

PVAc 라텍스 접착제의 열적 안정성에 대한 고찰

권재범[†] · 이내우 · 설수덕^{*}

부경대학교 안전공학과 · *동아대학교 재료금속 · 화학공학부

(2003. 4. 18. 접수 / 2003. 7. 23. 채택)

A Consideration on Thermal Stability of the PVAc Latex Adhesive

Jae-Beom Kwon[†] · Nae-Woo Lee · Soo-Duk Seul^{*}

Department of Safety Engineering Pukyong National University

^{*}Faculty of Material Science and Chemical Engineering Dong-A University

(Received April 18, 2003 / Accepted July 23, 2003)

Abstract : Latex polymers are widely used for adhesive, binder, paint etc. Especially the PVAc(Polyvinyl acetate) latex which manufactured by vinyl acetate and vinyl alcohol as protective colloid is a useful environmentally friendly adhesive. To increase useful property of PVAc latex, this study was carried out for checking thermal characteristics and physical condition of PVAc latex by DSC, FT-IR, Pyrolyzer GC-MS.

The activation energies of thermal decomposition for 40, 48, 56, 64% solid content of PVAc latex were found as 28.1~36.0kcal/mol by Kissinger's method and 17.2~22.0kcal/mol by DSC method. Actually, reasonable solid content could be considered as 56% because of activation energy and adhesive characteristics. According to the effect of protective colloid for 4, 10, 15, 20wt%, the activation energy shows same tendency to both method and in case of 15wt% has been found as the highest activation energy. The mechanism of thermal decomposition was mainly estimated by main chain scission, not by side group on FT-IR analysis. Main component of Pyrolyzer GC-MS result were consisted of CH₃COOH, CH₃, H₂O and light gases(CO, CO₂, CH₄ etc).

Key Words : polyvinyl acetate(PVAc), DSC, activation energy

1. 서 론

고분자물질의 종류는 많고 용도가 다양하지만 열 분해에 의해 유독성 물질 생성이 가장 큰 단점이다. 산업현장뿐만 아니라 일상생활에서 화재등에 의한 고분자 물질이 열분해시 발생하는 유독성 물질은 심한 연기 등과 함께 인체의 건강에 심각한 영향을 미치며, 대기 환경 오염에도 악영향을 초래한다. 고분자 물질의 열적안정성에 대한 연구는 안전보건 뿐만 아니라 환경적으로도 필요하다. 이러한 고분자 물질의 단점을 보완하기 위해서는 기본적으로 그 중합단계에서 부터 열적 안정성을 고려해야 하며, 또 열 분해시 생성되는 물질들의 조사가 필요하다.

이러한 고분자 물질의 중합공정은 안정화에 큰 영향을 미치고, 특히 용도에 따른 유리전이온도나

기계적 강도를 높이기 위해서는 조성변화와 열적특성을 향상시키기 위하여 새로운 중합이나 블렌딩기술로 수지의 형태학적 입자, 첨가물질들의 종류와 물질배열도 역시 안정화에 영향을 미친다¹⁻⁴⁾.

유화중합은 단량체와 상용성이 없는 액체를 분산 매체로 사용하여 유화상태에서 행하여지는데, 이러한 중합에 의하여 라텍스가 공업적으로 생산되기 시작한 것은 세계 2차대전이후 천연고무를 대체하기 위한 스티렌-부타디엔 공중합체에 대한 연구가 시작된 이후이다⁵⁾. 유화중합은 온도조절이 용이하고 균일한 고중합도의 고분자물질을 얻을 수 있으며, 반응속도와 분자량을 동시에 증가시킬 수 있는 장점이 있고, 유화제의 역할은 생성되는 고분자물질의 입자를 안정화시키는 것이다.

Polyvinyl acetate emulsion 고분자는 유리 전이온도가 28°C인 열가소성 수지로 고온에서 성형성이 부족하여 성형재료로서 이용하기는 어렵지만 접착

[†]To whom correspondence should be addressed.
kkckjb@hanmail.net

성이 강하기 때문에 접착제, 페인트, 수지가공제 등으로 사용되고 있다^{6,7)}.

