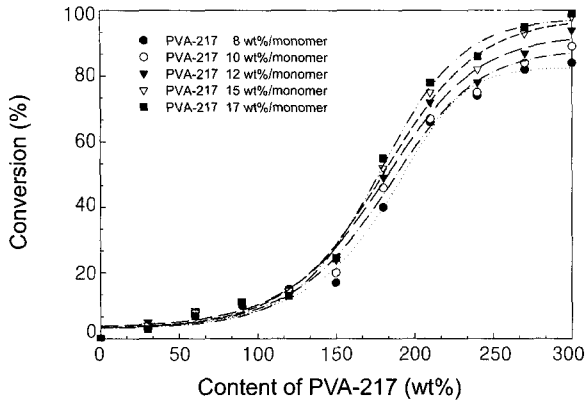


Figure 5. The variation of conversion with time for protective colloid.

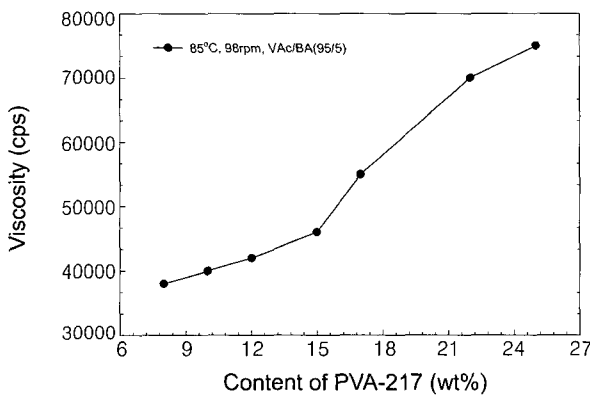


Figure 6. Viscosity of polymer according to the content of PVA-217.

부로 유입되어 동시에 반응을 일으키므로 중합속도가 빠른 것이다. 또한 Figure 6에서 보이는 바와 같이 보호 콜로이드의 양이 증가할수록 점도가 상승함을 알 수 있는데, 이 이유 또한 보호 콜로이드의 양이 증가할수록 보다 많은 입자가 형성되고, 입자간의 간격이 보다 좁아져 입체장애가 생김으로 인해 점도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 따라서 최적의 PVA-217 함량은 15 wt%/단량체임을 알았다.

중합온도의 영향. Figure 7은 PVAc-PBA 공중합체 유화 중합시의 온도를 70~90 °C까지 달리하면서 시간에 따른 전환율의 관계를 나타내었다. 이때 개시제는 KPS를 사용하여 중합시간을 6시간으로 하였다. Figure 7에서 보는 바와 같이 중합온도가 상승하게 되면 개시제의 분해가 빨라져 라디칼 발생이 용이하므로 중합속도가 빨라져 중합 전환율이 상승하게 되는 반면 90 °C 이상의 온도에서는 보호 콜로이드층의 파괴로 입자내부의 고분자들이 보호 콜로이드층 외부로 나와 서로 응집되어 전환율이

다소 낮아지는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 따라서 응집물의 생성없이 높은 전환율을 얻을 수 있는 85 °C가 최적의 중합온도였다.

BA 함량에 따른 영향. PVAc 단독중합과 PVAc-PBA 공중합의 중합속도를 Figure 8에 나타내었다. PVAc 단독중합에서는 VAc 함량 292.1 g을 투입하였고, PVAc-PBA 공중합에서는 VAc-BA의 함량을 95:5 wt%로 하여 85 °C에서 15 wt%/단량체 PVA를 용해시킨 뒤 개시제 0.7 wt%/단량체 KPS와 함께 단량체를 투입하였다. VAc 단독중합에서는 VAc가 PVA와 함께 친수성 단량체로 일부 물에서 반응하여 입자를 생성하여 보호 콜로이드에 의해 안정화되면서 연속 중합이 일어나 98%의 전환율을 보이는 반면, VAc-BA 공중합일 경우 BA가 물에 대한 용해도가 비교적 떨어져서 입자 생성이 물에서보다는 물에 용해되어있는 PVA에 의해 안정화가 되고 나서 단량체가 PVA 내부에 들어가서 반응을 하므로 전환율 95%로 상대적으로 조금 낮은 전환율을 보이는 것으로 생각된다.

