

Poly(vinyl alcohol)를 이용한 Poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전 중합에서 그래프트 연구

최용해

(주)바커 케미칼 코리아 기술연구소
(2010년 11월 14일 접수, 2010년 11월 18일 채택)

Study on the Graft Effect in Emulsion Polymerization of Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Using Poly(vinyl alcohol) as Emulsifier

Yong-Hae Choi

Wacker Chemicals Korea Inc. No 419, Gyeonggi R&DB Center, 906-5, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-766, Korea
(Received November 14, 2010; Accepted November 18, 2010)

요 약: 자동화된 반응 열량계를 이용하여 중합비율을 관찰하면서 blockiness가 다른 PVOH를 이용하여 VAE 에멀전을 합성하였다. 입자 분포도를 관찰 결과 단량체와 물과 비율에 따른 일정한 그래프트율은 없었다. 초기 단량체-물의 비율이 낮은 곳에서 겔 효과가 관찰되었다. 또한 입자 분포는 넓고 이중 피크가 관찰되었다. 지속적으로 제한적으로 응집되면서 입자성장이 이루어지는 것이 관찰되었다. 이것은 제한적인 응집현상과 사슬이 PVOH로 그래프팅되어 발생한 결과로 판단된다.

Abstract: An automated reaction calorimeter was used to directly monitor the rate of emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) (PVAs) having different degrees of blockiness. By using this technique in conjunction with other off-line measurements of the evolution of particle size distributions, important details of the process were observed. No constant graft rate period was observed for both low and high initial monomer-water ratios. The gel effect was observed for the low monomer-water ratio recipe. The particle size distributions were broad (particle diameter 40~100 nm) and bimodal. Continuous nucleation was observed to be accompanied by ‘limited aggregation’ and flocculation during the particle growth stages. It was speculated to be due to the occurrence of the extensive ‘limited aggregation’ and chain transfer to PVA leading to grafting.

Keywords: Vinyl acetate-co-ethylene, PVOH, EVA emulsion, VAE emulsion, adhesive

1. 서 론

유화 중합 과정에서, 콜로이드로써 안정적인 입자를 생성하려면 일반적으로 유화제가 사용된다. 전통적인 방법은 이온형 유화제를 사용하여 정전기 안정화 시스템을 이루고, 안정화된 시스템의 전기 이중층은 입자 주변의 상호 반발에 의해 안정성을 지속적으로 부여해 왔다. 고분자형 안정화 시스템에서는 고분자들이 입자의 표면으로 그래프트나 혹은 다른 흡착과 같은 물리적인 방법으로 부착되어 다양한 방법으로 입자의 안정

성에 기여한다고 알려져 있다[1].

VAE 에멀전 안정화와 관련하여, 일반적으로 VAE 에멀전 중합시에는 보호 콜로이드로 PVOH를 이용하나, 가장 효과적인 고분자 안정제들은 그래프트형 공중합 고분자이거나 친수성 고분자들로 알려져 있다. 용해시 일반적으로 고분자의 불용성 부분들은 안정화되어 콜로이드 입자 쪽으로 흡착되어 있다. 수용성 부분들은 용매인 수계로 위치되어 있다. 두 입자가 충돌할 경우, 흡착된 물질들이 서로 떨어지는 것을 막기 위하여 일부분은 반발력으로 안정화 되거나, 산란과 같이 전하가 많은 지역인 입자 표면층을 피해 보다 안정된 곳에 위치한다. 결과적으로 효과적으로 흡착을 방해하

†Corresponding author: Yong-Hae Choi (Yong-Hae.Choi@wacker.com)

며, 부피 반발력과 삼투압에 의하여 안정화된다. 중간 정도의 분자량($77,000 \sim 79,000 \text{ g mol}^{-1}$)과 부분 검화도 (최대 90% 정도) 그리고 blocky PVOH가 VAE 에멀전 중합에 효과적인 것으로 알려져 있다[2]. 소수성의 PVOH 부분은 VAE (또는 그래프트)에 1차적으로 흡착 부분을 제공하고, 친수성 PVOH 부분들은 수계상으로 배향되어 안정화에 기여한다[3]. PVOH 분자들이 VAE에 그래프트 된다는 사실에는 여러 가지 근거들이 있지만, 흡착 또한 상당히 발생한다는 것으로 알려져 있다. VAE 블록을 구성하는 것이 PVOH 블록의 ‘loops’ (각각의 사슬 말기에 첨부된 하나 또는 둘 모두)와 ‘tails’로부터 PVOH 블록이 형성되는 동안 구성된다. PVOH의 이러한 유형들은 안정된 흡착과 에멀전 입자가 VAE를 포함하고 있어 PVAc의 유화 중합에 적합하다[4].

상품화된 PVOH들은 acetyl 함유량과 4% 수용액의 점도로 구분된다. PVOH 구조 변형에 의해 acetyl 함유량과 4% 수용액에 의해 결정되는데, 예를 들어, stereoregularity, acetyl의 분자 내의 분포도, 평균 acetyl 길이, long-chain과 shor-chain 등에 의하여 결정된다[5]. 에멀전의 점도, 입자크기, 안정성 그리고 동결안정성 등은 중합에 사용되는 PVOH의 분자구조에 의해 결정된다. PVOH 특성과 실험 조건의 차이로 인해 개시제의 농도, PVOH의 입자수 그리고 중합속도에 따른 변수 등은 배제되었다. O'Donnell은 부분검화도(듀폰의 Elvanol 51-05)를 유화중합에 사용하였고, 개시제 농도 $[I]$, 유화제 농도 $[E]$ 라고 가정할 때, 반응속도 R_p 는 $[I]^{0.7} \times [E]^{0.6}$ 에 의존한다고 보고하였다[6]. Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) (KPS) 개시제의 라디칼 분해속도는 개시제 농도의 1.5배의 힘에 의존하고, 높은 반응 순서의 주된 이유는 개시제 농도로 인하여 발생한다고 알려져 있다. Gulbekian의 연구에 따르면, KPS의 분해속도는 PVOH와 관계가 있다고 한다[7]. 개시제 분해 속도 R_i 는 $[I]^{1.0} \times [V]^{0.5}$ 로 정의되고 여기서 $[V]$ 는 고분자 안정제의 농도를 나타낸다. Dunn 또한 PVOH가 쉽게 KPS에 의해 oxidize되고, KPS의 분해속도에 영향을 미친다고 보고하였다[8-12].