유화중합법은 물을 분산매로 한 고분자물질을 제조하는 기술이지만 유화제, 이온성 개시제 등과 같은 첨가제가 고분자 본래의 특성을 저하시키는 민감한 성분이다. 따라서 이러한 기존 유화중합법의 결점이 보완된 새로운 에멀전 제조 기술로서, poly-vinyl alcohol과 같은 보호콜로이드를 응용하거나, 기존 이온성 개시제 대신에 유기과산화물을 사용하는 등의 무 유화제 유화중합에 대한 기술이 연구되고 있다⁸⁾. 이러한 방법은 기존 공정에 비해 콜로이드 안정성의 증가 및 여러 매트릭스에 대한 부착력 향상 등이 있다. 이러한 장점 때문에 유화제를 사용하지 않는 방법에 대한 연구가 진행되고 있는 실정이다^{9,13)}.

본 연구는 접착제로 사용되는 PVAc 라텍스 물질의 열적특성을 정확하게 조사함으로써 제품의 품질 향상을 기하고자 함에 있다. 이를 위하여 DSC로부터 얻은 열분해 곡선의 모양에 따라 반응기구의 특성치인 활성화에너지, 빈도계수를 결정할 수 있으며 이러한 특성치는 고분자물질의 열화메카니즘이나 열 안전성 결정에 중요한 역할을 한다¹⁴⁻¹⁸⁾. 따라서 본 연구에서는 Kissinger법¹⁹⁾과 DSC법을 이용하여 PVAc 라텍스의 활성화 에너지를 구함으로써 물성과 성능에 대한 제품의 열적특성을 파악하고 고분자물질의 고형분 함량에 따른 변화상태를 조사하였으며, 적외선 분광분석으로 열분해 형태와 합성여부를 판단하고, GC-MS 분석으로 열분해 시 생성물의 성상을 조사하였다.

2. 이론적 배경

열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화 식 (1)과 같고, 분해속도상수의 온도의존성은 Arrhenius 표현으로 식 (2)와 같다.

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \quad (1)$$

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

식 (1), (2)로부터 식 (3)이 얻어지며, 식 (3)과 열분해곡선으로부터 구한 전환율로부터 분해반응의 특성치를 구한다.

$$\frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-c)^n \quad (3)$$

Kissinger법¹⁹⁾은 중합체의 가열속도를 변화시켜 열분해시키면 열분해 곡선이 급격히 감소하는 지점에서 곡선의 최대분해 정점온도(T_m)를 구하여 활성화에너지를 계산한다. 식 (3)을 t에 대해 미분하면 식 (4)가 되고 여기에서 가열속도 β 는 식 (5)와 같다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-c)^{n-1} \exp(-E/RT_m) \quad (4)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

온도함수로서 반응율을 알기 위하여 식 (3)을 적분하면 식 (6)이 되며, 식 (4), (6)을 합하면 식 (7)이 된다.

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right) = \quad (6)$$

$$\frac{ART_m^2}{E\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) \left(1 - \frac{2RT_m}{E}\right) \\ n(1-c)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (7)$$

Kissinger는 $n(1-c)^{n-1}$ 이 가열속도에 무관하고 1차반응인 경우로 가정하여 식 (4)로부터 식 (8)을 얻었고, 식 (8)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 식 (9)가 얻어진다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) \quad (8)$$

$$\frac{d(\ln \beta / T_m^2)}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

이 식으로부터 $\ln(\beta / T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 도시한 기울기로부터 활성화에너지를 얻을 수 있다.

