

PVAc와 PBA를 이용한 무공해 Core-shell형 라텍스의 개발

강돈오 · 이선룡 · 임재길 · 설수덕 · 이내우*

동아대학교 공과대학 화학공학과 · *부경대학교 공과대학 안전공학과

서 론

Core-shell 고분자는 고분자의 블렌딩과 공중합의 물성과는 다르게 동일한 입자내에서 2가지 이상의 상반된 특성을 동시에 나타내는 재료이다. 이것은 재료의 특성에서 요구되는 물성의 다양화, 자원의 고도이용, 재료의 고부가 가치화 등 여러 가지 관점에서부터 주목을 받고 있다. 이들 라텍스는 피혁, 각종 코팅제, 부직포, 페인트, 접착제 등의 여러 산업분야에 응용이 가능하며, 특히 무독성이므로 응용분야는 점점 늘어나고 있으며 최근에는 생물학과 극소전자공학 등에 응용할수 있는 환경친화적인 고급소재이다. 그 제조공법으로 무유화제 중합 또는 반응성 유화제를 이용하는 방법이 널리 알려져 있다. 그러나 라텍스를 제조할 때 중합되는 단량체의 상반된 성질로 인하여 반응중인 입자가 성장하는 과정에서 입자의 응집과 중합율이 떨어지는 단점과 라텍스의 응용시 기계적 안정성이 문제점으로 대두되고 있다. 본 연구에서는 유화제대신에 Polyvinyl acetate를 보호콜로이드로 하여 Vinyl acetate를 중합시킨 후에 Butyl acrylate를 2단계 중합시켜 복합라텍스를 제조하고 그 특성에 관하여 연구하였다.

이 론

복합라텍스에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 특히 Dickie 등[1]은 Butyl acrylate(BA), MMA, St 등을 선택하여 단계적인 에멀전중합에 의해 hard-core/soft-shell과 soft-core/hard-shell 형태의 두가지 라텍스복합체를 합성하여 core-shell 형태를 관찰하였으며, 이들에 대한 점탄성을 측정하고 라텍스 블렌딩과 비교하였다. 또한 Morgan [2]은 연질-경질, 친수-소수성 폴리머 쌍을 이용하여 단량체 부가순서, 유화제와 개시제, seed level에 따른 최저피막형성온도(minimum film forming temperature, MFT)와 밀도를 측정함으로써, 내부폴리머와 단량체 비율에 따라서 입자의 형태가 크게 영향을 받는다는 결과를 보고하였다. 복합 라텍스폴리머는 소수성-친수성이 다르거나 유리전이온도(T_g)가 다른 두 종류의 단량체를 각각 두 단계로 중합하여 입자내에 있는 두 종류의 폴리머가 서로 분리된 형태로 존재한다. 대부분의 고분자들은 서로 상용성이 없어 반응중 상분리가 일어나므로 구성 단량체의 성분이나 중합조건 중합방법에 따라 상전환 core-shell, polymeric oil-in-oil, 딸기모양, confetti-like 등과 같은 여러가지 형태를 나타내게 된다[4]. 복합라텍스의 응용분야는 아주 확대되어 최근에는 무유화제 중합법에 의한 마이크로 크기의 monodisperse된 core-shell 형태의 복합라텍스 연구가 많이 진행되었다.[5] 또한 C. F. Lee는 PMMA/PSt core-shell 라텍스와 폴리머 블렌드의 morphology와 물리적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.[6]

실 험

1. 시약

중합에 사용된 vinyl acetate(VAc)와 butyl acrylate(BA)는 Aldrich 1급 시약을 감압 증류하여 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS)를 Junsei Chemical Co, Ltd.의 1급 시약을, 보호 콜로이드는 Kuraray사의 polyvinyl acetate(PVA)를 정제없이 사용하였다. 중합에 사용된 물은 탈이온수(deionized water)를 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 장치

본 연구에서 중합에 사용된 반응기는 용량 500 mL의 상하분리형 5구 Pyrex플라스크를, 교반기는 스텐재질로서 날개가 상하 4개인 paddle type을 사용하였다. 모터는 회전속도가 500 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도조절을 위해 0-100℃까지 조절되는 물중탕을 사용하였고, 온도계는 일반 알코올 온도계를 사용하였다. 반응도중의 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다.

