



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

Poly(vinyl alcohol)을 이용한 poly(vinyl
acetate-co-ethylene) 에멀전 중합에
관한 연구



2011년 8월 26일

부경대학교 대학원

고분자공학과

최용해

Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy

Study on emulsion polymerization of
poly(vinyl acetate-co-ethylene)
using poly(vinyl alcohol)



by

Yong Hae Choi

Department of Polymer Engineering

The Graduate School

Pukyong National University

August 26th, 2011

공학박사학위논문

Poly(vinyl alcohol)을 이용한 poly(vinyl
acetate-co-ethylene) 에멀전 중합에
관한 연구

지도교수 이원기

이 논문을 박사학위 논문으로 제출함

2011년 8월 26일

부경대학교 대학원

고분자공학과

최용해

최용해의 공학박사 학위논문을 인준함

2011년 8월 26일



주 심	공학박사	민 성 기 (인)
위 원	공학박사	이 봉 (인)
위 원	이학박사	김 주 현 (인)
위 원	이학박사	이 상 진 (인)
위 원	공학박사	이 원 기 (인)

목 차

영문 요약	V
List of Tables	VIII
List of Figures	X

제 1 장 서론

1-1. 연구배경	1
1-2. 연구현황	3
1-3. 연구목적	3
1-4. 참고문헌	8

제 2 장 이론적 배경

2-1. 유화중합	10
2-2. 유화중합의 핵생성 메카니즘	18
2-2-1. 마이셀 핵생성	18
2-2-2. 균일 핵생성	21
2-2-3. 응집 핵생성	23
2-2-4. 단량체 방울 핵생성	25
2-3. 유화중합의 구성성분	27
2-3-1. 물	27
2-3-2. 단량체	27
2-3-3. 유화제	28
2-3-4. 개시제	28
2-3-5. 환원제와 활성제	28

2-3-6. 사슬전달제	28
2-4. 참고문헌	30

제 3 장 Poly(vinyl alcohol)을 보호콜로이드로 이용한 poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전 중합의 점도변화에 대한 연구

3.-1. 서론	33
3.-2. 실험	37
3-2-1. 시약	37
3-2-2. 합성	37
3-2-3. 분석	41
3-2-3-1. 고형분	41
3-2-3-2. 점도	41
3-2-3-3. 톨루엔 불용성 및 팽윤도	41
3.-3. 결과 및 고찰	41
3-3-1. PVA의 농도에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화	41
3-3-1-1. PVA의 농도에 따른 점도 변화	41
3-3-1-2. PVA의 혼합비에 따른 점도 변화	42
3-3-1-3. PVA의 농도에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화	49
3-3-2. VAE 에멀전 중합시 pH에 따른 물성변화	53
3.-4. 결론	68
3-5. 참고문헌	69

제 4 장 Poly(vinyl alcohol)을 보호콜로이드로 이용한 poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전 중합의 그래프트에 대한 연구

4-1.	서론	71
4-2.	실험	78
4-2-1.	원료	78
4-2-2.	에멀전 중합	79
4-2-3.	NMR 분광학	81
4-2-4.	입자 크기와 입자 분포도	81
4-3.	결과 및 고찰	84
4-3-1.	NMR 분석	84
4-3-2.	입자 분석	89
4-3-3.	정지반응 동안 $[M]_p$ 계산	93
4-3-4.	입자분포 분석	101
4-3-5.	입자 핵생성과 성장 메카니즘	106
4-4.	결론	110
4-5.	참고문헌	111

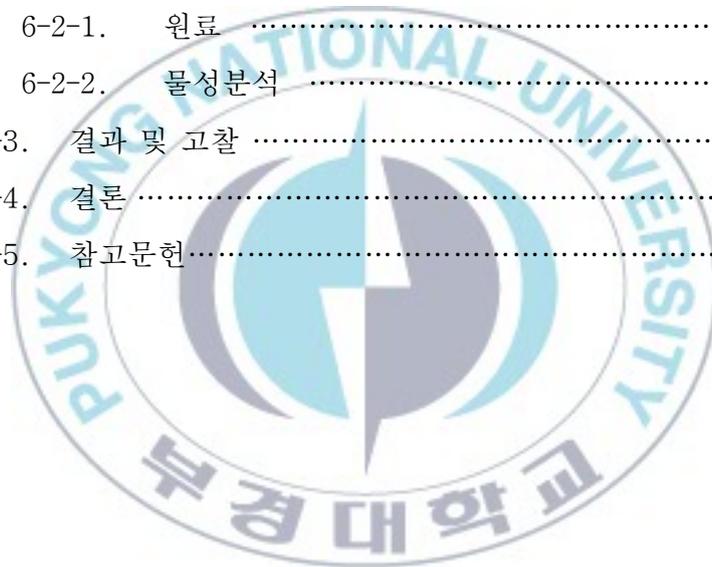
제 5 장 Vinyl acetate, ethylene과 N-methylol acrylamide의 공중합시 교반 효과

5-1.	서론	115
5-2.	실험	115
5-2-1.	원료	116
5-2-2.	에멀전 중합	116
5-3.	결과 및 고찰	119
5-3-1.	입자 크기와 입도 분석	119
5-3-2.	응집 특성	125
5-3-3.	모의 실험의 흐름꼴과 해석	131
5-3-4.	입경과 입자 수에 대한 임펠러의 효과	131

5-4. 결론	138
5-5. 참고문헌	139

제 6 장 Poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전 물성에 대한 가소제 효과

6-1. 서론	140
6-2. 실험	146
6-2-1. 원료	146
6-2-2. 물성분석	146
6-3. 결과 및 고찰	149
6-4. 결론	160
6-5. 참고문헌	161



Study on emulsion polymerization of poly(vinyl acetate-co-ethylene) using poly(vinyl alcohol)

Yong-Hae, Choi

Department of Polymer Engineering
The Graduate School
Pukyong National University

Abstract

The objective of this study was to examine various physical properties of a poly(vinyl acetate-co-ethylene)(VAE) emulsion, which is used widely used as an adhesive, a coating agent, and a felt binder, as well as the multiple phenomena generated during polymerization. For these purposes, the following areas were examined: changes in the viscosity of VAE emulsions depending on the types of poly(vinyl alcohol)(PVA) protective colloid used as an emulsifier in polymerization; changes in the physical properties generated by the graft as a result of the polymerization of VAE products; the impact of the agitation conditions, such as the structure of the impellers and the speed of agitation during polymerization, on the particles of the VAE emulsion; and the impact of plasticizers that are used widely in the present industry.

Although PVA affects the final viscosity of the emulsion that uses PVA as a protective colloid, there has been no clear investigation of the physical properties and viscosity of the VAE emulsions. This study was investigated looked at the influence of PVA on the physical properties of the final emulsion in oxidation-reduction polymerization using VAc and ethylene as the main

monomers. The lower viscosity products were obtained from PVA with a low molecular weight; whereas higher viscosity products were obtained from PVA with a high molecular weight. In addition, the viscosity and swelling were also changed by graft and PVA property modifications due to pH changes in VAE emulsion polymerization. As a result, the rate of the graft reaction increased with increasing pH and the viscosity decreased with increasing molecular weight.

The VAE polymerization using PVA as an emulsifier generates a graft reaction between the mutual chains during polymerization. This has also been studied using ^{13}C -NMR. The frequent transfer of chains occurred between the growing VAE and free radicals during VAE polymerization. The graft reactions between PVA and VAc occur in three stages: 1) chain transfer between the growing molecules; 2) chain transfer between the growing molecule and the monomer; and 3) growth by the continuous addition of monomers on the terminal double bond. Therefore, the graft reaction was initiated by PVA. The H^+ proton was separated due to the sulfate ion radical and it created a free radical of the VAc monomer to generate PVA-g-VAE.

PVAs with different molecular weights were used to calculate the rate of the graft reaction of the VAc by measuring the particle distribution. When the ratio of the VAc monomer to PVA in water was low, it exhibited a gel effect and the particles were distributed widely. In addition, gel particles and precipitates created nuclei continuously. This is contradictory to the general notion that there is a close relationship between the final number of particles and the ratio of monomers. This indicates that the graft reaction, which is generated in a broad range of areas by PVA, takes place in wide regions. Different types of agitators were used to study the impact of the agitation conditions on the VAE emulsion polymerization.

The emulsion polymerization of the VAc, ethylene and N-methylol acrylamide was performed with a wide range of agitation speeds using a flat Rushton impeller under high pressure. The particles during the reaction were

measured through capillary hydrodynamic fractionation (CHDF) and the number of particles was calculated by CHDF. As a result, the size of the particles grew consistently due to the monomers being provided consistently. The process of coagulum formation during the reaction was also examined. The formation of coagulum increased at a conversion rate of more than 20 %. The formation of the coagulum was influenced by the types of impellers and agitation speeds, which were varied based on the operation and reaction conditions.

Di-butyl phthalate, which is used commonly as a plasticizer to regulate the physical properties (e.g. Tg) when used in a VAE emulsion, was integrated to study the changes in the physical properties according to the quantity of plasticizer added. The glass transition temperature (Tg) of the dried film was measured by differential scanning calorimetry. The Tg was decreased with the addition of DBP, whereas the viscosity of the emulsion was increased with increasing quantity of plasticizer. In dry films, the plasticizers inhibited a mutual reaction inbetween the high molecule chains, decreasing the Tg. In the emulsion phase, the plasticizer permeated into the chains and caused the emulsified particles to swell, increasing the size of the particles and the viscosity. The mechanical properties were decreased with increasing quantity of plasticizer however, the water resistance was increased with plasticizer.

List of Tables

Table 2-1.	Solibilities of monomer in water and sodium lauryl sulfate(SLS) solution at 30 °C	15
Table 3.1.	Applicaitons by monomer compositions in VAE	36
Table 3.2.	Properties of PVA	38
Table 3.3.	Formulation recipe for VAE emulsion	40
Table 3.4.	Viscosities of PVA mixtures as a function of content of Celvol 805	48
Table 3.5.	Emulsion properties to run pH	54
Table 3.6.	Particle size analysis data	55
Table 3.7.	Toluene insoluble and properties	57
Table 3.8.	Molecular weights and M_w/M_n of the aqueous phase PVA	61
Table 3.9.	Effects of M_w and hydrolysis on PVA properties	67
Table 4.1.	Recipe of VAE emulsion polymerization	80
Table 4.2.	Assignments of the ^{13}C -NMR Spectra of the Samples Shown in Figure 4-2	87
Table 4.3.	Kinetic details obtained for PVAc emulsion Polymerizations using PVA with different degrees of blockiness: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.77 \text{ mM}$; $\text{Tr} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % Solids Recipe	99
Table 4.4.	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); $K_2S_2O_8$
 = 0.77 mM; $T_r = 60\text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids recipe 108

Table 5.1.	Recipe of VAc/ethylene/NMA emulsion polymerization ...	118
Table 5.2.	Comparison of the size and the number of particles	121
Table 5.3.	Comparison of the experimental and theoretical particle sizes based on the recipe given in Table 5-1	122
Table 5.4.	Distribution of the coagulum amount in the emulsion and the reactor	126
Table 5.5.	Evolution of particle diameter and number of particles at 300 rpm, 400 rpm, and 500 rpm using the 8 cm diameter Fluidfoil impeller	132
Table 5.6.	Evolution of particle diameter and the number of particles at 300 rpm, 400 rpm, and 500 rpm using the 8 cm diameter Rushton turbine impeller	133
Table 5.7.	Evolution of particle diameter and the number of particles at 300 rpm using the 6 cm diameter Rushton turbine impeller	134
Table 6.1.	Characteristics of various plasticizers	145
Table 6.2.	Basic properties of DBP	148
Table 6.3.	Particle sizes of VAE emulsion with different contents of DBP	153

List of Figures

Figure 2-1.	The three stages in the emulsion polymerization.	13
Figure 2-2.	Schematic diagram of the early stages of emulsion polymerization illustrating three scales of observation: macroscopic, microscopic, and submicroscopic.	20
Figure 2-3.	Schematic diagram of homogeneous nucleation.	22
Figure 2-4.	Schematic diagram of coagulative nucleation.	24
Figure 2-5.	Schematic diagram of monomer droplet nucleation.	26
Figure 3.1.	Possible mechanism of emulsion polymerization of PVAc.	35
Figure 3.2.	Pilot reactor system for emulsion polymerization of VAE.	39
Figure 3.3.	Viscosities versus wt % of Celvol 805 and 823.	43
Figure 3.4.	10 % wt solution viscosities of PVA mixture by ratio 10 wt % of Celvol 805 and 6.8 wt % of Celvol 823.	44
Figure 3.5.	6.5 % wt solution viscosities of PVA mixture by ratio 10 wt % of Celvol 805 and 6.8 wt % of Celvol 823.	46
Figure 3.6.	Viscosities of PVA mixtures used for emulsion polymerization.	50
Figure 3.7.	Relationship between VAE emulsion and 10 wt % PVA solution viscosities.	52
Figure 3.8.	Viscosities versus run pH for PVAc emulsion.	58
Figure 3.9.	Viscosities of VAE emulsion under different run pH.	59

Figure 3.10. Aqueous phase PVA molecular weight and emulsion viscosity as a function of run pH.	62
Figure 3.11. Predicated (linear) and actual viscosities of PVA solutions with M_w	63
Figure 3.12. Synthesis of PVA by hydrolysis.	65
Figure 3.13. A degree of hydrogen bonding in PVA.	66
Figure 4.1. Schematic diagram showing the proposed mechanism of grafting onto PVA 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 PVA-g-(VAc).	76
Figure 4.2. Branching structures in poly(vinyl acetate): the values in parenthesis are the observed chemical shifts.	83
Figure 4.3. 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-VAc) 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 M_w VAE standard obtained from Aldrich, Inc. All spectra were obtained in DMSO- d_6 at 323 K.	86
Figure 4.4. Amounts of grafted PVA at VAc in VAE.	88

- Figure 4.5.** 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); $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids. 91
- Figure 4.6.** Effect of PVA concentration on the number concentration of particles, N_p , and on the rate of polymerization, (Vinol = 3%; $K_2S_2O_8 = 10 \text{ mM}$; $T_r = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; 30 % solids). ... 92
- Figure 4.7.** Termination III values of the evolution of the monomer concentration in the particles, $[M]_p$, aqueous phase, $[M]_w$, and the corresponding evolution of the total swollen volume of the particles, The theoretical profile of the grams of monomer in the particles for a less water-soluble monomer is also illustrated; Poval 217EE; $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids. 97
- Figure 4.8.** Average number of radicals per particle, n , vs. conversion as a function of the degree of blockiness of the PVA for the batch emulsion polymerization of VAc; $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids. 100
- Figure 4.9.** Comparison of the normalized particle size distributions obtained by CHDF as a function of conversion for: (a) Poval 217 (low degree of blockiness) and (b) Poval 217E (medium degree of blockiness) PVA for the batch emulsion polymerization of VAc; $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids. 103

Figure 4.10.	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; $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids.	104
Figure 4.11.	Average particle sizes of VAE emulsions using PVA with different degrees of blockiness measured by CHDF.	109
Figure 5.1.	Pictures of different type impellers.	117
Figure 5.2.	Overall conversion versus feed time during the feed stage for the emulsion copolymerization of VAc/ethylene/NMA using the recipe in Table 5-1.	120
Figure 5.3.	Evolution of particle diameter as a function of feed time in the semi-batch emulsion copolymerization of VAc/ethylene/NMA.	124
Figure 5.4.	Amount of coagulum present in the diluted emulsion as a function of the added water.	128
Figure 5.5.	Evolution of coagulum as a function of conversion.	129
Figure 5.6.	Pattern formed by the coagulum on the blade of the agitator (a), simulated flow pattern with a Rushton turbine blade (b), schematic three-dimensional views of the trailing vortex pair (c).	130
Figure 5.7.	The numbers of particles calculated based on the measured size under different agitation conditions as a function of time.	136

Figure 5.8.	Growth rate of particle diameter versus time behavior during the feed stage in semi-batch emulsion copolymerization under various agitation conditions.	137
Figure 6.1.	Poly(vinyl acetate-co-ethylene) structure and effect of ethylene.	142
Figure 6.2.	Limitations of plasticizer in PVAc	143
Figure 6.3.	Tg behaviors of VAE with different wt % of DBP.	151
Figure 6.4.	Viscosities of VAE with different wt % of DBP.	151
Figure 6.5.	Particle sizes of VAE with different wt % of DBP. ...	154
Figure 6.6.	Atomic force microscopic images (A) before and after adding plasticizer and schematic representation (B) of plasticizer adding emulsion particles, which lead the increase of flexibility due to the decrease of intermolecular attraction between the polymer chains.	155
Figure 6.7.	Tensile strength and elongation of VAE with different wt % of DBP.	156
Figure 6.8.	Toluene-insoluble wt % and swelling index of VAE films with different wt % of DBP.	157
Figure 6.9.	Dry and wet peel strengths of VAE films with different wt % of DBP.	158
Figure 6.10.	Creep ratio of VAE films with different wt % of DBP at 77°C	159

제 1 장 서 론

1-1 연구배경

전 세계적으로 환경보호를 위해 모든 산업분야에 유독성 물질의 사용 규제와 환경 법규를 강화해 나가고 있다. 접착제의 경우도 과거에는 대부분 휘발성 유기용매를 이용하여 제조하였기 때문에 생산 공정 및 사용중에 화재 위험, 대기 오염, 그리고 인체 등에 대한 피해가 심각하였다. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위하여 선진국에서는 휘발성 유기용매 대신 물을 이용한 중합법을 개발하였고, 유럽과 미국 그리고 일본 등과 같은 선진국의 경우에는 이미 수계 접착제가 상품화되어 사용되고 있다. 그러나 휘발성 유기용매 대신 물을 이용하여 중합할 경우 생산 원가가 상승하고 접착력 등의 물성이 떨어지기 때문에 환경문제에 대한 인식이 높지 않은 국내에서는 아직도 휘발성 유기용매를 이용한 제품이 대부분을 차지하고 있으며, 특정 분야에 한정되어 사용되고 있다. 선진국의 경우 휘발성 용매를 사용하는 공정에 대한 법적인 규제가 엄격한 반면, 국내의 경우, 법은 이미 시행되고 있으나 각계의 이해관계에 따라, 그 실시 여부가 미진한 상태다.

하지만, 국내에서도 환경문제에 대한 관심이 증가하여 실내공기질 관련법이나 수도권 대기질 관련법으로 그동안 정부에서 실시하던 규제에서 벗어나 환경마크, 크로바마크 등 민간차원에서의 특정 휘발성 유기용매에 대해 포괄적으로 규제하기 시작하여 점차 총휘발성 유기화합물(Total volatile organic compound, TVOC)이 중요시되고 있다. 수계 접착제의 경우, 우리나라는 일부 중소기업에서 어느 정도의 제조

기술을 갖추고 있으나, 생산원가가 수입제품에 비해 비싸기 때문에 실제로 제품을 제대로 생산하지 못하고 있는 실정이며, 제품을 제조한다 하더라도 기존 휘발성 용매를 이용하여 제조한 제품에 비해 내수성과 고온에 대한 저항성 등의 물성이 떨어지고, 경시변화가 심하다는 문제점 등으로 인하여 본격적인 상업화보다는 기술력 향상에 노력하고 있는 실정이다. 그러나 환경 보호를 위해서는 생산원가가 상승 하더라도 앞으로는 반드시 사용해야 하므로 하루 빨리 기술을 개발하여 뛰어난 물성의 수계 제품들을 개발하여야 한다. 또한, 외국의 규제가 국내 수출 산업에 영향을 미쳐, 수출 자체가 불가능하도록 규제가 점차 강화되는 추세이므로 국내에 규제가 없다고 하더라도 대응 할 수 있는 기술력을 확보해야 할 것이다. 수계 에멀전 중합에서는 입자 안정성을 위해 여러 종류의 유화제가 사용된다. 이때 사용되는 유화제는 전통적으로 나트륨(sodium)계열의 비누형 제품이 사용되었으나 이러한 유화제는 저분자량이며, 수용성 관능기를 가지고 있어 고분자 수지와 친화력이 떨어지며, 필름 형성시 유화제가 표면으로 이동(migration)하여 주위의 수분이나 습기를 흡수하여 백화(whitening) 현상을 나타내어, 내수성이 떨어지고 시간이 지날수록 물성이 현저히 저하되는 문제점을 가지고 있다¹⁾. 따라서 최근에는 전형적인 유화제와 동일한 개념으로 에멀전 중합 장소를 제공할 수 있는 저분자량 수지인 고분자 유화제(polymeric emulsifier)를 이용하여 중합하거나 친유성과 친수성을 가지고 있는 보호콜로이드(protective colloid) 개념의 수용성 고분자를 유화제로 사용하는 기술이 개발되고 있다²⁾. 이러한 기술을 이용한 에멀전은 내수성, 내열성, 경시변화 그리고 저장안정성 등을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 원가 절감을 위해서는 높은 고형분 제품이 유리한데, 그 이유는 높은 고형분 제품의 경우는 운반과 코팅 작업을 효율적으로 진행할 수 있고, 코팅 후 건조시키는 공정비용을 절감할 수 있기 때문이다. 선진 외국의 경우

유화제를 사용하지 않는 많은 기술 정보가 발표되고 있지만³⁾, 높은 고형분이면서 무유화의 기법을 도입한 경우는 거의 없는 실정이다. 따라서 환경보호를 위해 기존 제품의 독성을 낮추고 동시에 물성을 향상시켜 대내외 경쟁력을 동시에 갖추는 것이 중요한 과제라고 할 수 있다.

1-2. 연구현황

환경문제에 대한 인식이 높은 유럽, 미국 그리고 일본의 경우에는 휘발성 용매 대신 물을 이용한 중합법을 개발하여 이미 수계 제품들이 대량 양산 체제에 진입했다. 그러나 국내에서는 아직도 휘발성 용매를 이용하여 중합한 제품이 대부분을 차지하고 있는 실정이며, 일부 용매를 이용하여 개발되고 있는 에멀전형 접착제와 바인더 등은 수용성 소재 개발 기술의 부족으로 인하여 선진국 제품에 비해 경쟁력이 뒤쳐져 있다. 국내에서 수성 접착제로 사용하는 poly(vinyl acetate)(PVAc) 경우, poly(vinyl alcohol)(PVA)를 이용하여 생산하고 있으나 더 이상의 연구 개발 없이 고전적인 방법으로 생산하고 있으며, 일부 응용분야에서만 기초 연구 단계에 머무르고 있다. 특히 현재 사용하고 있는 PVAc와 PVA와의 상관관계에 대해서는 연구가 미미한 실정이다. 이와 더불어 PVAc와 같은 계열의 poly(vinyl acetate-co-ethylene)(VAE) 에멀전에 관하여 VAE 에멀전 중합과정, 사용하는 보호콜로이드와 반응조건에 따른 물성변화 및 첨가제 등의 영향에 대한 연구가 전무한 상태이다.

1-3. 연구목적

접착제용 고분자의 대부분은 유기용매를 기초로 한 고분자가 주종을 이루는데, 이러한 유기용매를 사용한 고분자는 용매 방출에 따른 환경오염이 심각해져, 현재 용매 방출에 대한 규제 압력은 접착제용 고분

자 제조기술의 전환을 요구하고 있다. 따라서 물을 용매로 한 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁴⁻⁸⁾. 특히 유화중합법은 물을 용매로 한 고분자를 제조하기 위한 실용적인 방법으로서 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 수성 접착제의 원료뿐 아니라, 페인트 그리고 각종 부직포 바인더 원료로 사용되는 VAE 에멀전의 특성에 대한 연구와 반응 조건에 따른 물성의 변화를 연구하였다. 주단량체로서 사용되는 vinyl acetate(VAc)는 우수한 접착특성, 기계적 특성, 낮은 가격 등의 장점을 가지고 있지만, PVAc 경우는 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)가 약 32 °C로 높아 변화하는 접착소재에 적절히 대응하지 못하는 단점이 있었다. 따라서 T_g 를 낮추기 위하여 인위적으로 가소제 등을 첨가하는 외부 가소화방법 등을 이용하였으나 가소제가 표면으로 이동하는 현상과 같은 문제점을 야기하였다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 1965년 미국의 Airproduct사가 ethylene을 이용한 내부가소화에 성공하여 상업적 응용이 가능해졌다. 내부가소화된 제품은 분자량이 큰 경우, 접착제로 사용 시 우수한 접착 특성을 갖게 된다⁹⁾. Ethylene 사슬이 내부가소제 역할을 함으로써 T_g 를 32 °C에서 ethylene 함량에 따라 -40 °C ~ +25 °C까지 조절할 수 있다. 이와 같이 많은 장점을 지닌 유화중합은 물을 용매로 하여 고분자를 중합하는 실용적인 기술이지만, 유화제, 이온성의 개시제 등과 같은 고분자 고유의 특성을 저하시키는 감수성(water sensitive) 성분이 존재하게 되어 고분자의 물성을 저하시킨다. 따라서 이러한 기존 유화중합법의 결점이 보완된 새로운 에멀전 제조 기술로서, 기존 이온성 유화제 대신 입체 안정화(steric stabilization) 역할을 할 수 있는 PVA 과 같은 보호콜로이드를 사용하는 soap free 계에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며¹⁰⁾, 기존 공정에 비해 콜로이드 안정성의 증가, 가교결합의 증가로 높은 내수성 유지, 인장강도

의 증가 및 여러 재료에 대한 부착력 향상 등이 이루어지고 있음이 여러 실험을 통해 증명되고 있다¹¹⁾. 이와 같이 ethylene 을 이용한 에멀전의 응용에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으나, 국내에서는 아직 기초 단계에 머무르고 있는 실정이다. 안정한 VAE 에멀전을 제조하기 위해서는 회분식(batch), 연속식(continuous)¹²⁻¹⁸⁾ 및 반 연속식(semi-continuous)¹⁹⁻²²⁾ 등과 같은 유화중합 공정의 특성을 고려해야 하고, ethylene 에 의한 압력, VAc 의 함량, 유화제의 농도와 첨가시기 등이 VAE 에멀전의 물성에 큰 영향을 미치므로 이를 고려해야 한다.

VAE 는 기본적으로 PVAc 에 ethylene 을 사용하여 내부 가소화시킨 수지로, PVAc 보다 소수성 물질에 대하여 접착력이 우수하고, 내수성, 유연성이 있는 접착 특성을 갖는 기초수지이다. VAE 수지 중합의 반응 메커니즘 및 기본적인 특성은 PVAc 와 비슷하다고 할 수 있다²³⁾.

본 연구에서는 VAc 단량체의 함량이 80 ~ 70 %의 비율로 이루어진 VAE 에멀전을 사용하며 hot melt 및 신발의 insole 용 등으로 사용되는 poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA)수지와는 구별된다. 즉 VAE 에멀전은 유화중합을 거쳐 중합한 제품으로 전체 수지의 약 85%가 VAc 단량체와 약 15 % 정도의 ethylene 으로 이루어진 수지이며, EVA 수지는 벌크 중합을 거쳐 생산되는 제품으로 전체 수지중의 약 80 ~ 90%가 ethylene 이고 나머지 20 ~ 10%가 VAc 단량체이다²⁴⁾. 유화중합반응의 형태는 공중합체의 성분이나 분자량, 중합비율 등의 성질을 나타내는 입자 상태 및 단량체 농도에 의하여 결정된다²⁵⁾. VAE 에멀전의 중합에 있어서 중요한 변수 12 가지는 다음과 같다. 즉, 압력, 온도, 유화제의 종류 및 사용량, 유화제의 농도와 개시제 종류 및 농도, 안정제, 용제, 교반속도, 중화제 종류, VAc 단량체의 투입속도, 반응기의 형태 등이다²⁶⁾. 일반적으로 VAE 에멀전의 전체 구성 성분은 100 %의 고분자 수지 중에 약 83%의 VAc 와 14 % 정도의 ethylene 과 약 3 % 정도의 보호콜로이드로 이루어져 있다.

상업화되어 있는 에멀전은 고휘분 대비 3 ~ 30 %의 ethylene 을 함유하고 있으며 Tg 는 -20 ~ +20 °C 범위이다.

VAE 에멀전은 VAc 를 유화제, 보호 콜로이드와 함께 물속에서 분산시키고, ethylene 을 가압하면서 반응시키면 유백색의 점도가 큰 VAE 에멀전수지가 얻어진다²⁷⁾. VAE 에멀전 수지 접착제는 주성분이 VAc 수지와 ethylene 만으로 된 것도 있고, 각각의 용도에 따른 성능을 가지도록 변성 개질시킨 것도 있다. 예를 들면 VAc, ethylene 외에 다른 단량체 (관능성 단량체, 아크릴산 에스테르, N-methacryamide, 지방산 에스테르 등)와 공중합된 에멀전은, 에멀전을 내부 가소화시켜 피막을 보다 유연하게 하고, 최저피막형성온도(minimum film forming temperature, MFFT)를 낮추어 주기도 한다. 또한 VAE 수지 에멀전의 분자 중에 관능성기(functional group)를 도입시켜 가교성을 부여한 에멀전도 개발되어 있으며, 가교된 에멀전은 내열성, 내수성, 접착력을 보강시켜 주기도 한다. 에멀전 접착제의 특성은 중합된 단량체만으로 결정되지 않고 유화중합 과정에서 필요로 하는 보호콜로이드, 계면활성제, 촉매등과 용도에 따라 첨가되는 여러 가지 첨가물(중화제, 중합억제제, 가소제 등)의 종류나 양에 따라 큰 영향을 받는다. 특히 필요에 따라 첨가되는 여러 가지 첨가제의 종류와 양에 따라 접착성능이 크게 좌우된다.

VAE 에멀전의 장점은 원액을 그대로 사용할 수 있으며, 가사 시간의 제한이 적다는 것이다. 또한 광범위한 피착제를 접착시킬 수 있으므로 응용분야가 넓다. 특히 물에 분산되어 있어 독성이나 화재의 위험이 적고, 작업 후 물로 쉽게 세척할 수 있으며, 무색, 투명하게 건조되어 피착제 등을 오염시키지 않는다. 그러나 열가소성수지가 주성분이기 때문에 내열성이 떨어져 80 °C 이상의 고온에서는 견디기 힘들고 흡수성이 적은 재료에는 접착속도가 느리다는 단점이 있다. 또한 내수성에는 한계가 있으므로 목욕탕이나 욕외 등의 물이 자주 접촉하는 응용분야에는 적합하

지 않고, 높은 장기 하중에는 견디지 못하므로 구조용에는 적용하지 못한다. 하지만 이러한 단점에도 불구하고 환경 친화적인 물질로 용제형 접착제를 대체하고 있다.

본 연구에서는 PVAc 에멀전에 ethylene 을 이용하여 내부 가소화시킨 VAE 에멀전을 제조 시, 보호 콜로이드로 PVA 를 사용하는데 이때 사용하는 PVA 의 종류와 농도가 VAE 에멀전 제품의 점도에 미치는 영향을 식으로 유도하고 중합 시 반응기 내의 pH 변화에 따른 최종 VAE 제품의 특성 변화를 알아보았다. 이를 위하여 다음과 같은 항목을 연구하였다.

- 보호 콜로이드로 사용하는 PVA 의 종류에 따른 VAE 제품의 물성변화
- PVA 를 사용함에 있어서 pH 에 따른 VAE 제품의 물성변화
- VAE 제품을 중합 시 교반 속도에 따른 입자의 변화
- VAE 제품 생산 시 PVA 와 그래프트의 생성여부 및 물성변화
- Ethylene 을 이용하여 내부 가소화된 VAE 제품에 추가적으로 가소제를 이용하여 외부가소화를 진행하였을 때의 물성변화

이를 위하여 전환율, 물성변화, 입자 크기 및 입자 크기 분포도, 저장안정성 그리고 경시변화 등의 실험을 진행하였으며, 그래프트의 생성여부를 파악할 목적으로 NMR 을 사용하였고, Tg 의 변화를 알아보기 위해 DSC 등 다양한 분석기기를 이용하였다.

1-4. 참고문헌

1. R. Houwink and G. Salomon, Adhesion and Adhesives, Vol. 2, chapter 17, Elesvier Co., N. Y., USA (1982).
2. J. Dimitratos, G. Elicabe, and C. Georgakis, Process system engineering, 40, 12 (1994).
3. A. Eshuis, H. J. Leendertse, and D. Thoenes, Colloid Polym. Sci., 269, 1086 (1991).
4. T. E. Sarch and R. Alfred, J. Coat. Tech., 62, 89 (1990).
5. H. Kawaguchi, F. Hoshino, and Y. Ohtsuka, Makromol. Chem., 7, 109 (1986).
6. J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., 72, 161 (1985).
7. R. H. Ottewill and R. Satgurunathan, Bri. Poly. J., 19, 435 (1987).
8. J. H. Kim, M. Shainey, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., Part A 27, 3187 (1989).
9. H. Tamai, K. Niino, and T. Suzawa, J. Colloid Interf. Sci., 131, 1 (1989).
10. H. W. Doddington, R. Piedras, and R. Puerto, U. S. Pat. 3,423,531, assigned to Internation Tel. Co., Aug. 16 (1965).
11. B. R. Vijayendran, J. G. Iacoviello, and R. Derby, J. Coating Tech., 61, 45 (1989).
12. J. G. Lacoviello, U. S. Patent 4,716,192, assigned to Air Products and Chemicals, Inc., March 13 (1987).
13. E. M. Thomas, U. S. Pat. 122,077A, assigned to Gulf oil Co., March 27 (1917).