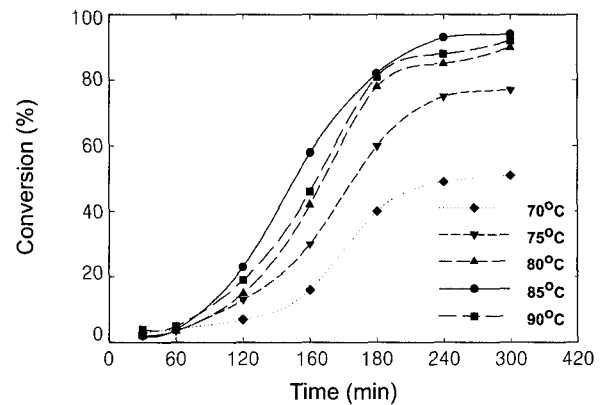


Figure 7. Effect of temperature on the rate of emulsion polymerization.

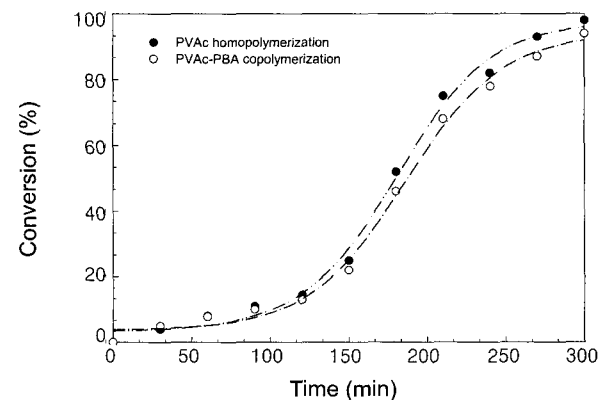


Figure 8. The variation of conversion in comparison of PVAc homopolymerization with PVAc-PBA copolymerization.

Figure 9는 위의 조건에서 제조된 PVAc-PBA 공중합체 에멀전의 시간에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다. Figure 9에서 보는 바와 같이 시간이 지남에 따라 점도가 상승하고 있는데, 이것은 단량체가 연속적으로 투입되어 중합됨에 따라 고형분이 증가하게 되며, 입자수 또한 증가하게 되고 계속해서 입자가 성장하여 최종밀조건에 가까워짐에 따라 입자간 입체장애가 발생하게 되어 점도가 상승하는 것으로 생각된다. Table 2와 Figure 10은

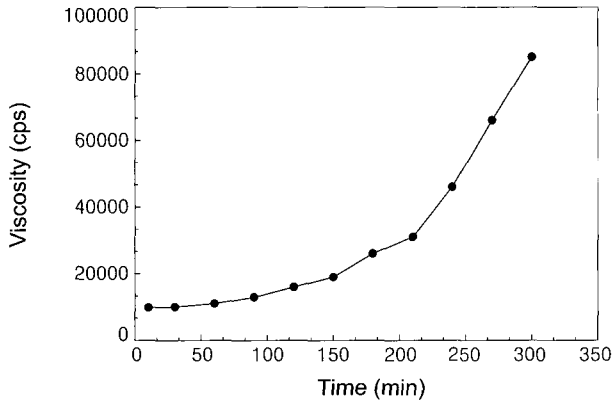


Figure 9. The variation of viscosity in PVAc-PBA copolymerization.

Table 2. Conversion and Emulsion Stability on BA Content of PVAc-PBA Copolymerization

BA wt%/monomer	conversion(%)	emulsion stability ^a
3	97	0.93
5	95	0.92
7	94	0.64
9	91	0.42
11	89	0.33

^aMaron test method.

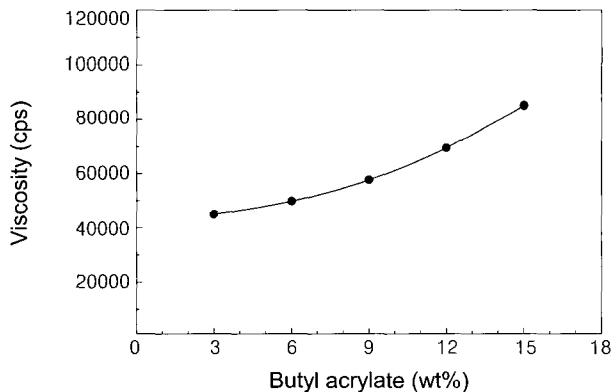


Figure 10. The variation of viscosity for butyl acrylate content on total monomer to copolymerization of PVAc-PBA latex.

PVAc-PBA 공중합에 있어 BA의 함량에 따른 전환율과 입자 안정성 그리고 점도의 변화를 나타내었다. Table 2와 Figure 10에서 보듯이 BA의 함량이 증가함에 따라 전환율과 입자안정성이 낮아지고 점도는 높아지고 있는데, 5 wt%/단량체 이상에서 입자 안정성이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있고, BA의 함량이 증가함에 따라 입자경이 증가하고 또한 보호 콜로이드 PVA와 일부 상분리가 일어나 입자와 입자간 PVA 용액이 많이 존재함으로 인해 입자간 입체장애가 생겨 점도가 상승하는 것으로 생각된다.