2-2. 실험방법

반응기에서 polyvinyl alcohol(PVA)을 85℃에서 1시간정도 녹여 용액상태로 한 후 감압증류한 초산비닐(vinyl acetate)를 APS개시제로 seed를 만들고 이것을 성장시켜 polyvinyl acetate homopolymer를 중합하였다. 다음에 이 polyvinyl acetate 입자에 butyl acrylate를 85℃에서 중합시켜 2단계로 중합하였다. 또한 vinyl acetate와 butyl acrylate의 비율을 서로 바꿔 혼합된 고분자를 제조하였다. 본 실험에서는 유화제를 사용하지 않으면서 안정성이 우수하고 동일 입자내에 복합성분이 존재하는 polyvinyl acetate-butyl acrylate의 복합 라텍스고분자를 제조하였다. 이 라텍스가 보호콜로이드, 개시제 농도, 중합온도, 교반속도 등의 반응변수 조건에 따라 단계적인 중합법으로 제조되는 조건을 확립하고 그 구조를 확인하였다.

결과 및 고찰

1. 개시제의 영향

Fig. 1은 개시제가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 보호콜로이드를 단량체에 대해 10 wt%를 사용하고, 85℃에서 VAc을 APS 양을 달리하여 seed중합법으로 중합한 경우의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 VAc중합시 APS농도 0.37 wt%/monomer 이상에서 98 % 이상의 전환율을 나타내었다. 반응도중 APS농도 0.45 wt%/monomer 에서는 반응도중의 응집물생성이 또 APS 농도 0.25 wt%/monomer 에서는 전환율이 90 % 이하로 저조함을 보였다. 또한 Fig. 2는 개시제 종류에 따른 전환율을 나타내었다.

2. 보호 콜로이드의 영향

Fig. 3은 VAc 중합시에 응집물생성을 최소화시키고 전환율을 향상시키기 위하여 VAc반응중에 보호콜로이드로 사용되는 PVA205를 사용했을 때와 PVA217을 사용했을 때의 전환율을 도시한 그래프이다. Fig 4는 VAc중합시에 PVA217의 양변화에 대해 나타낸 것으로서, PVA217가 5 wt%/monomr 농도로 중합할 때는 190분 경과후에도 전환율이 77 % 정도였고 10 wt%/monomr, 15 wt%/monomr 농도를 PVA217로 중합하였을 경우보다 감소함을 알 수 있다. 이것은 PVA양이 증가할수록 수용액상에서 형성된 polyvinyl acetate 입자에 빠르게 여러곳에서 동시에 흡착되어 입자를 안정화시키고 계속해서 공급되는 단량체가 이 안정화된 입자내로 들어가 팽윤된 형태로 존재하게 되는데, 이때 수용액상의 개시제가 팽윤된 단량체입자내로 들어가서 동시에 반응하므로 중합속도가 빠른 것으로 예측된다.

결론

PVAc/PBA 복합라텍스 고분자물질은 10 wt%/monomer의 PVA농도, 그리고 0.37 wt%/monomer농도의 APS로 중합하고, 2단계 중합시에는 0.37 wt%/monomer의 농도의 APS를 사용하여 중합한 경우 응집물생성이 거의 없으며 전환율(%)이 우수한 복합라텍스를 얻을 수 있었다. 이로서 polyvinyl acetate 중합시에 PVA가 중합되는 PVAc를 안정화함으로서 PVA가 많을수록 중합속도가 빠름을 알 수 있었다. 얻어진 시료로서 복합라텍스의 구조를 확인하기 위하여 입자경을 측정된 결과에 의하면 1단계 중합에서 얻어진 PVAc라텍스보다는 2단계 BA중합이후의 입자경 증가가 뚜렷하게 나타났고, 필름형성온도가 낮아 졌으며 공중합체에 비해 2종의 유리전이온도가 관찰되었다.