14. G. Lohr, Presented at International Polymer Latex Conference, London (1978).
15. K. R. Geddes, Chem. Ind., 21st March, 223 (1983).
16. K. R. Geddes, Polym. Paint Col. J., 176, 494 (1986).
17. K. R. Geddes, Proc. XI International Coating Conference, Athens (1985).
18. G. Lohr, Plastic Rubber Materials, Appl., 4, 141 (1979).
19. S. P. Fallon, U. S. Pat. 3,714,105, assigned to Borden Inc., New York, Feb. 8 (1969).
20. L. A. Lloyd, U. S. Pat. 5,977,190, assigned to Eastman Kodak Company, New York, Jan. 14 (1998).
21. E. W. Daniels, EU. Pat. 0191460A, assigned to Air Products Chemicals Inc., Feb. 11 (1986).
22. B. Lorenzo, U. S. Patent 4,035,329, assigned to Wacker Chemie GmbH, July 12 (1977).
23. E. W. Daniels and E. W. Lenney, U. S. Patent 4,164,489, assigned to Air Products Chemicals Inc., Apr. 24 (1978).
24. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. Rempel, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 31, 2205 (1993).
25. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. Rempel, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 32, 539 (1994).
26. "Adhesive handbook", Sewha, Seoul, 502, 9 (1991).
27. W. O. Hermann and W. Haehnel, U. S. Pat. 1,672,156 and Ger. Pat. 450,028 (1928).

제 2 장 이론적 배경

2-1. 유화중합

PVAc 에멀전은 1924 년 Herrmann 과 Haehnel 에 의해 PVA 가 제조된 이후, 독일 Consortium Für Chemische Industrie 사에서 공업화된 것으로 Tg 가 실온 부근이기 때문에 성형재료로는 이용하지 못하지만, 접착성이 강하여 접착제, 페인트, 수지 가공제 등으로 사용되고 있다¹⁾. PVAc 중합은 전형적인 라디칼 중합으로서 반응성이 크고, 사슬 연쇄 이동이 용이하게 발생하는데, PVAc 중합 방법에는 괴상중합, 용액중합 및 현탁중합 등이 있다. 각 중합의 특징으로는 괴상중합은 중합시 점도가 상승하고, 중합 반응기에의 응집물 부착 및 중합열 제거 등의 어려움이 있으며, 현탁중합은 괴상중합과 비슷하나 연화점이 낮은 PVAc 의 중합에는 불리하다. 따라서 PVAc 중합에는 용액중합과 유화중합법이 주로 이용된다. 용액중합법은 중합이 진행됨에 따라 높은 점성도를 나타내어 교반이 어려워지며, 반응열 축적 및 전환율이 낮은 것이 단점이고, 반응 시간도 대체적으로 길다. 이에 비하여 유화중합법은 온도 조절이 용이하며 균일한 고중합도의 고분자를 얻을 수 있으며, 반응속도와 분자량을 동시에 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

유화중합이란 중합하고자 하는 단량체에 대하여 상용성이 없는 액체를 분산 매체로 사용하여 유화된 상태에서 행해지는 중합법으로 2 차 대전 중 합성고무나 합성 latex 의 중합개발로부터 비롯되었다²⁾. 일반적으로 유화중합법에는 단량체와 개시제 외에 분산 매체와 유화제가 필요하다. 분산매체로는 주로 물이 사용되는데 물에 녹아 있는 이온이 개시반응과 유화제의 역할에 큰 영향을 미치므로 이온을 제거시켜 사용해야 한다. 유화제의 주 역할은 생성되는 고분자 입자를 안정화시키는 것인

데, 임계마이셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 마이셀(micelle)이라고 불리는 지름 약 $0.02 \mu\text{m}$ 정도의 colloidal cluster를 형성한다. 유화중합법은 유화제를 넣고 교반하면서 액상 내에 단량체를 분산시키고 가용화시킴으로써 불용성인 단량체를 연속상태에서 중합하는 공정으로, 중합은 개시제와 가한 열의 온도에 따라 영향을 받으며, 최종 생성물은 액상 내에서 중합체 입자의 안정된 현탁액을 이루는데 이를 보통 에멀전이라고 한다³⁾. 유화중합법은 보통 3단계로 나눌 수 있는데, 1 단계는 핵 생성단계(nucleation stage)로 물에서 개시제가 분해하여 형성된 라디칼이 단량체와 반응하여 입자가 형성되는 단계이다. 2 단계는 1 단계에서 생성된 입자가 성장하는 단계인데 단량체 액체방울이 소멸될 때까지 계속되며, 단량체 액체방울이 소멸되면 입자 내의 단량체 농도가 점차 감소하여 반응이 종결되는 3 단계가 이어진다. 2, 3 단계에서 입자의 개수는 일정하지만 안정성이 나쁘거나 반응 중 조성 변화가 있을 경우에는 2, 3 단계에서도 새로운 입자가 생성될 수 있으며, 이러한 현상을 2차 핵생성(secondary nucleation)이라고 부른다. 유화중합에 관한 연구는 Harkins⁴⁾에 의해 보고된 후, Smith와 Ewart⁵⁾가 유화중합이 단량체로 팽윤된 유화제 마이셀 안에서 일어난다는 이론을 발표하였다. 이들에 따르면 스티렌과 같이 수용성이 비교적 낮은 단량체의 반응에 기초한 것으로, 단량체의 대부분은 유화제로 안정화되어 있는 지름 1 ~ $10 \mu\text{m}$ 정도의 단량체 방울로 분산되어 있고, 일부 단량체들은 물에 녹아 있는데 마이셀들의 총 표면적이 단량체 방울보다 크므로 물에서 개시제가 분해하여 형성된 라디칼이 단량체로 팽윤(monomer-swollen)된 마이셀로 흡수되어 반응이 시작됨으로써 고분자 입자가 형성된다고 가정하였다. (Figure 2-1)

그 후, Smith⁶⁻⁸⁾와 Stockmayer⁹⁾가 이론식을 구하는 데 성공하였는

데, 특히 Vanderhoff 등¹⁰⁻¹²⁾에 의해 유화중합의 이론에 대한 많은 연구가 진행되었다. 또한, Medvedev¹³⁾는 반응개시가 유화 층에서 일어난다는 이론을 전개하였고, Ugelstad¹⁴⁾는 단량체 방울에서 반응이 일어난다는 이론도 제안하였다. 그러나 유화중합은 Alexander¹⁵⁾와 Nomura¹⁶⁾ 등이 제안한 바와 같이, 물에서 개시제가 분해되어 생성된 라디칼이 일반적으로 물에 잘 녹기 때문에 직접 마이셀로 흡수되지 못하고 올리고머가 성장함에 따라 점차 oil-insoluble로 되어 마이셀내부로 흡수될 수 있다고 보고되고 있다. 근래에는 이들의 설명대로 수용액 상에서 올리고머가 형성되는 과정이 핵 생성의 첫 번째 단계로 받아들여지고 있으며, 실험적으로도 올리고머의 존재가 증명되고 있다.^{17,18)} 1952년 Jacobi¹⁹⁾는 vinyl chloride 유화중합 시 중합개시가 마이셀 내부와 수용상에서 동시에 발생한다고 제안하였고, Priest²⁰⁾는 VAc에 대해서도 중합개시가 마이셀 내부와 수용상에서 동시에 발생한다고 발표하였다. 한편 French²⁰⁾는 산화 ethylene 의 블록 공중합물을, O' Donnell 등²¹⁾은 부분 비누화된 PVA를 사용하여 중합시켰는데, 이들은 Smith와 Ewart 이론식이 성립한다고 주장하였다. 유화중합은 일반적인 라디칼 중합의 개시, 성장, 정지의 3 단계를 수반하며, 라디칼 수에 대하여 정상상태를 가정하면 성장단계의 반응속도(R_p)는 식(1)과 같이 나타낸다.

$$R_p = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = k_p [M][R^\bullet] \quad (1)$$

k_p : Propagation rate constant

$[M]$: Concentration of monomer

$[R^\bullet]$: Concentration of radical

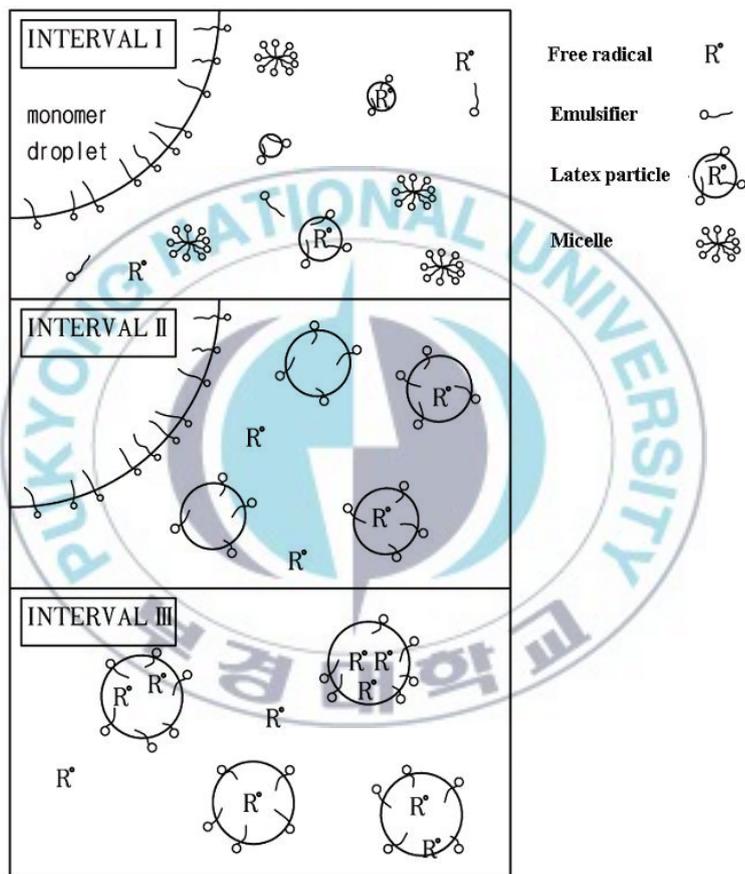


Figure 2-1. The three stages in the emulsion polymerization²²⁾.

여기서 라디칼 농도(R^*)는 전체 매질에 대한 것이 아니라, 중합 위치 즉 성장이 진행되는 고분자 입자 내에서의 값으로, 한개 입자 내의 라디칼의 수(n)와 전체 입자 수(N)를 이용하여 식(1)부터 다음 식(2)와 같이 표현할 수 있다. 식(1)을 이용하여 중합도(degree of polymerization, DP)는 다음 식(3)으로 나타낼 수 있다.

$$R_p = k_p \times [M] \times N \times n \quad (2)$$

$$DP = k_p \times [M] \times (2N/\lambda) \quad (3)$$

λ : rate of initiator decomposition

즉, 중합도는 성장속도에 비례하고 개시속도에 반비례하며, N 과 입자의 n 에 관계됨을 알 수 있다. 이와 같이 몇 개의 상이한 반응식의 출현은 주로 개시제, 환원제 등의 물에 대한 용해도와 상호 용해도 차이에 있으며, Table 2-1 에서는 물과 유기화제에서의 단량체의 용해도를 비교하여 나타내었다.

Table 2-1. Solubilities of monomers in water and sodium lauryl sulfate(SLS) solution at 30 °C²³⁾

Monomer	S/W ¹⁾	S/SLS ²⁾
Vinyl acetate	2.3	4.0
Styrene	0.03	0.12

¹⁾ Solubility in water

²⁾ Solubility in 2 % SLS solution

그러나 Smith 와 Ewart 이론⁵⁾에 따르면 유화제 마이셀이 없을 경우에도 입자가 형성된다는 점, 이론에 의한 입자 개수가 실험치보다 크다는 점, 물에 대한 용해도가 큰 단량체의 반응에는 이론이 맞지 않는다는 점 등의 문제점을 갖고 있으므로, 입자 형성에 관한 몇 가지 다른 이론들이 제안되었다. Medvedev²⁴⁾는 마이셀 내에서의 개시반응 대신 마이셀이나 고분자 입자, 단량체 방울 등의 형태와는 달리 흡착된 유화제 층에서의 모든 개시반응을 고려하였다. 즉 개시된 고분자 입자 수보다 흡착된 유화제의 총 표면적이 더욱 중요하다.

분산제인 물에서의 개시반응(homogeneous nucleation)은 VAc 와 같이 물에 대한 용해도가 높은 단량체의 유화중합 반응을 설명하기 위해 제안된 것으로 Row²⁵⁾와 Fitch²⁶⁾ 등에 의해 연구되었다. 이들의 이론에 따르면 물속에서 형성된 라디칼은 물에 녹아 있는 소량의 단량체와 반응하여 저분자량의 올리고머들을 형성한다. 이들은 이미 존재하던 고분자 입자와 응집하여 성장 하던지, 혹은 안정화 되어 임계크기 이상이 되면 고분자 입자 성장의 핵으로 작용한다. 이러한 메커니즘은 CMC 이하의 유화제 농도에서나 유화제가 없는 계에서의 입자 형성을 효과적으로 설명해 준다. 즉, 단량체 방울의 크기가 커서 전체적인 표면적이 작으므로 단량체 방울에서의 개시반응은 중요하지 않았으나, 단량체 방울 크기가 충분히 작을 경우에는 단량체 방울에서의 개시반응도 마이셀이나 수용액내에서의 개시반응과 비슷하였으며, 이에 대한 연구는 Ugelstad²⁷⁾ 등에 의하여 행해졌다. 실제 유화중합 공정은 여러 과정이 병행해서 일어나게 된다.

Okamura^{28,29)} 등에 의하면 각종 단량체에 대해 반응속도는 Smith 와 Ewart 의 이론⁵⁾과 달리 VAc > methacrylic acid > styrene 순임을 밝혔다. 이러한 결과는 물에 대한 용해도의 순서이며 VAc 의 유화 중합의 특징은 앞의 두 요인에 기인한다고 생각할 수 있다. 예를 들어 styrene

같이 물에 대한 용해도가 매우 적은 경우는 대부분 마이셀 내에서 반응이 개시되나, ethylene 이나 VAc 같이 비교적 물에 대한 용해도가 큰 단량체들은 수용액에서 더 쉽게 개시된다고 알려져 있다^{30,31)}.

한편, 마이셀 형성은 확실치 않으나 유화제를 액상에 넣게 되면, 유화제들은 공기-물의 계면에서 친수성부분은 액상 쪽으로, 친유성 부분은 공기 쪽으로 배향하여³²⁾ 표면에너지를 감소시키다가 유화제의 양이 증가하면 유화제가 포화상태로 되고 표면 에너지는 일정하게 된다. 유화제를 더 많이 넣으면 유화제는 수용액상에 녹게 되고 유화제의 소수성 부분끼리 모여 마이셀을 형성한다. 따라서 마이셀을 형성하기 위해서는 유화제의 농도가 일정한 농도 이상이 되어야 하는데 이 농도를 CMC 라 한다. 따라서 대개의 경우 CMC 를 충족시키기 위해 과잉의 유화제를 투입하여 마이셀을 형성케 한다. 그러나 물에 거의 불용인 styrene 의 경우, 유화제의 농도가 CMC 이상 되어야 마이셀 내에서 반응이 개시되나, 비교적 물에 대한 용해도가 큰 ethylene 이나 VAc 는 마이셀 형성과는 관계없이 중합이 시작된다고 보고되어 있다³³⁾.

개시제의 라디칼 생성방법에는 열중합법과 산화-환원법이 있다. 열중합법은 대체로 높은 온도에서 반응이 진행되는데, 개시제의 자유 라디칼이 열에 의해 생성되어 개시되며, 산화-환원법은 개시제와 환원제의 산화반응으로 라디칼이 생성되므로 비교적 낮은 온도에서 중합이 진행된다. 일반적으로 분자량은 반응온도가 낮아지면 증가하므로 높은 중합도를 얻기 위해서 산화-환원법으로 중합하였다.

Smith 와 Ewart 이론⁵⁾에 기초를 둔 Vanderhoff^{34,35)}의 결과는 이상적인 유화중합의 경우, 정상상태에서 성장반응속도(R_p)와 중합도(DP)는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$R_p = k_1 \times [I]^{0.4} \times [E]^{0.6} \times [M] \quad (4)$$

$$DP = k_2 \times [I]^{0.6} \times [E]^{0.6} \times [M] \quad (5)$$

여기서 $[I]$ 는 개시제의 농도, $[E]$ 는 유화제의 농도, $[M]$ 은 단량체의 농도이고, k_1, k_2 는 상수이다. 식(5)에 의하면 중합도는 분자량에 비례하므로 개시제의 농도가 낮을수록, 유화제의 농도가 높을수록 분자량이 증가한다는 것을 알 수 있다.

2-2. 유화 중합의 핵생성 메커니즘

유화 중합에서 입자 핵생성 단계는 최종 입자수와 그에 따른 중합속도와 입자크기가 결정되므로 매우 중요하다. 입자 핵생성 메커니즘에 대해서는 최근까지도 새로운 이론이 나오고 있으며, 대표적인 핵생성 메커니즘은 크게 마이셀 핵생성(micelle entry nucleation)³⁶⁾, 균일 핵생성(homogeneous nucleation)³⁷⁾, 응집 핵생성(coagulative nucleation)³⁸⁾, 그리고 단량체 방울(monomer droplet)이론 등으로 분류할 수 있다.

2-2-1. 마이셀 핵생성

Harkins⁴⁾에 의해 제안된 핵생성 이론으로서 수용액상에서 생성된 라디칼이 단량체로 팽윤되어 있는 마이셀로 들어가 중합반응을 개시하여 고분자 입자의 핵이 형성된다. 보통 10 ~ 1,000 개 마이셀 중 1 개가 라디칼을 포획하여 고분자 입자로 성장하고 입자 핵생성은 마이셀이 사라짐과 동시에 종결된다. 이 핵은 수용액상에 존재하는 단량체 방울로부터 단량체가 확산되어 입자의 생성이 계속된다. 입자가 성장하기 시작하면

입자의 표면적이 넓어져서 유화제는 콜로이드 안정성에 중요한 역할을 한다. 마이셀 핵생성 이론은 단량체의 물에 대한 용해도가 $0.34 \sim 15 \text{ mmol/dm}^3$ 정도의 아주 낮은 용해도를 가지고 있는 경우에 적용되며, 유화제 농도는 CMC 이상 되어야 한다. 마이셀 핵생성 이론의 개략도를 Figure 2-2에 나타내었다.



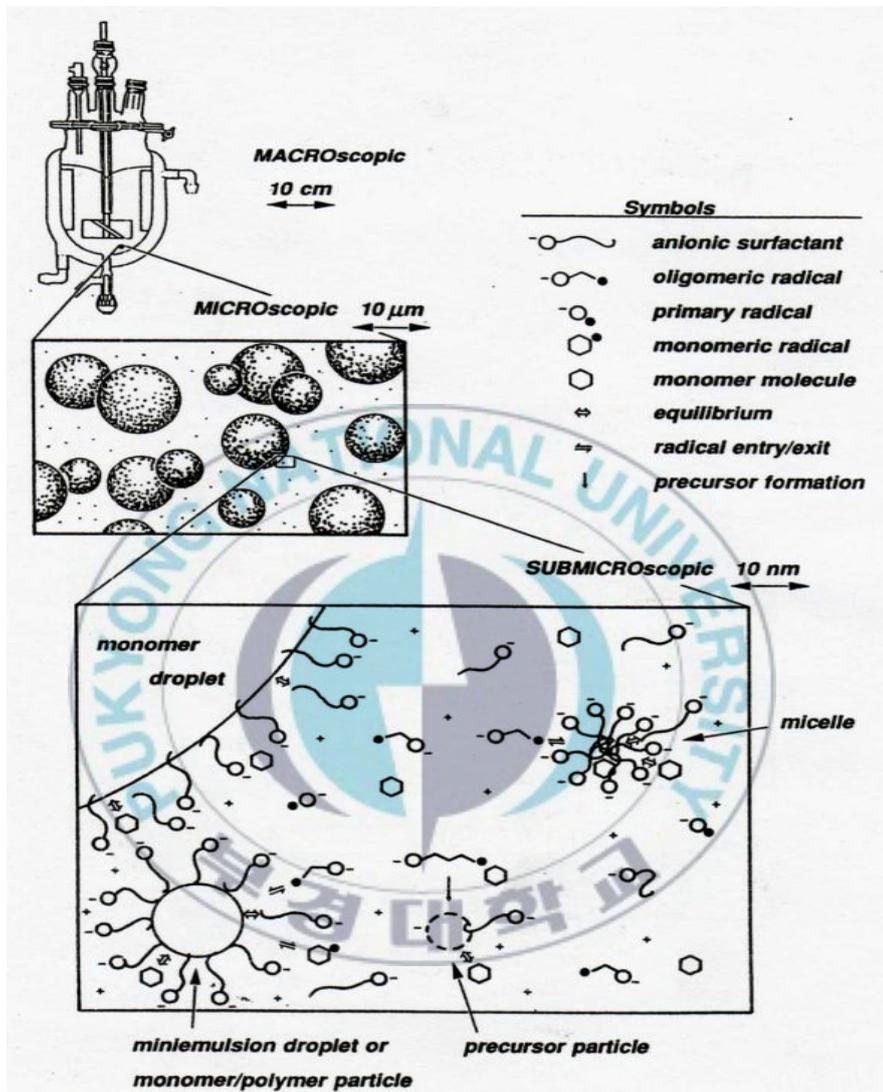
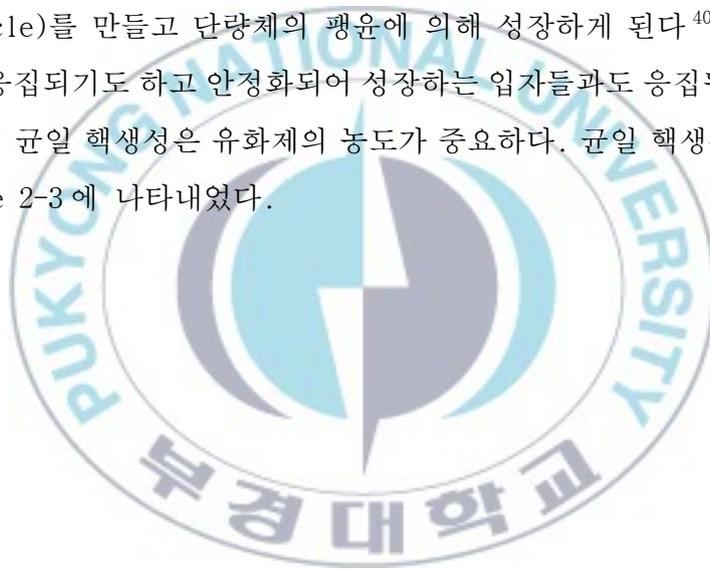


Figure 2-2. Schematic diagram of the early stages of emulsion polymerization illustrating three scales of observation: macroscopic, microscopic, and submicroscopic³⁹⁾.

2-2-2. 균일 핵생성

유화제의 농도가 CMC 이하이거나 유화제 없이 중합하는 경우 또는 VAc, ethylene, methyl acrylate 등과 같이 단량체가 170 mmol/dm^3 정도의 매우 높은 용해도를 가지고 있는 경우에는 주로 수용액상(균일) 핵생성이 수행된다. 수용액상에 존재하는 라디칼이 용해도가 비교적 큰 단량체를 만나 수용성 올리고머를 형성하고 사슬의 길이가 용해도의 한계를 초과하는 임계사슬길이(critical chain length)에 도달하면 침전하여 구형(spherical form)을 형성하며 유화제를 흡착하여 1 차 입자(primary particle)를 만들고 단량체의 팽윤에 의해 성장하게 된다^{40,41}. 입자는 서로 응집되기도 하고 안정화되어 성장하는 입자들과도 응집될 수도 있다. 따라서 균일 핵생성은 유화제의 농도가 중요하다. 균일 핵생성 개략도를 Figure 2-3에 나타내었다.



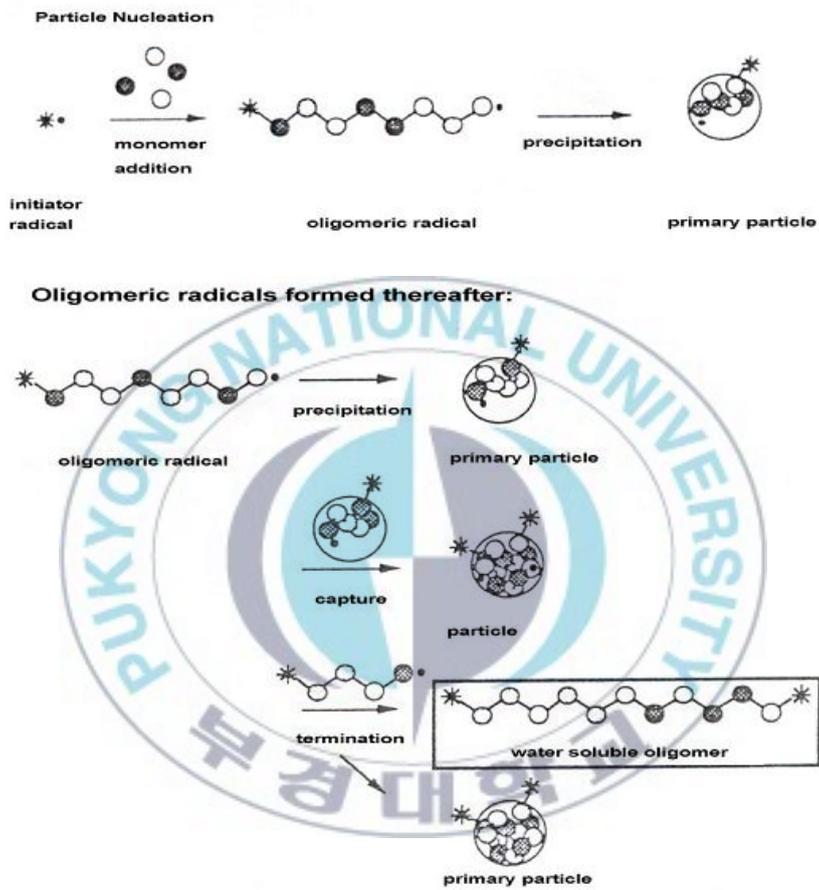


Figure 2-3. Schematic diagram of homogeneous nucleation⁴²⁾.

2-2-3. 응집 핵생성

핵생성 메커니즘은 두 단계로 구성되어 있다. 첫 단계에서는 전구체(precursor)라는 아주 작은 입자가 형성되고, 두 번째 단계에서는 전구입자가 응집(coagulation)하여 실제 에멀전 입자를 형성한다. 전구입자는 작은 크기와 낮은 표면 에너지로 인해 불안정하며, 성장을 할 만큼 많은 단량체를 함유하지 못해서 입자와 구별된다. 응집은 전구입자가 모여서 형성되는 새로운 입자가 충분히 안정성을 가질 때까지 계속되며, 그 후 형성된 안정한 입자는 단량체를 흡입하여 성장한다. 응집 핵생성 개략도를 Figure 2-4에 나타내었다.



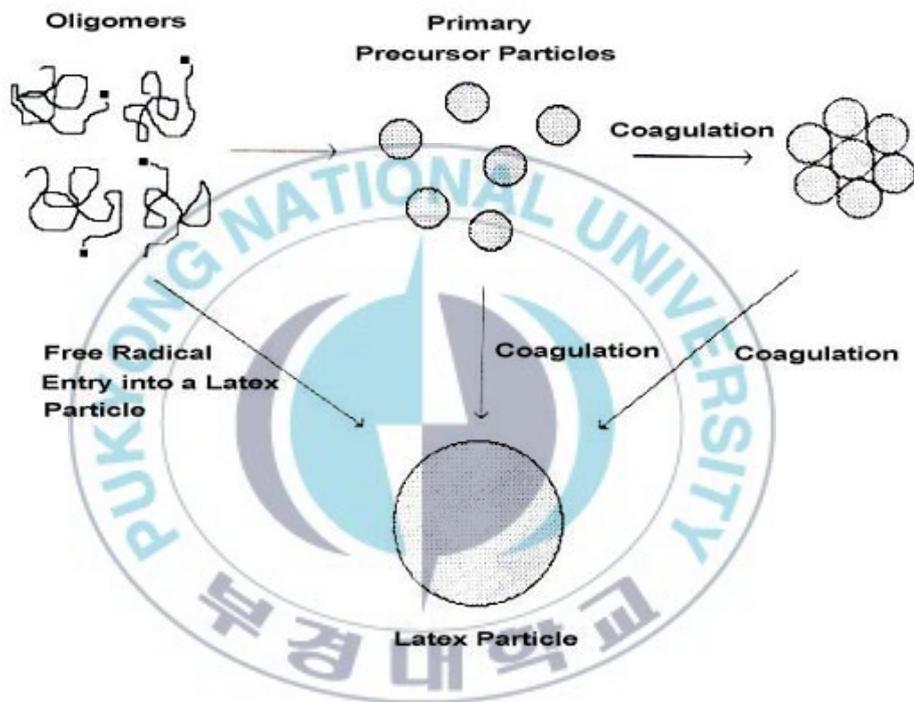


Figure 2-4. Schematic diagram of coagulative nucleation⁴¹⁾.

2-2-4. 단량체 방울 핵 생성

단량체 방울의 크기가 아주 작은 미니에멀전(mini emulsion) 또는 단량체가 1 mmol/dm^3 이하로 물에 대한 용해도가 극단적으로 작은 경우에는 주로 monomer droplet 핵 생성이 일어난다³⁷⁾. 단량체 방울 핵생성에 대한 개략도를 Figure 2-5에 나타내었다.



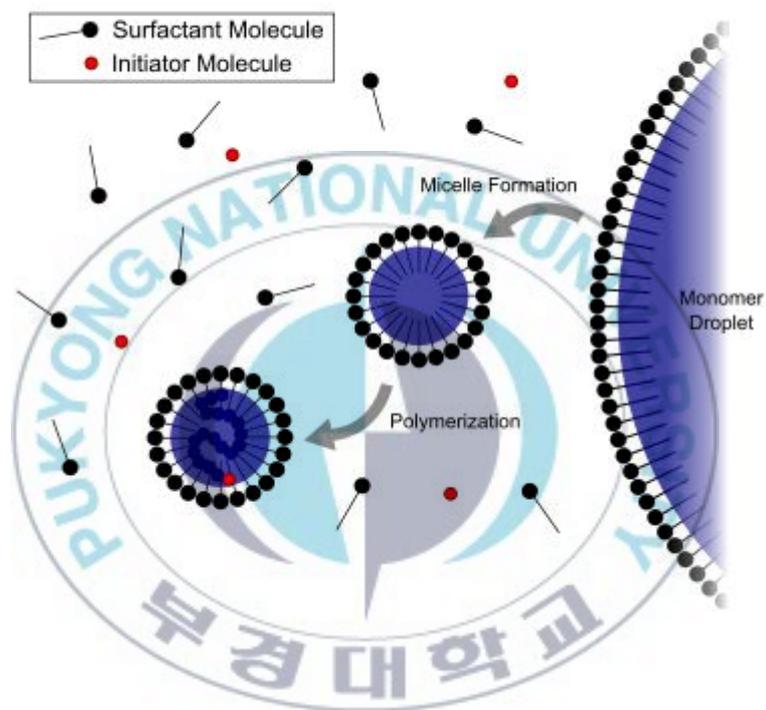


Figure 2-5. Schematic diagram of monomer droplet nucleation⁴²⁾.

2-3. 유화 중합의 구성성분

유화중합은 라디칼 중합에만 적용되는 특이한 공정으로 단량체를 콜로이드 상으로 물속에 유화시켜 중합한다. 수계 에멀전을 중합하기 위한 전형적인 중합시스템은 물(water), 단량체 혼합물(monomer mixture), 유화제(emulsifier & stabilizer), 개시제(initiator), 연쇄이동제(chain transfer agent), 중화제(buffer), 가교제(crosslinking agent), 그리고 시드에멀전(seed emulsion) 등의 성분으로 구성되어 있다.

2-3-1. 물

유화중합에서 물의 역할은 매우 중요하며, 제조된 에멀전의 물성은 물의 특성에 크게 좌우된다. 물은 유화되는 물질의 분산 매개체로 중합시 열전달을 용이하게 하고 유화제, 단량체 및 개시제 등의 용매 역할도 한다. 또한 에멀전의 점도를 조정하는 역할을 하는데, 비교적 높은 고형분이면서 낮은 점도를 갖는 것은 에멀전의 큰 장점 중의 하나이다. 지하수 등의 천연수에는 여러 가지 다가금속이온이 존재하므로 이온과 염의 함량이 매우 적은 이온 교환수를 사용해야 한다.