- 중합속도 R_p 는 단량체 액적들이 소멸되면서 Interval III 단계에서 단량체 농도에 대한 반응이고, 최소한 20~80%의 전환이 일어나고, 전환이 지속적이면서 일정하게 발생하는 시기이다.

- 입자의 수 N_p 은 20%의 전환 후의 단량체 농도에 의존된다.

- R_p 는 비례에 대해 0.2배의 힘이 N_p 에 영향을 준다.
 - 유화제 농도에 대한 비율의 의존성은 최대 0.25이다.
 - 분자량은 주로 단량체들의 이동에 따라 결정되며, Gel 효과는 없는 것으로 파악되고, 일반적으로 작다.

이러한 현상은 상대적으로 높은 용해도를 갖는 VAc

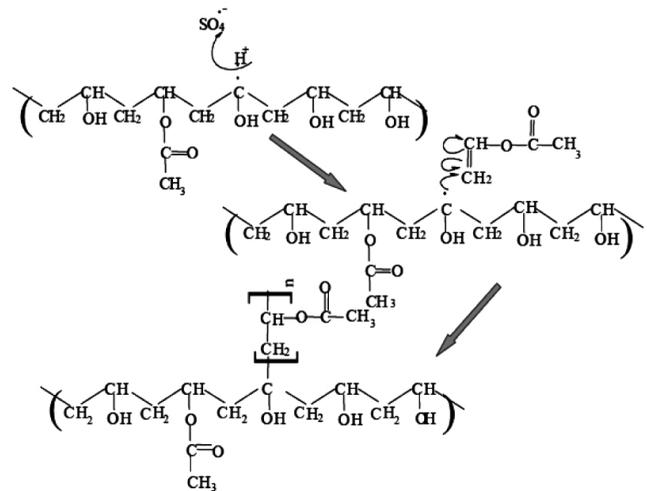


Figure 1. Schematic diagram showing the proposed mechanism of grafting onto PVOH via abstraction of the methine-H by a persulfate ion radical, followed by reaction of the free radical of the methine carbon with the vinyl monomer with final formation of PVOH-g-(vinyl acetate).

의 단량체와 고분자 간의 높은 사슬 이동으로 인해 발생하는 것으로 판단된다. PVOH와 VAE의 단량체 사이의 그래프트는 VAE에 macroradical의 반응 다음에 PVOH로 free radical의 사슬이동에 의하여 급격히 발생한다고 할 수 있다. 부분검화 PVOH는 그래프팅이 발생할 수 있는 여러 부분이 있다. Figure 1에 PVOH에서 발생할 수 있는 예를 나타내었다.

이 연구의 목표는 VAE 에멀전 중합시 PVOH를 보호 콜로이드로 사용하고, 개시제로 KPS와 유화제를 사용할 때 발생하는 그래프트와 메카니즘을 체계화 하는 것이다. 세 가지의 다른 blockiness를 가지는 PVOH를 이용하여 VAE 에멀전을 중합하는 동안 발생하는 입자핵의 역할을 이해하기 위해 고압반응기를 이용하여 유화중합을 실시하였다. 유화중합을 이용하여 PVOH의 blockiness에 따라 그래프트가 어떤 형태로 영향을 미치는지 조사하였는데, 그래프트 효율이 변화한다면, 중합속도 차이를 나타낼 수 있고, 그래프트의 양, 입자수의 변화, 그리고 최종적으로 물성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, 수계 상에서 잔류 acetate들이 PVOH에 어떤 영향을 미쳐 고분자를 형성하는지, 그리고 어떻게 마이셀이나 영킴 형성에 영향을 미치는지, 입자핵들이 입자로 성장하는 동안 이러한 영킴 과정 중 어떻게 그래프트 형성에 영향을 미치는지를 연구하고자 하였다.

일부 학자들은 위의 이론에 동의를 하나, 다른 학자들은 PVOH의 역할과 반응에 대한 해석에 다소 회의적이다[13]. 특히,

- 소수성의 아세테이트 블록 응집, 형성된 PVOH 마이셀로부터 친수성 블록으로부터 수계상 단계로 확장

되는 과정

- 입자가 지속적으로, homogeneous nucleation 메커니즘을 통해 생성되는 과정
- 부분검화된 PVOH에 그래프트된 VAE에 의한 에멀전의 안정성 향상에 관한 이론
- 전환비율은 이온계면활성제와 같은 결과를 얻지만, 중합비율은 일반적으로 낮다는 이론

고분자 계면활성제의 존재하의 중합은 수계상 macromolecular 응집 현상과 PVOH의 전이반응로부터 반응 속도론에 따라 고분자가 생성된다. 이상적인 안정화 시스템은, 중합이 이루어지는 동안 중요한 자유 라디칼의 이동성(즉, 에멀전 입자에서/desorption으로 흡수)과 함께 homogeneous/coagulative 입자핵생성 메커니즘에 의하여 이루어진다. 비슷한 nucleation 메커니즘은 비교적 수성인 VAE로부터 형성된 PVOH의 마이셀로부터 형성된다는 것이 알려져 있다. 하지만, 여러 논문에서 발표된 것과 같이, 형성된 PVOH 마이셀에 수용성 VAE는 최소한 PVOH 사슬에 그래프트 되고 열역학적으로 안정화된다. 자유 라디칼의 이동성은 감소 될 것이고, 모든 중합 인자들도 변경될 것이다. 예를 들면, 전과 속도 계수 K_p 는, 종료 속도 계수 K_t , 사슬 이동 kt_r , 그리고 한 개의 입자에 대한 자유 라디칼 수 n 등이 변화될 수 있다.