DSC법²⁰⁾은 식 (2)에서 반응율의 항을 열량의 항으로 전환하면 식 (10)이 되고, 반응차수가 1차로 가정하면 식 (11)이 된다. 식 (11)의 양변에 대수를 취하면 식 (12)로 된다.

$$dH/dt = A \exp(-E/RT)(1-H)^n \quad (10)$$

$$dH/dt = A \exp(-E/RT)(1-H) \quad (11)$$

$$\ln \left(\frac{dH/dt}{1-H} \right) = \ln A - E/RT \quad (12)$$

식 (12)에서 $\ln \frac{dH/dt}{(1-H)}$ 와 $1/T$ 관계의 기울기에서 활성화에너지, 절편에서 빈도계수를 구할 수 있다.

3. 실험

3.1. 시약

중합에 사용된 vinyl acetate 단량체는 Aldrich 1급 시약을 20% 가성소다 수용액으로 3회 세척한 후 감압증류하여 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (이하: APS) 1급 시약(Junsei제)을, 보호콜로이드는 vinyl alcohol(Kuraray제)을 정제없이 사용하였고, 중합에는 탈이온수를 사용하였다.

3.2. 중합장치

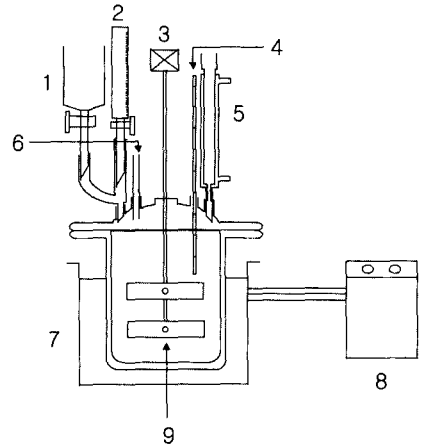
중합반응기는 용량 1L의 상하분리형 5구 플라스틱로서, 교반기는 스텐제질의 날개가 상하에 4개인 페달형을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0℃~100℃ 까지 조절이 가능한 물 중탕을 사용하였고, 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고, 교반기의 축부분은 실리콘 오일을 사용하여 밀폐하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 중합장치의 개략도를 나타낸 것이다.

3.3. 중합방법

반응기에서 vinyl acetate를 85℃에서 1시간정도 용해시켜 용액상태로 만든후, vinyl acetate과 APS를 개시제로 반응의 핵(seed)를 만든 후, 5시간 동안 연속 투입하여, 핵을 성장시키고 동일 온도에서 60분간 숙성하여 vinyl acetate를 중합하였다. 동일한 방법으로 보호콜로이드인 vinyl alcohol 함량변화에 따라 중합체 에멀전을 제조하였다.

3.4. 분석방법

PVAc와 PVA(polyvinly alcohol)의 합성여부를 확인하고, 열분해 형태와 구조변화를 예측하기 위해 퓨리어 적외선 분광분석 (FT- IR, Shimazu제 8601-



- | | |
|----------------|------------------------------------|
| 1. Monomer | 6. N ₂ gas purging tube |
| 2. Initiator | 7. Water bath |
| 3. Motor | 8. Constant water bath |
| 4. Thermometer | 9. Agitator |
| 5. Condenser | |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus semi-batch polymerization

PC)을 하였다. 시료를 클로로포름에 용해시켜 0.5 mm두께의 필름으로 제조하여 분해온도 및 분해시간에 따른 분광곡선을 얻었다.

PVAc 라텍스의 활성화에너지를 구하기 위해 열분석실험은 시차주사열량계(DSC, Shimazu제 TA-50)로, 승온속도를 4, 8, 12, 16, 20℃로 변화시키면서 10ml/min의 질소기류하에서 실험하였다.

열분해 GC-MS는 열분해기(Pyrolyzer : CDS pyroprobe model 1000)와 GC-MS(Shimazu제 GC/MS-QP5100)를 이용하여 분석하였다. 열분해기의 온도는 600℃를 유지하고, GC의 측정조건은 Ultra 1세공 칼럼을 사용하였고, 내부온도는 200℃에서 300℃까지 5℃/min으로 승온시켰으며, 감지기 온도를 300℃로, 주입부 온도를 200℃로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 적외선 분광분석

적외선분광기는 주로 고분자 물질의 구조분석에 이용되는 것으로 파장의 주파수 변화에 따른 주파능기를 확인함으로써 합성여부를 판단할 수 있다.

