J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 27, No. 2. June, 2010. 216~221

Poly(VAc-co-EA)공중합체 제조에 있어 보호콜로이드의 영향에 관한 연구

김남석 · 김성훈†

신라대학교 공과대학 에너지응용화학과
(2010년 5월 4일 접수 ; 2010년 6월 18일 채택)

Effect of protective colloid on the synthesis of Poly(Vinyl acetate-co-Ethyl acrylate)

Nam-Seok Kim · Sung-Hoon Kim†

Department of Engineering in Energy and Applied Chemistry, Silla University, Busan 617-736, Korea
(Received May 4, 2010 ; Accepted June 18, 2010)

Abstract : Polyvinyl acetate (PVAc) prepared by emulsion polymerization has broad applications for additive such as paint binder, adhesive for wood and paper due to its low glass transition temperature which help to plasticize substrate resins. Since emulsion polymerization has a disadvantage that surfactant and ionic initiator degrade properties of the product polymer, poly(vinyl acetate-co-ethyl acrylatε) (VAc-EA) was synthesized using potassium persulfate as catalyst and polyvinylalcohol (PVA) as protective colloid to prevent the degradation. The copolymer latex product was internally plasticized and has enhanced adhesion, water resistance during VAc-EA emulsion polymerization. No coagulation and complete conversion occur with the reactant mixture of 10 mmol/L potassium persulfate, 10 mmol/L poly(vinyl alcohol) (PVA 17). As the concentrations of PVA increase, the viscosity becomes increase.

Keywords : VAc, *EA, PVA, KPS, Peel adhesion*

1. 서 론

초산비닐은 1912년 Mylo와 Wohl의 연구에 의해 최초로 발견된 것으로 그 후 Herrmann과 Haehnel[1]에 의해 poly(vinyl alcohol)을 이용하여 물에 불용성인 폴리머를 물에 분산시킨 형태로 천연고무 라텍스를 대체할 목적으로 개발[2]되었고, 독일 Consortum für Elektro Chemische Industrie사에서 제조되기 시작하였으나 본격적인 공업화는 1933년경에 이루어졌다.

이러한 초산비닐 중합체는 목재용, 제지용, 부직포 바인더, 연마제, 수지가공제 등의 접착제로 널리 이용되고 있다[3-7]. 그 제조법으로 용액중합과 유화중합법이 있으나, 유화중합법을 주로 사용한다. 유화중합법은 물을 분산매로 한

†교신저자 (E-mail : shkim@silla.ac.kr)

고분자를 제조하기 위한 실용적인 기술이지만 유화제, 이온성 개시제 등과 같은 첨가제가 고분자 본래의 특성을 저하시키게 된다. 따라서 이러한 기존 유화중합법의 결점이 보완된 새로운 방법으로 폴리비닐알코올과 같은 보호콜로이드를 응용하거나, 기존 이온성 개시제 대신에 유기과산화물을 사용하는 등의 유화제를 사용하지 않는 무유화제 유화중합기술이 연구[8-13]되고 있다. 이러한 방법은 기존 공정에 비해 콜로이드 안정도의 증가, 부착력 향상 등 장점을 나타내고 있다. 또한 보호콜로이드를 사용한 경우 점도 및 유동성에 많은 변화를 줄 수 있으므로 응용가공 및 작업성 조절이 가능하며 그 자체도 접착성에 기여하는 장점이 있다. 이의 대표적인 예로는 폴리비닐알코올(PVA)과 셀룰로오즈(cellulose)를 들 수 있는데, PVA는 접착제용 초산비닐계 에멀젼제조에 널리 이용되고 있으며, 검화도와 중합도에 따라 에멀젼제품의 특성이 달라진다.

본 연구는 유화제 대신 보호콜로이드제인 poly(vinyl alcohol) 존재 하에 vinyl acetate (VAc)와 ethyl acrylate(EA)의 공중합제조에 있어 보호콜로이드 농도 변화에 따른 전화율, 점도변화, 평균분자량를 측정하여 공중합체의 특성을 파악하고 물성자료인 접착력과 내수력을 측정하여 그 응용 가능성을 파악하였다.

2. 실 험

2.1 시약

실험에 사용된 vinyl acetate(VAc), ethyl acrylate(EA) 단량체는 Junsei Chemical사의 1급시약을 전보[14]와 같은 방법으로 처리하여 사용하였다. 보호콜로이드로서 polyvinylalcohol (PVA)는 동양제철화학의 P17을 그대로 사용하였고, 개시제로는 pottasium persulfate(KPS)을 Junsei Chemical사의 1급시약을, 중합시 사용된 물은 탈이온수를 사용하였다.

