

Vinyl Acetate의 저온 광 유화중합(I)- 비이온계면활성제

마석일, 장춘근

인하대학교 섬유공학과

Low Temperature Photo-Induced Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate(I)-Using Nonionic Surface active agent as an Emulsifier

Souk Il Mah and Choon Keun Jang

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

고분자량의 폴리비닐알코올을 합성하기 위해 자외광 조사에 의한 비닐아세테이트의 저온 유화중합을 행하였다. 비공역형 단량체인 비닐아세테이트(VAc)는 공역형 비닐계 단량체와 달리 라디칼의 활성이 너무 커서 중합 도중 빈번한 연쇄이동반응과 정지반응에 의해 분자구조의 고분자가 얻어지며 고분자량의 폴리비닐아세테이트를 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다. 그러므로 중합 후 폴리비닐알코올로 비누화 반응을 거치면 에스테르 결합을 통하여 결합된 분자의 가수분해에 의하여 상당한 평균분자량의 감소가 일어난다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 저온에서 중합을 진행할 필요가 있으나 일반적인 라디칼 중합개시제나 또 이들의 레독스 개시계에서 반응속도가 너무 낮아 실용화에 이르지 못하는 못하였다¹. 그러나 자외광 조사에 의한 유화중합에서는 저온에서 중합의 개시가 가능할 뿐 아니라 정지 및 연쇄이동반응을 억제할 수 있는 수단을 강구할 수 있으므로 분자가 비교적 적으며 고분자량을 가지는 폴리비닐아세테이트를 비교적 짧은 반응시간에 합성할 수 있을 것으로 예상된다². 더욱이 유화중합은 중합반응에서 발생하는 반응열을 용이하게 제거할 수 있어 실용화하는데 유리한 점을 가지고 있다³.

본 연구에서는 고분자량의 폴리비닐알코올을 제조하기 위해서 비이온 계면활성제인 POENPE (polyoxyethylene nonyl phenyl ether)를 사용한 유화중합계를 구성하고 KPS(potassium persulfate)를 라디칼 중합 개시제로 사용하여 0°C의 저온에서 중합을 행하고 반응조건이 생성물의 수율, 반응속도, 생성물의 구조에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시 약

단량체인 VAc(Aldrich)는 2% NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 1회 세척한 후 감압 증류하여 사용하였다 (25.3°C에서 11.50cmHg).⁴ 기타 다른 약품들은 즉 POENPE (동남합성공업), KPS (특급시약, Shinyo Pure Chemicals), sodium sulfate (특급 시약, Oriental Chemical), acetone (특급시약, Oriental Chemical), n-hexane (특급시약, Oriental Chemical), sodium hydroxide (특급시약, Tedia)는 정제를 하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 광유화중합

2.2.1 중합

magnetic bar가 들어 있는 파이렉스제 플라스크(중합관)에 소정량의 POENPE, KPS, 증류수, VAc를 넣고 진공 라인 상에서 동결 용융 과정을 반복하면서 탈기한 후 감압 봉관하였다. 수조에 중합관을 설치하고 일정한 온도를 유지시키면서 침적하고 magnetic stirrer로 교반하면서 500W 고압 수은등의 전색광을 조사하면서 광중합을 행하였다. 일정 시간 중합 후에 광조사를 정지하고 개관하여 200ml의 증류수를 가한 후 황산 나트륨을 가해 에멀전 상태로 존재하는 반응계로부터 폴리비닐아세테이트를 응집시켜 분리하고 증류수로 충분히 수세하여 세정한 후 감압 건조하였다.

2.2.2 수평균 중합도 측정

얻어진 폴리비닐아세테이트의 수평균 중합도는 회석을 위해 큰 저장 bulb를 가진 개량 Ubbelohde 점도계를 이용하여 아세톤 용액 중에서의 고유점도를 측정하여(30°C) 아래의 식에 의하여 구하였다.

$$[\eta] = 4.1 \times 10^{-1} \overline{P}_n^{0.72} \quad (\text{단 } [\eta] \text{는 ml/g}).^5$$

3. 결과 및 고찰

그림1은 유화제의 농도가 다른 3개의 중합계의 시간-수율 곡선을 보인 것인데 그림에서 보는 바와 같이 반응초기 유도기간이 존재하는 것이 관찰되며 또 유화제의 농도가 증가 할 수록 그 유도 기간이 길어짐을 알 수 있다. 중합수율이 20%에서 80% 사이의 범위에서는 중합-수율곡선이 직선성을 보이고 있으며 그 기울기로부터 얻어지는 중합속도는 유화제의 농도가 증가함에 따라 증가하고 있음을 알 수 있는데 이러한 사실들은 이 반응계에서의 중합이 비교적 Smith-Ewart's theory⁶에 잘 따르고 있음을 보여주고 있다. 즉 유화 중합에서의 중합 속도는 성장하고 있는 고분자 입자의 수에 비례하는 것으로 알려져 있는 바 유화제의 농도의 증가에 의한 고분자 입자의 수의 증가가 중합속도의 증가를 초래하는 것으로 믿어진다. 또한 유화제의 농도가 높은 계에서는 긴 유도 기간이 존재하는 것도 중합의 개시기구에 대한 검토가 필요함을 시사

한다.