Fig. 2는 보호콜로이드 15% 조건에서 중합된 56% PVAc에 대한 적외선 분광스펙트럼 결과이다. Fig. 2의 (a)는 vinyl alcohol을 보호콜로이드로 하여

vinyl acetate를 합성한 라텍스의 구조를 나타낸 것으로 vinyl acetate 피크는 1710cm^{-1} 에서 카르보닐기(C=O)를 나타내고, 1310cm^{-1} 에서는 에스테르기에 대한 피크를 나타내며, vinyl alcohol은 3500cm^{-1} 에서의 OH기로서 합성여부를 확인 할 수 있었다. (b), (c)는 (a)시료를 각각 300°C , 350°C 에서 30분씩 열분해시켜 구조를 확인한 것으로 vinyl alcohol의 특성 피크 OH, vinyl acetate 특성 피크 C=O, C-O가 변화하지 않는 점으로 보아 주로 주쇄의 절단이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 보호콜로이드인 vinyl alcohol의 함량을 5, 10, 15%로 변화시키면서 중합된 56% VAc에 대한 적외선 분광분석을 한 결과이다.

Fig. 3의 (a), (b), (c)를 비교하면 보호 콜로이드의 농도증가에 따라 OH radical에 의한 피크 (3500cm^{-1})가 점점 증가되고 있음을 나타내고 있다.

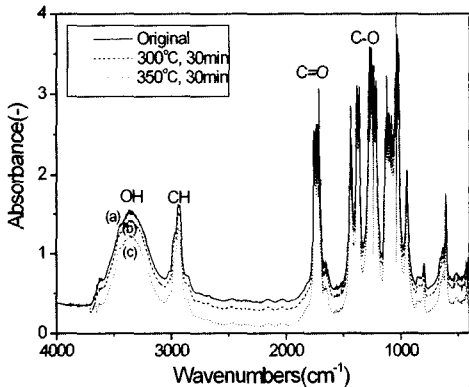


Fig. 2. FT-IR spectra of 56% PVAc latex produced at 15% PVA.

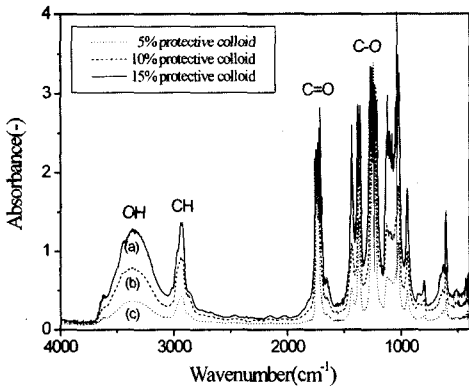


Fig. 3. FT-IR spectra of 56% PVAc latex produced at various PVA concentration.

4.2. 열분석

4.2.1. VAc 고형분함량 변화

고분자의 고형분함량은 물질의 성질과 성능에 많은 영향을 미치는 요인이다. 접착제로 쓰이는 라텍스는 고형분 함량이 너무 적으면 용도에 적합하지 못한 제품이 만들어져 사용상의 문제가 발생하며, 함량이 너무 많으면 점도상승 등과 같은 제품의 물성을 변화시켜 작업공정상의 문제를 야기하기도 한다. 본 실험에서는 물성과 성능을 고려하여 고형분 함량을 40%~64%까지 사용하였다. 그리고 이 함량의 종류에 따른 여러 가지 시료를 Kissinger법과 DSC법으로 활성화에너지를 계산하여 비교하였다.