2-3-2. 단량체

에멀전의 최종 물성과 특성은 단량체의 선택에 좌우된다. 물론 중합방법의 영향도 있으나 최종 제품의 성질은 사용하는 단량체의 특성과 단량체의 비율 등에 따라 변화한다. Tg, 중합열, 비열, 물에 대한 용해도, 중합방지제의 종류와 함량, 순도, 비점, 빙점 등이 단량체의 선택과 반응기의 설계 등에 고려해야 할 중요한 요인들이다. 공중합체의 경우, 반응성비가 공중합의 용이성과 제품의 구조 등에 큰 연관이 있음은 주지의 사실이다. 휘발성, 휘발온도, 폭발범위, 독성, 증기압 등의 자료는 안전성에 대한 중요한 정보이며, 특히 기체 단량체의 경우 폭발에 대한 안정

성과 관련되므로 반드시 고려해야 한다.

2-3-3. 유화제

유화제는 계면활성제로서 유화중합에서는 필수불가결한 것이다. 유화제는 반응초기에 마이셀이나 단량체로 팽윤된 입자를 형성시켜 반응을 할 수 있는 장소를 제공한다. 또한 단량체 방울을 보호하는 역할을 하여 단량체 공급원을 안정시킨다. 반응이 점차 진행되면 입자는 커지고 단량체 방울의 크기는 작아져서 유화제가 단량체 입자에서 입자표면으로 이동한다. 유화제는 비이온성(nonionic), 음이온성(anionic), 양이온성(cationic), 양쪽이온성(amphoteric)으로 나눌 수 있고 30 ~ 35 dynes/cm의 범위에서 표면장력을 가지고 있어 양호한 분산을 나타낸다.

2-3-4. 개시제

개시제의 분해는 반응을 일으키는 자유라디칼을 생성하게 되는데 유화중합에서는 주로 수용성 물질을 사용한다. Persulfate 염이나 과산화수소물질이 많이 사용되는데, 특히 sodium, potassium 나 ammonium persulfate가 주로 사용된다.

2-3-5. 환원제와 활성화제

산화-환원법을 이용한 유화중합법에는 개시제를 분해시키는 환원제가 필요하다. 활성화제는 환원제의 역할을 보조하여 라디칼 생성을 더 쉽게 해주는 물질로 1932년에 처음 알려졌으나 유화중합에 이용된 것은 최근의 일이다.

2-3-6. 사슬전달제

자유라디칼은 주로 단량체를 공격하여 고분자를 형성하지만 반응

물 내의 여러 가지 다른 물질로 라디칼이 이동할 수 있다. 주로 수소나 할로젠 원소를 공유하는 탄소를 공격하게 되는데, 성장하는 라디칼과 반응하면 중합은 정지하고, 다른 분자를 공격하여 수소나 다른 원자를 떼어낼 때는 그 분자에 새로운 라디칼이 생성되며 그 라디칼이 단량체를 공격하여 성장하게 된다. 이러한 반응은 고분자의 분자량을 조절하는 역할을 하게 된다. 개시제, 단량체, 용제, 고분자 등으로 라디칼이 이동할 수 있다. 만일 고분자 쪽으로 라디칼이 이동되면 가지화나 그라프트 반응이 일어날 수 있다.

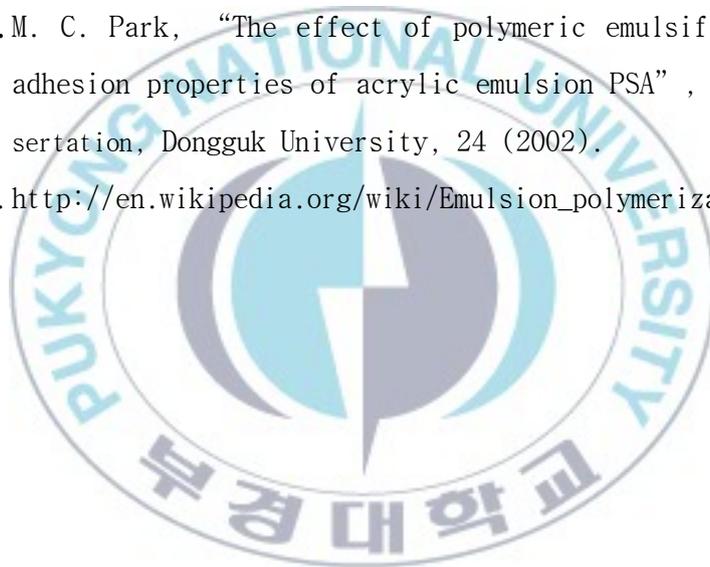


2-4. 참고문헌

1. K. I. E. T., Tech. Adhesive, Sep. (1983).
2. G. Odian, "Principles of polymerization" 2nd ed. Wileyinterscience, N. Y., USA (1981).
3. H. C. Choi, J. Kor. Oil Chem. Soc., 6, 1 (1983).
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. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
7. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 71, 4077 (1949).
8. K. Harold, D. George, J. Am. Chem. Soc., 82, 2348 (1960).
9. W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci., 24, 314 (1957).
10. J. W. Stockmayer, J. Polym. Sci., 33, 487 (1958).
11. J. T. O' Toole, J. Polym. Sci., C27, 171 (1969).
12. S. Katz and G. Seidel, J. Polym. Sci., C27, 149 (1969).
13. S. S. Medvedev, IUPAC Int. Macromol. Chem. (Budipast), VI, 39 (1969).
14. J. Ugelstad, M. S. El-Asser, and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., 11, 503 (1952).
15. A. E. Alexander and D. H. Napper, Prog. Polym., 3145 (1971).
16. M. Nomura, M. Harada, K. Nakagawara, W. Eguchi, and S. Nagata, J. Chem. Eng. (Japan), 4, 160 (1971).
17. R. M. Fitch and C. H. Tasi, "Polymer Colloids", Plenum Press, N. Y., USA (1971).
18. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, Prog. Colloid Interface Sci., 3, 158 (1975).
19. B. Jacobi, Angew. Chem., 64, 539 (1952).

20. W. J. Priest and D.M. French, *J. Phys. Chem.*, 56, 1077 (1952).
21. J. T. O' Donnell, R.B. Mesrobian, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci.*, 28, 171 (1958).
22. R. D. Gilbert, "Emulsion polymerization", Academic Press Ltd., London (1995).
23. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1478 (1947).
24. S. S. Medvedev, "International Symp. on Macromolecular Chemistry", 174, Pergamon Press, N. Y., USA (1958).
25. C. P. Row, *Ind. Eng. Chem.*, September 20 (1968).
26. R. M. Fitch and T. J. Che., *J. Polym. Sci.*, Part A-1, 6, 3411 (1968).
27. J. Ugelstad et al., *J. Polym. Sci.*, 11, 503 (1952).
28. S. Okamura and T. Motiyama, *J. Polym. Sci.*, 58, 221 (1962).
29. S. Okamura and T. Motiyama, *Kogyo Kagaku*, 61, 384 (1958).
30. F. K. Hansen and J. Ugelstad, "Particle Formation Mechanism", in "Emulsion Polymerization", 1st ed. Academic Press, Inc., (1982).
31. C. P. Roe and P. D. Bress, *J. Polym. Sci.*, 24, 401 (1957).
32. D. C. Blackley, "Emulsion Polymerization", Chap. 4, *Appl. Sci.*, Publisher Ltd., London (1975).
33. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, 22, 481 (1965).
34. J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.*, 33, 487 (1958).
35. B. M. E. Vanderhoff, *J. Phys. Chem.*, 60, 1250 (1956).
36. I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, 24, 1629 (1991).

37. F. K. Hansen and J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 1953 (1978).
38. P. J. Feeney, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, 20, 2922 (1987).
39. M. S. El-Aasser et al., *Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology*, Lehigh Univ., 89 (1992).
40. R. M. Fitch and C. H. Tasi, "Polymer Colloids", Plenum Press, N. Y., USA (1971).
41. M. C. Park, "The effect of polymeric emulsifier on the adhesion properties of acrylic emulsion PSA", Ph. D. Dissertation, Dongguk University, 24 (2002).
42. http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion_polymerization.



제 3 장

Poly(vinyl alcohol)을 보호콜로이드로 이용한 poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전 중합의 점도변화에 대한 연구

3-1. 서론

유화 중합법은 유화제를 넣고 교반하면서 액상 내에 단량체를 분산시키고 가용화시킴으로써 불용성인 단량체를 연속상태에서 중합하는 공정으로서, 중합은 개시제와 가한 열의 온도에 따라 영향을 받으며, 최종 생성물은 액상 내에서 중합체 입자의 안정된 현탁액을 이루는데 이를 에멀전이라 한다¹⁻¹¹⁾. 유화 중합에는 중합 방법에 따라, 크게 세 가지로 구분할 수 있다. 첫 번째로 단량체 첨가법은 일반적으로 응용되는 중합 방법으로 점도가 높고 입자 크기가 작은 고분자를 얻기 위해 많이 사용된다. 두 번째, 프리에멀전 방법은 반응성이 큰 단량체를 중합 전에 일정부분 유화시켜 중합하는 방법으로서 입자 크기가 큰 고분자를 얻을 때 많이 사용된다. 마지막으로 seed 첨가방법은 이미 기존에 제조된 에멀전을 매개체로 하여 중합하는 방법으로서 core-shell 형태의 고분자를 중합할 때 많이 사용된다. 그러나 현재에는 이 세 가지 중합 방법이 일정부분씩 혼합된 회분식이라는 비 연속식 형태의 중합 방법이 광범위하게 활용되고 있다^{12,13)}.

중합반응은 개시제에 의해 공급된 자유라디칼이 용액에 용해되어 있는 단량체를 공격하고 새로운 라디칼을 형성함으로써 시작된다. 반응사슬은 용액 상으로부터 더 많은 단량체를 공급받아 성장하고 마이셀로 이동한다. 마이셀은 중합체 분자의 성장이 매우 빠른 반응의 단위로 생각된다. 단량체가 들어있는 방울의 모임으로부터 마이셀 내로 빠르게 확산

됨에 따라 마이셀 내의 반응은 계속된다. 만약 성장하고 있는 마이셀에 새로운 라디칼이 들어가면 두 라디칼은 결합 또는 불균등 반응에 의해 정지된다.

단량체의 확산 전과 속도가 매우 빠르고 두 번째 라디칼이 마이셀 내로 들어오는 경우가 빈번하지 않으므로 중합체는 매우 길게 형성된다. 용액속의 유화제는 성장하는 마이셀 속으로 계속 이동하여 마이셀을 안정화시키고, 유화제 마이셀은 계속 수용액으로 녹아들어가 결국 사라지게 된다. 중합반응은 마이셀이 사라진 후에도 계속되며 단량체가 연속적인 중합체의 성장이 중지될 때까지 지속된다^{14,15)}. Figure 3-1에 반응 시작부터 반응 종료까지 예상되는 단계별 입자의 형성과정을 나타내었다¹⁶⁾.

Table 3-1에 VAc와 ethylene 비율에 따른 응용 분야를 나타내었고, 본 연구에서는 VAE에멀전 중합 시 사용되는 보호 콜로이드인 PVA의 종류와 농도가 VAE에멀전 제품의 점도에 미치는 영향과, 중합 시 반응기 내의 pH 변화에 따른 최종 VAE 제품의 특성을 알아보았다.

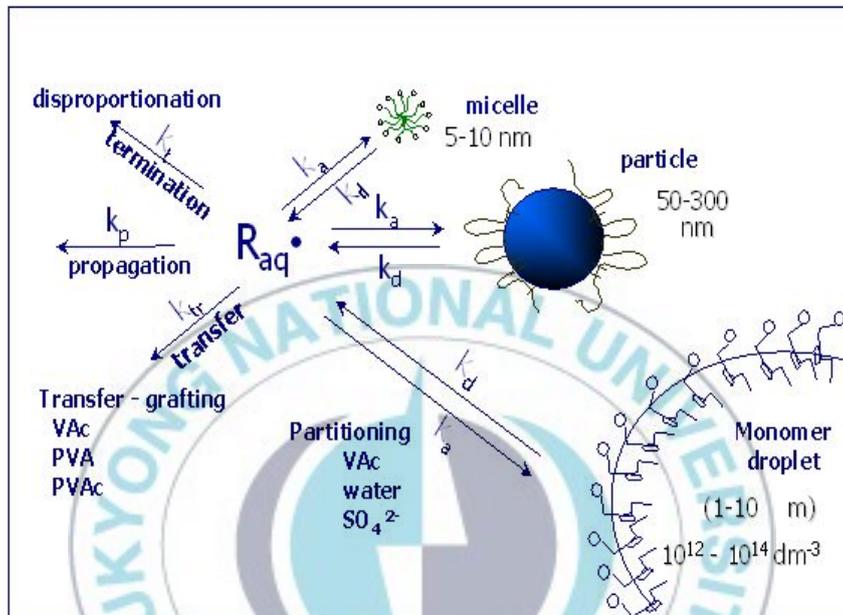


Figure 3-1. Possible mechanism of emulsion polymerization of PVAc.

Table 3-1. Applications by monomer compositions in VAE

	Poly(ethylene)										PVAc	
중량 %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	100	
용도			연질필름, 왁스 블랜드용 수지 접착제, 합성고무 합성고무개질제					도료, 접착제 섬유가공, 종이가공				
수지의 성상	성형품, 포장, 플라스틱 필름		펠릿, 분체					개질제, 아스팔트혼합 개질제, 핫멜트, 도료용, 접착제, 합성고무, 합성고무				
	펠릿, 분체							소피상 분말, 용액				

3-2. 실험

3-2-1. 시약

중합에 사용한 주 단량체인 VAc 는 미국의 셀라니스사 제품을 정제 없이 사용하였다. 부 단량체로 사용된 ethylene 은 SK Chemical 사로부터 생산된 제품을 압축하여 사용하였다. 보호 콜로이드로 사용된 PVA 는 미국 셀라니스사의 부분 검화물 제품으로 중합도가 각각 500 과 1700 인 Celvol 805 과 823 제품을 사용하였다. 두 제품 모두 검화도(또는 비누화도)가 약 88 % 이다. 두 제품의 물성에 대한 값을 Table 3-2 에 나타내었다. 중합 시 사용된 물은 이온을 제거한 물을 사용하였고, 반응기는 미국의 Autoclave Engineers 사의 18 리터 용량의 고압 반응 용기를 사용하였다. (Figure 3-2)

3-2-2. 합성

보호 콜로이드로 사용하는 PVA 를 먼저 약 4.5 %의 함량으로 이온이 제거된 물에 용해시켜 반응기에 투입하고 VAc 사용량의 2/3 를 반응기에 투입 후, 온도를 50 ℃로 상승시키면서 약 80 rpm 으로 교반 시켰다. 온도가 50 ℃로 상승하면 ethylene 압력을 약 20 kg/cm²까지 상승시키고, 촉매를 투입하여 반응온도를 80 ℃로 상승시키면서 남은 VAc 를 투입하면서 ethylene 압력을 60 kg/cm²까지 상승시키고, 반응온도를 80 ℃로 유지하면서 2 시간 동안 반응시켰다. Table 3-3 에 중합에 이용한 반응 배합비를 나타내었다.

Table 3-2. Properties of PVA

Grade	Hydrolysis, %	Viscosity, cPs ¹⁾	Molecular weight range
Celvol 805	87.0 ~ 89.0	5 ~ 6	31,000 ~ 50,000
Celvol 823	87.0 ~ 89.0	22 ~ 30	85,000 ~ 150,000

¹⁾ 4 % solution in water

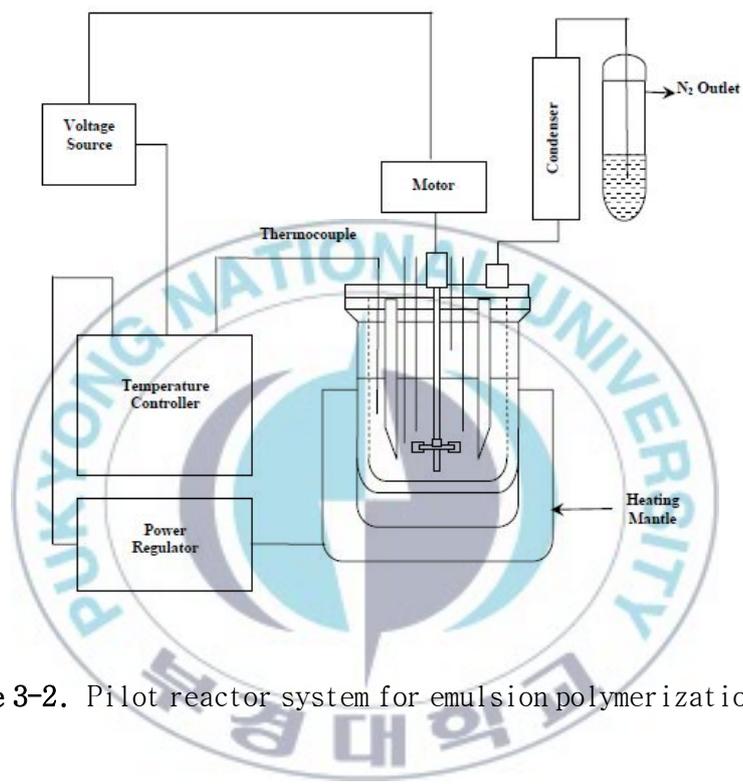


Figure 3-2. Pilot reactor system for emulsion polymerization of VAE.

Table 3-3. Formulation recipe for VAE emulsion

Formulation Component	wt %
Vinyl acetate	45.00
Ethylene	9.50
Poly(vinyl alcohol)	2.00
Zinc sulfoxylate	0.10
Hydrogen peroxide	0.20
Sodium bicarbonate	0.03
Water	44.00
Total	100.00

3-2-3. 분석

3-2-3-1. 고형분

고형분의 측정은 표준(KS(M) 3700) 방법에 의하여 105 °C에서 3 시간 방치 후, 수분이 제거된 데시케이터 안에 1 시간 방치 후 무게를 측정하였다.

3-2-3-2. 점도

25 ± 0.5 °C로 유지되는 항온조에 온도의 균일성을 유지하기 위하여 3 시간 이상 방치 후 사용하였으며, Brookfield 사의 RV+II 및 LV+I 을 이용하여 VAE 는 20 rpm 에서 분석하였고, PVA 는 60 rpm 에서 분석하였다. 점도계의 보정은 Brookfield 사의 표준점도액을 사용하였다.

3-2-3-3. 톨루엔 불용성 및 팽윤도

VAE 에멀전의 건조한 필름을 얻기 위하여 유리판 위에 에멀전을 도포 후, 실온에서 24 시간 방치하여 필름을 0.5mm 두께로 형성시킨 다음, 150 °C로 유지할 수 있는 냉각기가 있는 Soxhlet 추출장치에 제조한 필름을 넣고 톨루엔으로 72 시간 환류 시킨 후, 상온에서 48 시간 건조 후 남아 있는 무게를 측정하였다. 팽윤도는 환류 전과 후의 무게 비율로 측정하였다.

3-3. 결과 및 고찰

3-3-1. PVA 의 농도에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화

3-3-1-1. PVA 의 농도에 따른 점도 변화

먼저 PVA 와 VAE 에멀전의 점도와의 상관관계를 알아보기 위하여 분자량이 다른 PVA 인 Celvol 805 와 823 의 혼합 비율 및 고형분에 따른

용액의 점도 변화를 알아보았다. Celvol 805의 점도는 고형분의 범위가 6.5 ~ 20 wt %에서 측정하였고, Celvol 823은 6.5 ~ 14 %의 고형분 범위 내에서 용액의 점도를 측정하였다. Celvol 805와 823의 결과는 Figure 3-4에 고형분 대비 점도의 상관관계를 나타내었다. Celvol 805와 823의 점도는 각각 고형분 20 wt %와 10 wt %의 농도에서 유사한 점도를 나타내었다. 이 결과를 통해 농도의 차이가 있음에도 불구하고 분자량이 작은 것과 높은 것의 점도가 유사하다는 것은 PVA에 따라 점도 변화가 있음을 예상할 수 있다. PVA의 농도는 6.5%를 최저로 선택하였는데 이것은 보통 VAE에 멀전 제조 시 사용하는 최소한의 PVA 농도이기 때문이다. Figure 3-3의 결과로부터 얻어진 각 PVA의 분자량과 점도의 상관관계를 아래와 같이 나타내었다. 수식을 얻기 위하여 사용한 프로그램은 에어프로덕트에서 자체 개발한 통계 프로그램인 Stat-Studio를 사용하였다¹⁷⁾.

$$\eta_{\text{Celvol805}} = 1.798 + (0.257 \times \text{wt \% PVA}) \quad (1)$$

$$\eta_{\text{Celvol823}} = 1.570 + (0.524 \times \text{wt \% PVA}) \quad (2)$$

3-3-1-2. PVA의 혼합비에 따른 점도 변화

일반적으로 VAE에 멀전 제조 시에는 두 가지 이상의 PVA를 혼합하여 사용하는데 이번 실험에서는 Celvol 805와 823의 두 가지 종류를 각각 10 wt %와 6.5 wt %의 용액을 제조하여 Celvol 805 대비 Celvol 823을 25 wt %, 50 wt %와 75 wt %로 혼합하여 측정하였다. 10 wt %에 대한 결과를 Figure 3-4에 나타내었고 다음과 같은 식(3)을 얻었다.

$$10 \text{ wt \% PVA}_{\text{vics}} = -52.4 + 1093^* \exp\left(\frac{-\text{wt \% 805}}{47.0}\right) \quad (3)$$

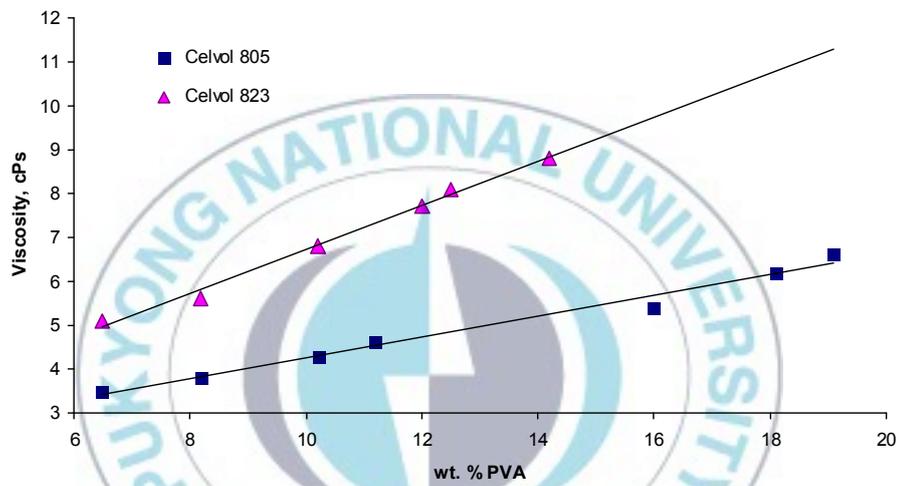


Figure 3-3. Viscosities versus wt % of Celvol 805 and 823.

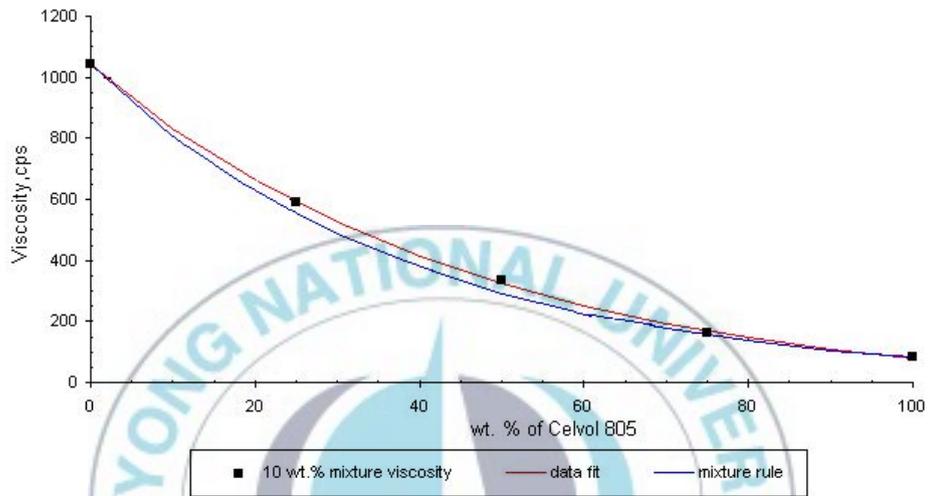


Figure 3-4. 10 % wt solution viscosities of PVA mixture by ratio 10 wt % of Celvol 805 and 6.8 wt % of Celvol 823.

두 PVA 를 혼합하면서 측정한 점도 변화에 대한 혼합 계산식은 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$10\text{wt}\%PVA_{\text{visc}} = \exp[x \ln(\eta_{805}) + (1-x)\ln(\eta_{823})] \quad (4)$$

횡축을 Celvol 805 의 무게비율로 나타내었고 10 wt % 고품분 농도에서 각각 구성의 점도는 η_{805} , η_{823} 으로 나타내었다. 이론적인 혼합비율에 따른 점도와 실제 혼합하여 도식화한 결과 Celvol 805 가 30 wt % 조성에서 차이가 발생하였다.

6.5 wt % 혼합물에 대한 결과는 Figure 3-5 에 나타내었다. 10 wt %인 Celvol 805 와 마찬가지로 각각 실험결과와 혼합물 결과를 함께 나타내었다. 이 실험 결과로부터 식(5)를 얻었다.

$$6.5\text{wt}\%PVA_{\text{visc}} = -5.1 + 163 \cdot \exp\left(\frac{-\text{wt}\%805}{68.3}\right) \quad (5)$$

10 wt % 혼합물 점도와는 다르게 각각의 PVA 계산식과 혼합물 계산식 사이에 약 10 cPs 의 차이가 발생하였다. 이것은 혼합물 계산식의 경우 4 wt % PVA 농도의 점도 변화를 근거로 계산한 것으로 혼합물의 점도는 PVA 의 농도에 의존한다고 볼 수 있다. PVA 의 농도가 증가하면 분자간의 상호작용과 용액의 물성에 많은 영향을 미친다고 판단할 수 있다. 높은 분자량의 비율이 많을 경우, 상호작용이 커져서 영향을 크게 미친다고 볼 수 있다. 이는 혼합 규칙과 10 wt % 용액의 차이가 Celvol 823 의 더 높은 농도 쪽으로 치우쳤다는 사실에 의하여 확인되었다.

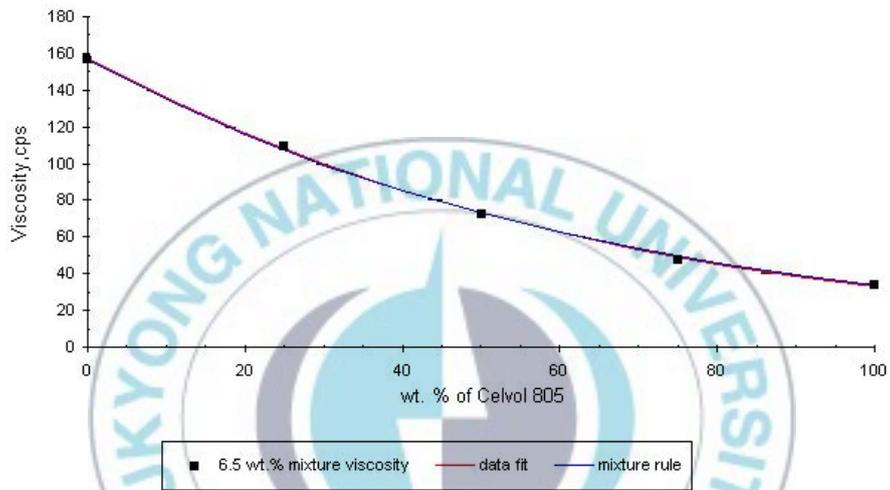


Figure 3-5. 6.5 % wt solution viscosities of PVA mixture by ratio 10 wt % of Celvol 805 and 6.8 wt % of Celvol 823.

보다 더 정확한 점도를 예측하고, 혼합 시 더 높은 분자량 성분과 농도 효과를 설명하기 위해 부분적으로 수정하였다. 방정식 파라미터는 6.5 wt %와 10 wt %에서 실험 결과와 예상한 점도 사이의 차이를 최소화하기 위하여 사용되었고, 다음과 같은 혼합 식(6)을 얻었다¹⁷⁾.

$$PVA_{visc} = \exp \left\{ x \ln(\eta_{805}) + (1-x) \ln(\eta_{823}) + \left(952(c - 0.04)^2 (1-x) \left(\frac{\eta_{823}}{\eta_{805}} \right) \right) \right\} \quad (6)$$

횡축을 Celvol 805 의 무게비율로 나타내었고 10 wt % 고휘분 농도에서 각각 구성의 점도를 η_{805} , η_{823} 으로 나타내었다. Table 3-4 에 계산된 10 wt % 과 6.5 wt % PVA 농도에 대하여 혼합규칙에 의하여 계산한 결과와 실험으로부터 얻은 방정식에 의하여 결과를 나타내었다. 수정된 혼합 방정식에 의한 점도변화 결과는 실험에서 얻은 결과와 대부분의 농도 범위에서는 일치하였다. 그러나 Celvol 823 을 제외하고 Celvol 805 만의 10 wt % 용액에서는 편차가 좀 있었다. 하지만 6.5 wt % 용액에서는 Celvol 805 의 비율이 증가 할수록 편차가 더 많이 발생하였다. 혼합 제품들의 점도들은 실제 Celvol 805 와 823 의 용액 점도들을 사용하였고, 이러한 편차는 혼합 시에 발생하는 결과와 일치하였다.

Table 3-4. Viscosities of PVA mixtures as a function of content of Celvol 805

Wt % 805	10 wt % PVA			6.5 wt % PVA		
	viscosity (cPs) ¹⁾	viscosity (cPs) ²⁾	percent error	viscosity (cPs) ¹⁾	viscosity (cPs) ²⁾	percent error
0	1041	1041	0.0	158	157	0.0
10	831	829	0.2	135	135	0.0
20	662	662	0.0	116	116	0.0
30	525	526	0.2	100	99	1.0
40	414	415	0.2	85	85	0.0
50	325	325	0.0	73	73	0.0
60	253	252	0.4	63	63	0.0
70	194	193	0.5	53	54	1.9
80	147	147	0.0	45	46	2.2
90	109	110	0.9	38	40	5.1
100	78	82	5.0	33	34	3.0

¹⁾ Data fit viscosity, cPs

²⁾ Mixture rule viscosity, cPs

3-3-1-3. PVA 의 농도에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화

Celvol 805 와 823 을 VAE 에멀전 중합에 이용하기 위하여 용액으로 제조하였다. 이 용액은 중합과 관련하여 고형분이 조정되지 않을 것이라는 가정 하에 무게를 달리하여 제조하였다. PVA 는 약 0.2 ~ 0.3 wt % 휘발분을 가지고 있으므로 실제 고형분은 9.7 ~ 9.8 wt %이었다. 실험으로 얻은 결과와 두 제품의 이론 혼합식에 의하여 예상된 VAE 에멀전의 점도와 Celvol 805 제품의 사용량과의 상관관계를 Figure 3-6 에 나타내었다. 실험결과로부터 식(7)을 얻었다.

$$10 \text{ wt \% } PVA_{\text{visc}} = -235 + 856 * \exp\left(\frac{-\text{wt \% } 805}{39.5}\right) \quad (7)$$

중합 실험은 Celvol 805 와 823 의 혼합 비율에 따라 18 리터 고압반응기에서 실시하였다. 반응 종결은 과산화수소를 완전히 투입 후, 일정 시간 반응시키면서 미반응 VAc 농도가 1.5 % 미만으로 떨어졌을 때를 기준으로 하였다. 반응 종결 후 VAc 의 농도를 0.6 wt % 이하로 낮추기 위하여 약간의 tert-butyl hydroperoxide(T-BHP)를 첨가하였다. T-BHP 경우, 저온에서도 과산화물이 깨어져서 반응이 진행되므로 주로 잔류 단량체 제거 시 많이 사용하는 과산화물이다. 모든 VAE 에멀전의 최종 pH 는 3.0 부근이었고 Tg 는 약 5 °C 이었다. 고형분을 조정한 이유는 에멀전의 점도는 동일한 배합비를 사용하고 같은 반응절차를 이용하여 중합한 경우에는 고형분에 매우 많은 영향을 받기 때문이다.

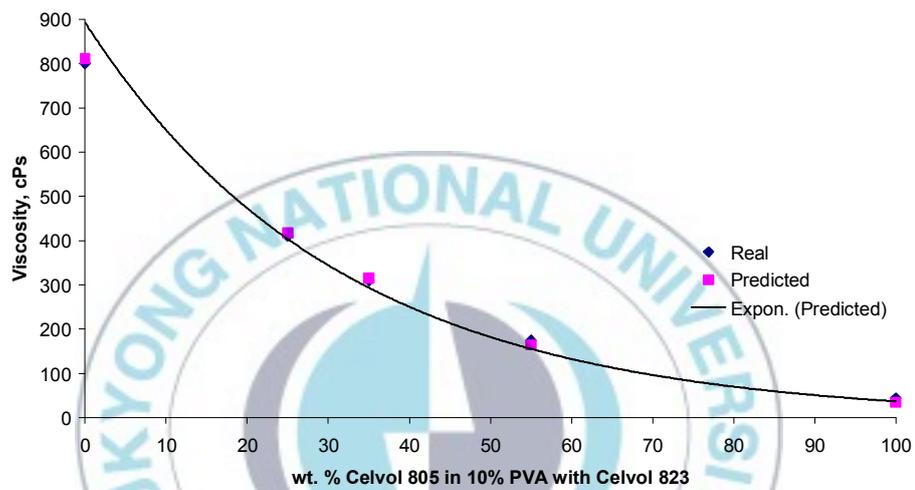


Figure 3-6. Viscosities of PVA mixtures used for emulsion polymerization.