실험은 고형분 10%와 25%에서 다양한 PVOH를 사용하여 중합한 제품을 이용하여 실시하였다. 입자 크기 분포도(particle size distribution (PSD))를 근거로 하여 각 샘플에 대한 입자수와 각각의 입자에 대한 라디칼의 전체적인 수 그리고 전체 면적을 추정하였다. 이러한 실험들은 핵 형성과 Gel 효과에 대한 앞선 여러 논문들과 유사한 결과가 관찰되었고, 널리 알려진 이론에 의하면, VAE의 경우 입자로 전이되어 종결단계에 이른다고 알려져 있다[14]. 만약 항상 종결단계가 exit에 의하여 이루어지고, exit는 항상 종결된다고 가정한다면, 다음과 같이 간단히 설명할 수 있다. 중합 속도는 $[M]_p$ 에 비례하고, 이것이 이동속도라고 하면, $[M]_p$ 는 감소할 것이고, 중합체 분자는 서서히 성장하지만, 비례하여 더 오래 존재하고, 전체 전환율은 일정하게 유지 될 것이다. Nucleation 기간의 연장을 제한하는 두 가지 주요 변수가 있기 때문에 nucleation의 성장기간 동안 유화제가 수계상에 녹는 제한성과 단량체 액적의 형성들은, 높은 초기 단량체-물의 비율에서 단량체 액적이 형성되는 시간을 증가시킬 것이고, 단량체 액적들은 긴 homogeneous nucleation 주기에 의하여 형성될 것으로 추측할 수 있으며, 따라서 일정한 속도 주기가 관찰되었다[15].

Table 1. Recipe of VAE emulsion polymerization

Stage	Ingredient	Mass (%)
Seeding stage 60 min, 55°C	Deionized water	24.79
	VAc	35.50
	PVOH	0.89
	KPS	0.07
	NaHCO ₃	0.01
	Deionized water	18.31
Feeding stage 150 min, 80°C	Mixture before feeding	VAc 11.3 Ethylene 8.12
	PVA	0.89
	KPS	0.10
	NaHCO ₃	0.01

2. 실험

2.1. 원료

PVA는 검화도가 87~89%이며, blockiness가 다른 세 가지 PVA (Poval 217 (Low), 217E (mmedium), 217EE (high))는 일본의 Kuraray사 제품을 사용하였다. 삼성 BP로부터 공급받은 VAc는 중합방지제를 제거하기 위하여 질소 분위기 하에 증류하여 사용하였다. Ethylene은 SK로부터 공급받아 수분 필터만 통과시킨 후 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 과황산칼륨(KPS)과 중조(sodium bicarbonate, SBC)는 99.9%의 덕산약품의 제품을 사용하였고, 중합 시 사용된 물은 이온을 제거한 후 사용하였다.

2.2. 에멀전 중합

에멀전 중합은 두개의 baffler와 세 개의 임펠러가 있는 온도와 교반속도가 조절되는 18리터 고압반응기를 이용하여 중합하였다. 점도 등에 대한 교반속도의 영향을 최소화하기 위하여 일정한 교반속도를 유지하였다. 샘플 채취는 고압반응기 상부로부터 교반하는 동안 두 번째와 세 번째 임펠러 사이에서 채취하였다.

반응 배합비는 Table 1에 나타내었으며 최종 고형분이 55.61%가 되도록 하였다, 산화 반응을 방지하기 위하여 질소 분위기 하에서 VAc, PVA, SBC와 이온이 제거된 물을 반응기에 넣고 온도를 80°C로 상승시켜 중합을 시작하였다. Seed를 형성하기 위하여 개시제인 KPS 용액을 60 min 동안 일정하게 투입하였고, ethylene은 압축기를 이용하여 0.29 ml/min의 속도로 투입하였다. 10 cm Rushton 교반기를 이용하여 300 rpm의 속도로 교반하면서 반응시켰고, 30 min마다 약 20 ml의 샘플을 채취하였다. VAE 에멀전 중합 시 여러 가지 변수들이 그라

프트 정도와 물성에 영향을 미친다고 발표되어 있으므로[16], 본 연구에서는 변수들을 최대한 줄이기 위하여 ethylene을 제외하고는 동일한 조건 하에서 실시하였으며, 이 때 발생하는 VAE 및 PVA 사이의 그래프팅에 대하여 연구하였다.

2.3. NMR 분광학

그래프트를 설명하기 위하여 검화도가 다른 PVA를 이용하여 NMR 분석을 실시하였다. 67% 전환제품과 97% 전환제품에 대하여 아세트나이트릴에 용해시켜 분석하였고, Aldrich사로 부터 얻은 표준 PVA (M_w : 170,000 g/mol)제품과 blockness가 낮은 PVA (Poval 217E)를 그래프트한 PVA-g-VAE와 수용성용액인 PVA 용액을 ^{13}C -NMR를 이용하여 분석하였다. ^{13}C -NMR은 500 Mhz에서 6000 scans으로 측정하였다. NMR tube는 외경이 5 mm 및 10 mm인 tube를 이용하여 실시하였다. 모든 화학적 이동은 tetra-methyl silane (TMS)를 이용하여 기준으로 하였다. 용매로는 d^6 -dimethyl sulfoxide (DMSO)를 사용하였다.

2.4. 입자 크기와 입자 분포도

에멀전 입자의 크기와 분포도는 capillary hydrodynamic fracti-onation (CHDF, Matec Applied Science, Model 1100)으로 측정하였다. 액체 질소를 이용하여 uranyl acetate를 희석하고 냉각하여 분석하였다. 물에 의하여 가소화된 경우나 T_g 가 0°C 이하인 경우와 같은 부드러운 VAE 에멀전은 전자현미경에서 샘플들의 냉동 건조에 의하여 변형, 유착 등에 영향을 미치기 때문에 제거하여야 한다. 따라서 CHDF용 샘플은 $0.45\ \mu\text{m}$ 필터를 이용하여 CHDF에 주입하기 전에 여과하였다. 이것을 이용하여 수평균(D_n), 평균부피(D_v), 중량평균입경(D_w)과 입도분포도(PSD)도 측정하였다. 각 샘플들은 최소한 두 번 이상씩 분석한 평균값을 이용하였다. dm^3 당 입자의 수와 N_p 는 중량 및 PSD 측정으로부터 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$N_p = \frac{6M_0X_g}{\pi\rho\sum n_i D_i^3} \quad (1)$$

여기서 M_0 는 수계상에 반복적으로 투입된 초기 단량체의 양(g/dm^3), X_g 는 각 성분들에 대한 실제 중량 전환율, ρ_{ib} 는 고분자 밀도(VAE에 대한 $1,191\ \text{g}/\text{dm}^3$), 그리고 N_i 는 입경 D_i 에 대한 입자의 분율이다.