고형분함량을 40, 48, 56, 64%로 변화시킨 시료에 대하여 가열속도를 $4\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 변화시켜 구한 활성화에너지의 값을 구한 결과는 $28.1\sim 36.0\text{kcal/mol}$ 로서 고형분 함량이 높을수록 활성화에너지가 높게 나타났다. 이 결과에서 활성화에너지만을 비교하면 고형분 64%가 36.0kcal/mol 로서 56%에 비하여 0.2kcal/mol 적지만, 접착제의 특성상 고형분의 함량이 높으면 접착성능이 딱딱해지는 성질을 나타낼 수 있기 때문에 56%가 64%보다 적정한 것으로 사료된다. Fig. 4는 고형분 함량 56%에 대한 활성화에너지를 식 (9)에 의해 표현한 것이다.

DSC법은 각각의 가열속도에서 구한 곡선을 이용하여 일정한 온도구간별로 측정된 열량값으로부터 분해활성화에너지를 구하여 합하는 방법이다. 40~64%의 고형분함량 범위의 시료에 대하여 가열속도를 변화시켜 구한 활성화에너지값은 $17.2\sim 22.0\text{kcal/mol}$ 로서 Kissinger 법에 의한 결과보다 전체적으로 낮은 값을 나타냈지만 그 경향은 Kissinger법과 동일하게 나타났다. Fig. 5는 고형분 함량 56%에 대한 활성화에너지를 식 (12)에 의해 나타낸 것이다.

Kissinger법과 DSC법에 의해서 얻어진 결과 열적 안정성은 고형분함량이 높은 순서대로 나타난다는 것을 알 수 있었다. 그러나 고형분함량이 높을수록 그 성질이 딱딱해짐으로 고형분함량 56%가 가장 적당한 농도인 것으로 생각되어진다.

4.2.2. VA 보호콜로이드 함량변화

Vinyl alcohol은 중합시에 응집물 생성을 최소화시키고 전환율을 향상시키기 위해 첨가하는 보호콜로이드로 사용되는데, 그 함량비율에 따라 제품의 성상이 변하기도 한다. 본 실험에서는 물성과 성능을 고려하여 보호콜로이드 함량을 단량체량에 대

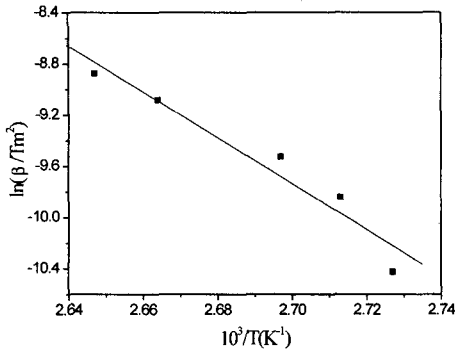


Fig. 4. Application of Kissinger's method to 56% solid at heat rate 4, 8, 12, 16, 20 °C/min in N₂.

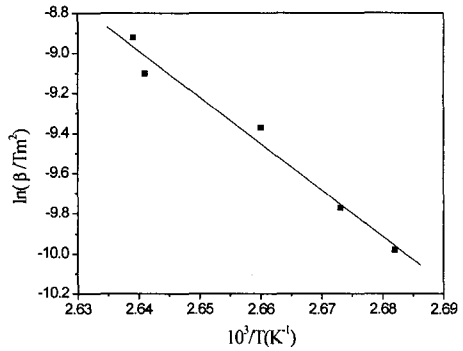


Fig. 6. Application of Kissinger's method to 15% PVA per monomer at heat rate 4, 8, 12, 16, 20 °C/min in N₂.

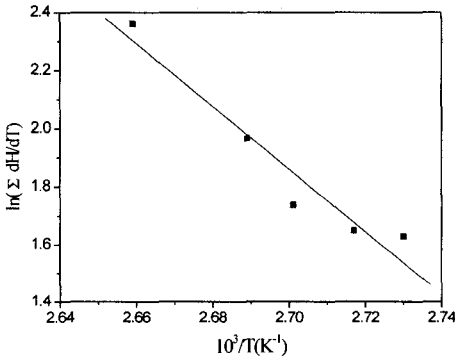


Fig. 5. Application of DSC method to 56% solid at heat rate 4 °C/min in N₂.