여기에서 PVA 의 Celvol 805 를 사용하여 중합한 에멀전 점도와의 관계는 다음과 같은 식(8)로 나타낼 수 있다.

$$\ln(VAE_{visc}) = 5.8 - (6.8E - 3 * wt \%805) + \left(\frac{63.3}{wt \%805} \right) \quad (8)$$

위와 같은 PVA 의 농도와 VAE 에멀전의 최종 점도는 식(9)와 같은 상관관계가 있음을 중합을 통하여 알 수 있었다.

$$\ln \left(\eta VAE_{visc} \right) = \sqrt{\frac{(23.7 - 2.35 * \ln(\eta PVA_{viscosity}))}{(1 - 1.42E - 1 * \ln(\eta PVA_{viscosity}))}} \quad (9)$$

Figure 3-7 에 합성된 VAE 에멀전 점도와 10 wt %의 PVA 의 용액에 의한 점도의 상관관계를 나타내었다.

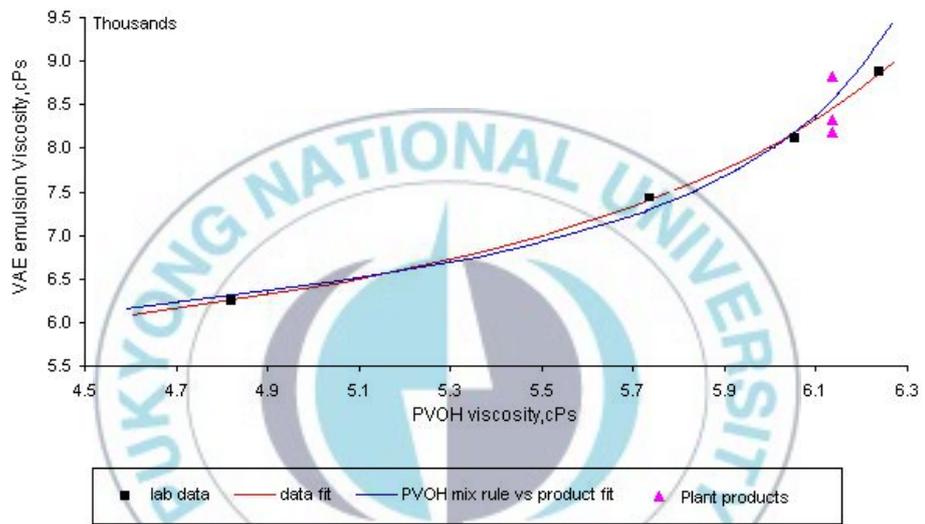


Figure 3-7. Relationship between VAE emulsion and 10 wt % PVA solution viscosities.

3-3-2. VAE 에멀전 중합시 pH 에 따른 물성변화

위에서 실험한 PVA 의 농도에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화를 근거로 하여 산업현장에서 사용하는 제품의 점도(1000~4000 cPs)를 맞추기 위하여 PVA 의 혼합 비율을 Celvol 805 를 85 wt %, Celvol 823 을 15 wt %로 고정시키고 반응 시 pH 에 따른 점도 및 최종 제품의 물성에 대하여 실험하였다. 에멀전의 점도는 pH 가 증가 할수록 감소하는 현상을 볼수 있었다. Table 3-5 와 3-6 에는 pH 에 따른 에멀전의 점도와 입자크기의 변화를 나타내었다. 유사한 고형분에서 pH 변화에 따른 에멀전 점도와의 상관관계를 실험을 통해 알 수 있었다. 점도 차이는 에멀전의 입자 크기의 차이와는 상관관계가 거의 없다는 것이 Table 3-6 을 통해 알 수 있다. 즉, 에멀전의 점도는 입자의 크기보다는 입자의 수와 보다 밀접한 상관관계가 있다는 것을 나타낸다.

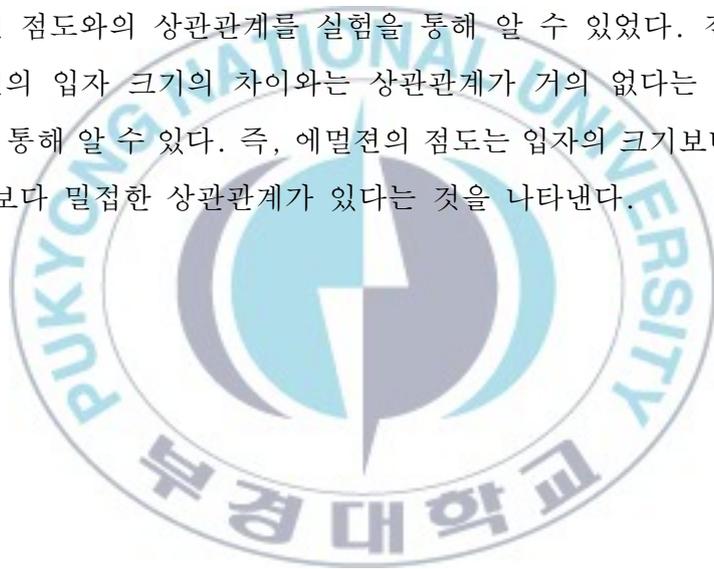


Table 3-5. Emulsion properties to run pH

	Run pH	% Solids	Viscosity (cPs)	% Aq. PVA
EXP-01	4.8	46.6	1502	2.7
EXP-02	4.9	45.5	1048	2.5
EXP-03	5.1	45.5	790	2.5
EXP-04	5.4	45.2	294	2.9

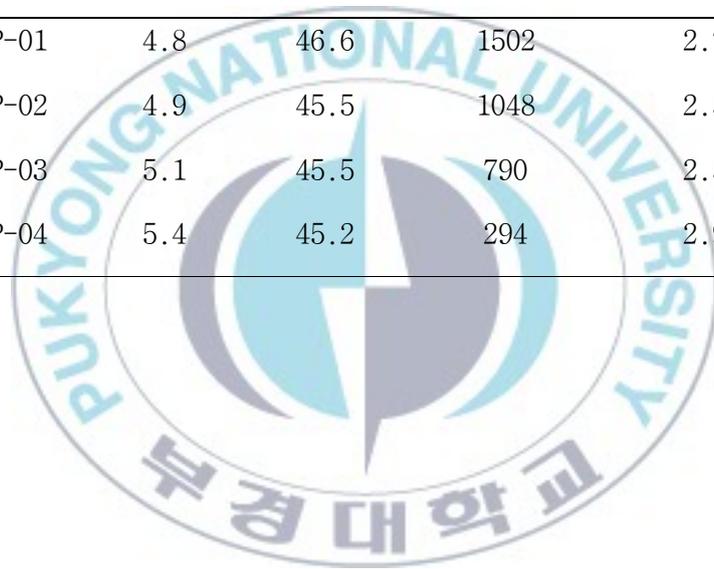


Table 3-6. Particle size analysis data

	D_n	D_w	D_w / D_n
EXP-01	0.722	1.55	1.6
EXP-02	0.720	0.967	1.343
EXP-03	0.698	1.045	1.487
EXP-04	0.426	0.706	1.657

pH의 변화에 따른 물성변화 실험에서 고려해야 할 점은 그래프 반응이며, 톨루엔 불용성을 측정함으로써 확인할 수 있다. 톨루엔 불용성, 팽윤도 및 점도를 Table 3-7에 나타내었다. pH가 증가하면서 톨루엔 불용성 및 팽윤도는 상관관계를 나타내지 않았으나 pH가 증가하면 점도는 매우 낮아졌다. EXP-01과 EXP-02 비교 시 톨루엔 불용성은 낮은 pH와 높은 pH에서 변화가 거의 없었으나, 팽윤도는 크게 증가하였고, 점도는 상대적으로 저하되었다. 이러한 결과는 높은 pH에서 PVA가 일부 비누화되었다는 것을 나타낸다. Figure 3-8에서는 PVAc 에멀전의 pH에 따른 점도 변화를 나타내었고 Figure 3-9에서는 pH에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화를 나타내었다. pH가 증가하면서 점도가 낮게 나타남을 알 수 있다.

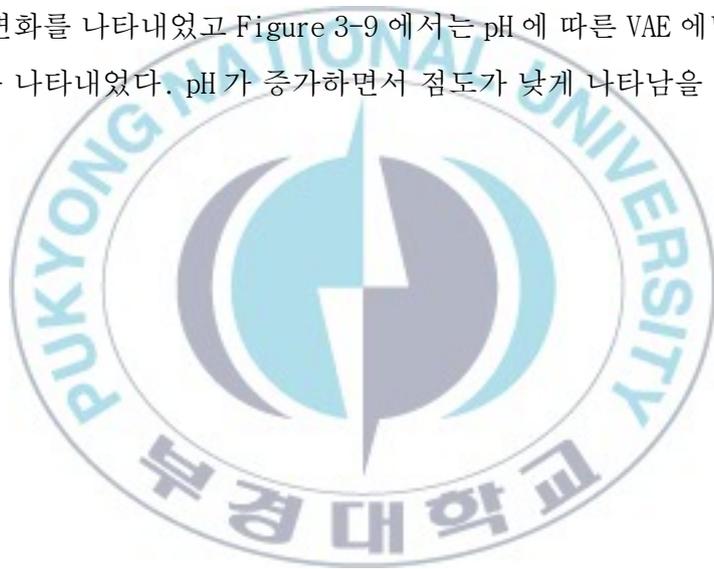


Table 3-7. Toluene insoluble and properties

Run	pH	wt. % Toluene insolubles	Swell index	Viscosity (cPs)
EXP-01	4.8	58.7	13.4	1502
EXP-02	4.9	70.9	12.0	1048
EXP-03	5.1	63.0	14.8	790
EXP-04	5.4	54.4	20.7	294



Figure 3-8. Viscosities versus run pH for PVAc emulsion.

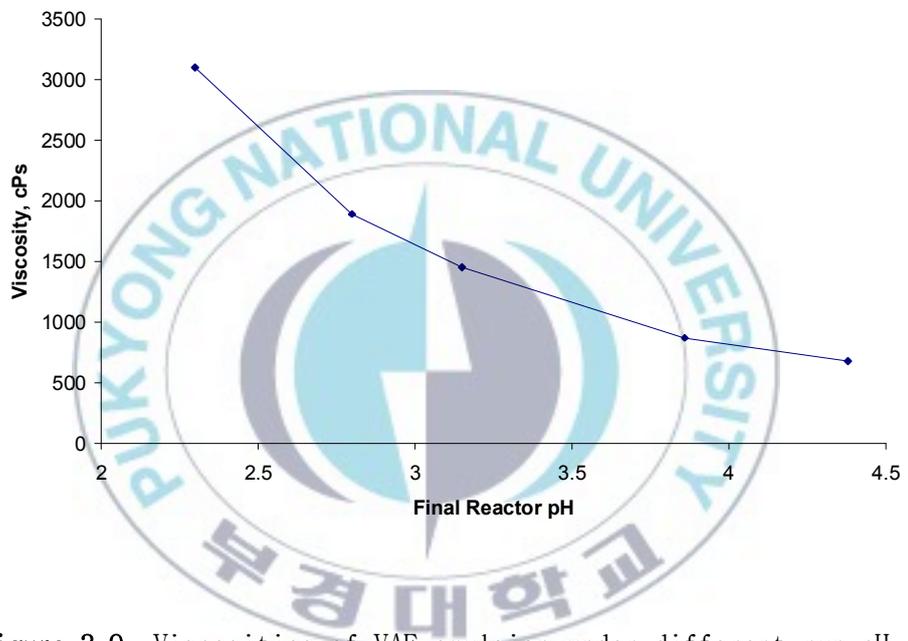
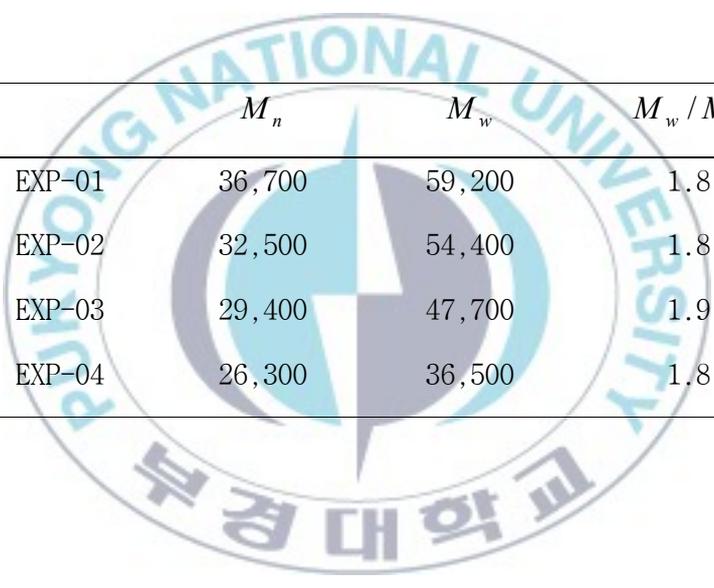


Figure 3-9. Viscosities of VAE emulsion under different run pH.

Table 3-8에는 pH의 변화에 따른 PVA의 분자량 변화를 나타내었다. 결과로부터 점도가 감소하면서 중량 평균 분자량(M_w)도 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 pH가 증가하면서 에멀전의 점도가 감소하는 것과 같은 결과이다. M_w 가 40,000 ~ 50,000로 감소함에 따라, 에멀전의 점도가 대략 1500 cPs에서 790 cPs까지 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 효과는 Figure 3-11에 나타내었다. Figure 3-12에 분자량에 따른 PVA의 점도에 따라 예측되는 점도와 실제 중합에 의한 VAE 에멀전 점도와의 상관관계를 나타내었다.



Table 3-8. Molecular weights and M_w/M_n of the aqueous phase PVA



	M_n	M_w	M_w/M_n
EXP-01	36,700	59,200	1.8
EXP-02	32,500	54,400	1.8
EXP-03	29,400	47,700	1.9
EXP-04	26,300	36,500	1.8

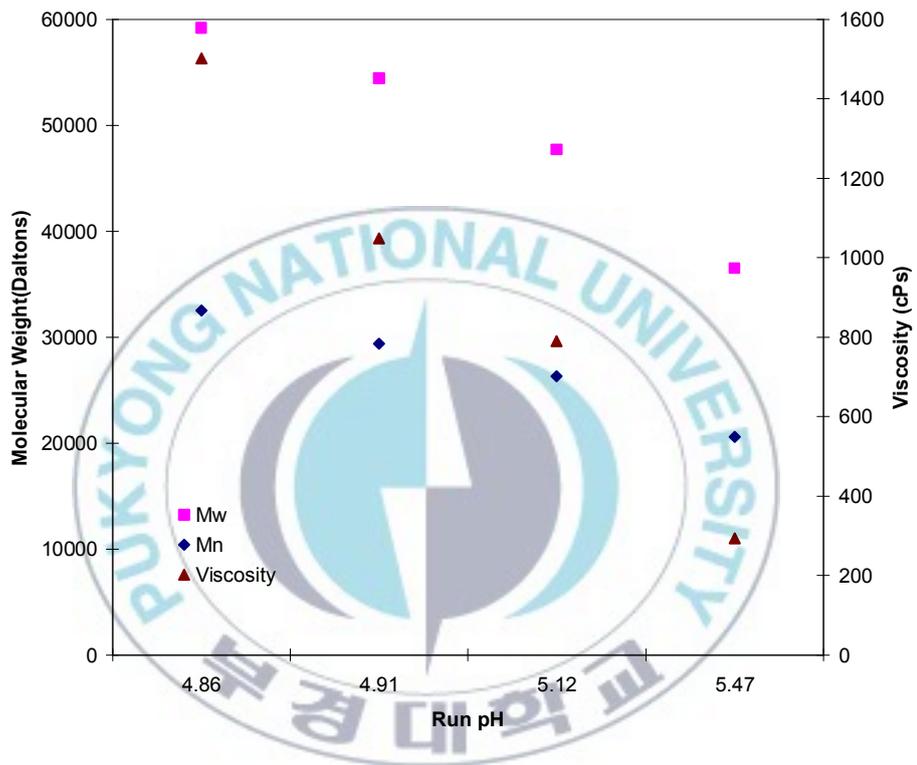


Figure 3-10. Aqueous phase PVA molecular weight and emulsion viscosity as a function of run pH.

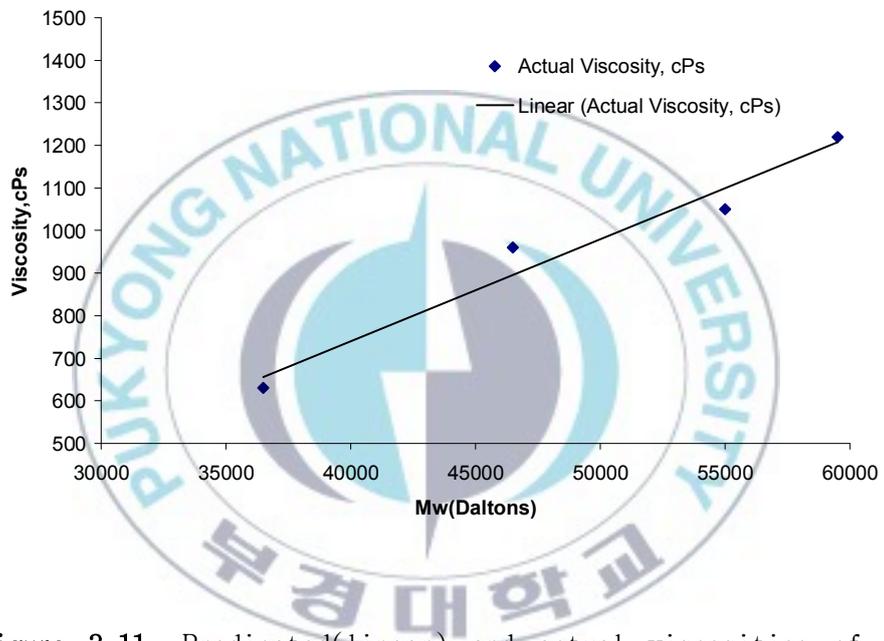


Figure 3-11. Predicated(linear) and actual viscosities of PVA solutions with M_w .

이와 같이 pH가 변화함에 따라 PVA를 보호 콜로이드로 이용하여 중합하는 VAE 에멀전의 물성은 PVA가 pH에 따라 검화도(비누화도)가 변하기 때문이다. PVA는 공업적으로 알칼리 검화법을 사용하여 제조한다. PVAc 메탄올 용액의 알칼리 검화반응에는 NaOH 또는 나트륨메틸리아트가 주로 사용된다. 메탄올 속에서 NaOH를 사용할 경우의 검화 반응을 Figure 3-12에 나타내었다. PVA의 검화도(Figure 3-12에서 x, y 비율)에 따라 다음과 같은 특성이 있음을 문헌을 통해 확인할 수 있다^{18,19)}. 일반적으로 고분자 물질에서 OH group이 증가하면 내수성이 저하되나 PVA 경우는 수소결합이 증가하여 분자 구조가 치밀해지므로 물 침투가 어렵기 때문에 내수성이 증가한다. 또한 검화도가 증가하면 분자 구조가 치밀해져 Figure 3-13에서 나타난 바와 같이 수소 결합이 증가한다²⁰⁻²²⁾.

이와 같이 PVA 제조 시 잔류하고 있는 sodium acetate의 영향으로 에멀전의 점도는 pH가 낮을수록 높아지나, 안정성은 떨어진다. 실험 결과 안정한 pH의 범위는 4 ~ 5이었다²³⁻³⁰⁾. Table 3-9에 PVA 물성에 따른 VAE 에멀전의 물성변화에 대하여 정리하여 나타내었다.

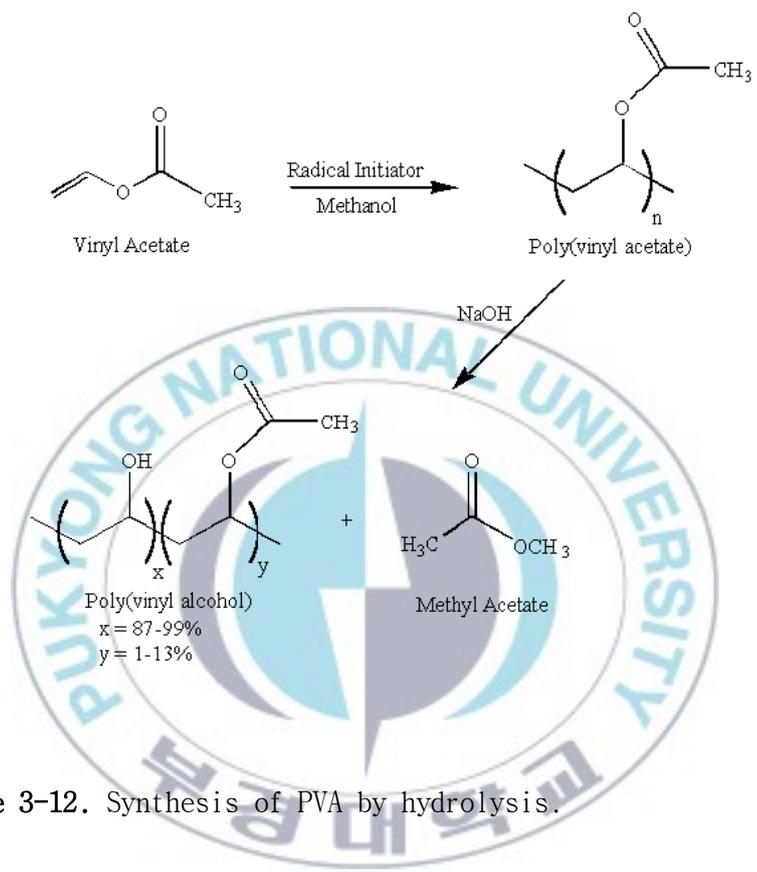


Figure 3-12. Synthesis of PVA by hydrolysis.

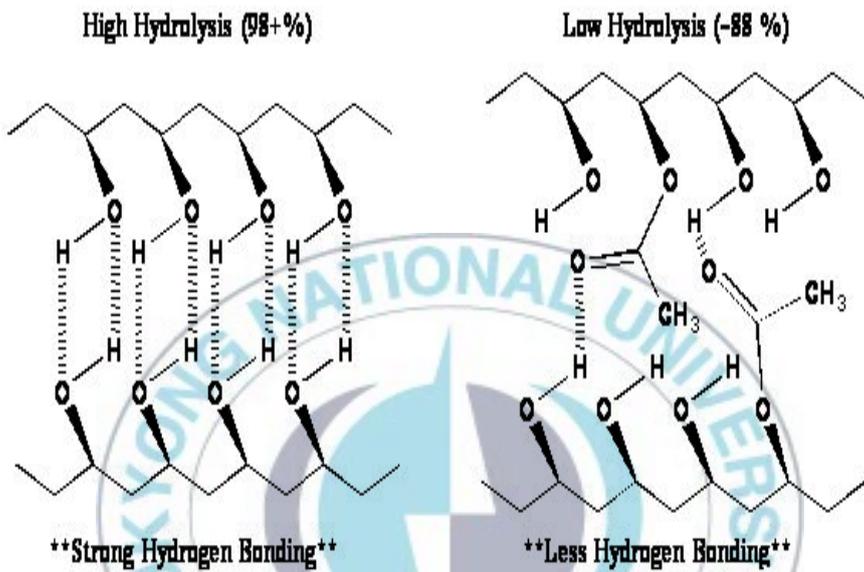


Figure 3-13. A degree of hydrogen bonding in PVA.

Table 3-9. Effects of M_w and hydrolysis on PVA properties

Decrease of M_w and Hydrolysis degree	Increase of M_w and Hydrolysis degree
Increased Solubility	Increased Viscosity
Increased Flexibility	Increased Tensile Strength
Increased Water Sensitivity	Increased Adhesive Strength
Increased Adhesion to Hydrophobic Surfaces	Increased Water Resistance
	Increased Solvent Resistance
	Increased Adhesion to Hydrophilic Surfaces

3-4. 결론

본 연구를 통하여 VAE 에멀전의 중합 시, 보호콜로이드로 사용되는 PVA 의 농도 및 중합도, 검화도에 따라 최종 VAE 에멀전의 점도가 변화하는 것을 알 수 있었다. 즉, PVA 의 10 % 농도에서 중합도 500 과 2,300 부근의 PVA 와의 점도 상관관계는 식(10)과 같음을 알 수 있었다.

$$10 \text{ wt. \% PVA}_{\text{viscosity}} = \exp[x \ln(\eta_{805}) + (1-x) \ln(\eta_{823})] \quad (10)$$

또한 PVA 의 점도와 VAE 에멀전의 점도는 다음 식(11)과 같은 상관 관계를 가지고 변화함을 알 수 있었다.

$$\ln \left(\eta_{VAE_{\text{viscosity}}} \right) = \sqrt{\frac{(23.7 - 2.35 * \ln(\eta_{PVA_{\text{viscosity}}}))}{(1 - 1.42E - 1 * \ln(\eta_{PVA_{\text{viscosity}}}))}} \quad (11)$$

PVA 을 이용하여 VAE 에멀전 중합시 pH 의 변화, 그래프트율 및 PVA 의 물성변화에 따라 점도 및 팽윤도등이 변화함을 알 수 있었다. 즉, pH 가 증가할수록 그래프트율이 감소하고, 검화도(비누화도)가 증가하면 점도가 낮아진다는 결과를 얻을 수 있었다.

3-5. 참고문헌

1. H. C. Choi, J. Kor. Oil Chem. Soc., 6, 1 (1983).
2. W. V. Smith, J. Am. Soc., 70, 3695 (1948).

3. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428 (1947).
4. W. V. Smith and R. W. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
5. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, 24, 314 (1957).
6. J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.*, C27, 149 (1969).
7. L. L. Schramm, *Advances in Chemistry Series*, 231, 129 (1992).
8. H. Warson, *The applications of synthetic resin emulsions*, Ernest Benn Limited London, 214 (1992).
9. M. S. El-Asser, *Advances in emulsion polymerization and latex technology*, 1, 145 (1992).
10. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. Rempel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 31, 2205 (1993).
11. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. Rempel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 32, 539 (1994).
12. P. Dryfuss and R. P. Quirk, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, J. Wiley-Interscience, N.Y., 7, 551 (1985).
13. H. T. Kroener, V. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Graduate Research Progress Report*, 34, 113 (1989).
14. M. Nakamae, K. Yuki, T. Sato, and H. Maruyama, *Colloids and Surfaces*, 153, 367 (1999).
15. S. Okamura and T. Motoyama, *Chem. High Polym.*, 20, 303 (1963).
16. G. Heublein and H. Meissner, *Acta Polymerica*, 35, 744 (1984).
17. Stat-Studio, Ver. 6.0, Jan. 2007, S. Mehta, D. Neogi, Statistical Sciences Group, Airprodcuts and Chemcials, Inc.
18. T. J. Markley, K. R. Pinschmidt, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Poly. Chem.*, 34, 2581 (1996).

19. K. C. Berger and G. Brandrup, *Polymer Handbook*, 3rd ed., Applied Science, London, 49 (1981).
20. G. S. M. Gonzalez, M. S. Thesis, Lehigh University (1992).
21. W. Daniels, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, John Wiley & Sons., Chichester, N. Y., USA, 563 (1997),
22. D. Britton, F. Heatley, and P. Lovell, *Macromolecules*, 31, 2828 (1998).
23. V. Dimonie, D. Donescu, M. Monteanu, C. Hagiopol, and I. Gavut, *Rev. Roum. Chim.*, 19, 903 (1974).
24. G. S. M. Gonzalez, Ph. D. Dissertation, Lehigh University (1996).
25. A. E. Hamielec, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, Eds., *Appl. Science*, London, 49 (1981).
26. M. H. Litt, K. H. S. Chang, D. R. Bassett, and A. E. Hamielec, Eds., *ACS Symp. Ser.*, 165, 455 (1981).
27. R. R. Challa, J. H. Drew, E. P. Stahel, and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 27 (1986).
28. R. M. Jayasuriya, Ph. D. Dissertation, Lehigh University (1985).
29. D. W. Overnall, *Macromolecules*, 17, 1458 (1984); S. Amiya, and M. Uetsuki, *Macromolecules*, 15, 166 (1982).
30. W. H. Starnes, H. Chung, and G. M. Benedikt, *Polym. Prepr.*, 34 (1), 604 (1993).

제 4 장

Poly(vinyl alcohol)을 보호콜로이드로 이용한 poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전 중합에서 그래프트에 대한 연구

4-1. 서론

유화 중합에 관한 연구는 Harkins¹⁾에 의해 시작된 이후, Smith와 Ewart²⁾가 유화 중합이 단량체에 의해 팽윤된 유화제 마이셀 안에서 일어난다는 이론을 발표하였는데 스티렌과 같이 수용성이 비교적 낮은 단량체의 반응을 기초로 한 것으로, 단량체의 대부분은 유화제로 안정화되어 있는 지름 1~10 μm 정도의 단량체 방울로 분산되어 있고 일부 단량체들은 물에 녹아있는데 마이셀들의 총 표면적이 단량체 방울 보다 크므로 물에서 개시제가 분해하여 형성된 라디칼이 단량체로 팽창된 마이셀로 흡수되어 반응을 시작함으로써 고분자 입자가 형성된다고 가정하였다. 그 후 Smith³⁾와 Stockmayer⁴⁾가 유화중합에 대한 일반식을 유도하였으며, 특히 Vanderhoff⁵⁾, O'Toole⁶⁾ 와 Katz⁷⁾에 의해 유화 중합의 이론에 대한 많은 연구가 진행되었다. Medvedev⁸⁾는 반응개시가 유화층에서 일어난다는 이론을 전개하였고, Ugelstad⁹⁾는 단량체 방울에서 반응이 일어난다는 이론도 제안하였다. 그러나 유화 중합은 Alexander¹⁰⁾와 Nomura¹¹⁾ 등이 제안한 바와 같이, 물에서 개시제가 분해하여 생성된 라디칼이 보통 물에 잘 녹기 때문에 직접 마이셀로 흡수되지 못하다가 물에 녹아있는 단량체와 반응하여 물에 녹지 않는 라디칼로 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^{12,13)}.

Jacobi¹⁴⁾는 비닐 클로라이드 유화 중합 시 중합개시가 마이셀 내부와 수용 상에서 동시에 발생한다고 제안하였고, Priest¹⁵⁾는 비닐

아세테이트에 대해서도 중합개시가 마이셀 내부와 수용상에서 동시에 발생한다고 발표하였다. 한편 French¹⁶⁾는 산화ethylene의 블록 공중합체, O'Donnell 등¹⁷⁾은 부분검화 PVA를 사용하여 Smith 이론식이 성립한다고 주장하였다. 최근에는 유화제 대신 수용성 고분자를 보호 콜로이드로 사용하는 경우가 많다. 특히 비닐 아세테이트 단독 고분자 및 공중합체를 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. 예를 들면, PVA는 접착제용 비닐 아세테이트계 에멀전 제조에 널리 이용되고 있으며, 검화도와 중합도에 따라 에멀전 제품의 특성이 달라지며 셀룰로오스 에스테르는 하이드록시 에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스가 주로 사용되며, PVA에 비해 구조점성이 높은 에멀전이 만들어지고 내수성, 내알칼리성, 전해질 혼화성, 안료분산성이 우수하여 도료용 에멀전에 많이 사용되고 있다. 이외에도 에테르와 터르펜, 아라비아 고무, 폴리아크릴산 나트륨, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌말레인산코폴리머 등을 보호 콜로이드로 사용하기도 한다. 유화 중합은 물을 분산매 (dispersion medium)로 하여 고분자를 제조하기 위한 실용적인 기술이지만 유화제 및 이온성 개시제 등의 고분자 본래 특성을 저하시키는 감수성(water sensitive) 성분이 존재하므로, 최근에는 기존 유화중합법의 결점이 보완된 새로운 에멀전 제조 기술로서 유화제 대신 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 있다. 이와 같은 계에 의해서 제조된 에멀전은 기존 공정에 비해 콜로이드의 안정성(colloidal stability)의 증가, 가교결합 없이도 높은 방수

력 유지, 필름의 인장강도의 증가, 여러 소재에 대한 부착력 향상 등의 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 유화제를 이용하지 않는 에멀전에 대한 연구가 진행되고 있다.