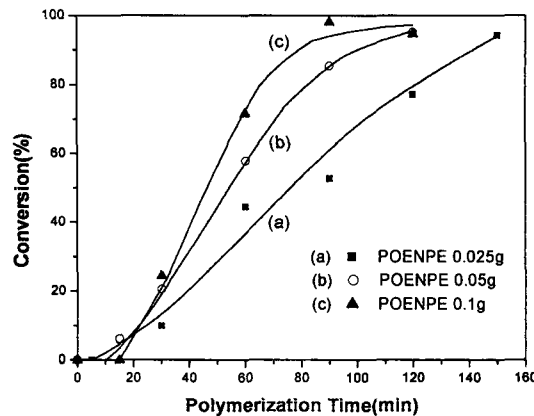


Fig. 1 Time-Conversion Curves of VAc Photo-Induced Emulsion Polymerization under Various POENPE Concentration at 0°C.

VAc=5ml, Water = 10ml, KPS = 0.0073g ($1.8 \times 10^{-3} M$),

POENPE : (a) 0.025g ($1.5 \times 10^{-3} M$), (b) 0.05g ($3.0 \times 10^{-3} M$),

(c) 0.1g ($6.0 \times 10^{-3} M$)

그림 2에 중합 속도의 유화제 농도 의존성을 보였는데 그 기울기로부터 구한 중합 속도의 유화제 농도 의존성은 0.72승임을 알 수 있었다.

그림 3에 이 광유화중합계의 수율-수평균분자량 관계를 나타내었다. 유화제 농도가 다른 3개의 중합계의 결과를 비교할 때 유화제의 양이 적을 수록 생성된 중합체의 수평균중합도가 높아지는 것을 알 수 있는데 유화제의 농도가 증가함에 따라 생성고 분자의 분자량도 증가한다는 기존의 연구 결과⁷와 상충되고 있어 이에 대한 더욱 상세한 연구가 요구된다.

4. 결론

고분자량의 폴리비닐알코올을 제조하기 위해 저온에서 레독스 개시계를 이용해 광 유화중합을 행하였다. Smith-Ewart's theory에 따라서 유화제를 많이 사용할 수록 유도 기간은 길어지나 중합 속도는 빨라졌다. 일반적인 유화중합의 경향과는 달리 본 연구에서는 유화제의 양이 적을수록 고분자량의 중합체를 얻을 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) A. R. Shultz, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3422(1954).
- 2) 日特願 昭62-118447.
- 3) George Odian, "Principles of Polymerization", Ch.4, pp. 335-355, John Wiley

- & Sons, Inc.
- 4) D. Britton, F. Healtly and P. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2828(1998).
 - 5) 일본 고분자 화학, **17**, 1(1960)
 - 6) George E. Ham, "Vinyl Polymerization", pp. 259-290, Marcel Dekker, Inc., 1967.
 - 7) Williams, D. J. and E. G. Bobalek, *J. Polym. Sci.*, **A-1(4)**, 3065(1966).

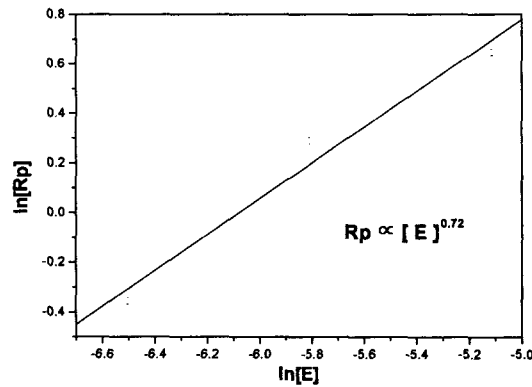


Fig. 2 Dependence of the Rate of Polymerization(R_p) on the POENPE Concentration

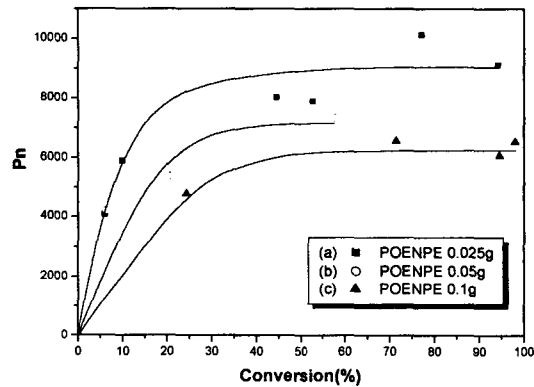


Fig.3 The Dependence of Degree of Polymerization of Polyvinyl Acetate on the Conversion in Photo-Induced Emulsion Polymerization containing various POENPE concentration. (a), (b), (c)