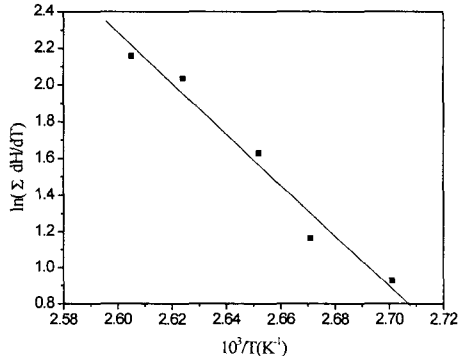


Fig. 7. Application of DSC method to 15% PVA per monomer at heat rate 4 °C/min in N₂.

해 5%~20wt%로 변화시켜 사용하였다. 그리고 함량별로 다른 시료를 Kissinger법과 DSC법에 따라 각각의 활성화에너지를 계산하였다.

보호콜로이드 첨가량을 5, 10, 15, 20wt%로 하고 승온을 4~20 °C/min에 대한 활성화에너지를 Kissinger법으로 계산한 결과는 42.3~29.0kcal/mol로 나타났으며 이중 PVA의 농도가 15wt%일 때 가장 큰 활성화에너지를 나타내었으며, 이것을 Fig. 6에 나타내고 있다. 그러나, PVA의 양이 20wt%일 때 오히려 활성화에너지는 29.0kcal/mol로 줄어들었다.

DSC에 의한 활성화에너지 값은 16.7~14.7kcal/mol로 나타났는데, 보호콜로이드 함량에 따라 활성화에너지 값들은 차이가 있지만 그 에너지 순서는 Kissinger법과 동일하였다. Fig. 7은 보호콜로이드 함량 15%에 대한 활성화에너지를 승온속도 4 °C에 대하여 나타낸 것이다.

이상에서 얻어진 결과에 의하면 보호 콜로이드의 함량이 증가하면, 활성화에너지는 커지는 것을 알 수가 있었다. 이것은 보호 콜로이드의 함량이 증가

함에 따라 중합물질 입자의 열적 안정성에 관여하는 것으로 예측하기 때문이다. 그러나 보호콜로이드의 양이 15%를 초과할 때는 오히려 열적 안정성이 떨어졌다.

4.2.3. 활성화에너지의 비교

고분자물질의 고형분 함량변화에 따른 활성화에너지의 변화상태를 조사하기 위하여 40, 48, 56, 64% 농도에 대하여 Kissinger법과 DSC 법으로 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과에 의하면 Kissinger법에 의한 활성화에너지가 DSC법에 의한 활성화에너지 보다 약간 크게 나타났으나 그 순서는 동일하게 나타났다. 그리고 고형분함량이 높을수록 열적인 안정성은 높은 순서대로 나타난다는 것을 알 수 있었다. 64% 고형분량의 활성화 에너지 값이 아주 월등히 높을 것이라고 예측하였으나 측정결과 56%와의 활성화에너지의 차이는 약 0.2 kcal/mol 정도밖에 차이가 나지 않았다. 고형분 함량이 높을수록 그 성질이 딱딱해짐으로, 그 열적 안전성이 높다고 생각되어진다.