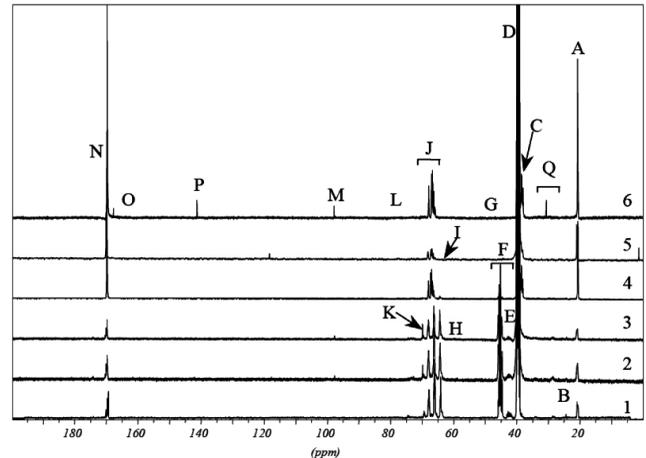


Figure 2. 125.8 MHz ^{13}C -NMR spectra of: (1) original Poval 217E PVA used in the recipe (bottom); (2) water-soluble linear PVA at 94 % conversion after acetonitrile/hot-water selective solubilization; (3) a repeat NMR analysis of (2); (4) water-insoluble grafted PVA (PVA-g-VAE) at 94% conversion after acetonitrile/hot-water selective solubilization; (5) separated acetonitrile-soluble VAE at 94% conversion after the acetonitrile selective solubilization technique; and (6) a low MW VAE standard obtained from Aldrich, Inc. All spectra were obtained in DMSO- d_6 at 323 K.

3. 결과 및 고찰

3.1. NMR 분광학

Table 2에 불용성 아세트나이트릴 부분과 물에 용해되는 부분을 분리하여 측정된 ^{13}C -NMR 특성을 나타내었다. 아세트나이트릴 불용성 부분에서 CH , CH_2 , CH_3 의 피크가 관찰되는 것은 VAc가 PVA에 그래프트된 것을 의미하며, 높은 피크 강도는 많은 양이 그래프트가 된 것을 의미한다. 이러한 결과는 중합 중에 PVA가 단량체로 연쇄전이가 발생한 것으로 보이며, 수용성 직선형 PVA에 의해 증명되고(Figure 2), PVA가 VAE에 그래프트된 양은 용제 불용성을 이용하여 Figure 3에 나타내었다.

연쇄 전이 현상은 ν 그룹에서 수소원자의 추출에 의해 시작된 것으로 보인다(re-initiation 후에 한 분자 내에 두개의 치환기를 가진 올레핀 말단 그룹 1에서 다음 1로 연쇄반응을 일으킬 것이다). Figure 4와 같이 중합율에 대한 결과로부터 R_p 의 차이가 있음을 관찰하였다. 예상한 것과 같이 최대의 중합율은 blockness가 높은 PVA (poval 217EE)를 사용한 경우였다. 또한 중합율(최대의 R_p)의 최대점이 PVA와 관계없이 26~28% 범위에서 나타났음을 주목해야 한다.

Styrene 유화중합의 경우, 핵 생성이 이 점을 지나서 계속되므로 핵생성의 종말을 표시하지 않는다고 보

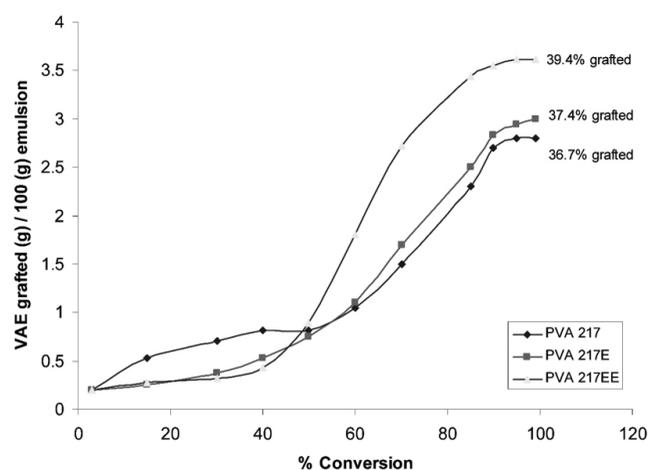
Table 2. Relative integrals of the ^{13}C -NMR spectra

Sample	Functional group measured	Manipulation			
		Relative Integrals based on Total peak areas:		% Integral Area based on CH as 100%	
		1st	2nd	1st	2nd
Original PVA	CH	7932	7741	100	100
	CH ₂	7272	7045	91.7	91.0
	CH ₃	1000	1000	12.6	13.0
PVA-g-VAE ¹⁾	CH	1054	1158	100	100
	CH ₂	1179	1189	112	102
	CH ₃	1000	1000	94.7	86.4
PVA ²⁾	CH	8006	7798	100	100
	CH ₂	7382	7140	92.2	91.6
	CH ₃	1000	1000	12.5	12.8
	C=C	57		0.79	
PVA-g-VAE ³⁾	CH	1106	1031	100	100
	CH ₂	1162	1003	105	97
	CH ₃	1000	1000	90	97
PVA ²⁾	CH	6686	6641	100	100
	CH ₂	6536	6668	98	100
	CH ₃	1000	1000	15	15
	C=C	84		1.3	
	CH ₂ ultimate	52		0.8	

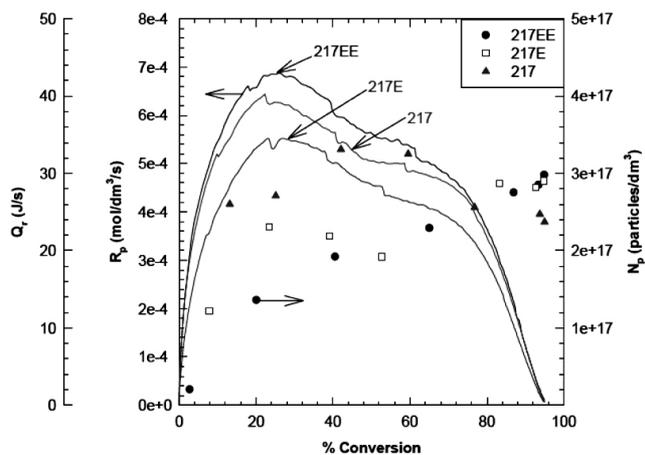
¹⁾ A-first extraction.

²⁾ Water soluble Linear.

³⁾ B-Repeated extraction.