고분자형 안정화 시스템에서는 보호콜로이드들이 고분자의 표면에 그래프트나 혹은 다른 흡착과 같은 물리적인 방법으로 부착되어 전기적 안정화 (electrostatic stabilization) 방법인 전하를 띤 분산 입자를 생성하여 정전기적 척력이 생기게 하거나 입체 안정화로 입자가 충돌할 때 상호 부착되지 않도록 보호 용매 막으로 둘러싸게 하는 입체장애효과(sterical hinderance effect)에 의해 입자의 안정성에 기여한다고 알려져 있다¹⁸⁾.

일반적으로 VAE 에멀전에는 입자를 안정화시키기 위하여 보호 콜로이드로 효과적인 PVA 를 이용한다. 물속에서 고분자의 불용성 부분들은 콜로이드 입자 쪽으로 부착되며, 수용성 부분들은 용매인 수계로 놓여진다. 두 입자가 충돌할 경우, 흡착된 물질들이 서로 떨어지는 것을 막기 위해 일부분은 반발력으로 안정화되거나, 산란과 같이 전하가 많은 지역인 입자 표면층을 피해 보다 안정된 곳에 위치한다. 이러한 전기적 안정화와 입체장애효과로 인해 효과적으로 흡착을 방해하며, 반발력과 삼투압에 의하여 안정화된다. 부분 검화된(최대 90 % 정도) 중간 정도의 분자량(77,000 ~ 79,000 g/mol)인 block 형태의 PVA 가 VAE 에멀전 중합에서 콜로이드를 효과적으로 안정화한다는 것이 알려져 있다¹⁹⁾. 소수성인 VAE block(또는 그래프트)은 콜로이드 입자에 결합하고, 친수성 PVA 부분들은 수계상로 배향되어 콜로이드의 안정화에 기여한다고 알려져 있다²⁰⁾.

PVA 들은 acetyl 함유량과 4 % 수용액에 의해 결정되는데, acetyl 기의 함유량과 4 % 수용액의 점도는 여러 가지 분자의 구조 변화에 기인하는데, 입체적 규칙성, acetyl 기의 분자 내의 분포, 평균 acetyl 기

의 길이, 긴 사슬과 짧은 사슬의 빈도 등이 그 예이다. 이러한 PVA의 분자구조의 특성은 에멀전의 점도, 입자크기, 안정성 그리고 동결안정성 등에 영향을 미친다.

O' Donnell²¹⁾는 부분검화도 PVA를 유화중합에 사용하였는데, PVA 특성과 실험 조건의 차이로 인해 개시제의 농도, PVA의 입자수 그리고 중합속도에 따른 변수 등은 배제하였다. 개시제 농도를 $[I]$, 유화제 농도를 $[E]$ 라고 가정할 때, 반응속도 R_p 는 $[I]^{0.7} * [E]^{0.6}$ 에 의존한다고 보고하였다. 과황산칼륨(potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), KPS) 개시제의 라디칼 분해속도는 개시제 농도의 1.5승에 의존하고, 반응성이 높은 주된 이유는 개시제농도 $[I]$ 때문이라고 발표하였다. Gulbekian²²⁾의 연구에 따르면, KPS의 분해속도는 PVA와 관계가 있다고 한다. 개시제 분해 속도 R_i 는 $[I]^{1.0} * [V]^{0.5}$ 로 정의되고, 여기서 $[V]$ 는 고분자 안정제의 농도를 나타낸다. Dunn 또한 다음과 같이 PVA가 KPS에 의해 쉽게 산화되고, KPS의 분해속도에 영향을 미친다고 보고하였다^{23,24)}.

- 중합속도 R_p 는 소멸되면서 전환율 20 ~ 80 % 범위인 정지반응 단계에서 단량체 농도와 무관하며, 단량체 방울들이 사라지는 반응 종결 단계 이후에도 영향을 미친다.
- 입자의 수 N_p 은 20 %의 후까지 단량체 전환율에 무관하다.
- R_p 는 N_p 의 0.2승에 비례한다.
- 반응속도의 유화제 농도에 대한 의존성은 약 0.25승이고 그렇게 크지 않다.

이러한 현상은 VAc 단량체의 상대적으로 높은 용해도와 단량체와 고분자로의 높은 사슬 이동으로 인해 발생하는 것으로 생각된다. PVA와 VAE 사이의 그래프트는 PVA로 자유라디칼의 이동에 의하여 생성된 매크로라디칼(macro radical)에 의해 VAE의 반응이 진행된다고 할 수 있다. 부분검화 PVA는 그래프트가 발생할 수 있는 부분이 여러 부분이 존재한다. Figure 4-1에 PVA에서 발생할 수 있는 예를 나타내었다.



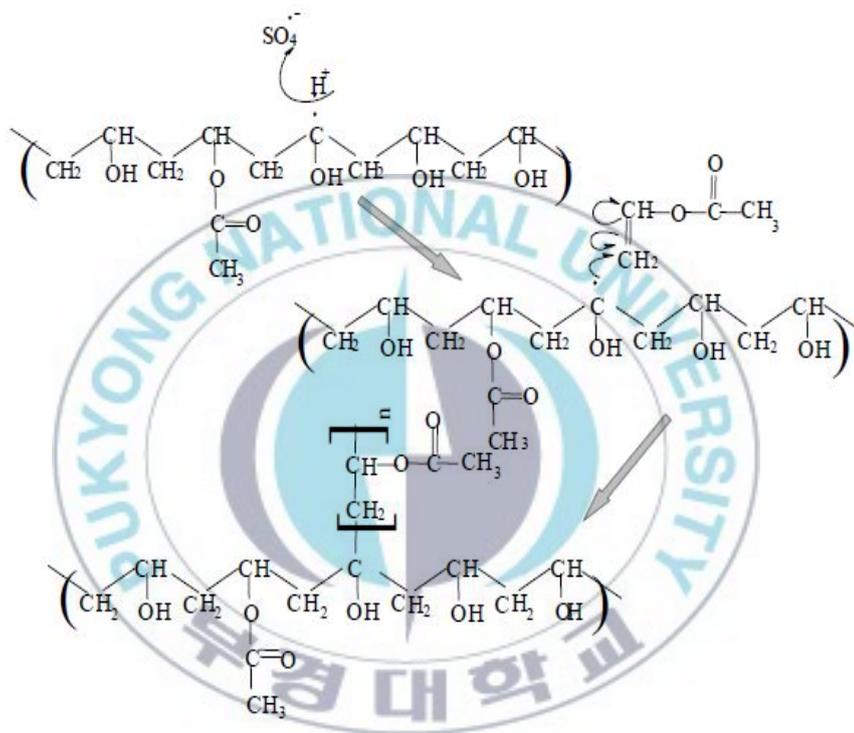


Figure 4-1. Schematic diagram showing the proposed mechanism of grafting onto PVA via abstraction of the methine-H by a persulfate ion radical, followed by reaction of the free radical of the methine carbon with the vinyl monomer with final formation of PVA-g-(VAc).

일부 학자들은 위의 이론에 동의하지만, 다른 학자들은 PVA의 역할과 반응에 대한 해석에 다소 회의적이다²⁵⁻²⁷⁾.

- 소수성의 아세테이트 블록 응집하며, 친수성 블록은 수계상으로 확장되어 유사 PVA 마이셀 형성
- Homogeneous 핵형성 메커니즘에 의한 입자의 지속적인 생성
- 부분검화된 PVA에 그래프트된 VAE에 의한 에멀전의 안정성 향상
- 전환비율은 이온계면활성제와 같은 결과를 얻지만, 중합 속도는 전형적으로 낮다

고분자 안정화제에 의한 중합은 수계상에서의 미세분자 응집 현상과 PVA의 전이반응로부터 반응 속도론에 따라 고분자가 생성된다. 이상적인 안정화 시스템은, 중합이 이루어지는 동안 자유 라디칼의 이동성과 함께 입자핵생성 메커니즘에 의하여 이루어지는 것이다. 비슷한 핵생성 메커니즘은 비교적 수성인 VAE로부터 형성된 PVA의 마이셀로부터 형성된다는 것이 알려져 있다. 하지만, 일부 논문에서 발표된 것과 같이, 형성된 PVA 마이셀에 수용성 VAE는 최소한 PVA 사슬에 그래프트되고 열역학적으로 불안정하나 동력학적으로 안정화된다는²⁸⁾. 따라서 자유 라디칼의 이동성은 감소될 것이고, 모든 중합 인자들의 영향도 달라질 것이다. 예를 들면, 전파 속도 계수 K_p 는, 종료 속도 계수 K_t , 사슬 이동 K_n , K_{tr} , 그리고 한 개의 입자에 대한 자유 라디칼 수 n 등이 변화될 수 있다.

실험은 고형분 10%와 25%에서 다양한 PVA를 사용하여 중합한 제품을 이용하여 실시하였다. 입자 크기 분포도(particle size distribution, PSD)를 근거로 하여 각 샘플에 대한 입자수와 각각의 입자에 대한 라디칼의 수 및 전체 면적을 추정하였다. 이러한 실험들은 핵 형성과

겔효과에 대한 여러 논문들과 유사한 결과가 관찰되었다. 이론에 의하면, VAE의 경우 PVA들이 입자로 전이되어 종결단계에 이른다고 알려져 있다²⁹⁾. 만약 항상 종결단계가 PVA에 의하여 이루어지고, PVA는 항상 종결된다고 가정한다면, 다음과 같이 간단히 설명할 수 있다. 중합 속도는 $[M]_p$ 에 비례하고, 이것이 이동속도라고 하면, $[M]_p$ 는 감소할 것이며, 중합체 분자는 서서히 성장하지만, 상장과 비례하여 지속적으로 존재하고, 전체 전환율은 일정하게 유지될 것이다. 핵생성 기간의 연장을 제한하는 두 가지 주요 변수가 있기 때문에 핵생성의 성장기간 동안 높은 초기 단량체-물의 비율에서 단량체 방울이 형성되는 시간을 증가시킬 것이고, 단량체 방울들은 긴 일정한 핵생성 주기에 의하여 형성되는 것이 관찰되었다³⁰⁾.

본 연구의 목표는 세 가지의 다른 blockiness를 가지는 PVA를 보호콜로이드로 사용하여 유화중합을 하였을 때 blockiness 정도에 따른 그래프트 효율과 메커니즘을 구하고, 중합하는 동안 발생하는 입자핵의 역할을 연구하는 것이다. 그래프트 효율이 변화한다면 중합 속도 차이를 나타낼 수 있으며, 또한 입자수의 변화 그리고 최종적으로 물성에 영향을 미칠 수 있다. 특히, 수계상에서 잔류 acetate들이 PVA에 어떤 영향을 미쳐 고분자를 형성하는지, 그리고 어떻게 마이셀이나 엉킴 형성에 영향을 미치는지, 입자핵들이 입자로 성장하는 동안 이러한 엉킴 과정 중 어떻게 그래프트 형성에 영향을 미치는지 규명하는 것도 연구의 목적이다.

4-2. 실험

4-2-1. 원료

PVA는 검화도가 87 ~ 89%이며, blockiness가 다른 세 가지 PVA (Poval 217(Low), 217E(medium), 217EE(high))는 일본의 Kuraray사 제

품을 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.

4-2-2. 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. 사용한 고압반응기 시스템을 Figure 3-2에 나타내었다.

반응 배합비는 Table 4-1에 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. 반응 핵을 형성하기 위하여 개시제인 KPS 용액을 60분 동안 일정하게 투입하였고, ethylene은 압축기를 이용하여 0.29 ml/min의 속도로 투입하였다. 10 cm Rushton 교반기를 이용하여 300 rpm의 속도로 교반하면서 반응시켰고, 30분마다 약 20 ml의 샘플을 채취하였다. VAE 에멀전 중합 시 여러 가지 변수들이 그래프트 정도와 물성에 영향을 미친다고 발표되어 있으므로³¹⁾, 본 연구에서는 변수들을 최대한 줄이기 위하여 ethylene을 제외하고는 동일한 조건 하에서 실시하였으며, 이 때 발생하는 VAE 및 PVA 사이의 그래프팅에 대하여 연구하였다.

Table 4-1. Recipe of VAE emulsion polymerization

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

4-2-3. NMR 분광학

그라프트를 설명하기 위하여 검화도가 다른 PVA 를 이용하여 NMR 분석을 실시하였다. 94 % 전환제품에 대하여 아세트나이트릴에 용해시켜 분석하였고, Aldrich 사로 부터 얻은 표준 PVA($M_w:170,000 \text{ g/mol}$)제품과 blockiness 가 낮은 PVA(Poval 217E)를 그라프트한 PVA-g-VAE 와 수용성용액인 PVA 용액을 ^{13}C -NMR 를 이용하여 분석하였다. ^{13}C -NMR 은 500 Mhz 에서 6000 scans 으로 측정하였다. NMR tube 는 외경이 5 mm 및 10 mm 인 tube 를 이용하여 실시하였다. 모든 화학적 이동은 tetra-Methyl silane(TMS)를 이용하여 기준으로 하였다. 용매로는 d^6 -dimethyl sulfoxide(DMSO)를 사용하였다. Figure 4-2 에 PVAc 화학 구조를 나타내었다³²⁾.

4-2-4. 입자 크기와 입자 분포도

에멀전 입자의 크기와 분포도는 capillary hydrodynamic fractionation (CHDF, Matec Applied Science, Model 1100)으로 측정하였다. 액체 질소를 이용하여 uranyl acetate 를 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 CHDF 용 샘플은 $0.45 \mu\text{m}$ 필터를 이용하여 CHDF 에 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.

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

여기서 M_o 는 수계상에 반복적으로 투입된 초기 단량체의 양(g/dm^3), X_g 는 각 변분들에 대한 실제 중량 전환율, ρ_{ib} 는 고분자 밀도(VAE에 대한 $1191 \text{ g}/\text{dm}^3$), 그리고 N_i 는 입경 D_i 에 대한 입자의 분율이다.



4-3. 결과 및 고찰

4-3-1. NMR 분석

아세트나이트릴 불용성 부분에서 CH, CH₂, CH₃의 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 4-3), Table 4-2에 관찰된 결과를 나타내었다. PVA가 VAE에 그래프트된 양은 용제 불용성을 이용하여 Figure 4-4에 나타내었다.

연쇄 전이 현상은 r 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 4-3과 같이 중합율에 대한 결과로부터 R_p 의 차이가 있음을 관찰하였다. 예상한 것과 같이 최대의 중합율은 blockiness가 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 핵 생성의 종말을 표시하지 않는다고 보고되었다³³⁾. 모든 실험에 대하여 중합율에 따른 특성을 관찰하였고, 50% 과 70%의 전환 사이에서 최고점이 관찰되었으며, 등온성 조건 아래에서 발생하고 있는 겔 효과의 결과를 통해 알 수 있었다. 일반적으로 styrene과 methyl-methacrylate의 단량체는 유사한 현상으로 보이지만, 일부 연구에서는 등온성 조건 아래에서 VAc 중합에서도 동일한 특징이 관찰되었다고 보고되어 있다³⁴⁻³⁹⁾. 그러나 문헌¹⁸⁻²³⁾에 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 줄어들 것이고, $[M]_p$, 즉 입자당 평균 라디칼수는 증가할 것이므로 R_p 도 증가할 것이다.



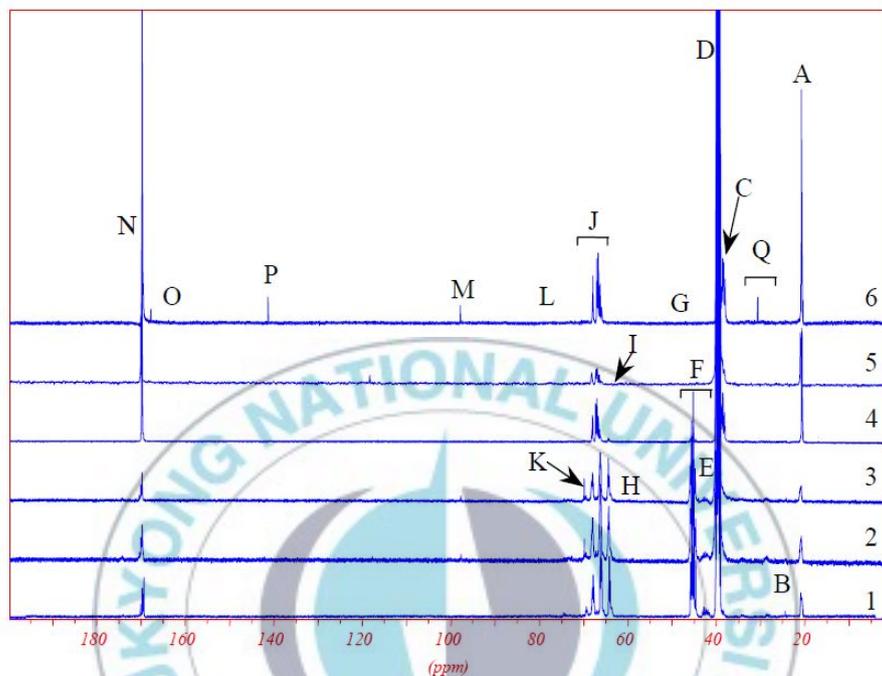


Figure 4-3. 125.8 MHz ^{13}C -NMR spectra of: (1) original Poval 217E PVA used in the recipe (bottom); (2) water-soluble linear PVA at 94 % conversion after acetonitrile/hot-water selective solubilization; (3) a repeat NMR analysis of (2); (4) water-insoluble grafted PVA (PVA-g-VAc) at 94 % conversion 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.

Table 4-2. Assignments of the ^{13}C -NMR Spectra of the Samples Shown in Figure 4-2

Peak	Chemical Shift(ppm)		Assignments
A	20.35	Unhydrolyzed acetate	CH-O-C(=O)-CH_3
B	24.33	Residual sodium acetate	(NaOAc)
C	38.55 ~ 38.76	CH_2 on main chain (VAc)	$\text{CH(OAc)-CH}_2\text{-CH(OAc)}$
D	39.5	<i>DMSO-d6</i>	
E	41.18	CH_2 on main chain (PVC)	$\text{CH(OH)-CH}_2\text{-CH(OAc)}$
F	44.20 ~ 44.84	CH_2 on main chain (PVA)	$\text{CH(OH)-CH}_2\text{-CH(OH)}$
G	45.32 ~ 45.71	CH_2 on the branch chain (VAc)	$\text{CH(OAc)-CH}_2\text{-CH(OAc)}$
H	60.18	Ultimate methylene	CH_2
I	63.16 ~ 63.89	CH on main-chain (PVA)	$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2$
J	65.48 ~ 67.38	CH on branch chain (VAc) + CH on main chain (PVA)	$\text{CH}_2\text{-CH(OAc)-CH}_2$ [overlap]
K	68.9	Quaternary C atom (OAc)	
L	74.07 ~ 74.37	1,2-glycol units	$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)}$
M	99.0	1,2 disubstituted olefinic end groups C=C or artifact of spectrometer corresponding to the Offset frequency	
N	169.19 ~ 169.99	Carbonyl of unhydrolyzed acetate (OAc)	
O	170.19	Carbonyl of residual sodium acetate (NaOAc)	
P	140.3	Unknown	
Q	33.96	1,2 - glycol units	

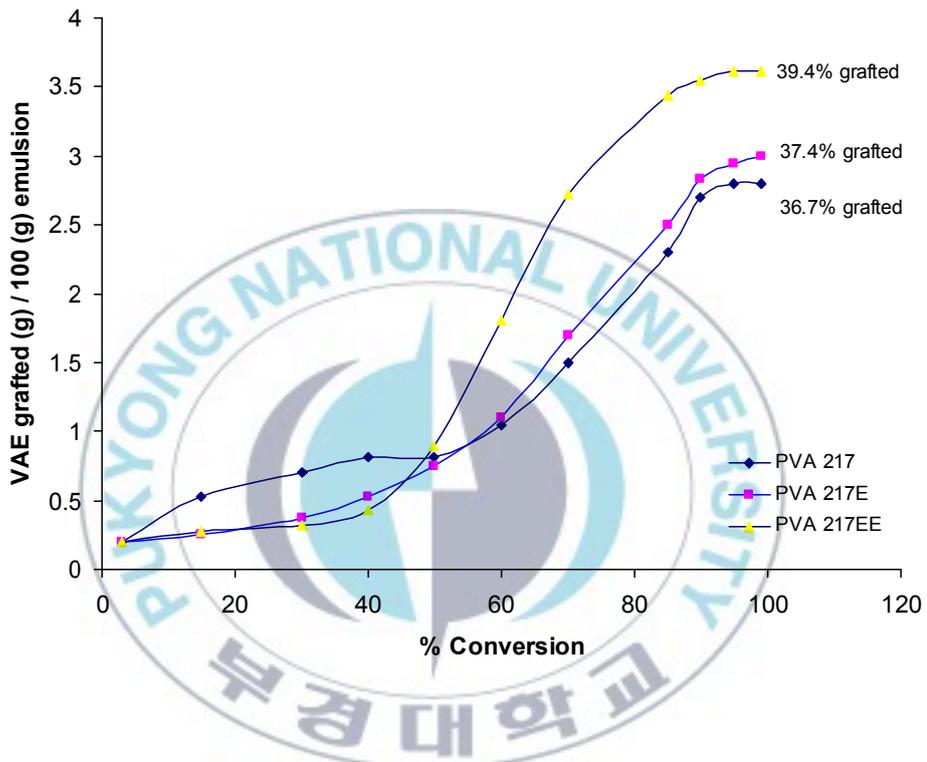


Figure 4-4. Amounts of grafted PVA at VAc in VAE.

4-3-2. 입자 분석

반응 메커니즘의 이해를 위하여 CHDF 를 이용하여 입자수를 분석한 결과를 Figure 4-5 에 나타내었고, 높은 blockiness 를 가지는 PVA(Poval 217EE)의 에멀전에 대하여 전환율이 증가할수록 입자수들이 지속적으로 증가되는 것이 관찰되었다. Figure 4-6 에 PVA 농도에 따른 영향을 나타내었다. 여기서, PVA 농도 V , 반응속도 R_p , 그리고 N_p 는 에멀전 입자의 수를 나타낸다. Poval 217 와 Poval 217E 이 각각 low 와 medium 의 정도의 blockiness 가지는 PVA 와 대조되는 경향이 관찰되었다. 후자의 경우, N_p 가 최대까지 증가하고, 일부 엉김현상(flocculation)이나 제한된 응집(agglutination)에 의한 감소현상이 이어졌다. N_p 에서 감소현상은 반응이 종결될 때까지 응집 영역과 지속적으로 입자가 발생하는 동안 핵이 소멸하지 않고 증가한다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 R_p 와 N_p 의 역학 관계를 설명해 준다. 즉, 낮은 N_p 는 low, medium 의 blockiness 의 PVA(Poval 217, 217E)와 비교하여 high blockiness 의 PVA(Poval 217EE)에서 상대적으로 높은 R_p 를 얻었다. 앞서 연구된 논문들에 따르면, low blockiness 의 PVA 들이 수계상에서 무작위로 코일(coil)을 형성하고 결과적으로 입자들의 안정성을 감소시켜 지속적으로 입자수가 줄어들게 되었다는 것이 blocky PVA 들이 수계상에서 좋은 유화제 특성을 가지는 가상의 마이셀 형태의 구조들과 비교되어 보고되어 있다⁴⁰⁾. 관찰된 R_p 와 N_p 의 관계에 대하여 두 가지의 가능성이 있다고 판단되는데, 첫 번째로, 실험적 오차로 충분히 안정화 되지 않은 상태에서 샘플을 채취하고, 저장 조건 및 입자측정 시간 지연에 따른 오차가 있을 수 있다. 실제로 낮은 입자의 수가 측정된 결과들은 샘플 채취 시 실제적으로 반응기에 존재했다. 두 번째로, 입자에 대한 라디칼

평균수 n 은 입자수가 적은 상태에서도 전환 비율이 증가함에 따라 증가하였다고 할 수 있다.



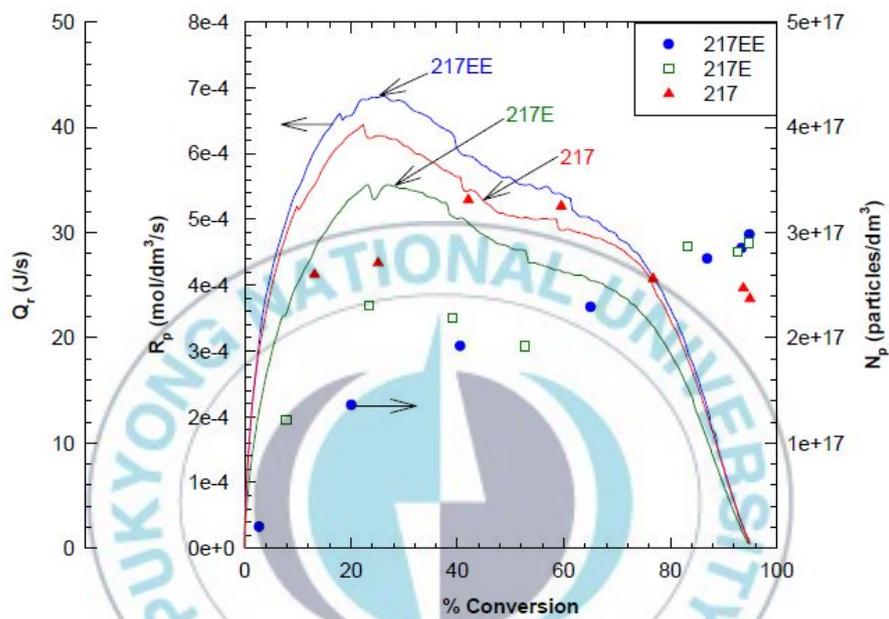


Figure 4-5. Rate of polymerization and evolution of the number of particles versus conversion for the emulsion polymerization of VAc using PVA with different degrees of blockiness: Poval 217 (low), Poval 217E (medium), Poval 217EE (high); $K_2S_2O_8 = 0.77$ mM; $T_r = 60$ °C; 10 % solids.

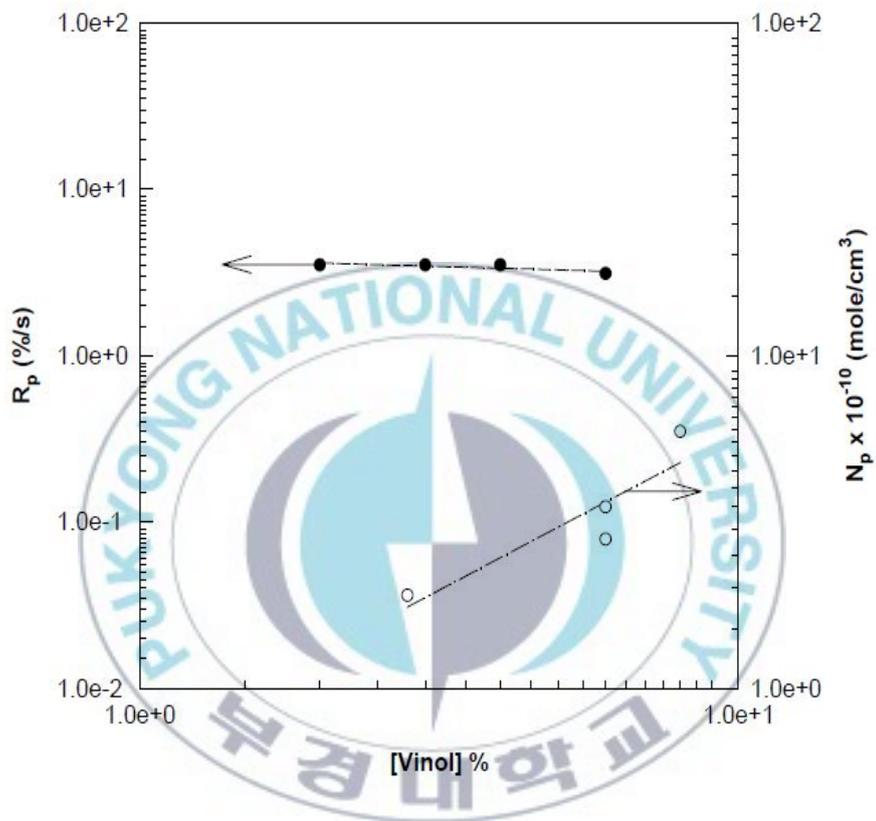


Figure 4-6. Effect of PVA concentration on the number of particles, N_p , and on the rate of polymerization, (PVA = 3 %; $K_2S_2O_8$ = 10 mM; T_r = 50 °C; 30 % solids).

4-3-3. 정지반응 동안 $[M]_p$ 계산

위의 두 번째 가능성에 대하여 검증하기 위하여 n 은 세 개의 중합에 대하여 전환율을 계산하였고(Figure 4-5), N_p 의 값은 Figure 4-3에서 얻은 결과를 이용하였다. k_p 는 중합온도이고, 식(2)에 주어진 Arrhenius 식을 사용하여 계산하였다⁴¹⁾.

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

단량체 방울은 단위체(본질적으로 단량체 방울의 총 표면적은 입자에 비해 덜 민감하다)의 저장 용기로 단독으로 작용하며 고분자가 방울내에서 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.

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

여기에서, M_o 는 초기의 단량체/물 무게 비율(g/dm^3)이고, $W_{VAc/PVAc}$ 는 고분자 입자내에서 단량체/고분자 무게 비율이다. χ 는 분수

의 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 $2.858 * 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ 을 사용되고 식(4)로 주어진다.

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

단량체 방울이 입자로 전환되는 것은 R_p 최대에서 발생한다고 생각할 수 있다. 왜냐하면 최대점 이후 R_p 는 입자내에서 단량체의 농도가 저하됨으로 인해 감소된다. R_p 의 극대가 발생하는 전환이 발생하면, $W_{VAc}/PVAc$ 는 방정식(4)를 사용해서 계산된다. Figure 4-4는 R_p 최대점에서 전환율을 얻기 위해 사용된다. 고분자입자에서 단량체 농도는 식(5)를 이용하여 계산된다.

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

여기에서 m (0.934 g/cm^3) 과 ρ (1.191 g/cm^3)는 각각 단량체와 고분자 밀도이다. 그리고 M_w 는 VAE(86 g/mol)의 분자량이다. $[M]_p$ 는 최대의 R_p 이후 전환의 함수로 계산된다. 그러나 VAE가 넓은 용해도를 가지므로, 단량체가 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 $[M]_p$, 수계상

에서 단량체의 농도 $[M]_w$, 입자에서 단량체의 부피 V_p , 그리고 계상에서 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 두 개의 상에서 단량체의 용해도 비율에 의해 입자 내에 존재하게 되는데, 입자로부터 물속으로의 확산은 상호작용 에너지의 증가에 의해 증가할 것이다. 이것은 두 계면간의 장애가 없다는 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 k_a (여기에서, $k_a = [M]_p / [M]_w$)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.

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

60 °C에서 R_p max 에서의 $[M]_p$ 는 고분자 입자에서 6.3~7.6 mol/L 범위로 다른 연구를 통해 알려져 있다⁴²⁾. 본 연구에서는 평균적으로 $[M]_p$ 에 대하여 6.9 mol/L 의 값이 얻어졌다.

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

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

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

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

전환율에 대하여 $[M]_p$, $[M]_w$ 및 V_p 의 관계는 Figure 4-5 와 같이 생성될 수 있다. $[M]_p$ 는 n 의 값을 계산하기 위해 사용될 수 있다. Figure 4-7 에 전환 함수로 수용성이 아닌 단량체의 이론적 개요를 설명하는 것을 나타내었다. 입자의 단량체가 입자로 수계상로부터 흩어지고 있는 단량체에 의해 계속 공급되기 때문에 입자 단량체의 질량을 위한 $G_{m/p}$ 는 bowed 에 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 \tilde{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.

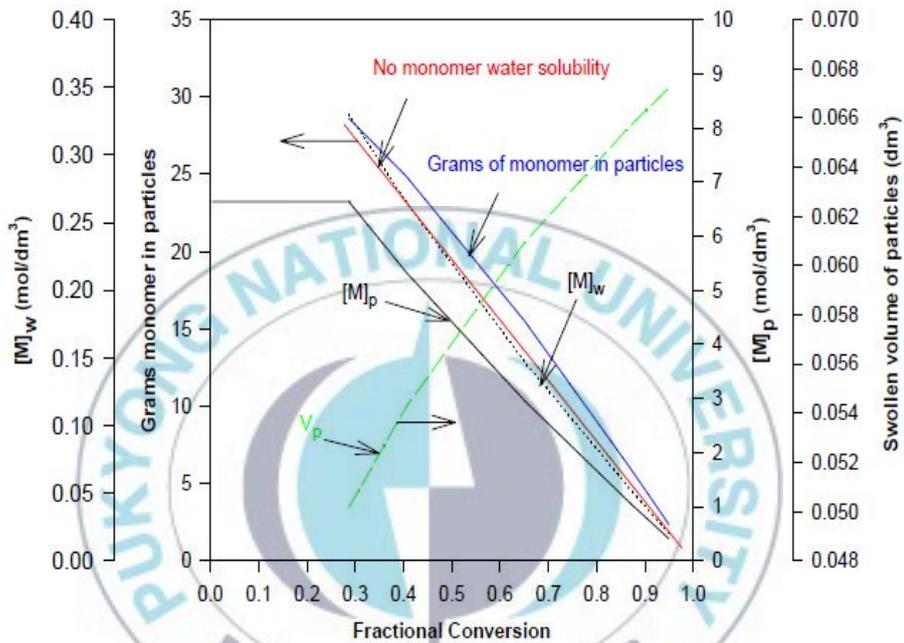


Figure 4-7. Termination values of the evolution of the monomer concentration in the particles, $[M]_p$, and aqueous phase, $[M]_w$ and the corresponding evolution of the total swollen volume of the particles, The theoretical profile of the grams of monomer in the particles for a less water-soluble monomer is also illustrated; Poval 217EE; $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids.