입자형태 관찰. Figure 11은 반응온도 85 °C, PVA-217의 함량 15 wt%/단량체에서 전체 고형분율을 40%로 하여 제조된 PVAc 에멀전과 PVAc-PBA 에멀전을 1 wt%로 희석하여 TEM 촬영한 사진이다. PVAc 단독중합 에멀전 입자 (a)와 PVAc-PBA 단량체 혼합비 95:5의 공중합체 에멀전 입자 (b)의 입자 모양을 TEM 촬영한 사진이다. (a)는 PVAc 에멀전 입자는 T_g가 35 °C이므로 일그러짐 없이 건조되어 입자 표면이 매끈한 둥근 모양을 보이고 있으나 (b)인 경우는 입자경이 비교적 약간 커지고 공중합된 PBA에 의해 T_g가 29 °C가 되므로 약간 soft 하게 되어 건조되는 과정에서 표면의 일그러짐이 생겨 입자의 표면이 매끈하지 못한 것 같다.

유리 전이 온도. 일반적으로 T_g를 계산하는 Fox equation은 다음과 같다.²¹

$$\frac{1}{T_{gAB}} = \frac{1-w_B}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}}$$

T_{gAB}는 반응물의 T_g이고, w_B는 성분 B의 질량비, T_{gA}, T_{gB}는 성분 A, B의 T_g를 나타낸다. 본 실험에 사용된 단량체인 PVAc, PBA의 T_g는 각각 28 °C, -54 °C이며 이 값을 위의 식에 대입하여 이론값을 얻을 수 있다.

Figure 12는 PVAc-PBA 에멀전 입자의 이론적인 T_g와

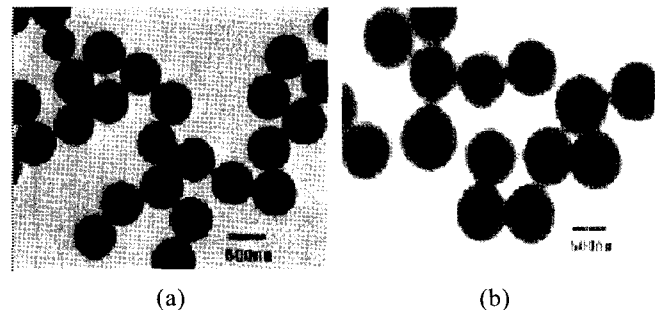


Figure 11. TEM micrograph of PVAc (a) and PVAc-PBA (b).

실험에 의해 제조된 시료의 T_g 를 비교 분석하였다. 보호 콜로이드로 사용된 PVA의 함량을 15 wt%/단량체로 BA의 함량을 3~15 wt%/단량체로 변화하여 공중합하여 제조된 시료의 T_g 측정 결과로서 Figure 12에서 보는 바와 같이 -54 °C의 T_g 를 가진 PBA의 함량이 많을수록 PVAc-PBA 에멀전 입자의 T_g 가 낮아짐을 알 수 있다. 또한 이론값과 실제 실험값이 비슷한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 3 wt%/단량체일 때는 이론 T_g 가 32.4 °C인데 실험값은 41.2 °C이고, 9 wt%/단량체일 때 이론값은 26.6 °C인데 실험값은 37.4 °C이고, 15 wt%/단량체일 때 이론값은 20.9 °C인데 실험값은 31.1 °C으로 같은 경향을 보이고 있는데, 이것은 VAc와 BA가 입자 내에서 각각 별도로 중합되지 않고 공중합이 되어 있음을 알 수 있고, 또한 이론값 보다 실험값이 높은 이유는 용액 중합에 비해 유화 중합의 특성인 고분자량을 가지기 때문인 것으로 생각된다.

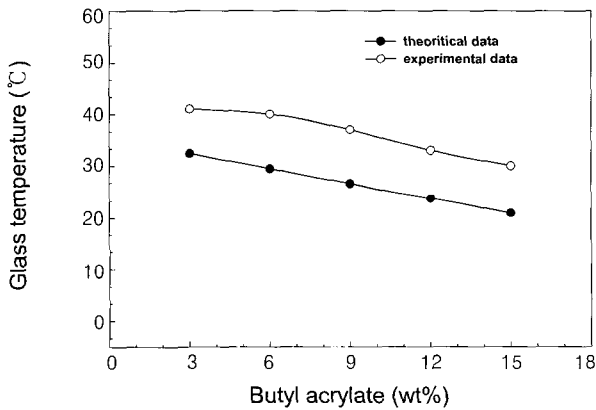


Figure 12. The variation of glass temperature for butyl acrylate content on total monomer to copolymerization of PVAc-PBA latex.