2.2 합성장치, 실험방법 그리고 분석

교반기, 정량펌프, 온도계, 질소도입관 및 환류 냉각기가 장치된 pyrex재질의 1L 용량인 회분식 반응장치를 사용하였다[14]. 실험방법으로는 반응기에서 PVA 10 mmol/l를 80℃에서 1시간 가량 녹여 용액상태로 만들고, 여기에 VAc와 EA를 일정비율로 혼합한 단량체와 KPS를 함께 투입하여 seed를 만든 후 VAc와 ethyl acrylate를 혼합한 나머지 단량체를 개시제인 KPS와 동시에 연속적으로 6시간 동안 투입하여 seed를 성장시켜 중합하고 동일 온도에서 60분간 숙성하여 poly(VAc-co-EA)공중합체를 제조하였다. 동일한 방법으로 보호콜로이드 PVA의 농도 변화를 주어 실험을 행하였다. 이상과 같은 방법으로 얻은 공중합체를 반응시간에 따른 전화율(%)은 무게 감량법으로 계산하였다. 공중합체 구조, 점도, 그리고 중량 평균분자량은 전보[15]와 같은 방법으로 행하였다. 다음은 반응조건을 Table 1에 나타내었다.

2.3 접착력 및 내수력 측정

접착력 측정은 KS M 3700의 규정에 따라 상태접착력은 시험편 재료를 함수율 15% 이하로 건조한 비중 0.5 이상의 나뭇결이 똑바른 활엽수를 사용하고, 합성한 시료를 접착면의 양면 각각에 약 100 g/㎡를 도포하여 맞붙이고서

Table 1. Polymerization Conditions of Poly(VAc-co-EA) Copolymer

Exp. No	Monomers		Initiator	Protective Colloid	Temp.(℃)
	VAc (mole%)	EA (mole%)	KPS (mmol/L)	PVA (mmol/L)	
1	90/10		10	5	80
2				7	
3				10	
4				15	
5				20	

5~10 kg_f/cm^2(49~98 N/㎠)의 하중으로 10분간 이내 압축하여 20±2℃에서 그대로 24시간 방치한 후 압력을 제거하고 48시간 방치한 다음 150 r.p.m의 속도로 인장강도 측정기(Dong Won, FS-1010, Korea)을 이용하여 접착력을 측정한 후 평균값을 구하였고, 내수접착력의 경우는 상태접착력 시험과 동일한 방법으로 시편을 만들어 시험편을 30±1℃ 물속에 3시간 동안 침지하고, 다시 20±1℃의 물속에 10분간 침지한 후에 젖은 그대로의 상태에서 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합체 구조 확인과 특성

먼저 공중합체 합성여부를 알아보기 위해서 Fig. 1에 PVAc 단독중합체와 Poly(VAc-co-EA)공중합체의 적외선분광분석스펙트럼을 나타내었다. PVAc 단독중합체와 Poly(VAc-co-EA) 공중합체의 두 경우 3520 cm^{-1}에서 O-H 신축진동, 2870 cm^{-1}에서 알킬기의 CH_3 신축진동, 1715 cm^{-1}에서 에스테르 C=O 신축진동이 각각 존재하고, 1100 cm^{-1}에서 C-O 에스테르 및 에테르 신축진동이 나타나는 것으로 보아 PVAc 단독중합체와 Poly(VAc-co-EA)공중합체가 합성되었음을 알 수 있다.

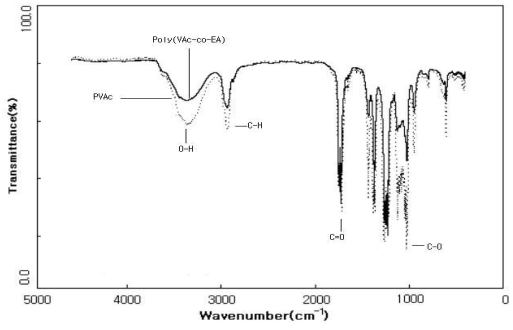

Fig. 1. FT-IR spectrum of PVAc and Poly (VAc-co-EA).