서로 다른 blockiness 를 가지고 있는 PVA 로 수행된 실험을 위한 \bar{n} 의 계산된 값은 Table 4-3 과 같고, 전환의 함수로 Figure 4-8 에서 설명 된다. 본 연구에서 관찰된 \bar{n} 은 0.5 보다 낮은 값을 나타내고, 낮은 \bar{n} 값은 수계상에서 탈착 공정과 종결반응의 중요성을 반영할 수 있고, 이러한 값은 문헌에 나타나 있다(여러 가지 반응 조건을 위한 $\bar{n} \sim 0.1$ 또는 이하)⁴³⁾.

Poval 217 과 217 E 모두에서 중합이 종결됨에 따라 최대치까지 (~75 % 전환) \bar{n} 이 증가되는 경향이 관찰되었다. 이러한 것은 Poval 217EE 이 \bar{n} 이 반응말기까지 비교적 일정한 것처럼 보이나 관찰된 실험결과와는 대조적인 것이다.



Table 4-3. Kinetic details obtained for PVAc emulsion polymerizations using PVA with different degrees of blockiness: $K_2S_2O_8 = 0.77$ mM; $T_r = 60$ °C; 10 % Solids Recipe

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

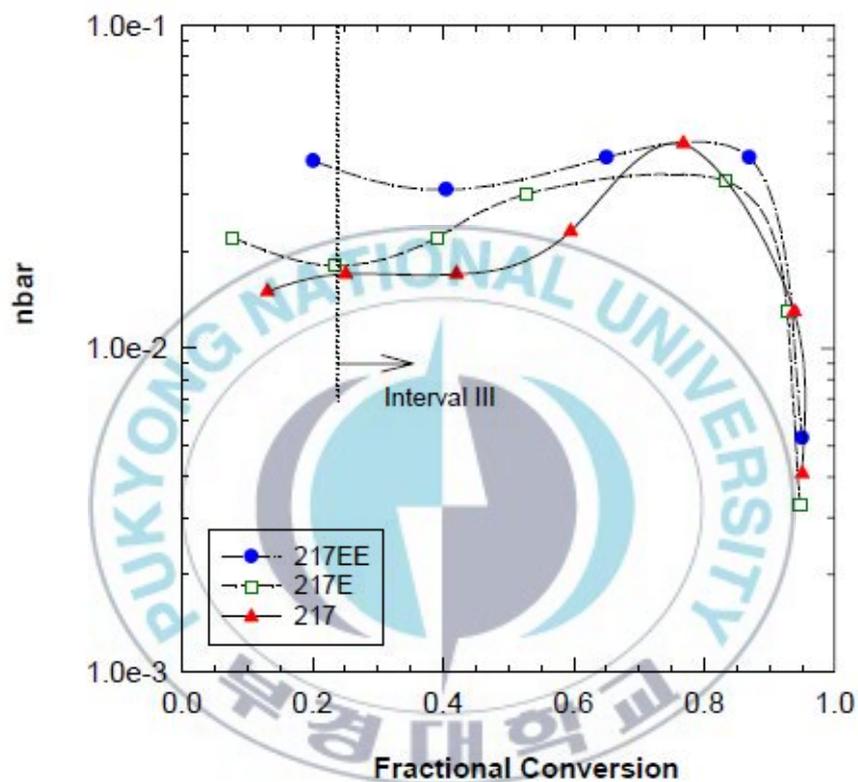


Figure 4-8. Average number of radicals per particle, \bar{n} , vs. conversion as a function of the degree of blockiness of the PVA for the batch emulsion polymerization of VAc; $K_2S_2O_8 = 0.77$ mM; $T_r = 60$ °C; 10 % solids.

관찰된 Poval 217 과 217EE 에 대한 반응 속도론을 비교하면, N_p 가 blockiness(즉 Poval 217)가 낮은 PVA 에서 높다는 것을 알 수 있고, 입자수들에 의해 R_p 가 약간 낮다는 것을 설명 할 수 없다. \bar{n} 은 비교적 낮은 R_p 를 가지고 있는 Poval 217EE 와 비교 할 때는 상대적으로 낮다. 그러므로 수계상에서 탈착과 종결은 Poval 217 과 같은 PVA 의 분위기에서 보다 더 강하게 영향을 받는 (가능한 입자에 적게 흡착된 라디칼) 것처럼 보인다. 단량체가 입자속으로 들어가는 비율은 확산으로 통제된다고 알려져 있다⁴⁴⁾.

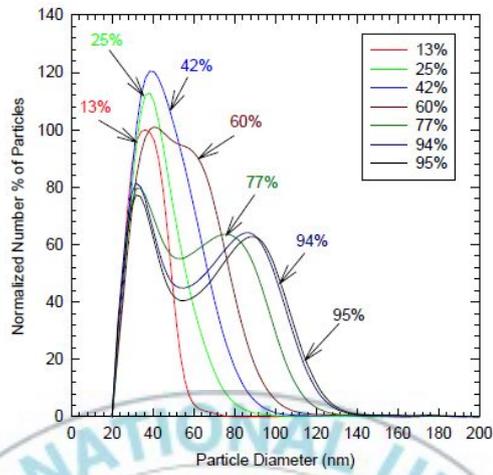
Blockiness 가 다른 PVA 가 고분자 입자 속으로 수계상으로부터의 단량체 확산의 비율에 영향을 미치는지에 대해서는 아직은 결정된 것이 없다. 또한, blockiness 의 정도, PVA 의 branch 의 확장, 그래프트 등이 입자 속으로 라디칼이 확산되는 것에 영향을 미치는 것에 대하여도 아직 까지 설명된 것이 없고(상호 열역학적인 반응), 관찰된 반응 속도론으로도 설명할 수가 없다.

4-3-4. 입자분포 분석

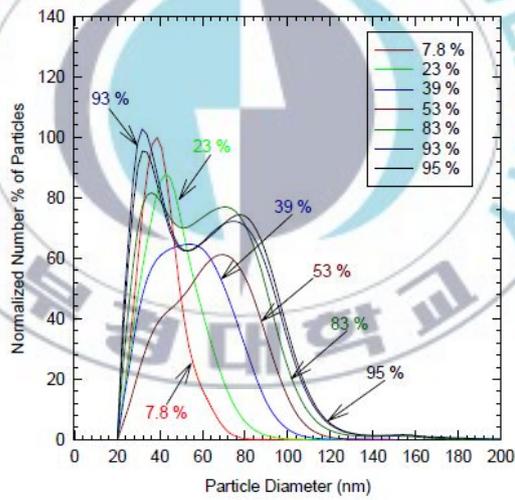
Blockiness 가 다른 세 개의 PVA 를 이용하여 입자 핵 생성 메커니즘에 대하여 보다 자세히 고찰하기 위하여 입자 분포도를 관찰하였다. CHDF 로부터 얻어지는 모든 분포의 수 분포는 생산된(% 전환)고분자의 양에 의해 표준화되었다. 특정 면적이 얻어졌더라면 새로운 수에 대한 분포는 고분자(Poval 217 의 낮은 전환 시료)의 무게를 표준화하여 얻어졌다.

표준화된 수 분포는 모든 분포를 위한 입경의 함수로 나타내게 되고, Figure 4-7 와 4-8 의(a)에 의해서 설명된다. Poval 217, 217 E 및 217EE 에 대한 최종적인(95 % 전환) 결과를 Figure 4-8(b)에 나타냈다.

모든 중합에서 최종 입자분포도가 넓고, 두 개의 pick 로 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 영김현상이 발생한다. 이는 증식 D_{growth} 에 의해 단순히 얻을 수 있는 크기보다 관찰된 평균 입경 D_{obsd1} 이 좋다는 것으로 증명된다. Blockiness 가 높은 Poval 217EE(Figure 8(a))로 중합된 에멀전의 입자 분포는 작고 큰 입자 등의 증가에 있어서 Poval 217(Figure 4-8(a))을 이용한 중합 에멀전과는 현저하게 다르다. 입도 분포의 넓이는 Poval 217 보다 Poval 217EE 에서 매우 좁다. 또한 Figure 4-8(b)에 제시된 것처럼 Poval 217EE 에 대하여 반응말기까지 작은 입자들이 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Poval 217EE 가 에멀전 유화제 특성을 가지고 있음을 나타내며, 새로운 입자를 생성하고 보다 더 안정되어 있다는 증거이다. Figure 4-9 과 4-10 보다 적을지라도 입자분포도 또한 이중 피크 (bimodal)가 관찰되었다. 따라서 예상한 것과 같이 PVA 의 blockiness 가 증가하면서 초기 입자수가 증가한 것으로 판단되며 반응말기에서 작은 입자들이 많고 응집이 적다는 것을 나타낸다. 응집 현상은 blockiness 가 낮은 PVA 에서 현저히 증가하는데 이와 같은 것은 Poval 217 과 217EE 의 PVA 가 Poval 217EE 보다 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 217EE 가 Poval 217E 또는 Poval 217 보다 유화능력이 우수하다는 증거이다.

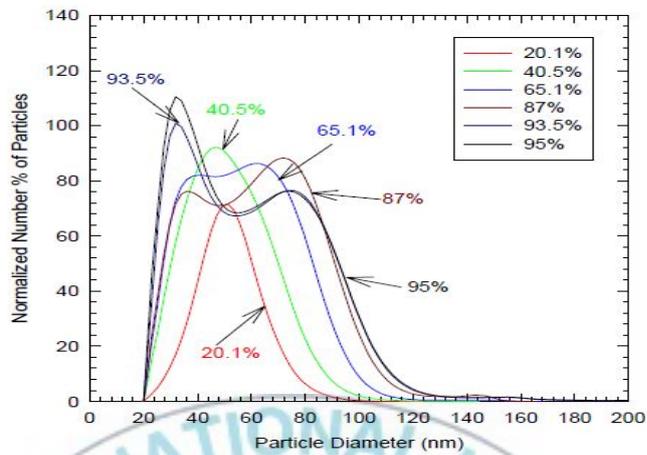


(a)

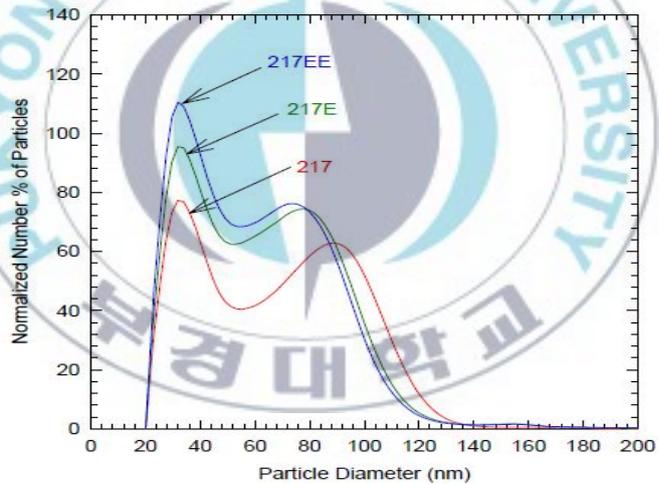


(b)

Figure 4-9. Comparison of the normalized particle size distributions obtained by CHDF as a function of conversion for: (a) Poval 217 (low degree of blockiness) and (b) Poval 217E (medium degree of blockiness) PVA for the batch emulsion polymerization of VAc; $K_2S_2O_8 = 0.77$ mM; $T_r = 60$ °C; 10 % solids.



(a)



(b)

Figure 4-10. 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; $K_2S_2O_8 = 0.77$ mM; $T_r = 60$ °C; 10 % solids.

양적이고 질적인 역학 관계를 이해하기 위하여 부피 분포 함수 $n_v[V]$ (여기서 $n_v[V]$ 는 V 와 $V + dV$ 사이의 부피)와 함께 입자의 수를 제한하고 있다⁴⁵⁾. 라디칼이 증가하고 시간이 경과함에 따라 고분자 부피는 일정하게 증가하게 된다. Figure 4-9에 blockiness가 다른 PVA를 사용하여 중합한 제품에 대하여 입자의 수와 상응하는 총면적을 나타냈다. 이를 통해 입자의 총 면적이 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 응집(입자 표면적을 감소시키는 것)이 입자의 성장이나 지속적으로 새로운 입자(입자 표면적을 증가시키는 것)들의 생성으로 상쇄된다는 것을 나타내고 있다. 비록 응집현상이 Poval 217과 Poval 217 E를 사용한 실험에서도 관찰되었으나, 총 면적을 감소시키는 것에 대한 설명으로는 충분하지 않다. Table 4-3에 세 개의 다른 PVA를 사용하여 중합한 에멀전에 대하여 CHDF로 측정된 각 반응말기와 전환 비율이 최대점에서 측정된 입자들의 통계치를 나타내었다. 최대 비율에서의 다분산성 지수(PDI, D_w/D_n)는 반응한 에멀전의 PDI보다 낮다. 이것은 큰 입자가 유화중합 동안 작은 입자(작고 큰 사이즈 입자의 상대적인 입자수를 위한 Figure 4-7와 4-8을 참조)보다 입경이 빨리 성장하는 것을 의미하고 응집과 함께 협력하여 지속적으로 핵이 생성되며 중합이 진행함에 따라 매우 많은 입자 성장이 이루어진다는 것을 나타내나 넓은 입자분포도의 원인은 아닌 것으로 판단된다.

입자가 증식에 의해 성장하고 핵생성의 비율증대를 억제하기 위해서는 PDI는 항상 감소해야 한다. 그러나 반응말기에서 PDI가 중요한 성장 요인처럼 응집현상의 존재 하에서 성장하는 최대의 R_p 보다 더 크다는 사실은 여러 가지 증거로 설명할 수 있다. PDI는 높은 blockiness (Poval 217EE)의 PVA를 사용한 에멀전의 PDI가 low, medium의 blockiness PVA (Poval 217과 217 E)보다 높다는 것이 관찰되었다.

4-3-5. 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^{46,47}). 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^{48,49}).

과황산염(persulfate) 라디칼은 또한 PVA로부터 H 원자를 분리하

여 (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 의존한다⁵⁰⁻⁵³). PVA는 수계상에서 매우 빠르게 소진되어 성장하는 입자들에게 흡착되며 Table 4-4와 Figure 4-11에 나타내었다.



Table 4-4. 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); $K_2S_2O_8 = 0.77 \text{ mM}$; $T_r = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; 10 % solids recipe

Poval PVA	Sampling Time	D_n (nm)	D_v (nm)	D_w (nm)	PDI
217	$R_{p \max}$ Final	44.8	49.3	60.9	1.36
		70.1	80.4	97.9	1.40
217E	$R_{p \max}$ Final	47.2	50.9	58.6	1.24
		64.9	75.2	96.3	1.48
217EE	$R_{p \max}$ Final	52.7	55.6	61.3	1.16
		62.8	74.6	105.2	1.68

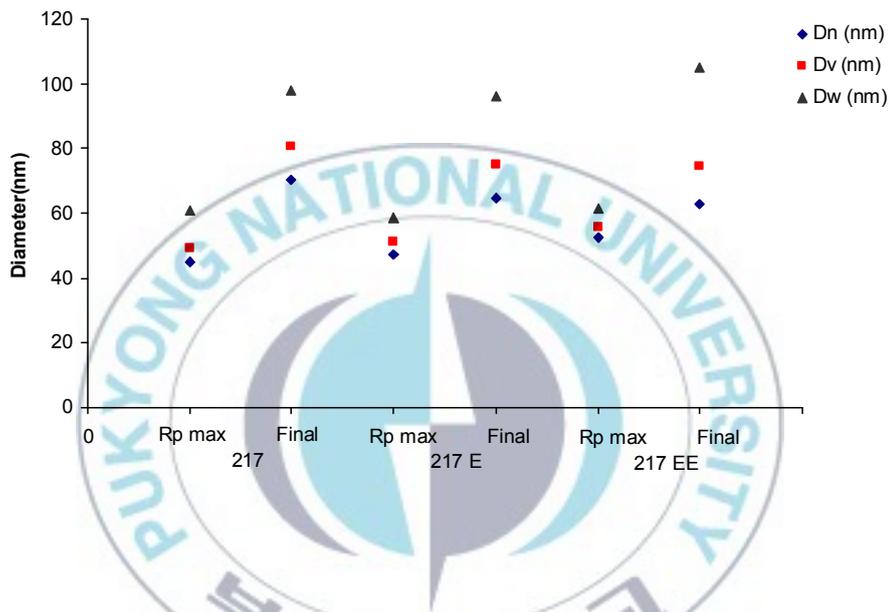


Figure 4-11. Average particle sizes of VAE emulsions using PVA with different degrees of blockiness measured by CHDF.

4-4. 결론

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. Branching과 그래프트, 가상 마이셀, 혹은 높은 연쇄 이동 전달의 존재는 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 \bar{n} 등도 변화되리라 판단되며, blockiness의 정도에 따른 PVA의 가지화와 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 진행될 수록 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 개시 비율이 PVA의 branching과 그래프트 확장에 영향을 미친다는 것이 관찰되었다.

4-5. 참고문헌

1. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
2. W. V. Smith and R. W. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
3. W. V. Smith, J. Am. Soc., 70, 3695 (1948).
4. W. H. Stockmayer, J. Polym. Sci., 24, 314 (1957).
5. J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., 33, 487 (1958).
6. J. T. O'Toole, J. Polym. Sci., C27, 171 (1969).
7. S. Katz and G. Seidel, J. Polym. Sci., C27, 149 (1969).
8. S. S. Medvedev, IUPAC Int. Macromol. Chem. (Budipast), VI, 39 (1969).
9. J. Ugelstad, M. S. El-Asser, and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., 11, 503 (1952).
10. A. E. Alexander and D. H. Napper, Prog. Polym., 3, 145 (1971).
11. M. Nomura, M. Harada, K. Nakagawara, W. Eguchi, and S. Nagata, J. Chem. Eng.(Japan), 4, 160 (1971).
12. R. M. Fitch and C. H. Tsai, Polymer Colloids, 1st ed., Plenum Press, N. Y., USA (1971)
13. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, Prog. Colloid Interface Sci., 3, 158 (1975).
14. B. Jacobi, Angew. Chem., 64, 539 (1952).
15. W. J. Priest, J. Phys. Chem., 56, 1077 (1952).
16. D. M. French, J. Polym. Sci., 32, 395 (1961).
17. J. T. O'Donnell, R. B. Mesrobian, and A. E. Woodward, J. Polym. Sci., 28, 171 (1958).
18. D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed., Butter-worth, 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).
23. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948)
24. H. D. Bruyn, R. G. Gilbert, and M. J. Ballard, *Macromolecules*, 29, 8666 (1996); V. Stannett, A. Klein, and M. Litt, *Polym. J.*, 7, 139 (1975).
25. N. Friis and L. Nyhagen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2311 (1973).
26. N. Friis and A.E. Hamielec, *Gel Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers*, Washington D.C., 102 (1976).
27. R. L. Zollars, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1353 (1979).
28. V. Dimonie, D. Donescu, M. Munteanu, C. Hagiopol, and I. Gavăt, *Rev. Romaine Chim.*, 19, 903 (1974).
29. S. Carra, L. Malcovati, A. Sliepcevich, G. Storti, and S. Carra, *American Chemical Society*, 15, 198 (2002).
30. M. Litt, R. Patsiga, and V. Stannett, *J. Polym. Sci.*, 8, 3607 (1970); C. S. Chern, and G. W. Poehlein, *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 33, 2117 (1987).
31. M. Nomura, M. Harada, W. Eguchi, and S. Nagata, Kinetics and Mechanisms of the emulsion Polymerization of Vinyl Acetate; in Piirma, ACS Symp., Washington D.C., 102 (1976).
32. W. Daniels, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; H. F. Mark, N. W. Bikales, C. G. Overberger, G. Eds. Menges, Polyvinyl alcohol Developments, John Wiley & Sons: N. Y., 563 (1992).
33. L. Varela de la Rosa, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and A. Klein, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 34, 461 (1996)
34. R. A. Hutchinson, J. R. Richards, and M. T. Aronson, Macromolecules, 27, 4530 (1994).
35. E. M. Coen, R.G. Gilbert, B. R. Morrison, H. Leube, and S. Peach, Polymer, 39, 7099 (1998).
36. P. Dryfuss and R. P. Quirk, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, J. Wiley-Interscience, N. Y., 7, 551 (1985).
37. H. T. Kroener, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, Graduate Research Progress Report, 34, 113 (2003).
38. S. Okamura and T. Motoyama, Chem. High Polym., 20, 303 (1963)
39. G. Heublein and H. Meissner, Acta Polymerica, 35, 744 (1984)
40. T. J. Markley, R. K. Pinschmidt, and J. W. Vanderhoff, J. Polym. Sci., Polymer Chem., 34, 2581 (1996).
41. K. C. Berger and G. Brandrup, Polymer Handbook, 3rd ed., Applied Science, London, 49 (1981).
42. G. S. M. Gonzalez, M. S. Thesis, Lehigh University (1992).
43. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges,

- Polyvinyl alcohol developments, John Wiley and Sons., N. Y., USA (1992).
44. D. Britton, F. Heatley, and P. Lovell, *Macromolecules*, 31, 2828 (1998).
45. V. Dimonie, D. Donescu, M. Monteanu, C. Hagiopol, and I. Gavut, *Rev. Roum. Chim.*, 19, 903 (1974).
46. G. S. M. Gonzalez, Ph. D. Dissertation, Lehigh University (1996).
47. A. E. Hamielec, in *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, Eds., Applied Science, London, 49 (1981).
48. M. H. Litt and K. H. S. Chang, In *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*, D. R. Bassett and A. E. Hamielec, Eds., ACS Symp., 165, 455 (1981).
49. R. R. Challa, J. H. Drew, E. P. Stahel, and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 27 (1986).
50. C. Le Cocq and J. Y. Lallemand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 150 (1981).
51. D. W. Overnall, *Macromolecules*, 17, 1458 (1984); S. Amiya, and M. Uetsuki, *Macromolecules*, 15, 166 (1982).
52. W. H. Starnes, H. Chung, and G. M. Benedikt, *Polym. Prepr.*, 34, 604 (1993).
53. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. Rempel, *Polymer*, 31, 403 (1993).

제 5 장

Vinyl acetate, ethylene과 N-methylol acrylamide의 에멀전 공중합시 교반 효과

5-1. 서론

유화 중합에 있어서 교반은 유체를 이동시키고 반응물의 균일성을 유지하기 위하여 매우 중요하다. 지속적으로 첨가되는 수용성 단량체를 이용한 semi-batch의 유화 에멀전 중합의 경우 계면활성제가 응집되어 전체적으로 분포를 하지 않고 일부분에 분포되어 있어 상대적으로 높은 농도가 되는 현상을 막고 균일하게 분산하기 위해서는 교반이 필수요소이다. 유화중합에서 분산 효과는 특히 반응기가 클수록 중요한 요소이다. 또한, 단량체가 비교적 높은 물에 대한 용해도를 가질 때 단량체의 질량 이동을 촉진하기 위해서도 교반이 필요하다. 교반 시 발생하는 전단응력은 고형분이 높은 에멀전에서 분자량 생성에 영향을 주는 중요한 인자이다¹⁾. 전단응력은 유체 흐름에 영향을 주어 엉김 현상을 가속화시킬 수 있고, 이러한 전단응력은 반응기 내에 존재하는 입자사이에서의 충돌의 빈도뿐만 아니라 충돌의 힘을 늘릴 수 있다.

VAE 에멀전은 접착제, 코팅, 부직포 산업분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 하지만 상대적으로 낮은 내수성을 가지고 있어서 1차 가교제로 N-methylol acrylamide(NMA)와 같은 가교 단량체를 이용하여 가교 고분자를 중합하여 취약한 내수성 등을 향상시켜 사용되고 있다. Bonardi²⁾ 등의 연구에 의하면 NMA는 고분자 입자의 표면에 강력하게 흡착을 하거나 가교형태로 존재하는 것으로 알려져 있다³⁻⁷⁾. 본 연구에서는 VAE 에멀전과 NMA를 가교 중합시 교반기의 교반효과에 대한 영향을 연구하였다.

5-2. 실험

5-2-1. 원료

VAc (Samsung BP)에 포함된 중합방지제를 제거하기 위하여 중합하기에 앞서 질소분위기 하에 증류하여 사용하였다. ethylene은 SK로부터 공급되는 것을 수분 필터만 통과시켜 사용하였다. NMA는 Cytec으로 공급되는 농도 48 % 제품을 사용하였다. 계면활성제로 sodium lauryl sulfate(SLS, 덕산), 개시제는 potassium persulfate(KPS, 덕산약품)과 sodium bicarbonate(SBC, 덕산약품)를 완충제로 사용하였다. 중합시 사용된 물은 이온을 제거한 후 사용하였다.

5-2-2. 에멀전 중합

에멀전 중합은 두 개의 baffle이 있고 유체의 점성의 변화에 관계없이 일정한 속도를 유지하는 교반기가 부착되어 있고, 온도 조정 가능한 18 리터의 고압반응기에서 중합하였다(Figure 3-2).

중합을 위하여 Table 5-1과 같이 VAc, ethylene과 NMA의 혼합 배합비를 사용하였다. 이론적으로 최종 제품의 고형분은 55.61 %로 설계 하였고, VAc, SLS, NaHCO_3 과 이온을 제거시킨 증류수(DI)를 투입한 후, 질소분위기에서 80 °C에서 중합하였다. 초기 반응은, 개시제 용액의 투입 이후 60 분 동안 진행하였다. KPS, NaHCO_3 와 DI의 혼합물은 개시제 투입 후, 반응기에 투입하였고, ethylene 단량체는 압력용기로부터 압축기를 이용하여 투입하였으며, NMA는 3 ml/min의 속도로 정량 펌프를 이용하여 투입하였다. 그리고 DI/NMA 용액/SLS(18.31/5.03/0.55)를 0.29 ml/min의 속도로 정량펌프를 이용하여 투입하였다. 반응은 300 rpm 회전속도로 러쉬톤 터빈(Rushton turbine)임펠러와 플로드폴 (Fluidfoil) 임펠러를 이용하여 반응하였고(Figure 5-1), 매 30분마다 반응기로부터 채취하여

분석하였다. 재현성 있는 결과를 얻기 위하여 Table 5-1을 이용하고, 러쉬톤 터빈 임펠러를 이용하여 반응을 실시하였다.

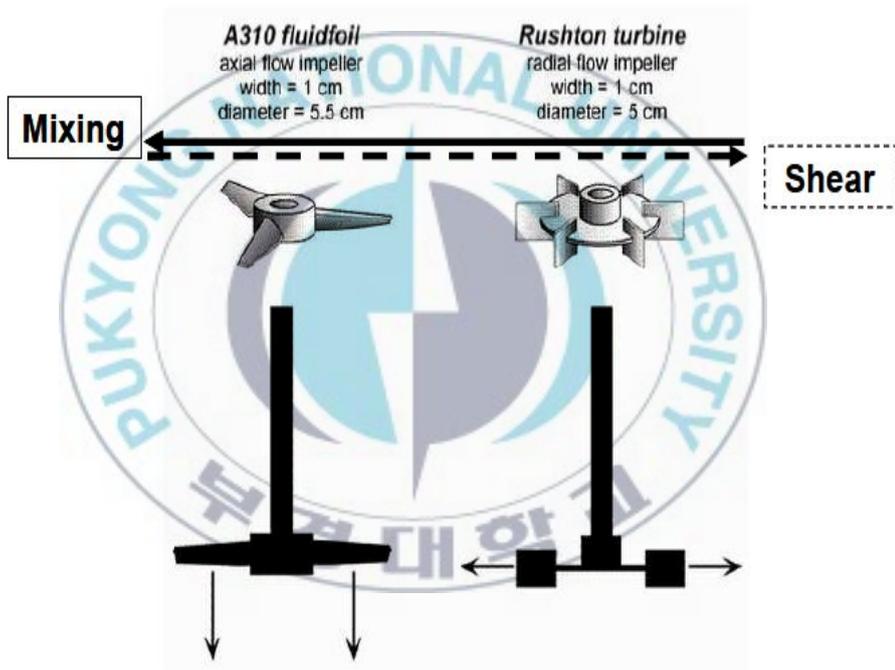


Figure 5-1. Pictures of different type impellers.

Table 5-1. Recipe of VAc/ethylene/NMA emulsion polymerization

Stage	Ingredient	Mass (%)
Seeding stage 60 min, 55 °C	DI ¹⁾	24.79
	VAc	35.50
	SLS	0.89
	KPS	0.07
	NaHCO ₃	0.01
	DI ¹⁾	18.31
Feeding stage 150 min, 80 °C	Mixture before feeding	VAc 6.27 Ethylene 8.12
	SLS	0.34
	NMA	5.03
	SLS	0.55
	KPS	0.10
	NaHCO ₃	0.01

¹⁾ Deionized water

5-3. 결과 및 고찰

Figure 5-2는 Table 5-1의 배합비를 이용하여 중합한 샘플에 대하여 중합시간에 따른 전환율을 나타내었다. 중합 개시 후 60분에서부터 입자가 형성되기 시작하였고, 전환율은 고품분 측정으로 확인하였다. 반복된 중합실험으로 시간대비 전환율에 대하여 재현성 있는 결과를 얻었다.

5-3-1. 입자 크기와 입도 분석

입자크기와 분포도는 시작단계로부터 최종 샘플까지 30분 간격으로 채취한 샘플에 대하여 모세관 입자 분석기(CHDF 1100, Matec Applied Sciences)를 이용하여 측정하였다. Table 5-2에 중량 평균 입경 $[D_w]$, 수 평균 입경 $[D_n]$, 분산성 지수(PDI $[D_w]/[D_n]$)와 시간을 증가시켜 중합한 입자 (N_p)의 결과를 보여준다. 입자수 $[N_p, dm^{-3}]$ 는 다음 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$N_p = \frac{6\rho_w M_x}{\pi\rho_p D_n^3} = 1.81 \times 10^{21} \times \frac{M_x}{D_n^3} \quad (1)$$

여기서 M 은, 총 질량/물 질량이고, X 는 에멀전의 고품분 함량이다. 그리고 $\rho_w(1g/cm^3)$ 와 $\rho_p(1.055g/cm^3)$ 는 각각 물과 고분자의 밀도다. 중합시간에 따른 이론적 입경은 식(2)를 사용하여 계산하였고 결과를 Table 5-3에 나타내었다.

$$D_{Fd} = D_{sd} \times \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

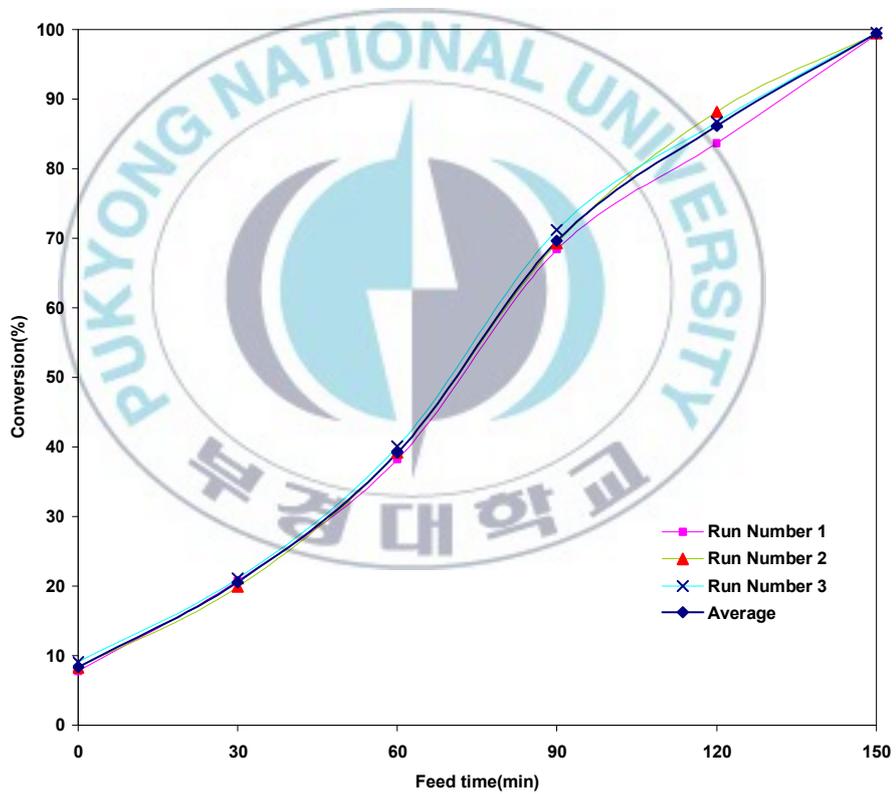


Figure 5-2. Overall conversion versus feed time during the feed stage for the emulsion copolymerization of VAc/ethylene/NMA using the rec-

ipe in Table 5-1.