참고문헌

1. R.A. Dickie, "Heterogeneous Polymer-Polymer Composites. I. Theory of Viscoelastic Properties and Equivalent Mechanical Models", *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 45 (1973).
2. L.W. Morgan, "Multifeed Emulsion Polymer: The Effects of Monomer Feed Sequence and the Use of Seed Emulsion Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2033 (1982).
3. M. Okubo, Y. Katsuta, T. Matsumoto, "Studies on Suspension and Emulsion. LI. Peculiar Morphology of Composite Polymer Particles Produced by Seeded Emulsion polymerization", *J. Polym. Sci. Polym. Letter Ed*, **20**, 45 (1982).
4. D. I. Lee, T. Ishikawa, "The Formation of Inverted Core-Shell latex", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, **21**, 147 (1983).
5. M. Okubo, Izumi, "Synthesis of micron-sized monodispersed, core-shell composite polymer", *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **153**, 297(1999).

6. C-F. Lee, "The properties of core-shell composite particles", *Polymer*, 41. 1337 (2000).

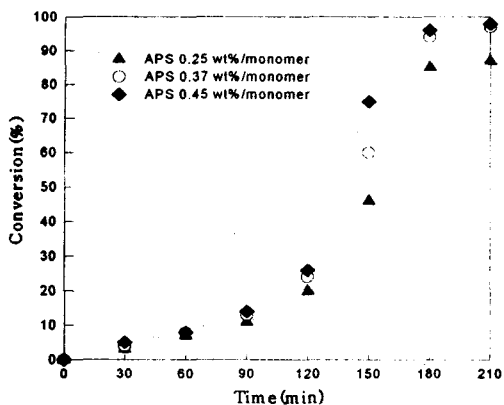


Fig. 1. Variation of conversion with time for initiator concentration at PVAc core polymerization

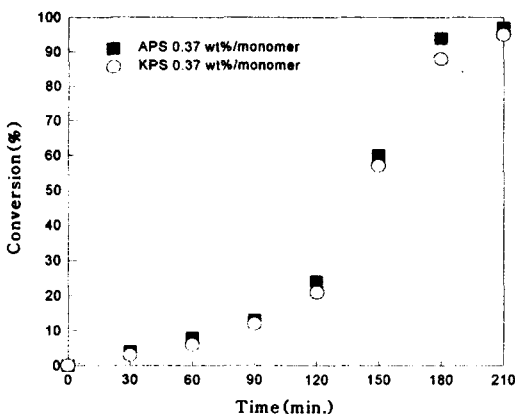


Fig. 2. The variation of conversion with time for initiators

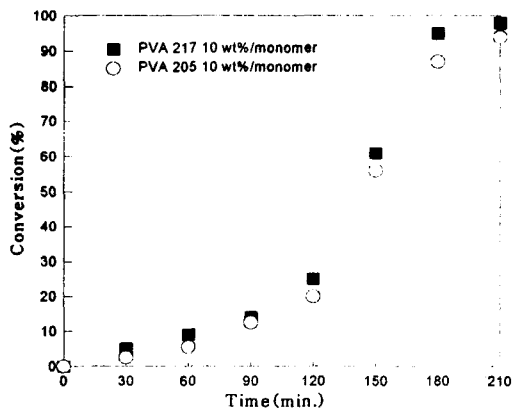


Fig. 3. The variation of conversion with time for protective colloid.

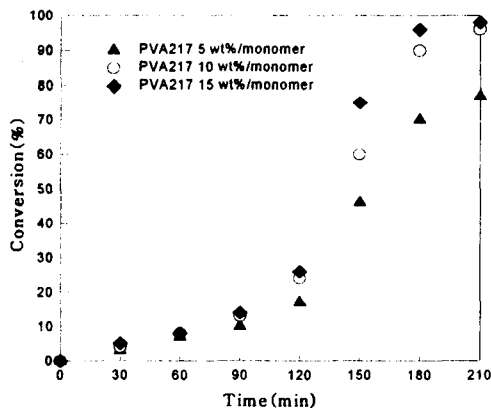


Fig. 4. Variation of conversion with time for protective colloid concentration at PVAc core polymerization