다음은 VAc과 EA의 공중합에 있어서 개시제로는 KPS를 사용, 중합시간을 6시간으로 반응온도변화, 개시제의 농도변화, 보호콜로이드 농도변화에 따른 반응시간과 전화율의 관계를 Fig 2~4에 나타내었다. Fig. 2는 단량체 농도, 개시제 농도 그리고 PVA 농도를 일정하게 두고 중합온도 변화에 따른 전화율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 중합온도가 상승하게 되면 개시제의 분해가 빨라져 라디칼 발생이 용이하므로 중합속도가 빨라져 전화율이 증가하게 된다. 그러나 반응온도가 90℃ 이상의 온도에서는 보호콜로이드층의 파괴로 입자내부의 고분자들이 보호콜로이드층 외부로 나와 서로 응집되어 전화율이 다소 낮아지는 경향을 보이는 것으로 생각된다. 따라서 응집물의 생성 없이 높은 전화율을 얻을 수 있는 80℃가 최적의 중합온도였다. 다음은 반응온도변화, 보호콜로이드 농도를 일정하게 두고 개시제 농도변화에 따른 반응시간과 전화율의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 10 mmol/l 이상에서 90% 이상의 높은 전화율을 나타내었고 5 mmol/l 에서는 전화율이 60% 이하로 나타나고 있다. 그 이유는 개시제량이 많은 경우는 열분해에 의한 라디칼이 쉽게 생성되어 동일한 시간에 많은 곳에서 중합반응이 진행되므로 전화환율이 높게 나타나는 반면에 그 중합열로 인해 입자의 표변에 보호 콜로이드 층이 파괴되어 입자간 응집이 일어났으며, 개시제 양이 적은 경우는 생성되는 라디칼이 적어 단량체와의 충돌 기능성이 희박하여 상대적으로 전화율이 낮아진 것으로 보인다. 따라서 응집물이 적고 전화율이 높은 입자를 얻기 위해서 개시제 농도는 10 mmol/l 인 것으로 알 수 있다.

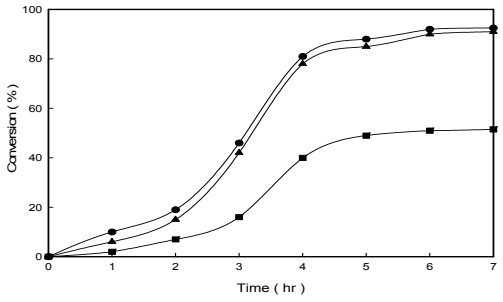

Fig. 2. Variation of the conversion of copolymer with the different temperatures of VAc/EA mixtures. [VAc/EA=90/10 mole%, KPS=10 mmol/L, PVA=10 mmol/L] [●;90℃, ▲:80℃, ■: 70℃].

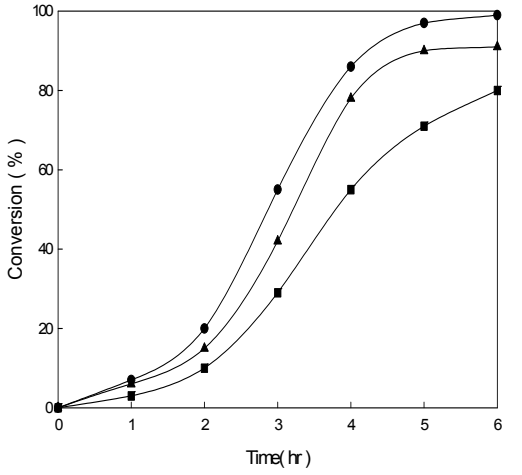

Fig. 3. Variation of the conversion of copolymer with the different initiator concentration of VAc/EA mixtures. [VAc/EA=90/10 mole%, Temp.=80 ℃, PVA=10 mmol/L] [●;15 mmol/L, ▲:10 mmol/L, ■: 5 mmol/L].

보호콜로이드인 PVA는 분자량이 너무 작으면 공중합체 입자표면을 감싸는 보호 콜로이드 기능이 떨어져 입자의 성장이 원활하지 못하여 입자간 응집이 생가고 입자수가 상대적으로 작아서 반응 장소를 충분히 제공하지 못하고 분자량이 너무 크면 보호 콜로이드의 기능은 우수한데 반응종료 지점에서 점도가 높아지는 특성을 보이고 있다.

본 연구에서는 보호콜로이드 기능도 우수하며 높은 전화율을 얻을 수 있는 제품 동양제철화학 P17을 사용하였다. Fig 4에 보호콜로이드의 농도변화에 따른 반응시간과 전화율의 관계를 나타내었다. 이때 앞의 실험에서 얻은 최적의 조건 즉 반응온도, 개시제 농도, 단량체 농도를 일정하게 두었다. Fig. 4에서 보호콜로이드의 농도가 증가함에 따라 전화율이 높아짐을 알 수 있다. 이는 보호 콜로이드의 양이 늘어날수록 중합중 입자를 안정화시키고 또한 새로운 입자의 생성을 유도하여 성장하는 입자와 함께 반응 장소를 많이 제공함으로써 수상에서 분해된 라디칼이 보다 빨리 입자내부로 유입되어 동시에 반응을 일으키므로 중합속도가 빨라진다. 또한 보호콜로이드의 양이 증가할수록 점도가 상승함을 알 수 있는데, 이 이유 또한 보호콜로이드의 양이 증가할수록 보다 많은 입자가 형성되고 입자간의 간격이 보다 좁아져 입체장애가 생김으로 인해 점도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 따라서 최적의 PVA 농도는 10 mmol/L임을 알았다.