**Figure 3.** Amounts of grafted PVA at VAc in VAE.

고되었다.³²⁾ 모든 실험에 대하여 중합율에 따른 특성을 관찰하였고, 50과 70%의 전환 사이에서 최고점이 관찰되었으며, 등온성 조건 아래에서 발생하고 있는 겔 효과의 결과를 통해 알 수 있었다. 일반적으로 styrene과

**Figure 4.** Rate of polymerization and evolution of the number of particles versus conversion for the emulsion polymerization of VAc using PVA with different degrees of blockiness : Poval 217 (low), Poval 217E (medium), Poval 217EE (high); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60^\circ\text{C}$; 10% solids.

methyl-methacrylate의 단량체는 유사한 현상으로 보이

지만, 일부 연구에서는 등온성 조건 아래에서 VAc중합에서도 동일한 특징이 관찰되었다고 보고되어 있다 [17]. 그러나 문헌에 나와 있는 것과 같이 통상 85%의 전환 부근에서 관찰된 것보다 가속 효과가 초기 반응 단계에서 발생한다는 점에 유의할 필요가 있다. 이와 같은 것은 낮은 고형분 상태에서 중합이 이루어져 발생한 것인지, 겔 효과에 의한 것인지 근본적인 문제에 대하여 의문점을 갖게 한다. 낮은 고형분 조건에서 단량체 농도를 감소시키면 수용상과 입자상 사이에서 입자 내의 단량체 농도가 줄어든 것이고, $[M]_p$, 즉 입자당 평균 라디칼수는 증가할 것이므로 R_p 도 증가할 것이다.

3.2. 입자 분석

반응 메카니즘의 이해를 위하여 CHDF를 이용하여 입자수를 분석한 결과를 Figure 4에 나타내었고, 높은 blockiness를 가지는 PVA (Poval 217EE)의 에멀전에 대하여 전환율이 증가할수록 입자수들이 지속적으로 증가되는 것이 관찰되었다.

3.3. Interval III 동안 $[M]_p$ 계산

위의 두 번째 가능성에 대하여 검증하기 위하여 n 은 세 개의 중합에 대하여 전환율을 계산하였고, N_p 의 값은 Figure 4에서 얻은 결과를 이용하였다. k_p 는 중합 온도이고, 식 (2)에 주어진 Arrhenius식을 사용하여 계산하였다[18].

$$\ln k_p = (19.4 \pm 0.7) - (3350 \pm 200) / T \quad (2)$$

단량체 방울은 단위체(본질적으로 단량체 방울의 총 표면적은 입자에 비해 덜 민감하다)의 저장 용기로 단독으로 작용하며 고분자가 방울 내에서 성장하고 에멀전 입자가 단량체를 흡수하기 때문에 결국 단량체 방울은 소멸되게 되고, 그 위치에서 단량체 방울상은 사라진다. $[M]_p$ 는 매우 작은 입자를 제외하고는 전형적으로 일정하다고 예상된다. 그러나 이 단계에서 단량체들은 에멀전 입자와 수계상에 열역학적 평형에 의해 지배된다. 그러므로 단량체 방울이 더 이상 존재하지 않아도 중합은 계속된다. 이후 $[M]_p$ 는 전환의 함수이며, 열계량으로부터 얻어지는 R_p 를 사용했다. 식 (3)과 같이 주어진 식에 따라 $[M]_p$ 는 단량체에서 질량균형으로 계산될 수 있다.

$$[M] = M_0 - M_0 x = \frac{W_{VAc}}{PVAc} x M_0 + M_w + M_{droplets} \quad (3)$$

여기에서, M_0 는 초기의 단량체/물 무게 비율(g/dm^3)

이고, $W_{VAc/PVAc}$ 는 고분자입자 내에서 단량체/고분자 무게 비율이다. x 는 분수의 전환, M_w 와 $M_{droplets}$ 는 수계상에 용해된 단량체의 양과 단량체(g) 방울에 용해된 단량체의 양이다. 그러므로 R_p 값이 최대이고 단량체 방울이 사라질 때 분수 전환 x 는 수계상에서 VAE 단량체의 농도를 위한 값은 $2.858 \times 10^{-2} g/cm^3$ 을 사용되고 식 (4)로 주어진다.

$$\frac{W_{VAc}}{PVAc} = (1 - 2.858 \times 10^{-2} / M_0) - X/X \quad (4)$$

단량체 방울의 입자로 전환은 R_p 최대에서 발생한다고 생각 할 수 있다. 왜냐하면 최대점 이후 R_p 는 입자 내에서 단량체의 농도가 저하됨으로 인해 감소된다. R_p 의 극대가 발생하는 전환이 발생하면, $W_{VAc/PVAc}$ 는 방정식 (4)를 사용하면서 계산된다. 고분자입자에서 단량체 농도는 식 (5)를 이용하여 계산된다.

$$[M]_p = \frac{W_{VAc}}{PVAc} \rho_m \rho_p 10^3 / (\frac{W_{VAc}}{PVAc} \rho_p + \rho_m) MW \quad (5)$$

여기에서 m ($0.934 g/cm^3$)과 ρ ($1.191 g/cm^3$)는 각각 단량체와 고분자 밀도이다. 그리고 MW 는 VAE ($86 g/mol$)의 분자량이다. $[M]_p$ 는 최대의 R_p 이후 전환의 함수로 계산된다. 그러나 VAE가 넓은 용해도를 가지므로, 단량체를 수계상에 남아 있는 상황을 고려해야 한다. 이러한 매개변수를 고려하기 위하여 식 (5)가 유도되고, 일반적으로 이차방정식에 알려지지 않은 변수들, 예를 들어, 입자에서 단량체 질량 $G_{m/p}$, 수계상에서 단량체의 질량 $G_{m/w}$, 입자에서 단량체의 농도 $[M]_p$, 수계상에서 단량체의 농도 $[M]_w$, 입자에서 단량체의 부피 V_p , 그리고 수계상에서 단량체의 부피 V_{aq} 등과 같은 변수들을 이용하여 미지의 값을 알기 위하여 변형하였다. 만일 수계상으로부터 입자 내로 단량체 분자나 라디칼 확산에 장애물이 없다고 간주되면, 라디칼은 두개의 상에서 단량체의 용해도 비율에 의해 입자 내에 존재하게 되는데, 입자로부터 물속으로의 확산은 상호작용 에너지의 증가에 의해 증가할 것이다. 이것은 두 계면 간의 장애가 없다는 것이 가정 아래서 반응 시간에 대한 최소한의 증가와 같다. 사슬이 이동하는 것은 비닐 라디칼이 단량체에 이동되는 되는 것과 같이 매우 유사한 것으로 가정되며, 분할하고 있는 평형 계수 ka (여기에서 $ka = [M]_p / [M]_w$)는 방울이 소멸될 때까지도 일정하다. 즉, 입자 내의 단량체 소비의 비율은 수계상으로부터 단량체 확산의 비율까지 유사하다. 알려지지 않은 매개변수는 식 (6)에서 (10)까지의 식으로 표현된다.