Table 1. Comparison of activation energies(kcal/mol) by solid content and PVA content.

component method	A.E.	Solid content (%)				PVA(wt%/monomer)			
		40	48	56	64	5	10	15	20
Kissinger		28.1	29.8	35.8	36.0	42.3	41.6	45.8	29.0
DSC	4℃	16.3	20.9	24.2	23.5	21.8	15.9	29.5	14.6
	8℃	16.5	17.7	20.4	21.9	23.9	17.3	25.6	12.5
	12℃	14.8	14.7	22.3	22.9	11.2	15.7	19.5	16.1
	16℃	19.4	16.1	22.3	18.5	11.8	17.2	24.7	17.7
	20℃	18.9	22.7	20.6	22.9	15.0	18.7	24.7	12.8
Average		17.2	18.4	21.9	22.0	16.7	16.5	24.8	14.7

중합시에 보호콜로이드의 첨가비율에 따른 활성화 에너지의 변화상태를 조사하기 위하여 Kissinger 법과 DSC법으로 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기에서 보호콜로이드 첨가량을 단량체에 대해 5, 10, 15, 20wt%로 하고 가열속도 4~20℃/min로 변화시켜서 얻은 결과이다. 이 결과에 의하면 Kissinger 법과 DSC법에 의한 활성화에너지 값들은 차이가 있지만, 에너지 순서는 두 방법 모두 동일하였다. 그리고, 보호콜로이드의 함량이 증가하면 활성화에너지가 커지는 것을 알 수가 있다. 이는 보호콜로이드의 함량증가에 따라 중합물질 입자의 열적 안정성에 관여하는 것으로 보인다. 그러나 보호콜로이드의 함량 10%일 때의 활성화에너지의 평균값은 5% 일때보다 약 0.2kcal/mol 작게 나타났는데, 이것은 승온속도가 느린 4℃, 8℃구간에서 나타난 값의 차이인 것으로 보아 느린 승온속도가 활성화에너지 값에 영향을 미치는 것으로 추측된다. 이에 대해서는 좀더 세밀한 연구가 계속되어야 할 것이다. 그리고, 보호콜로이드 양이 15%를 초과할 때는 오히려 열적 안정성이 떨어졌다. 이것은 과량의 보호콜로이드로 인해 입자생성이 어려워져 PVAc 자체의 성상에 영향을 받는 것으로 추측된다.

4.3. 열분해 성분의 GC-MS분석

보호콜로이드인 vinyl alcohol 농도 15% 조건에서 중합된 56% PVAc를 600℃에서 열분해시켜 발생한 가스를 GC-MS로 분석하여 얻어진 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 질량분석계로 분석한 결과에 의하면 그 성분은 H₂O, CO, CO₂ 그리고 아세트산(CH₃COOH)이 검출되었다. PVAc와 PVA는 H, C, O로 구성되어 있기 때문에 연소 후 CO, CO₂, CH₂ 등과 같은 가스의 검출은 예상되었으나, 열분해 결과에 의하면 CH₂를 제외한 CO, CO₂ 이외에 vinyl acetate의 원료인 초산이 검출된 것은 특이하다.

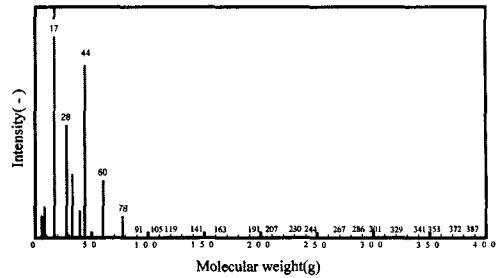


Fig. 8. Mass spectrometry of 56% PVA

이들에 대한 독성평가와 초산의 검출원인에 대하여는 계속적으로 연구되어야 할 과제이다.