Table 5-2. Comparison of the size and the number of particles

Time (min)	Overall Conv. (%)	CHDF			$N_p/10^{15}$ (dm^{-3} H_2O)
		Particle size (nm)			
		D_w	D_n	PDI	
Seed 60 min	6.2	203.8	201.5	1.011	10.8
Feed 30 min	20.9	315.2	313.7	1.005	9.2
Feed 60 min	39.18	371.2	370.0	1.003	10.4
Feed 90 min	60.47	420.5	419.4	1.003	10.8
Feed 120 min	86.17	463.6	462.0	1.003	10.4
Feed 150 min	99.94	5222.2	518.1	1.008	9.2

Table 5-3. Comparison of the experimental and theoretical particle sizes based on the recipe given in Table 5-1

		Seed	Feed	Feed	Feed	Feed	Feed
		60 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
Overall		6.2	20.9	39.18	60.47	86.17	99.94
Conversion (%)							
D_n	Exper	201.5	313.7	370	419.4	462	518.1
(nm)	Theoret	201.5	316	380.1	427.8	466.7	501.9

여기서 D_{sd} 는 입자 형성 단계에서 최종제품의 입자크기이다. M_1 은 입자 형성 단계에서 VAc의 총 질량이다. M_2 는 VAc/ethylene의 총 질량이다. 그리고 변화하는 시간과 D_{Fd} 가 있는 공급 단계의 NMA는 주어진 공급 시간에서의 이론적 입경이다.

Table 5-2에서 나타난 CHDF 결과로부터, 약 80 %의 전환율에서 부터 입자수가 약간 감소하는 것으로 관찰되었다. 이것은 입자들의 전단 응력에 의해 유발되는 응집에 의한 것이거나 실험적 오류일 가능성이 있다. 비교적 큰 입자의 경우, 각 입자 사이의 상호작용 또는 CHDF 관과 입자 표면의 흡착에 기인할 수 있을 것이다. 그러므로 정확한 입자의 실제 값보다 작을 수 있다.

Figure 5-3은 VAc/ethylene/NMA의 semi-batch 에멀전 중합에서 중합시간에 따른 입경의 변화를 보여준다. CHDF로부터 얻어진 데이터를 식(2)에 의해 계산된 값과 비교하였다. CHDF에 의해 측정된 입자의 크기와 사이에 전환율이 증가하면서 계산된 이론적 크기에서 약간 벗어났으나, 전체적으로 유사한 결과를 얻었다.

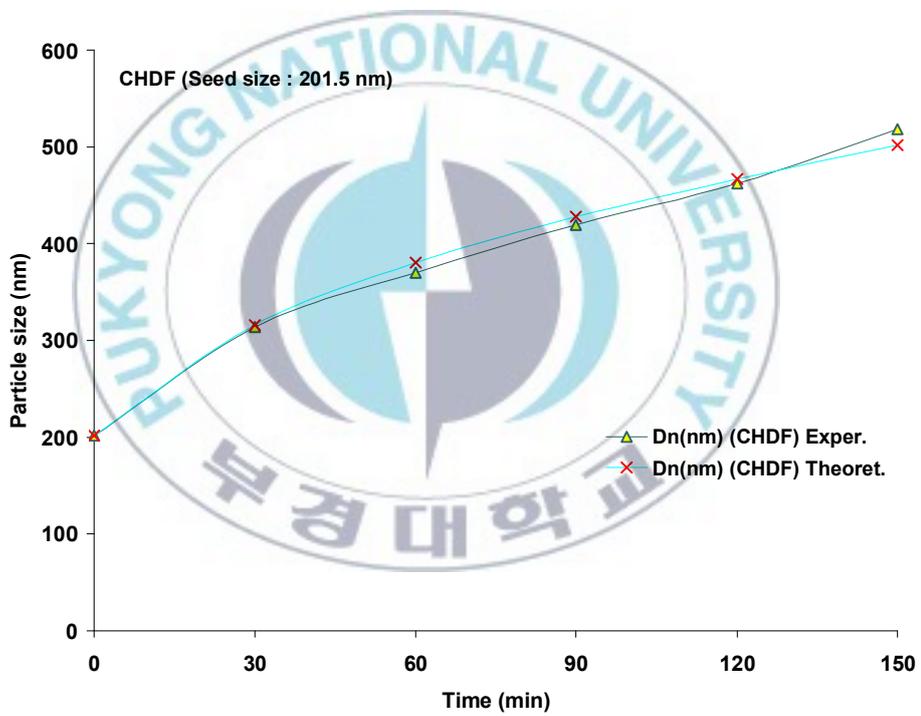


Figure 5-3. Evolution of particle diameter as a function of feed time in the semi-batch emulsion copolymerization of VAc/ethylene/NMA.

5-3-2. 응집 특성

응집물 생성에 대한 연구는 동일한 배합비와 운전조건(300 rpm, 10 cm 러쉬톤 터빈 임펠러)에서 수행되었다. 응집물들은 중합하는 동안 30분 간격으로 채취한 20 ml 에멀전 시료를 진공 필터를 이용하여 100 mesh의 크기를 갖는 거름종이를 통과시킨 후 측정하였다. 거름종이를 통과한 응집물 입자중에 약 20 μm 미만의 응집물 입자는 필터하여 제거하였다.

Baffles, 교반기축에 붙어 있는 응집물들을 조심스럽게 채취하여, 물로 세척 후 건조시켜 무게를 측정하였다. Table 5-4는 에멀전과 반응기에서 응집물의 분포를 보여준다. 대부분의 응집물은 교반기, 회전축과 baffles에서 주로 형성된다. 거름종이에 의한 여과는 여과시간 증가에 따른 침적물이 증가하여 균일한 여과를 방해하므로 시료를 물로 희석하여 측정하였고, 그 결과를 Figure 5-4에 나타내었다.

Table 5-4. Distribution of the coagulum amount in the emulsion and the reactor

Emulsion ID	Coagulum amount (g)		Total coagulum (%)
	Emulsion	Agitator /Shaft/Baffles	
Run Number 1	0.43	2.56	0.64
Run Number 2	0.42	2.11	0.54
Run Number 2	0.49	2.62	0.67
Average	0.45	2.43	0.62

적절한 희석비율을 결정하기 위하여 20 ml 에멀전 시료에 다양한 비율로 물을 첨가하여 희석 비율에 따른 응집물의 양을 측정하였고, 그 결과는 Figure 5-4에 나타내었다. 에멀전의 고형분 함유량이 5% 이하에서 일정한 값을 얻을 수 있었고, Figure 5-5에 나타내었다. 희석된 시료에서 전환율이 증가하면서 응집물들이 증가하는 경향을 나타내었다. Figure 5-6에서와 같이 전환율이 증가하면서 응집물이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 영김의 반응 속도론은 작은 perturbation⁸⁾에 매우 민감하며, Figure 5-6(a)에 교반기의 blades위의 응집물의 형태를 나타냈고, 6(b), (C)는 기하학적인 배치가 있는 반응기를 이용하여 일반적인 중합시에 예상되는 결과를 나타내었다.

응집물이 교반기 blades의 후부 측면에서 형성된 것을 알 수 있었다. 교반기 날개의 무늬는 교반기 칼날 부근에서 와류의 존재를 표시한다. 소용돌이가 각 교반기 blade 후미에 존재하였다. 이전 연구자들은 이들 소용돌이가 높은 전단 속도와 관계가 있다는 것을 발표 하였으며⁹⁾, 흐름의 레이놀드수 ($Re = ND_2\rho/\mu$; N : 회전속도, D : 교반기의 입경, μ : 유체의 점성도, ρ : 유체의 밀도)는 점점 떨어지며, 응집물 생성은 전단 응력에 비례적이다. 따라서 교반기 blade의 후미에 있는 소용돌이는 응집물 생성을 위한 주요한 원인일 수 있다.

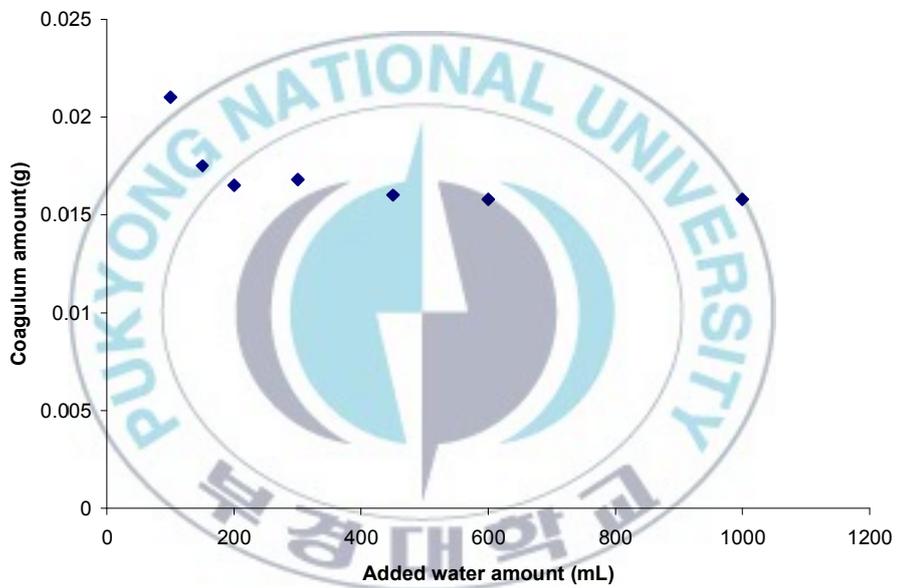


Figure 5-4. Amount of coagulum present in the diluted emulsion as a function of the added water.

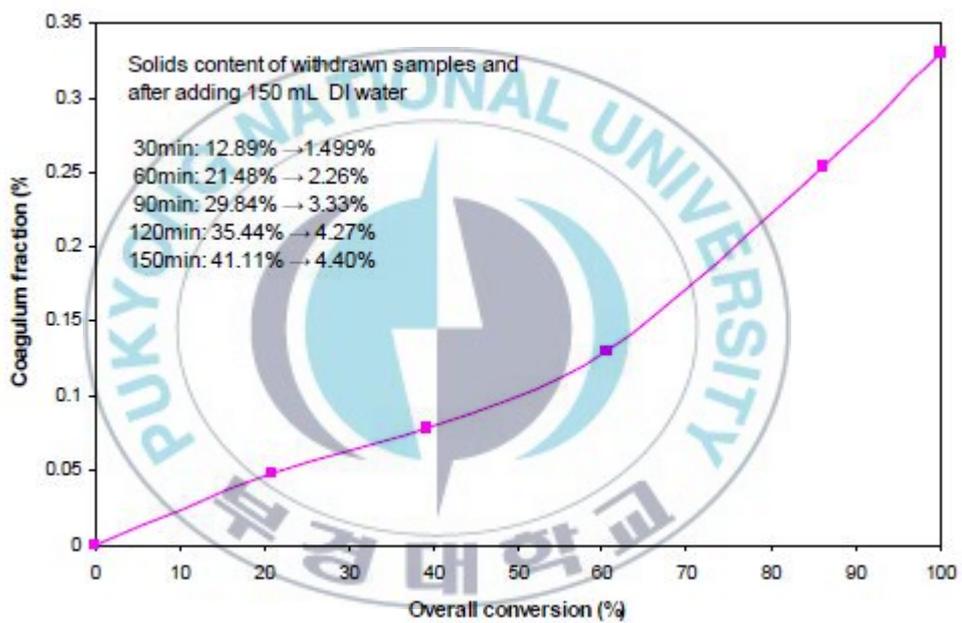


Figure 5-5. Evolution of coagulum as a function of conversion.

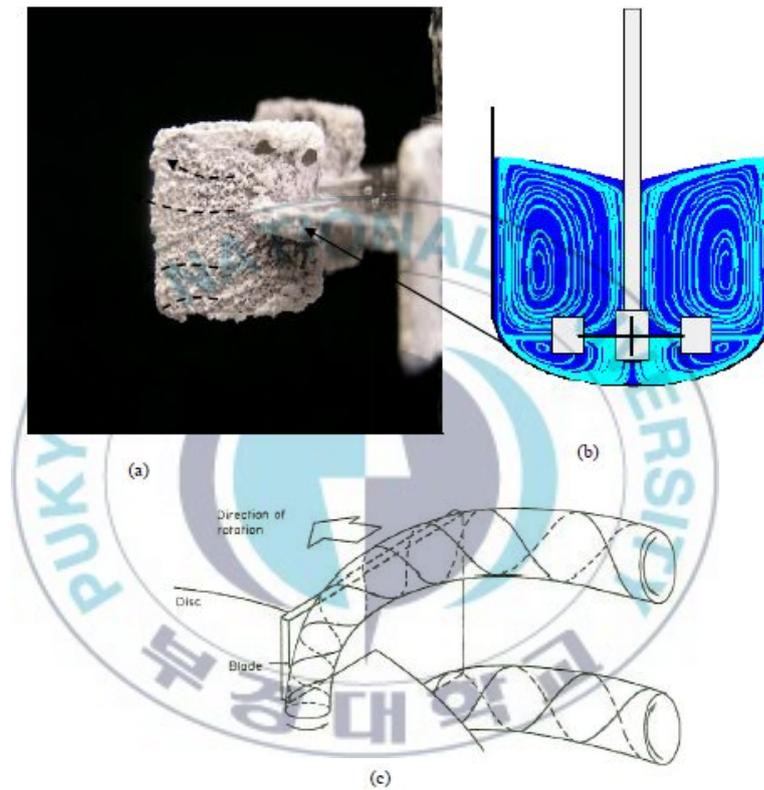


Figure 5-6. Pattern formed by the coagulum on the blade of the agitator (a), simulated flow pattern with a Rushton turbine blade (b), schematic three dimensional views of the trailing vortex pair (c)¹⁰⁾.

5-3-3. 모의 실험의 흐름꼴과 해석

방사장 흐름꼴은 러쉬톤 터빈 임펠러에서 혼합초기에 주로 생성된다. 충분한 난류가 형성되는 혼합시간은 3초 간격이었으며 순환이 4~5회 정도 반복되었다. 높은 전단응력 때문에 blade 근처에 큰 소용돌이를 형성하고, 회전축 주위에 약한 소용돌이가 관찰되었다. 축 방향 흐름 패턴은 혼합의 초기에 생성되며 유체의 속도 구배로부터 기인하고, 소용돌이 생성은 임펠러 주위에서 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 전단 응력에 의해 유발되는 응집물의 생성이 임펠러에서 일어나는 유체 속도 구배의 극소화에 의해 기인한다. 충분한 혼합을 위해 고정된 임펠러에 대하여 5초 정도 소요된다. 러쉬톤 터빈 임펠러의 경우, 임펠러 부근에서 사각지대가 관찰되고, 이것은 응집물 생성에 중요한 효과를 나타낼 수 있다.

5-3-4. 입경과 입자 수에 대한 임펠러의 효과

Table 5-5, 5-6 및 5-7은 부피-평균 입경 $[D_v]$, 분산지수 그리고 다른 교반 조건에 따라 중합한 에멀전의 입자의 수 $[N_p]$ 를 나타낸다. CHDF의 결과로부터 각 시료의 시간 경과에 따라 단분산 입자분포를 나타내었다. 에멀전의 입자크기는 임펠러 형태와 교반속도에 영향을 받았는데, 높은 교반속도에서 작은 입자들이 형성되었다. 에멀전 입자들은 플로드폴 임펠러를 사용한 것보다 러쉬톤 임펠러를 사용한 것이 전체적으로 입자 크기가 크게 관찰되었다. 이것은 러쉬톤 터빈 임펠러가 플로드폴 임펠러보다 전단힘이 우수하기 때문이다¹¹⁾. 플로드폴 임펠러가 낮은 교반 효율 나타내는 반면, 러쉬톤 터빈 임펠러는 높은 교반 효율을 나타냈다. 이러한 결과는 러쉬톤 터빈 임펠러를 사용한 경우, 에멀전 중합 시 입자간 높은 충돌을 유도하여 입자크기가 큰 에멀전 중합에 영향을 미친 것으로 해석할 수 있다.

Table 5-5. Evolution of particle diameter and number of particles at 300 rpm, 400 rpm, and 500 rpm using the 8 cm diameter Fluidfoil impeller

Time (min)		Seed	Feed	Feed	Feed	Feed	Feed
		60	30	60	90	120	150
300 rpm	Size D_v	202	284	341	378	412	459
	(nm) PDI	1.004	1.005	1.004	1.005	1.008	1.006
	$N_p/10^{15}(\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O})$	1.1	1.3	1.4	1.5	1.4	1.3
400 rpm	Size D_v	198	295	356	398	439	465
	(nm) PDI	1.006	1.004	1.004	1.005	1.005	1.005
	$N_p/10^{15}(\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O})$	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.3
500 rpm	Size D_v	215	327	382	432	463	500
	(nm) PDI	1.005	1.004	1.006	1.006	1.006	1.005
	$N_p/10^{15}(\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O})$	0.9	0.9	1	1	1	1

Table 5-6. Evolution of particle diameter and the number of particles at 300 rpm, 400 rpm, and 500 rpm using the 8 cm diameter Rushton turbine impeller

Time (min)		Seed	Feed	Feed	Feed	Feed	Feed
		60	30	60	90	120	150
300 rpm	Size D_v (nm)	201	299	352	390	431	470
	PDI	1.006	1.003	1.003	1.005	1.005	1.005
	$N_p/10^{15}$ ($\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}$)	1	1	1.2	1.3	1.3	1.2
400 rpm	Size D_v (nm)	201	301	361	395	441	474
	PDI	1.006	1.004	1.004	1.005	1.005	1.005
	$N_p/10^{15}$ ($\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}$)	1.1	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2
500 rpm	Size D_v (nm)	216	332	381	439	481	524
	PDI	1.004	1.004	1.006	1.006	1.005	1.004
	$N_p/10^{15}$ ($\text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}$)	0.9	0.9	1	0.9	0.9	0.9

Table 5-7. Evolution of particle diameter and the number of particles at 300 rpm using the 6 cm diameter Rushton turbine impeller

Time (min)	300 rpm		
	Size (nm)		$N_p/10^{15}$ (dm ⁻³ H ₂ O)
	D_v	PDI	
Seed 60	199	1.006	1.2
Feed 30	298	1.004	1.2
Feed 60	352	1.004	1.3
Feed 90	382	1.006	1.5
Feed 120	425	1.006	1.4
Feed 150	458	1.005	1.3

임펠러 종류와 무관하게 교반속도 300 rpm과 400 rpm에서 입자 크기가 매우 유사하였으나 500 rpm에서 입자 크기가 급격히 증가함을 보였다. 또한 입자 크기는 임펠러 입경과 비례하지 않았다. 입자의 수는 임펠러 입경과 속도의 증가와 더불어 감소하였는데 이러한 결과는 두가지 측면으로 설명될 수 있다. 첫 번째로, 균질 응고성 핵 생성(homogeneous-coagulative nucleation) 메커니즘에서 전단 응력 등으로 설명할 수 있다. 초기에 생성된 불안정한 핵들의 응집 뿐 만 아니라 핵을 형성하기 위해 증가하는 라디칼의 침전을 포함한다. 높은 전단속도에서 비례적으로 형성된 보다 많은 원자핵은 투입 초기 단계에서 응집될 수 있고, 따라서 입자수는 줄어들게 된다. 두 번째로 계면활성제의 분포로서 빠른 교반 속도에서는 작은 방울을 형성하여 표면적이 증가하게 되는데 표면력의 증가는 계면활성제 흡착을 증가시킨다. 따라서 높은 교반은 많은 작은 입자를 생성한다. 그러나 중합 메커니즘을 설명하기 위해서는 유체역학적 측면과 표면활성에 대한 이론적 설명을 고려하지 않을 수 없다. 즉, 유체역학적으로 hydrodynamic과 콜로이드성 상호작용과 표면에서 일어나는 입자에 대한 흡착 계면활성제 작용으로 이를 설명할 수 있다. 특히 500 rpm의 러쉬톤 터빈 임펠러에서 교반 속도가 증가함에 따라 응집 현상 변화를 볼 수 있었다. 교반 시 반응기 내에서 영김 현상은 두 단계로 구분되는데, 작은 입자들에 의한 것과 큰 다공성이 있는 응집체의 충돌로 인해 유체의 침투에 의해 촉진되는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 또한, hetero-coagulation(다른 크기 입자 사이의 충돌)의 흡착 효율은 home-coagulation보다 높다¹³⁾. 그러므로, 응집물 생성은 정적인 인자 뿐 만 아니라 동적인 인자, 즉 거대 입자 크기에도 영향을 받는다. 교반속도 및 임펠러 형태에 의한 반응시간 경과에 따른 입자수 및 크기를 Figure 5-7과 Figure 5-8에 나타내었다.

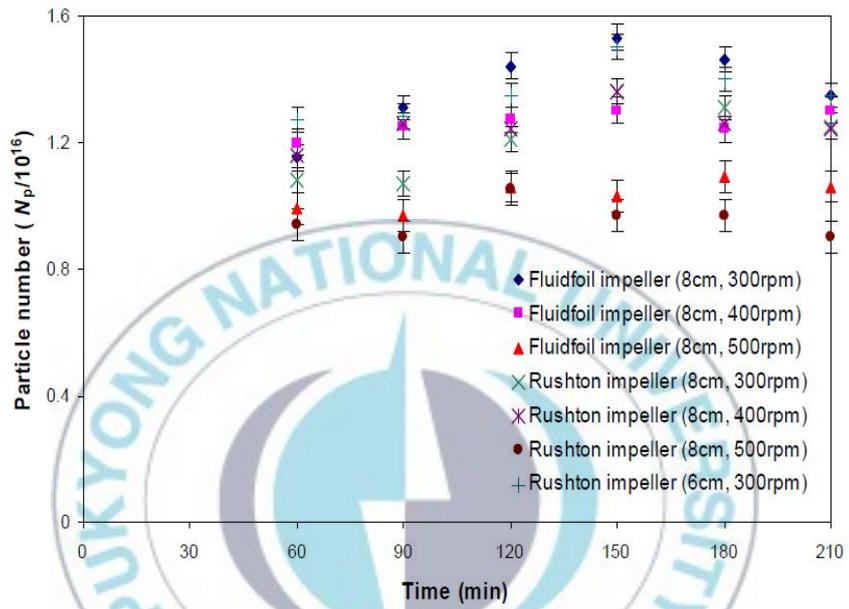


Figure 5-7. The numbers of particles calculated based on the measured size under different agitation conditions as a function of time.

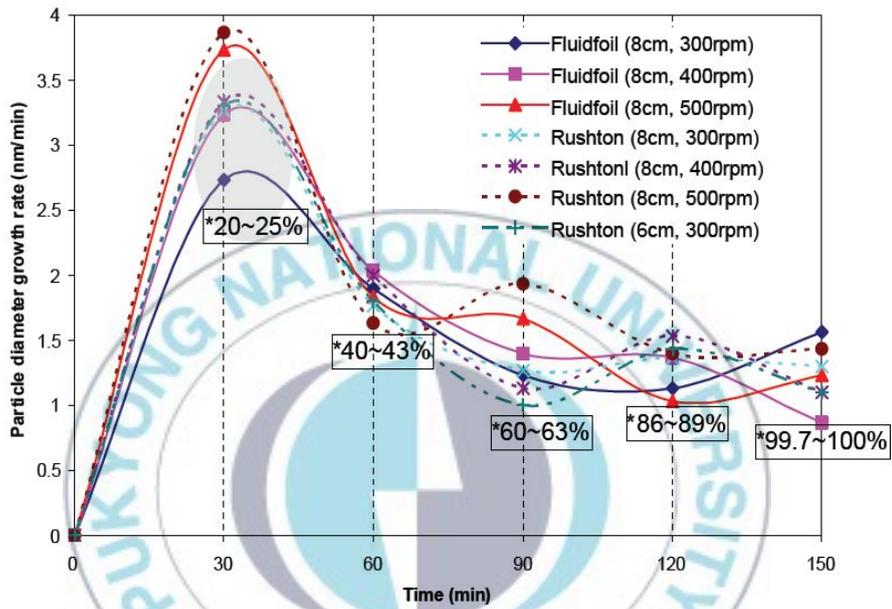


Figure 5-8. Growth rate of particle diameter versus time behavior during the feed stage in semi-batch emulsion copolymerization under various agitation conditions.

5-4. 결론

교반 속도가 증가하면서 입자의 수는 감소하였고, 임펠러 직경, 교반속도, 임펠러 형태와도 연관성을 지님을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 두 가지로 설명할 수 있다. 첫 번째로, 빠른 교반 속도에서는 단량체 방울의 표면적이 증가되어 계면활성제 흡착에 영향을 미친 것이다. 따라서 소량의 계면활성제로부터 고분자 입자를 안정시키기 위해서는 높은 교반 속도를 유지하여야만 작은 입자를 생성할 수 있다. 두 번째는, 핵의 투입 단계에서 유발되는 전단응력으로 설명할 수 있는데, 핵의 증가는 라디칼의 성장에 관련이 있을 뿐 아니라, 초기에 생성되었던 핵의 응집의 침전에 관련된다. 초기 단계부터 유발된 지속적인 높은 전단 응력에 의하여 더 많은 핵이 응집될 것이고, 궁극적으로 입자의 수가 줄어들 것이다.



5-5. 참고문헌

1. V. Lowry, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, A. Klein, and C.A. Silebi, *J. Colloid Interface Sci.*, 112, 521 (1986).
2. C. Bonardi, P. Christou, M. F. Llauro-Darricades, J. Guillot, A. Guyot, and C. Pichot, *New Polymeric Mater*, 2, 295 (1991).
3. S. D. Tobing and A. Klelin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 2230 (2001).
4. J. Garrett, P. A. Lovell, A. J. Shea, and D. R. Viney, *Macromol. Symp.*, 151, 487 (2000).
5. C. Laureau, M. Vicente, M. J. Barandiaran, J. R. Leiza, and J. M. Asua, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1258 (2001).
6. A. Klein and E. S. Daniels, in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons., N. Y., USA (1997).
7. S. Krishnan, A. Klein, M. S. El-Aasser, and E. D. Sudol, *Polymer Reaction Engineering*, 11, 335 (2003).
8. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach*, Academic Press Inc., San Diego, 254 (1995).
9. K. V. Riet, W. Bruijin, and J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 407 (1976).
10. J. Y. Oldshue, *J. Chem. Eng. Progress*, 85, 33 (1989).
11. G. B. J. De Boer, *Chem. Eng. Res. Des.*, 67, 301. (1989).
12. K. A. Kusters, J. G. Wijers, and D. Thoenes, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 107 (1977).
13. S. G. Mason and T. G. M. VandeVen, *Colloid Polymer Sci.*, 255, 468 (1977).

제 6 장

Poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전 물성에 대한 가소제 효과

6-1. 서론

가소화란 고분자에 가공성을 부여하는 방법으로 크게 외부 가소화와 내부 가소화로 구분된다. 외부가소화의 경우, 대부분 액상의 가소제를 사용하며 고분자와의 상용성에 따라 1 차, 2 차 가소제로 나뉘는데 1 차 가소제는 가소화율이 뛰어난 반면, 2 차 가소제는 가소화율은 약간 떨어지나 최종 제품에 특수한 성질을 부여하기 위해 소량 사용된다. 이러한 외부 가소화 방법은 가소화효율, 경제성, 간편함 등의 이점으로 널리 이용되고 있다¹⁻⁵⁾. Table 6-1 에 일반적인 phthalate 계 가소제의 특성 및 용도를 나타내었다. Poly(vinyl chloride) (PVC)는 C-Cl bond의 쌍극자에 의하여 강하게 분극되어 결합되어 있기 때문에 딱딱하고 가공하기 어려운 단점이 있다.

대부분의 가소제는 고분자 사슬과 결합하기 쉬운 극성부와 고분자 사슬의 간격을 넓히고 유연성을 부여하는 비극성부로 구성되어 있다. 따라서 가소제를 첨가한 PVC 를 가열하면 분자 사슬의 운동성이 증가하여 사슬의 간격이 넓어지게 되고, 이곳에 가소제가 들어가 사슬의 분극부와 가소제의 극성부가 강하게 결합함으로써 냉각 후에도 가소제는 고분자 사슬의 상호작용력을 감소시켜 PVC 에 유연성을 부여하게 된다. 반면에 상온에서 유연성을 갖는 단량체와 공중합을 통하여 가소제의 첨가 없이

유연성을 부여하는 방법을 내부 가소화라고 한다. 내부 가소화 수지는, 영구 열가소성, 향산화성, 무독성이며 내약품성이 우수하며 환경 호르몬의 일종인 가소제를 사용하지 않으므로 환경 친화적인 방법이다⁶⁾.

PVAc 에멀전은 국내에서 대표적인 범용 접착제용 에멀전으로 나무용 접착제 혹은 합지나 지관용 바인더 등에 널리 사용되고 있는 제품이다. PVAc 에멀전은 비닐계 고분자 사슬에 아세테이트 기능기가 붙어 있는 구조로 아세테이트 기능기는 매우 단단하고, 강한 성질을 갖게 하는 역할을 하고 있다. 아울러 아세테이트 기능기끼리의 강한 상호 인력에 의해 고분자 사슬과 사슬사이의 간격이 매우 조밀하게 됨으로써, 다른 에멀전과 비교하여 높은 고형분과 높은 분자량을 갖고 있는 에멀전 제조가 가능하다⁷⁻¹⁰⁾.

VAE 에멀전은 Figure 6-1 과 같이 VAc 와 유연한 ethylene 을 공중합하여 내부 가소화한 수지로, PVAc 에멀전보다 소수성 물질에 대하여 접착력이 우수하고, 내수성, 유연성이 있는 접착제의 특성을 갖고 있다. PVAc 에멀전에 가소제를 첨가시 예상되는 현상을 Figure 6-2 에 나타내었다. VAE 에멀전 중합의 반응 메커니즘 및 기본적인 특성은 압력을 제외하고 PVAc 와 유사하다¹¹⁾.

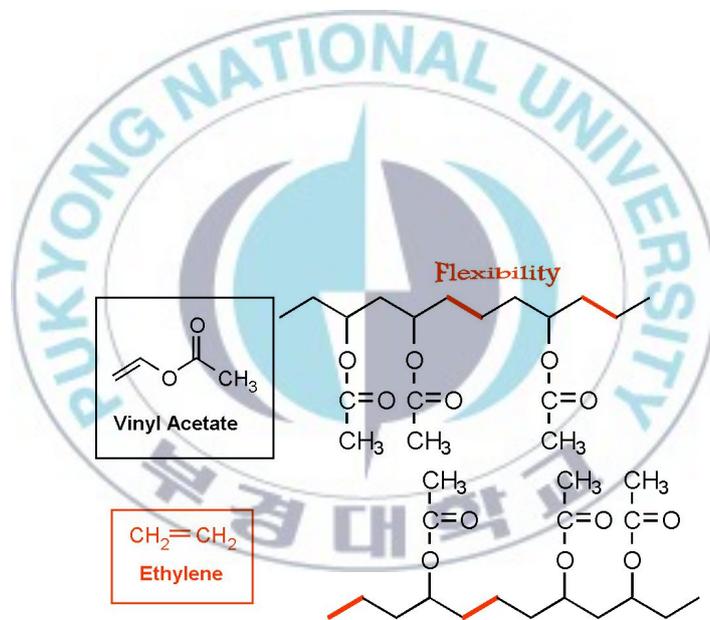


Figure 6-1. Poly(vinyl acetate-co-ethylene) structure and effect of ethylene.

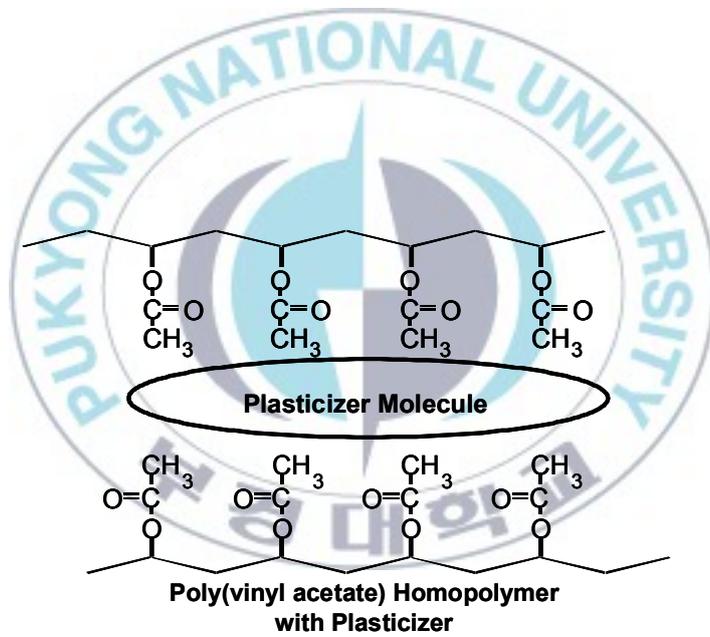


Figure 6-2. Limitations of plasticizer in PVAc.

VAE 에멀전은 다음과 같은 장점을 가지고 있다¹²⁾.