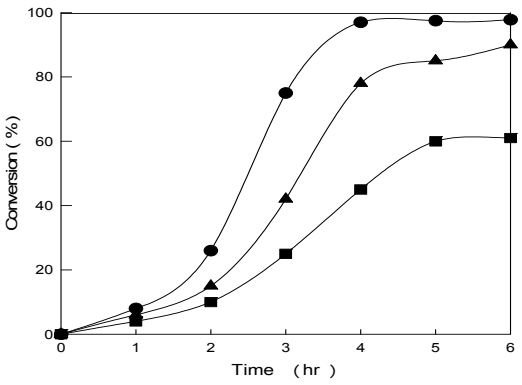

Fig. 4. Variation of the conversion of copolymer with the different PVA concentration of VAc/EA mixtures. [VAc/EA=90/10 mole%, KPS=10 mmol/L, Temp.=80℃] [●;15 mmol/L ▲:10 mmol/L, ■:5 mmol/L].

Fig. 5는 PVA 농도변화에 다른 점도와 분자량 분포를 나타내었다. 보호콜로이드인 PVA 농도가 증가함에 따라 입자간 입체장애가 생겨 점도가 상승하고 중량평균 분자량이 낮아짐을 알 수 있는데 이것은 PVA가 과량인 경우는 입자내의 PVAc 공중합체와의 그라프팅 비율이 떨어져 PVA P17이 PVAc와 분리되어 단독으로 존재하는 경우가 많아서이다.

다음은 Poly(VAc-co-EA)공중합체의 공업적 적용성인 물성을 알아보기 위해 보호콜로이드 PVA의 농도변화에 따른 접착력과 내수력을 Fig. 5에 나타내었다. PVA농도가 증가하면 목재의 접착 강도는 반대로 떨어짐을 알 수 있는데 그 이유는 보호콜로이드로 사용된 일정량의 PVA는 내부의 Poly(VAc-co-EA)공중합체와 그라프팅되어 강도가 증가하나 과량의 PVA인 경우는 그라프팅되지 않고 입자와 입자사이에 단독으로 존재하는 경우가 많다. 따라서 단독으로 존재하는 PVA는 전체 응집력을 약화시켜 접착력이 저하되는 것으로 보인다. 또한 PVA

농도변화에 따른 내수접착력를 나타내고 있는데, 그림에서 보는바와 같이 PVA의 농도가 증가함에 따라 접착력과 마찬가지로 내수접착력도 감소함을 나타내고 있다. 이것은 PVA가 친수성 폴리머로 중합안정성에는 도움이 되나 접착 후 시료가 물에 침적되어 있는 동안 물에 의해 공중합체 필름이 용해되어 접착된 부위가 떨어져 내수접착력이 감소하는 것이다.

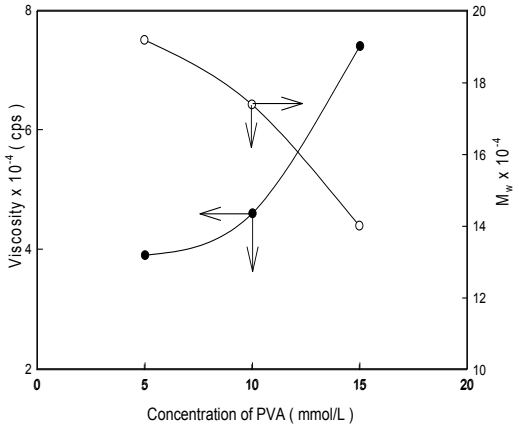

Fig. 5. Effect of peel adhesion and water resistance with concentration of PVA.[VAc/EA=90/10 mole%, Temp. =80℃, KPS=10 mmlo/L].