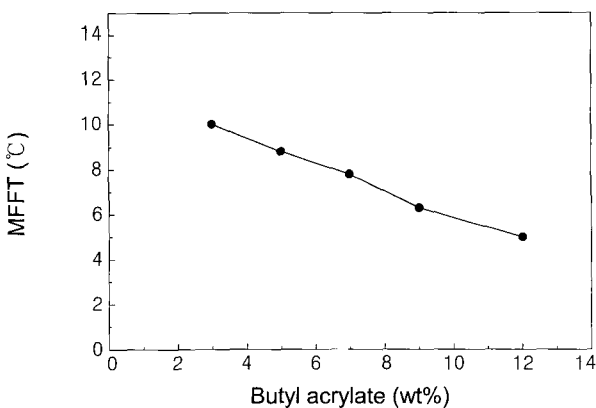


Figure 13. The variation of minimum film formation temperature for butyl acrylate content on total monomer of PVAc-PBA latex.

필름형성 온도. Figure 13은 85 °C에서 보호 콜로이드 PVA 15 wt%/단량체, 개시제 KPS 0.7 wt%/단량체를 사용하고 단량체 VAc와 BA의 혼합비에서 BA의 함량을 증가하여 중합한 공중합체 에멀전을 75 mm cube applicator에 도포한 후 5분 후 필름형성 여부를 확인하여 측정된 것이다. Figure 13의 결과에서 알 수 있듯이 PVAc-PBA 공중합 에멀전인 경우 공중합한 BA의 함량이 3 wt%/단량체는 필름형성 온도가 10 °C이고, 7 wt%/단량체는 필름형성 온도가 7.8 °C이며, 12 wt%/단량체는 필름형성 온도가 5 °C로 BA의 비율이 증가할수록 MFET가 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 공중합한 BA의 T_g 가 낮아 필름형성 시에 soft하게 되어 입자간의 충분한 용착이 잘 일어났기 때문이다.

접착력 및 내수력. Table 3은 보호 콜로이드 PVA의 함량변화에 따른 상태접착 강도와 입자 안정성을 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 PVA 함량이 늘어나면 에멀전 입자의 안정성은 증가하나 목재의 접착 강도는 반대로 떨어짐을 알 수 있는데, 그 이유는 보호 콜로이드로 사용된 일정량의 PVA는 내부의 PVAc-PBA 공중합체와 그 라프트되어 강도가 증가하나 과량의 PVA인 경우는 그 라프트되지 않고 입자와 입자 사이에 홀로 존재하는 경우가 많다. 따라서 홀로 존재하는 PVA는 전체 응집력을 약화시켜 접착력이 저하되는 것으로 보인다. Figure 14와 15는 PVA 함량과 BA 함량에 따른 내수접착 강도를 나타내

Table 3. Adhesive Strength and Stability of Emulsion according to the Content of Protective Colloid

PVA content (wt%/monomer)	adhesive strength (Kgf/cm^3)	stability of emulsion
10	140	0.72
15	130	0.92
20	115	0.95

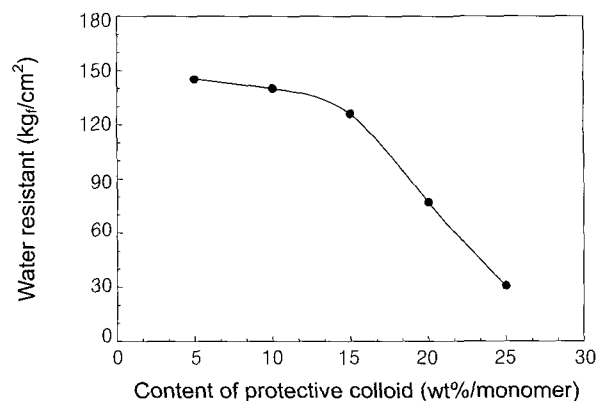


Figure 14. Effect of water resistance with content of protective colloid.

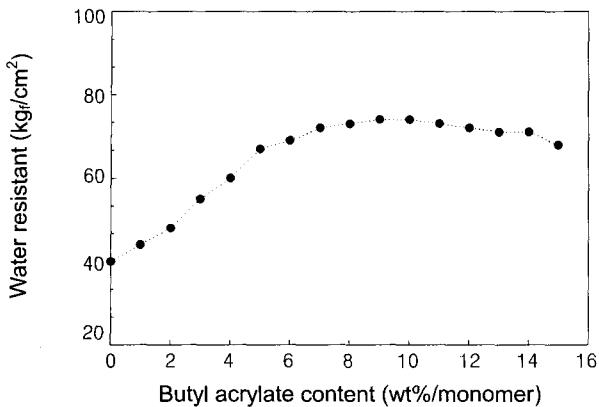


Figure 15. Effect of water resistance with content of butyl acrylate.