- 유연한 접착제를 만들 때, 외부 가소제를 사용하지 않더라도 자체적으로 이미 내부 가소화되어 있어 가소화제의 사용에 따라 물성변화 (예를 들면, plasticizer migration)를 해결할 수 있다.
- ethylene 이 일부 첨가되더라도 전체 고분자 사슬의 형태는 바뀌지 않으므로, PVAc 에멀전이 갖고 있는 강한 응집강도를 유지하면서도, 유연한 에멀전 성능을 지닐 수 있다.
- 투입하는 ethylene 의 양을 조정함으로써 쉽게 에멀전의 Tg 를 다양하게 변화시킬 수 있고, 이를 통해 여러 가지 응용분야에 최적의 에멀전 제품을 제조할 수 있다.

본 연구에서는 VAE 에멀전 제조 시 사용되는 보호 콜로이드로 PVA 를 사용하여 제조된 내부 가소화된 VAE 에멀전에 추가적으로 외부 가소화를 진행시켜 DSC, DI-DCP, UTM 등을 사용하여 물성변화를 관찰하였다. 다양한 가소제에 대한 특성은 Table 6-1에 정리하였다. 내부 가소화되어 있는 VAE 에멀전에 외부 가소화를 추가적으로 진행한 이유는 현재 사용되고 있는 VAE 에멀전의 경우 ethylene 이 약 15 % 함유되어 있어 Tg 가 0 °C 부근으로 산업체에서 요구하는 -20 ~ -30 °C의 Tg 를 가진 제품과 거리가 있기 때문이다. 따라서 산업체에서 요구하는 가소화

조건을 충족하면서 상대적으로 저렴하게 가소화를 진행시킬 수 있는 방법을 연구하였다.

Table 6-1. Characteristics of various plasticizers

Chemical	Structure	Remark	Application
Di 2-ethyle hexyl phthalate	$C_6H_4(COO_8H_{17})_2$	Compatibility	Wide use
Di iso nonyl phthalate	$C_6H_4(COO_9H_{16})_2$	Low volatility Viscosity	Cable compounds Silent for auto
Di iso decyl phthalate	$C_6H_4(COO_{10}H_{12})_2$	Thermal stability	Cable compound In-side parts of auto
Dibutyl phthalate	$C_6H_4(COO_4H_9)_2$	Compatibility operation low temp.	Adhesives Paints

6-2. 실험

6-2-1. 원료

혼합에 사용된 VAE 에멀전은 (주)마커케미칼코리아의 제품 (제품명: VINNAPAS EP706)으로 고휘분 55%이며, 고휘분 100% 기준으로 VAc의 함량 83%, ethylene 함량이 17%이며, 점도는 3850 cPs (by Brookfield viscometer RV at 25 °C, 20 rpm, No4. Spindle)인 제품을 사용하였다. 톨루엔에 불용성분이 83% 정도로 일부 그래프트가 되어 있는 VAE 에멀전을 사용하였다. 가소화제로서 애경유화(주)의 dibutyl phthalate (DBP)를 사용하였고, 물성은 Table 6-2와 같다. VAE 에멀전인 VINNAPAS EP 706에 애경유화(주)의 DBP를 중량비로 각각, 2, 4, 6, 8, 10 wt % 투입하여, 400 rpm으로 1시간 교반하여, 24시간 경과 후 물성을 측정하였다. DBP 첨가량을 10%를 최대로 한 이유는 산업체에서 최대 사용량을 5% 정도로 사용하고 있어 약 2배인 10%까지만 혼합 실험을 하였다.

6-2-2. 물성분석

- 1) Tg : VAE 에멀전의 건조한 필름을 얻기 위하여 유리판 위에 에멀전을 도포 후 실온에서 24시간 방치하여 1mm 두께의 필름을 형성시킨 다음, TA instrument사의 Differential scanning calorimeter (DSC) TA-10을 이용하여 20 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

- 2) 점도 : 25 ± 0.5 °C로 유지되는 항온조에 3시간 이상 방치 후 Brookfield사의 RV+II 을 이용하여 20 rpm 으로 측정하였다.
- 3) 입자크기 측정 : 가소제 첨가 후, swelling 된 입자의 크기를 측정하기 위하여 Brookhaven 사의 Disc Centrifuge 방식인 DI-DCP 를 사용하였다.
- 4) 내열성 (Heat creep resistance) : Cotton 에 VAE 에멀전을 40 g/m^2 로 도포 후 24 시간 상온에서 건조 후 77 °C로 유지되는 건조기에서 500 g 추를 이용하여 3시간 동안 떨어지는 길이를 측정하였다.
- 5) 신율 (Elongation) 및 인장강도 (Tensile strength) : 유리판 위에 0.5 mm 두께로 VAE 에멀전을 도포 후, 실온에서 24 시간 방치 하여 필름 (두께: 0.26 mm)을 형성시킨 다음, Instron 사의 인장기를 이용하여 신율과 인장강도를 측정하였다.
- 6) 가교도 (crosslinking density) 측정 : 건조된 필름을 톨루엔에서 48 시간동안 환류시켜 남아있는 고분자로부터 가교된 양을 측정하였고, 용해되지 않은 고분자의 건조 전후의 무게 비율로 팽윤도를 측정하여 가교도를 계산하였다.
- 7) 접착력 : Cotton 에 40 g/m^2 을 도포 후, 24 시간 동안 상온에서 건조 후 Instron 사의 인장기를 이용하여 상온과 내수접착력을 180° peel strength 방법으로 측정하였다.

Table 6-2. Basic properties of DBP

	Spec
Color (APHA)	25 ↓
Specific gravity (20 °C)	1.048 ± 0.003
Acid value (KOH mg/g)	0.05 ↓
Ester value	403 ± 3
Thermal stability (wt %)	0.30 ↓
Specific resistance (Ωcm, 30 °C)	3.0 × 10 ⁹ ↑

6-3. 결과 및 고찰

가소제 함량에 따른 VAE 에멀전 필름의 Tg 영향을 고찰하기 위하여 DSC 를 이용하여 측정한 결과를 Figure 6-3 에 나타내었는데, DBP 첨가량이 증가하면 Tg 가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 가소제의 첨가로 인하여 고분자 사슬 간의 인력이 감소하여 유동성을 증가시킨다는 것을 나타낸다. 일반적인 가소제의 이론을 보면, 가소제가 고분자의 Free volume 에 위치하여 사슬간의 인력을 저하시키므로 낮은 온도에서도 유동성이 증가하여 Tg 가 저하되는 것으로 보고되어 있으며¹³⁾, 본 연구에서 가소제 함량의 증가에 따른 Tg 의 감소는 가소제가 고분자사슬 내에 균일하게 분포하고 있음을 의미한다.

DBP 가소제를 첨가하여 함량에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화 추이를 관찰하여(Figure 6-4) DBP 가 증가함에 따라 점도가 함께 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 이들의 상관관계를 식(1)로 나타내면 아래와 같다.

$$Y = 172.99X^2 - 5.7679X + 4437.5 \quad (1)$$

여기서 Y 는 가소제를 첨가한 VAE 에멀전의 점도이고, X 는 첨가한 가소제의 양이다. 일반적으로 Tg 가 감소하면 점도도 감소하는 결과를 나타내는데 본 연구에서는 상이한 결과를 나타내었다. 여기서 Tg 측정은 건조한 필름을 사용하였고 점도는 에멀전상의 용액을 이용하였다. 따라서 가소화제 첨가에 따른 에멀전 내의 입자크기 변화를 고찰하기

위하여 입자크기의 측정결과를 Figure 6-5 와 Table 6-3 에 나타내었다. DBP 첨가량이 증가 할수록 입자내부로 침투하는 DBP 함량이 증가하여 입자가 팽윤되면서 점점 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 오일상인 가소제가 VAE 에멀전 입자 내에 위치하여 입자를 팽윤시킨다는 가설과 잘 일치한다¹⁴⁾. 가소제를 VAE 에멀전에 첨가하면 가소제는 PVA 로 보호되어 있는 VAE 에멀전 입자 내로 침투함으로써 입자가 팽윤되어 입자크기가 증가하는 결과를 원자간력 현미경 이미지와 개략도로 Figure 6-6 에 나타내었다. 가소제 첨가 전에 비하여 가소제 첨가 후에 팽윤에 의하여 표면 거칠기가 감소하였고 입자의 크기도 증가한 것을 나타낸다. 따라서, 가소제 함량의 증가에 따른 에멀전 내의 입자크기 증가는 에멀전의 점도를 상승시키는 요인으로 판단할 수 있다. 일반적으로 PVC 에 가소제 첨가하면 사슬간의 상호작용력을 감소시켜 PVC 의 유동성 향상과 Tg 가 감소되는 것으로 보고되고 있다¹⁻¹¹⁾. 따라서 PVC 에 가소제의 첨가는 점도를 저하시킨다고 하였으나 에멀전의 경우, 이와 반대로 입자로 단단하게 이루어져 있던 고분자 사슬들이 가소제의 첨가로 팽윤되어 입자크기가 증대됨으로써 서로 엉켜 전단응력을 증가시킴에 따라 유동성이 감소하여 점도를 상승시키는 것으로 판단된다. 건조된 필름을 Instron 사의 인장기를 이용하여 인장강도와 신율을 측정한 결과를 Figure 6-7 에 나타내었다.

가소제의 함량이 증가하면서 Tg 와 마찬가지로, 분자간의 인력이 저하되면서 인장강도와 신율이 감소되는 현상을 확인하였다. 응집력의 저하는 가교도를 측정함으로써 확인할 수 있는데 (Figure 6-8), 가교도는 용제 불용성으로 측정하였고, 가소제가 증가할수록 용제 불용성이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. Figure 6-9 는 가소제 함량에 따른 접착력 측정결과로써 가소제의 함량이 증가할수록 분자간의 상호작용력이 감소하면서 접착력이 저하됨을 알 수 있고, 상대적으로 오일상의 증가로

인하여 내수성이 증가하여 내수 접착력이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 응집력 저하는 내열성에 영향을 미쳐 내열성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.(Figure 6-10)

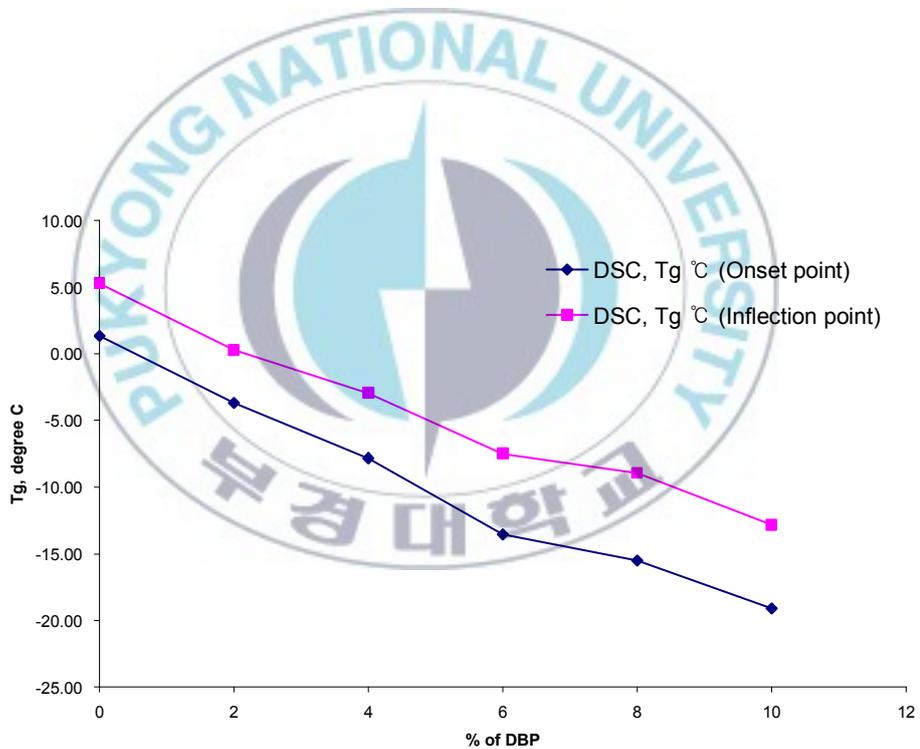


Figure 6-3. Tg behaviors of VAE with different wt % of DBP.

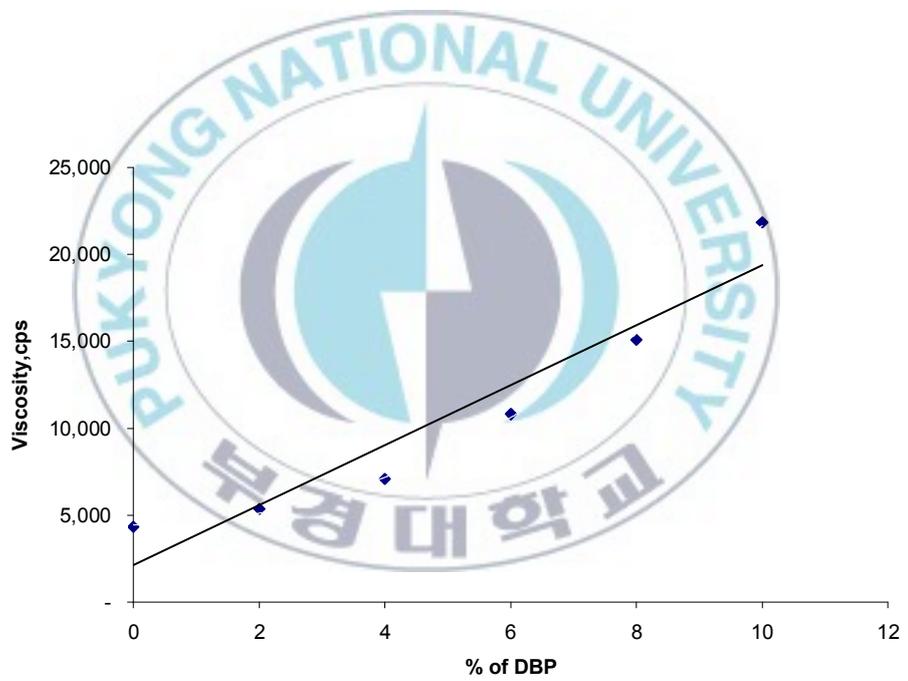


Figure 6-4. Viscosities of VAE with different wt % of DBP.

Table 6-3. Particle sizes of VAE emulsion with different contents of DBP

	0 wt % of DBP	2 wt % of DBP	4 wt % of DBP	6 wt % of DBP	8 wt % of DBP	10 wt % of DBP
D_n	0.632	0.62	0.635	0.643	0.638	0.637
D_w	0.85	0.842	0.869	0.882	0.881	0.896
Polydispersity	1.345	1.358	1.369	1.372	1.381	1.407

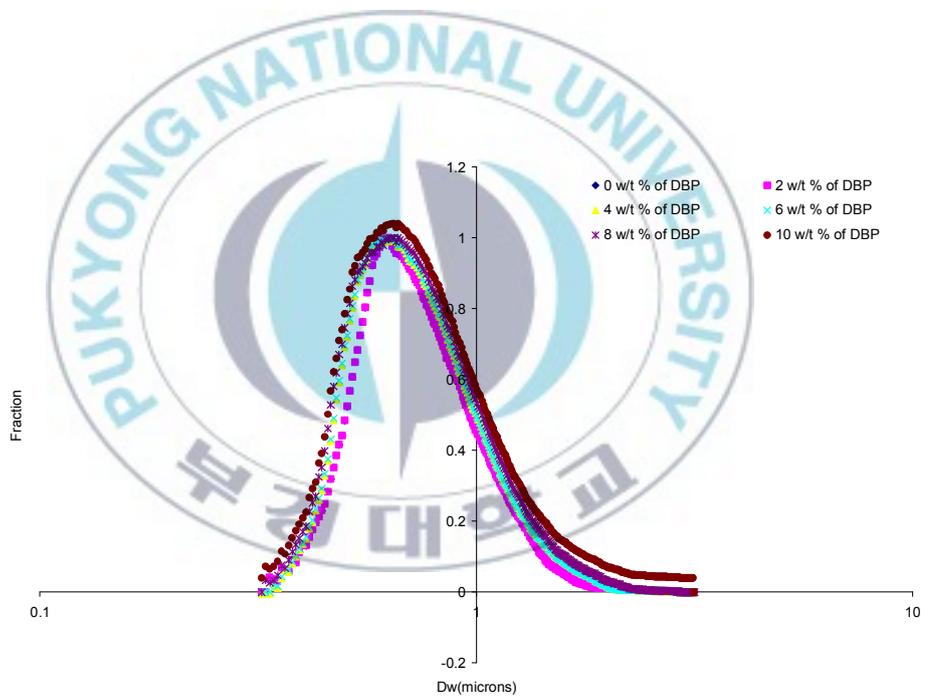


Figure 6-5. Particle sizes of VAE with different wt % of DBP.

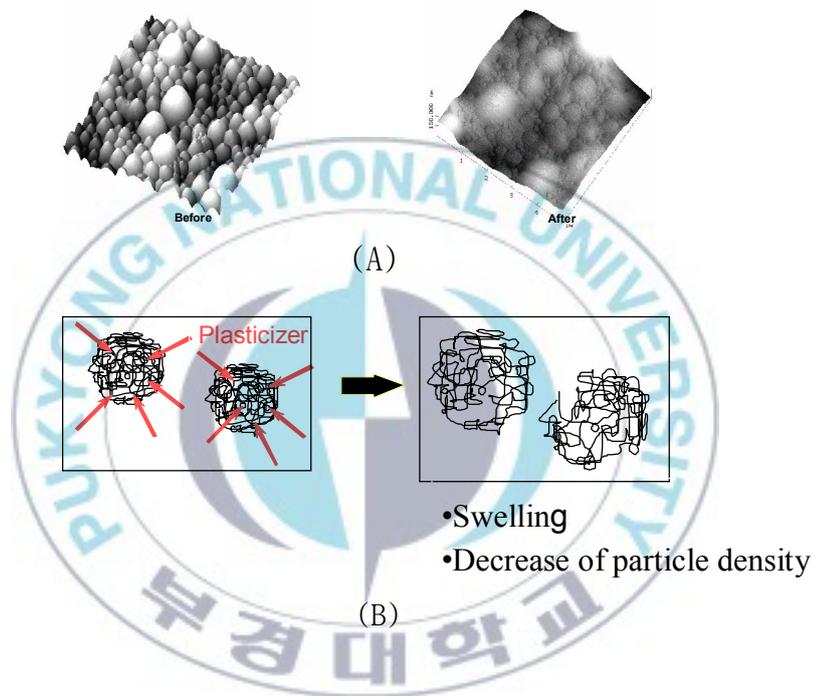


Figure 6-6. Atomic force microscopic images (A) before and after adding plasticizer and schematic representation (B) of plasticizer-adding emulsion particles, which lead the increase of flexibility due to the decrease of intermolecular attraction between the polymer chains.

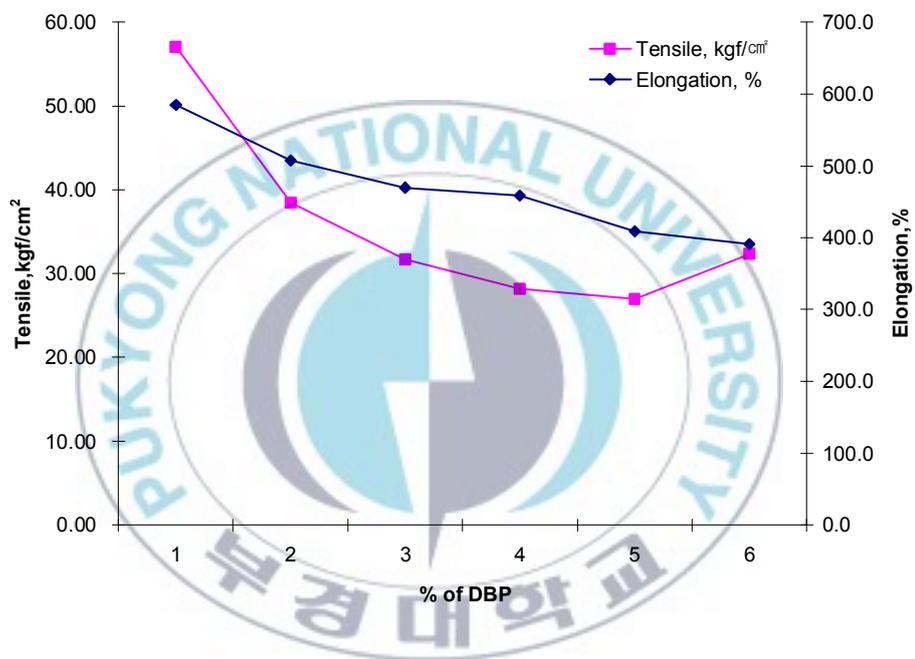


Figure 6-7. Tensile strength and elongation of VAE films with different wt % of DBP.

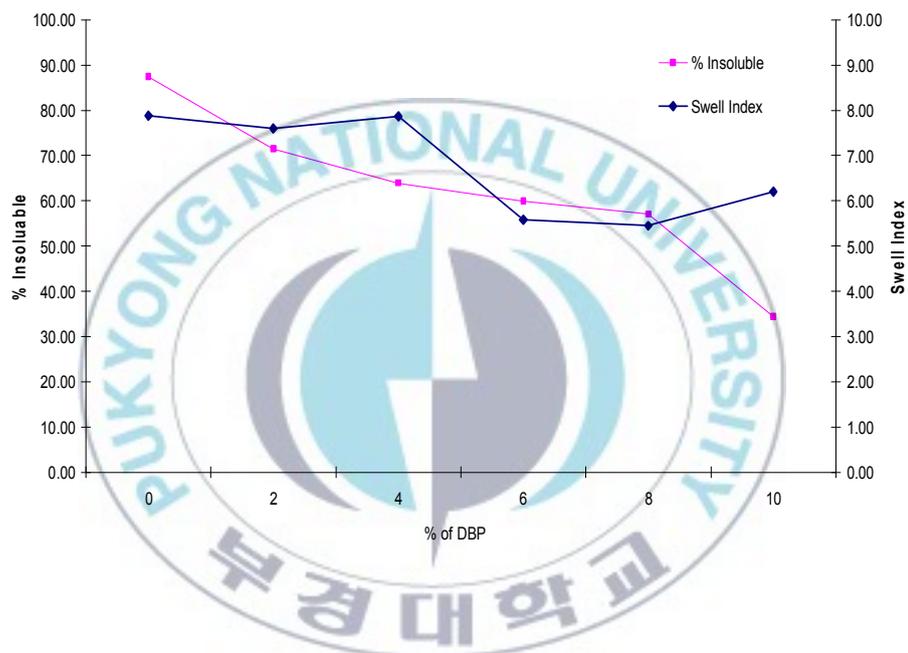


Figure 6-8. Toluene-insoluble wt % and swelling index of VAE films with different wt % of DBP.

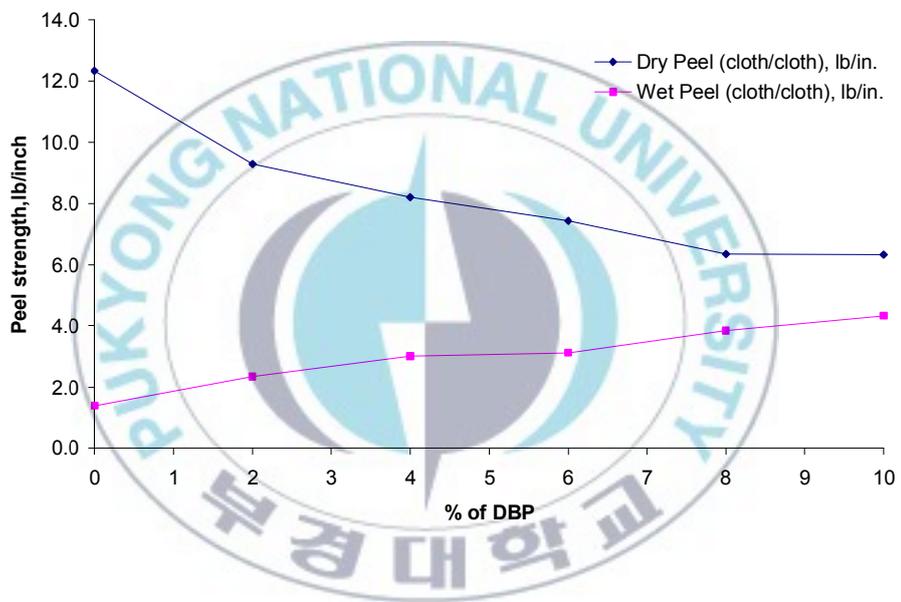


Figure 6-9. Dry and wet peel strengths of VAE films with different wt % of DBP.

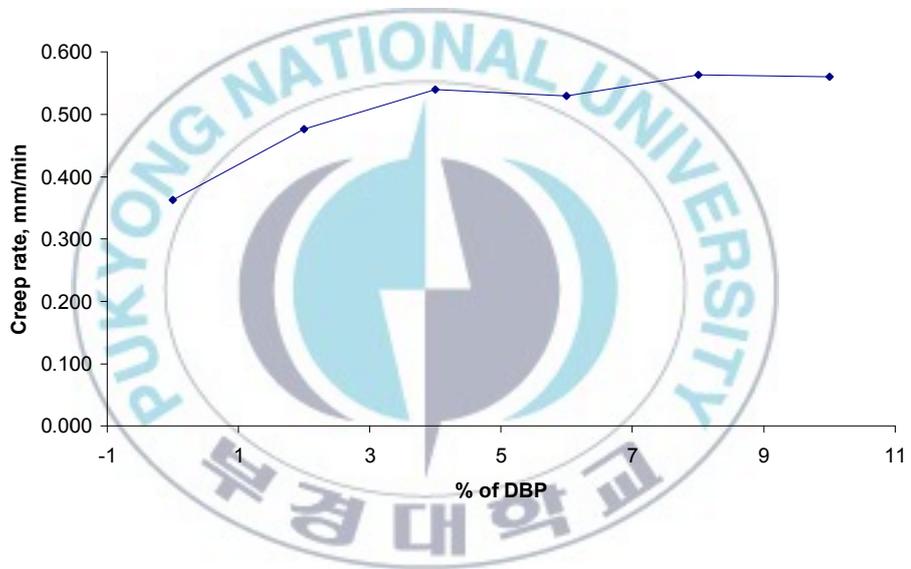


Figure 6-10. Creep ratio of VAE films with different wt % of DBP at 77 °C.

6-4. 결론

VAE 에멀전에 가소제를 첨가할 경우 가소제는 VAE 에멀전 입자 내로 침투함으로써 고분자 사슬간의 상호작용력을 약화시켜 건조한 필름의 Tg 를 감소시켰다. 반면, 가소제의 증가는 일반적인 결과와는 달리 에멀전의 점도를 상승시켰는데, 이러한 결과는 가소제가 입자내부로 침투함으로써 입자가 팽윤되어 입자간의 전단응력이 증가하여 점도를 상승시키는 것으로 나타났다. 가소제 첨가에 따른 건조한 필름의 Tg 감소는 사슬의 유동성을 증가(응집력의 저하)시켜 인장강도 및 신율과 같은 기계적 강도의 저하를 야기하였다. 이러한 가소제의 첨가는 고분자 사슬간 상호작용력의 약화로 접착력과 내열성이 저하되는 결과를 얻었지만, 상대적으로 Oil phase 의 증가와 입자들이 팽윤되면서 조밀한 필름의 형성으로 내수성이 증가됨을 알 수 있었다.

6-5. 참고문헌

1. H. Y. Won and I. W. Kim, *Polymer Science and Technology*, 6, 2 (1995).
2. R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Int. J. Pharm.*, 133, 161 (1996).
3. D. Hutchings, S. Clason, and A. Sake, *Int. J. Pharm.*, 104, 203 (1994).
4. N. Frondel, K. Thomas, and R. Pryde, *Plasticizers*, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons., Inc., N. Y., USA, 3, 498 (1969).
5. L. Krauskopf and W. Arndt, *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Van Nostrand Reinhold Co., Inc., N. Y., 183 (1992).
6. G. W. Poehlein, *emulsion polymerization mechanisms and kinetics*, *Progress in Polymer Science*, 31, 443 (2006).
7. B. G. Woo, *Recent plastic materials*, Sewha Co., Seoul, Korea, 54 (1998).
8. M. L. Cerrada, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 38, 573 (2000).
9. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. Rempel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 31, 403 (1993).
10. L. M. Robeson, *Macromol. Symp.*, 155, 117 (2000).
11. G. Arzamendi and J. M. Asua, *Eng. Chem. Res.*, 30, 1342 (1991).
12. J. L. Gardon, *J. Polym. Sci.*, 6, 665 (1968b).

13. J. W. McGinity, Aqueous polymeric coatings for pharmaceutical dosage forms 2nd, Informa Health Care, 14, (1997).
14. R. J. Lorenz, J. Adhesives Age, 40, 42 (1997).



감사의 글

저에게도 어느덧 Ph.D, Doctor of Philosophy 라는 자격이 주어졌습니다. 라틴어로 사랑한다는 뜻의 접두어인 Philo-와 지식을 뜻하는 -sophy 가 합쳐진 philosophy 는 삶을 사랑하고 끊임없이 배움을 추구하는 사람이라는 뜻을 지닌다고 합니다. 지난 시간들을 돌이켜보면 저에게 박사학위는 이런 사람이 되었다는 자격증이 아니라, 앞으로 이런 사람이 '될' 기본 소양을 갖추었다는 의미로 다가옵니다. 제가 학문할 자격을 가지도록 지적인 면에서, 또한 마음가짐의 면에서 비로소 성숙할 수 있었던 것은 모두, 저의 모난 태도를 인내하며 할 수 있도록 다듬어주고 이끌어주신 많은 분들의 도움 덕분입니다. 체계 있어 학위 과정의 길은 학문의 길 보다는 어찌면 인생 수양의 과정이지 않았나 싶습니다. 이제 비로소 모든 과정을 마치고 논문의 마지막 마무리를 글로 남기려니 지난 일들이 스쳐 지나가면서 베풀지 못하고 늘 받기만 한 삶을 반성하게 됩니다. 지난 5년여를 새벽기차 타고 수원에서 부산을 오가면서, 때로는 후회도 하고, 좌절도 있었지만, 돌이켜보면 학업보다는 늘 저 자신을 돌아보는 좋은 성찰의 기회가 되었다고 생각합니다.

참으로 부족한 저를, 때로는 질책과 격려로 지도 해주신 지도교수 이원기 교수님의 은혜에 깊이 감사드리우고, 바쁘신 가운데 초라하고 미천하기 짝이 없는 논문을 맡아서 심사해 주신 민성기 교수님, 이봉 교수님, 김주현 교수님 그리고 이상진 박사님의 세심한 배려 덕분에 그나마 논문으로서 틀을 갖추게 되었다고 생각합니다. 그동안 대학원 과정 동안 많은 격려와 도움을 주신 박찬영 교수님, 박상보 교수님 그리고 울산대학교의 윤구식 교수님의 격려와 조언에도 머리 숙여 감사드립니다. 부족한 제가 대학원에 진학하기로 결심 했을 때 물심양면으로 도움 주신 바커케미칼의 조한형 사장님과 모든 임직원분 여러분들, 한국에어프로덕

트의 임태준 상무님, 접촉제 조합의 이영시 전무님, 김재원 전무님, 그리고 좌절을 겪었을 때마다 용기를 주신 성아상사의 곽송규 사장님, 이 순간이 있기까지 여러 가지를 배려해준 알토캠의 강진규 사장님에게도 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 멀리서 마음으로 적극적인 후원을 아끼지 않은 독일 Wacker Chemi AG 의 Schorm, Dr. Andrea, Behzadnia, Dr. Nastaran, Herold, Dr. Hardy 그리고 Dongfeng 의 Jackson 과 가족들, 때로는 짜증도 받아주고 과도한 업무도 묵묵히 수행하며 응원해 주고 많은 도움을 준 연구소의 김종복 과장님, 김호영 대리, 유지원 대리, 신주현에게도 감사의 말을 전합니다. 이외에 제가 미처 언급하지 못한 고마운 분들이 너무나 많습니다.

지금의 제가 있기까지 학업과 회사 업무를 함께 하여, 혹시나 업무를 소홀히 하지 않을까 걱정하고 늘 겸손하고, 최선을 다 하라 말씀하시고 마음 졸이시면서 걱정해 주신 어머니, 젊은 나이에 돌아가셨지만, 늘 저에게 가르침을 주시는 하늘에 계신 아버님, 장인어른, 장모님, 여섯 처제 와 가족들, 동생 가족과 멀리 해외에 사시는 누님가족, 가끔은 저의 빈자리를 대신하여 최병훈사장 등의 도움이 없었다면 이 모든 것이 불가능 하였을 것입니다.

그동안 논문과 밀려진 업무를 보충하느라 늘 주말을 회사에서 보내는 아빠를 미워하기 보다는 옆에서 지켜보아 주고 든든한 후원자가 되어준 멋진 아들 현승, 이쁜 딸 하나와 그리고 묵묵히 내조를 해준 인생의 동반자인 아내 영주와 함께 이 작은 기쁨을 함께 하고자 합니다.