Table 3. Kinetic details obtained for VAE emulsion polymerizations using PVA with different degrees of blockiness: $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60^\circ\text{C}$; 10% solids recipe

PVA	Poval 217	Poval 217E	Poval 217EE
$R_{p \text{ max}} \times 10^4 \text{ (mole/dm}^3\text{/s)}$	6.3	5.5	6.8
$X@R_{p \text{ max}} \text{ (%)}$	25	27	29
Final $D_v \text{ (nm)}$ (CHDF)	80.4	64.9	62.8
Final $N_p \times 10^{-17} \text{ (particles/dm}^3\text{)}$	2.37	2.9	2.98
(M)pAt $R_{p \text{ max}} \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	7.2	6.9	6.7
\bar{n} at $R_{p \text{ max}}$	0.017	0.018	0.038

$$k_a = \frac{[M]_p}{[M]_w} = 20.1 = \frac{\frac{G_{m/p}}{MW} \times \frac{1}{V_p}}{\frac{G_{m/w}}{MW} \times \frac{1}{V_{aq}}} \quad (6)$$

60°C에서 $R_{p \text{ max}}$ 에서의 $[M]_p$ 는 고분자 입자에서 6.3 ~ 7.6 mol/L 범위로 다른 연구를 통해 알려져 있다[19]. 본 연구에서는 평균적으로 $[M]_p$ 에 대하여 6.9 mol/L의 값이 얻어졌다.

$$G_{m/p} + G_{m/w} = G_m(X) = (1 - X)G_m(0) \quad (7)$$

$$V_p = \frac{G_{m/p}}{\rho_p \times 1000} + \frac{G_{m/v}}{\rho_m \times 1000} \quad (8)$$

$$V_{aq} = \frac{G_{m/p}}{\rho_p \times 1000} + \frac{G_{m/v}}{\rho_m \times 1000} \quad (9)$$

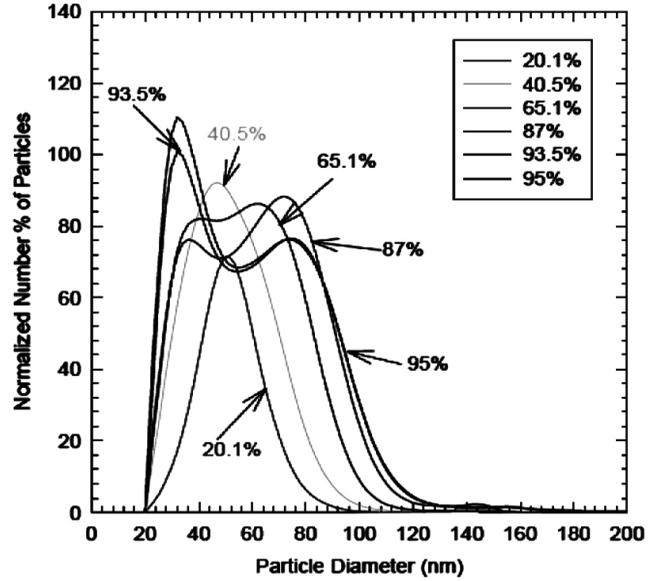
$$G_{p/p} = X \times G_m(0) \quad (10)$$

입자의 단량체가 입자로 수계상로부터 흩어지고 있는 단량체에 의해 계속 공급되기 때문에 입자 단량체의 질량을 위한 $G_{m/p}$ 는 bowed에 따라 감소된다는 점에 유의할 필요가 있다. 주의해야 할 또 다른 특징은, 입자 총 팽윤부피 V_p 는 30% 정도까지 전환의 함수로 증가한다는 것이다. 이와 같은 부피의 증가는 R_p 의 증가가 \bar{n} 리딩의 증가에 관여하는 인자도 될 수 있다. 이것은 겔 효과에 기인한 것으로 판단되며, 팽윤부피의 증가는 높은 고형분 배합비나 용해도가 적은 단량체에서는 일반적으로 관찰되지 않는다.

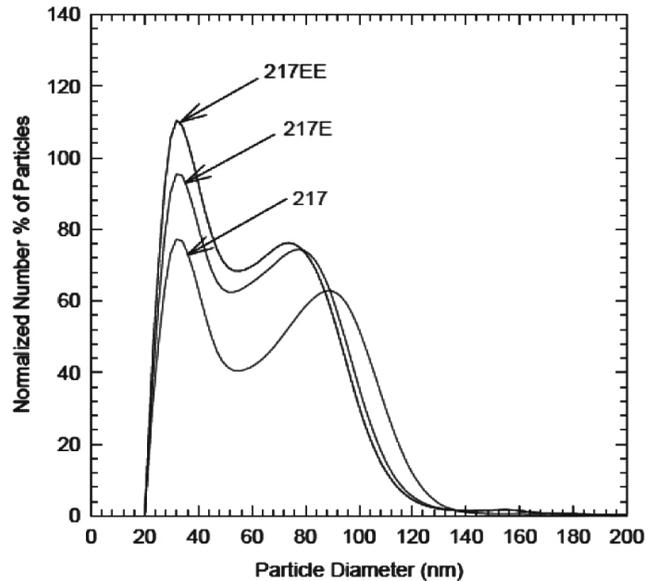
서로 다른 blockiness를 가지고 있는 PVA로 수행된 실험을 위한 \bar{n} 의 계산된 값은 Table 3에 나타내었다.

3.4. 입자분포 분석

Blockiness가 다른 세 개의 PVA를 이용하여 입자 핵



(a)



(b)

Figure 5. Comparison of the normalized particle size distributions obtained by CHDF as a function of conversion for : (a) Poval 217EE (highest degree of blockiness) PVA and (b) all PVA at 95% conversion for the batch emulsion polymerization of VAc $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60^\circ\text{C}$; 10% solids.