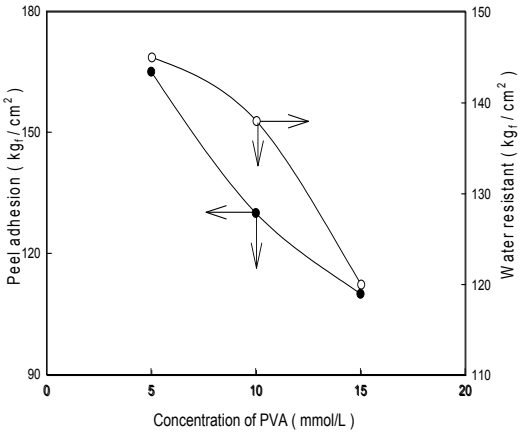

Fig. 6. Effect of peel adhesion and water resistance with concentration of PVA.[VAc/EA=90/10 mole%, Temp. =80℃, KPS=10 mmlo/L].

4. 결 론

본 연구는 Poly(VAc-co-EA)중합체를 무유화중합 방법을 이용하여 제조하였다. 여러 가지 반응조건들을 변화시켜 그에 따른 전화율, 점도, 분자량 분포를 측정하고 물성 시험을 하여 최적의 조건을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Poly(VAc-co-EA)중합체 제조에서 반응온도는 80℃, 개시제농도 10 mmol/L, 보호콜로이드 농도는 10 mmol/L에서 전화율이 높으면서 작업성이 우수한 중합체를 얻을 수 있었다.

2. 보호콜로이드 PVA 농도가 증가할수록 점도는 높아지고 분자량 분포는 낮아지는 것을 알았다.

3. PVA의 농도가 증가함에 따라 접착력과 마찬가지로 내수접착력도 감소함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. W.O. Hermann and W. Haehnel, U.S. Patent I,672,156 and Ger. Patent 450,028 (1928).
2. G. Odian, Principles of Polymeerization 2th hed., Wiley Interscience, New York (1981).
3. K.I.E.T.,*Tech. Adhesive*, Sep., (1983).
4. S. R. Lee, D. O. Kang, N. W. Lee, S. D. Seul, “Preparation of Methyl methacrylate /Styrene Core-shell Latex by Emulsion Polymerization”, *Elastomer*, **37(1)**, 21 (2002).
5. S. Melis, M. Kemmere, J. Meuldijk, Gi. Storti, M. Morbidelli, “A model for the coagulation of polyvinyl acetate particles in emulsion”, *Chem. Eng. Sci.*, **55**(16), 3101, (2000).
6. D. Exerowa, G. Gotchev, T. Kolarov, Khr. Kristov, B. Levecke, Th. Tadros, ″Oil-in-water emulsion films stabilized by polymeric surfactants based on inulin with

different degree of hydrophobic modification", *Coll. and Surf. A: Physicochemical and Eng. Aspects*, **334**(20), 87 (2009).
7. R. Ianchis, D. Donescu, C. Petcu, M. Ghiurea, D. F. Anghel, G. Stanga, A. Marcu, "Surfactant-free emulsion polymerization of styrene in the presence of silylated montmorillonite", Applied Clay Science, **5**(3), 164 (2009).
8. J. H. Kim, M. Chainey, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, "Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate", *J. polym. Sci. PartA : Polymer Chemistry,* **30**, 171 (1992).
9. S. Y. Lee, Y. J. Shin, "Estimmation of Thermodynamic properties on the pyrolysis of Dialkyl peroxides in the helium gas." *Hwahak-Konghak*, **34(5)**, 592 (1996).
10. D. Kim, Emulsion Technologies and Surface Active Agents, 104, KAIST, Daejun, (1993).
11. T. Ando, and Y. Fujimoto, S. Morisaki, "Analysisof differential scanning calorimetric data for reactive chemicals", *J. of Hazardous Material,* 28, 251 1991).
12. H. S. Chang, S. A. Chen, "Kinetics and Mechanism of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization. Ⅱ.Styrene/ Water Soluble Comoner (Sodium Methallyl Sulfonate) System", *J. Polym. Sci. PartA : Polymer Chemistry,* **26(7),** 1207, (1988).
13. P. A. Weerts, J. L. M. vander Loos, and A. L. German, "Emulsion polymerization of butadiene" *Makromol. Chem.*, **192,** 2009 (1991).
14. N. S. Kim, S. H. Kim, "The Effects of Functional Monomers on the Synthesis and Physical Properties of Solution Type Quaternary Polymer Acrylic Pressure-ensitive Adhesives", *J. of the Korean Oil Chem. Soc.,* **25(4),** 525 (2008).
15. N. S. Kim, "The Kinetics of Radical Copolymerization and Thermal Decompotion of Poly(Styrene-co-2-ydroxypropylacrylate)", *J. of the Korean Oil Chem. Soc.,* **26(2),** 205 (2009).