5. 결론

보호 콜로이드인 vinyl alcohol의 존재하에서 vinyl acetate를 중합하여 PVAc 중합체 에멀전을 제조하였다. 제조된 PVAc 라텍스를 적외선 분광분석으로 그 합성여부를 확인하고, 열분석 장치로서 열분해 형태를 파악하고 PVAc의 고형분 함량과 보호 콜로이드의 함량변화에 따른 열적특성을 Kissinger법과 DSC법으로 조사하여 활성화에너지를 비교하고 GC-MS로 열적특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 적외선 분광분석결과에 따르면 PVAc 고분자 물질은 보호콜로이드의 효과로 접착제의 합성이 잘 되었음을 알 수 있었고, 특성 피크의 상태로 보아 주쇄절단이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.
- 2) 고형분 함량이 40, 48, 56, 64%으로 변함에 따라 Kissinger법과 DSC법으로 분석한 결과 분해 활성화 에너지의 값은 Kissinger법일 경우 28.1~36.0kcal/mol이었으며, DSC법일 경우에는 17.2~22.0kcal/mol로 나타났다.
- 3) 보호콜로이드 함량이 변함에 따라 Kissinger법과 DSC 법으로 분석한 결과 열분해 활성화에너지는 고형분 함량 변화와 마찬가지로 Kissinger법이 DSC법보다 대체로 높게 나타났으나, 그 순서도 일정하게 나타났으며 15wt%일 때가 가장 높은 활성화 에너지를 나타내었다.
- 4) 열분해 GC-MS로 분석한 결과에 의하면 그 성분은 H₂O, CO, CO₂ 와 초산이 검출되었으며 이들의 생성에 대한 연구는 계속 보완되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 2003년도 신소형제 가공

청정 공정개발 연구센터의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) W. L. Hawfeins, Polymer Stabilization, John Wiley & Sons, 1972.
- 2) H. H. G. Jellinek, Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer, Elsevier, 1978.
- 3) W. Schnabel, Polymer Degradation, Hanser, 1981.
- 4) N. Grassier, G. Scott, polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press, 1985.
- 5) G. Odian, Principles of Polyme-erization 2th hed., Wiley Interscience, New York, 1981.
- 6) K.I.E.T., Tech. Adhesive, Sep., 1983.
- 7) 설수덕, 이선룡, 강돈오, 이내우, "유화증합에 의한 Methyl methacrylate/Styrene Core-Shell 라텍스 입자 제조에 관한 연구" 한국고무학회지, 제 37권, 제1호, pp 21~30, 2002.
- 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, vol. 30, pp.171~183, 1992.
- 9) S. Y. Lee, Y. J. Shin, "Estim-mation of Thermodynamic properties on the pyrolysis of Dialkyl peroxides in the helium gas." Hwahak-Konghak, vol. 34, No. 5, pp. 592~596, 1996.
- 10) D.Kim, Emulsion Technologies and Surface Active Agents, pp. 104, KAIST Daejun, 1993.
- 11) T. Ando, and Y. Fujimoto, S. Morisaki, "Analysis of differential scanning calorimetric data for reactive chemicals", J. of Hazardous Material, vol. 28, pp. 251~280, 1991.
- 12) H. S. Chang, S. A. Chen, "Kinetics and Mechanism of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization. II. Styrene/Water Soluble Comonomer (Sodium Methallyl Sulfonate) System", J. Polym. Sci. PartA : Polymer Chemistry, vol. 26, No. 7, pp. 1207~1229, 1988.
- 13) P. A. Weerts, J. L. M. van der Loos, and A. L. German, "Emulsion polymerization of butadiene" Makromol. Chem., vol. 192, pp. 2009~2019, 1991.
- 14) Barry J. Holland, James N. Hay, "The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy", Polym. vol. 43, pp. 2207~2211, 2002.
- 16) 이내우, 김남석, 설수덕 "A study on the kinetics and n-Butyl Methacrylate", 부경대학교 논문집, 제17권, 제1호, pp. 275~281, 2002.
- 17) 주영배, 이내우, 최재욱, 강돈오, 설수덕, "메틸 메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성", 산업안전학회지, 제16권, 제3호, pp. 68~75, 2001.
- 18) 이내우, 최재욱, 설수덕, "부틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성", 산업안전학회지, 제17권, 제2호, pp. 45~51, 2002.
- 19) H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis", Anal. Chem., Vol. 29, No. 11, pp. 1702~1706, 1957.
- 20) H. H. G. Jellinek, "Aspect of Degradation and Stabilization of polymer", Elsevier, 1978.