생성 메커니즘에 대하여 보다 자세히 고찰하기 위하여 입자 분포도를 관찰하였다. CHDF로부터 얻어지는 모든 분포의 수 분포는 생산된(% 전환) 고분자의 양에 의해 표준화되었다. 특정 면적이 얻어졌더라면 새로운 수에 대한 분포는 고분자(Poval 217의 낮은 전환 시료)의 무게를 표준화하여 얻어졌다.

표준화된 수 분포는 모든 분포를 위한 입경의 함수로 나타내게 되고, Figure 5에 의해서 설명된다. 모든 중합에서 최종 입자분포도가 넓고, 두개의 pick로 나타나는 것을 알 수 있었다(입자 입경 : 20~140 nm). 반응말기까지 계속되고 있는 작은 입자들의 수에 의하여 새로운 입자들이 중합되는 동안(지속적인 핵의 생성) 지속적으로 생성되는 것처럼 보인다. 이 새롭게 생성된 입자 중에 응집현상이나 엉킴현상이 발생한다. 이는 증식 D_{growth} 에 의해 단순히 얻을 수 있는 크기보다 관찰된 평균 입경 D_{obsd} 이 좋다는 것으로 증명된다. Blockiness가 높은 Poval 217EE (Figure 5(a))로 중합된 에멀전의 입자 분포는 작고 큰 입자 등의 증가에 있어서 Poval 217 (Figure 5(a))을 이용한 중합 에멀전과는 현저하게 다르다. 입도 분포의 넓이는 Poval 217보다 Poval 217EE에서 매우 좁다. 또한 Figure 5(b)에 제시된 것처럼 Poval 217EE에 대하여 반응말기까지 작은 입자들이 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Poval 217EE가 에멀전 유화제 특성을 가지고 있음을 나타내며, 새로운 입자를 생성하고 보다 더 안정되어 있다는 증거이다. 따라서 예상한 것과 같이 PVA의 blockiness가 증가하면서 초기 입자수가 증가한 것으로 판단되며 반응말기에서 작은 입자들이 많고 응집이 적다는 것을 나타낸다. 응집 현상은 blockiness가 낮은 PVA에서 현저히 증가하는데 이와 같은 것은 Poval 217과 217EE의 PVA가 Poval 217EE보다 입자 표면적이 만들어지는 비율이 낮은 것은 PVA 흡착 또는 그래프트 비율에 의한 것일 수 있고, 또는 소수성과 친수성의 비율에 의한 안정화의 최적 분포가 아닐 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 Poval 217EE가 Poval 217E 또는 Poval 217보다 유화능력이 우수하다는 증거이다.

3.5. 입자 핵생성과 성장 메커니즘

균일한 핵생성 과정에서 그래프트가 되지 않는 성장과 그래프트가 PVA-g-VAE 사슬에서 일어날 가능성이 있다. VAE 입자에 1차적으로 PVA가 흡착되어 생성되는 화학적인 그래프트는 가정할 수 없으나 입자 표면에 PVA가 물리적으로 흡착된다는 가능성은 존재한다. 앞서 언급된 것과 같이, PVA는 가상(pseudo)의 마이셀(acetate는 소수성 block을, 하이드록실 그룹은 친수성 block) 내에 존재하고, 용액에서 엉키지 않은 사슬로 존재한다. VAE는 가상 마이셀의 내부를 차지하고, 일부는 수계상에도 존재한다. 이것은 아마도 PVA와 단량체 방울과도 관계가 있을 것이다. PVA 농도와 분자 내 구조(blockiness의 정도)가 얼마나 많은 가상 마이셀을 생성하고, 물에서 VAE의 용해(수용)를 결정하며, 가상 마이셀, 수계상 그리고 단량체 방울 사이에서 VAE/H₂O 비율에 따라 VAE의 분포를 결정한다[20,21].

Table 4. Average particle sizes of VAE emulsions using PVA with different degrees of blockiness measured by CHDF; Poval 217 (low), Poval 217E (medium), Poval 217EE (high); K₂S₂O₈ = 0.77 mM; T_r = 60°C; 10% solids recipe

Poval PVA	Sampling time	D _n (nm)	D _v (nm)	D _w (nm)	PDI
217	R _p max	44.8	49.3	60.9	1.36
	final	70.1	80.4	97.9	1.40
217E	~R _p max	47.2	50.9	58.6	1.24
	final	64.9	75.2	96.3	1.48
217EE	~R _p max	52.7	55.6	61.3	1.16
	final	62.8	74.6	105.2	1.68

KPS 개시제가 반응을 시작할 때 생성된 설페이트(sulfate) 이온 라디칼은 수계상에서 VAE 단위(units)에 첨가될 것이고, oligomeric 라디칼을 형성할 것이다.

1차적으로 수계상의 VAE 농도에 따라 oligomeric 라디칼은 가상 마이셀에 흡착되고 입자로 전환된다. 존재하는 입자로 흡착되고, 다른 용해되지 않은 라디칼과 응집되고, 또는 지속적으로 1차 형성된 입자(균질 핵)로부터 사슬이 성장하고 어느 특정 길이가 될 때까지 VAE 단위에 부가될 것이다. 가상 마이셀과 관계가 있는 작은 총 단량체 방울 표면적 때문에 단량체 방울의 개시는 무시해도 좋다고 생각할 수 있다. 수계상 PVA 농도와 흡착되는 동역학적인 관계에 따라 최초의 입자는 기존의 안정한 입자 위에 응집 또는 흡착되거나 용액으로부터 PVA나 VAE를 흡착하여 안정적으로 성장하는 입자가 된다[22].

과황산염(persulfate) 라디칼은 또한 PVA로부터 H 원자를 분리하여 (OH 또는 CH₃로부터) 평형상태가 되고 VAE 분자에 부가되어, 중합체의 라디칼은 수계상에서 VAE의 중합을 시작한다. 자유 PVA 분자와 응집된 가상 마이셀로부터 H 추출은 중합체의 라디칼을 생성할 수 있다. 따라서 단량체성의 VAE의 상대량과 중합체의 PVA 라디칼은 상대적으로 VAE와 PVA 농도의 각각의 속도상수에 의존한다[23-26]. PVA는 수계상에서 매우 빠르게 소진되어 성장하는 입자들에게 흡착되며 Table 4와 Figure 6에 나타내었다.