고 있는데, Figure 14에서 보는 바와 같이 PVA의 함량이 증가함에 따라 내수 접착력이 감소함을 보이고 있다. 이것은 PVA가 친수성 고분자로 중합 안정성에는 도움이 되나 접착 후 시료가 물에 침적되어 있는 동안 물에 의해 공중합체 필름이 용해되어 접착된 부위가 들떠서 내수 접착력이 감소하는 것이다. 그리고 Figure 15에서는 BA의 함량이 증가함에 따라 내수 접착력이 증가함을 보이고 있는데 VAc보다 소수성인 BA의 함량이 증가함에 따라 물에 대한 공중합체 필름의 용해가 작아져서 내수 접착력이 증가함을 알 수 있다.

4. 결론

보호 콜로이드 PVA 존재하에서 VAc와 BA를 공중합하여 PVAc-PBA 공중합체 에멀전을 제조함에 있어 보호 콜로이드를 이용한 유화 중합의 특성을 고찰하고 개시제의 영향, 보호 콜로이드의 영향, 공중합된 BA의 함량에 따른 영향, 반응온도의 영향, 목재용 접착 강도, 입자 형태 및 바인더로서의 사용가능성 등을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 보호 콜로이드 PVA의 존재하에서 PVAc-PBA 공중합체 에멀전 제조시 85 °C에서 보호 콜로이드 PVA-217 15 wt%/단량체가 전환율이 높으면서 작업성이 우수한 점도의 에멀전을 얻었다.

2) PVAc-PBA 공중합시 전환율, 점도, 입자 안정성, 입자 형태, 접착 강도 등의 측정결과 BA의 최적 함량은 5 wt%/단량체임을 알았다.

3) 개시제가 중합에 미치는 영향을 고찰한 결과로 KPS 0.7 wt%/단량체의 개시제 농도로 85 °C에서 중합한 것이 응집물 생성이 거의 없고 전환율이 가장 높은 PVAc-PBA 공중합체 에멀전을 얻었다.

4) 상태 접착력, 내수 접착력의 측정에서 PVAc 단독 중합체보다 PVAc-PBA 공중합체 에멀전이 우수함을 알았다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 (KOSEF) 지정 신소형재 가공정정 공정개발 연구센터 (R12-2002-058-03003-0 (2003)) 지원으로 수행되었음.

References

1. Korea Institute for Industrial Economics & Trade, Tech. Adhesive, Sep. (1983).
2. W. O. Hermann and W. Haehnel, U. S. Patent I,672,156 and Ger. Patent 450,028 (1928).
3. G. Odian, Principles of Polymerization, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1981.
4. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947).
5. W. V. Smith and R. W. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
6. W. V. Smith, *J. Am. Soc.*, **70**, 3695 (1948).
7. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, **24**, 314 (1957).
8. J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.*, **33**, 487 (1958).
9. J. T. O'Toole, *J. Polym. Sci.*, **C27**, 171 (1969).
10. S. Katz and G. Seidel, *J. Polym. Sci.*, **C27**, 149 (1969).
11. S. S. Medvedev, *IUPAC Int. Macromol. Chem. (Budipast)*, **VI**, 39 (1969).
12. J. Ugelstad, M. El-Asser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.*, **11**, 503 (1952).
13. A. E. Alexander and D. H. Napper, *Prog. Polym.*, **3**, 145 (1971).
14. M. Nomura, M. Harada, K. Nakagawara, W. Eguchi, and S. Nagata, *J. Chem. Eng. (Japan)*, **4**, 160 (1971).
15. R. M. Fitch and C. H. Tsai, *Polymer Colloids*, 1st ed., Plenum Press, New York, 1971.
16. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *Prog. Colloid Interface Sci.*, **3**, 158 (1975).
17. B. Jacobi, *Angew. Chem.*, **64**, 539 (1952).
18. W. J. Priest, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1077 (1952).
19. D. M. French, *J. Polym. Sci.*, **32**, 395 (1961).
20. J. T. O'Donnell, R. B. Mesrobian, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci.*, **28**, 171 (1958).
21. Joel R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1995.
22. H. E. Jeoung, S. J. Ji, and S. J. Lee, *Polymer (Korea)*, **26**, 759 (2002).