4. 결 론

실험결과, 다음과 같은 입자수와 중합율의 역학관계가 관찰되었다. 중합율은 PVA의 blockiness에 따라 달라지며, 높은 blockiness를 가지고 있는 Poval 217EE가 일관되게 높은 중합율을 나타내었고, 입자의 수도 blockiness에 따라 달라지는 것을 알 수 있었다. Branching와 그래프트, 가상 마이셀, 혹은 높은 연쇄 이동 전달의 존

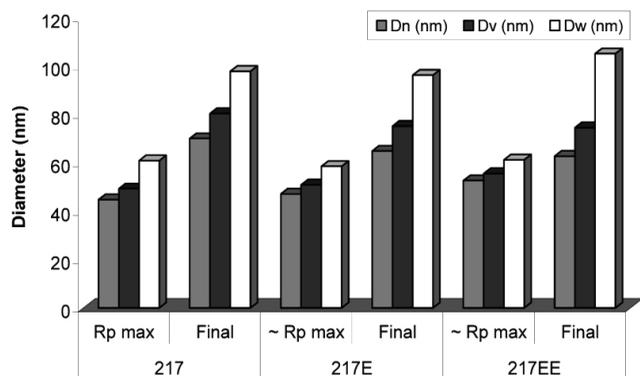


Figure 6. Average particle sizes of VAE emulsions using PVA with different degrees of blockiness measured by CHDF.

제는 관찰된 반응 속도론의 원인일 수가 있다. 사용한 PVA의 blockiness가 수계상으로부터 고분자 입자 속으로 단량체의 확산 비율에 영향을 주는지는 본 연구에서 밝혀내지 못하였다. 또한 자유 라디칼 이동속도는 감소하였고, 전달 속도 계수 k_p , 정지 반응속도 계수 k_t , 연쇄 전달 계수 k_{tr} , 입자당 자유 라디칼 수 n 등도 변화되리라 판단되며, blockiness의 정도에 따른 PVA의 branching과 그래프트 반응의 증대가 반응 시작과 종결에 영향을 주더라도 입자에 대한 라디칼 침투에 대하여 설명을 하지는 못한다. 전체 중합 과정 동안의 고분자 입자의 부분적 응집은 PVA를 이용한 고형분의 높고 낮음에 따라 VAE의 중합의 중요한 역할을 하는 것을 나타내었다.

화학적 그래프트는, 1차적인 방법으로 PVA가 VAE 입자에 흡착되지 않는다는 것을 가정하였으나 입자 표면 위에 PVA의 그래프트가 추가적으로 물리적 흡착이 발생한다는 가능성을 보여주었다. 중합이 진행될수록 중합속도가 점점 증가하는 겔효과가 고형분이 낮은 조건에서 관찰되었다. 입자 분포가 매우 넓은 범위로 퍼져 있고, 두 개의 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 다른 blockiness를 가지고 있는 세 개의 PVA를 이용한 VAE 에멀전 제품에서 공통으로 관찰되었다. 또한 입자들로부터 라디칼 개시비율이 PVA의 branching과 그래프트 확장에 영향을 미친다는 것이 관찰되었다.

참고 문헌

1. D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3rd Ed., Butterworth, Stoneham, MA (1980).
2. a) D. H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press, San Diego (1983); b) N. Pramojaney, Ph.D Dissertation, Lehigh University

- (1982); c) C. A. Finch, Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications, John Wiley & Sons, New York (1973).
3. a) A. S. Dunn, in emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, Eds., Applied Science Publishers, New York, p.11 (1981); b) F. D. Hartley, *J. Polym. Sci.*, **34**, 397 (1959).
4. C. M. Gilmore, G. W. Poehlein, and F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1449 (1993).
5. A. S. Dunn, The Peculiarities of Polyvinyl Alcohol in M.S. El-Aasser, Ed., 11th Annual Short Course Notes: Advances in the emulsion Polymerization and Latex Technology, Vol II, emulsion Polymers Institute, Lehigh University (1980).
6. J. T. O'Donnell, R. B. Mesobrian, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci.*, **28**, 171 (1958).
7. E. V. Gulbekian and G. E. J. Reynolds, Polyvinyl Alcohol in emulsion Polymerization, in Finch, C.A., Ed, Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications, p. 427, John Wiley & Sons, New York (1973).
8. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
9. a) H. De Bruyn, R. G. Gilbert, and M. J. Ballard, *Macromolecules*, **29**, 8666 (1996); b) V. Stannett, A. Klein, and M. Litt, *Br. Polym. J.*, **7**, 139 (1975).
10. N. Friis and L. Nyhagen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2311 (1973).
11. N. Friis and A. E. Hamielec, Gel Effect in emulsion Polymerization of Vinyl Monomers; in Piirma, I. and Gardon, J. L., Eds., emulsion Polymerization: ACS Symp. Ser. No. 24, p. 102, ACS, Washington D.C. (1976).
12. R. L. Zollars, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1353 (1979).
13. V. Dimonie, D. Donescu, M. Munteanu, C. Hagiopol, and I. Gavãt, *Rev. Romaine Chimie*, **19:5**, 903 (1974).
14. a) M. Litt, R. Patsiga, and V. Stannett, *J. Polym. Sci.*, Part A 1, **8**, 3607 (1970); b) C. S. Chern and G. W. Poehlein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2117 (1987).
15. M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi, and S. Nagata, Kinetics and Mechanisms of the emulsion Polymerization of Vinyl Acetate; in Piirma, I. and Gardon, J.L., Eds., emulsion Polymerization: ACS Symp. Ser. No. 24, p. 102, ACS, Washington D.C. (1976).
16. D. M. French, *J. Polym. Sci.*, **32**, 395 (1961).
17. J. T. O'Donnell, R. B. Mesobrian, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci.*, **28**, 171 (1958).

18. D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed., Butterworth, Stoneham, N.Y., USA (1980).
19. C. M. Gilmore, G. W. Poehlein, and F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1449 (1993).
20. A. S. Dunn, The Peculiarities of Polyvinyl Alcohol in M.S. El-Aasser, Ed., 11th Annual Short Course Notes : Advances in the emulsion Polymerization and Latex Technology, Vol II, emulsion Polymers Institute, Lehigh University (1980).
21. J. T. O'Donnell, R. B. Mesobrian, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci.*, **28**, 171 (1958).
22. E. V. Gulbekian and G. E. Reynolds, Polyvinyl Alcohol in emulsion Polymerization, John Wiley and Sons., N.Y., USA, 427 (1973).