

# Poly(vinyl alcohol)을 이용한 Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Emulsion 중합에 대한 연구

최용해 · 이원기<sup>†</sup>

부경대학교 고분자공학과

(2010년 5월 24일 접수, 2010년 6월 20일 수정, 2010년 6월 21일 채택)

## Study on the Emulsion Polymerization of poly(vinyl acetate-co-ethylene) Using Poly(vinyl alcohol) as Emulsifier

Yong-Hae Choi and Won-Ki Lee<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received May 24, 2010; Revised June 20, 2010; Accepted June 21, 2010)

**요약:** 본 논문에서는 poly(vinyl acetate-co-ethylene)을 산화, 환원 방법으로 중합할 때 poly(vinyl alcohol) (PVOH)이 최종 에멀전의 물성에 미치는 영향과 pH의 변화가 최종 에멀전의 물성에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 실험 결과 PVOH의 분자량이 에멀전 성질에 크게 영향을 미쳤다. 분자량이 낮은 PVOH 이용 시는 점도가 낮은 제품을 얻었고, 분자량이 큰 PVOH를 이용 시는 높은 점도의 제품을 얻었다. 그러나 pH를 변화 시키면서 중합한 제품의 최종 성질은 PVOH에 대하여 다른 결과를 얻었다. 일반적으로 중합도가 높고 부분 검화물의 PVOH를 이용한 poly(vinyl acetate) 에멀전 최종점도는 상대적으로 매우 높은 점도를 유지하는 데 비하여, VAE 에멀전에서는 높은 pH에서 합성 시에는 낮은 에멀전의 점도를 얻었다. 이것은 에멀전 합성 중에 PVOH의 분자량의 저하에 의한 영향으로 판단된다. pH가 증가 할수록 그래프트율이 감소하고, 분자량이 감소하면서 점도가 낮아진다는 결과를 얻었다.

**Abstract:** In this paper, for polymerization of poly(vinyl acetate-co-ethylene) (VAE) by redox system using poly(vinyl alcohol) (PVOH) as emulsifier on the properties of the final emulsion, and pH changes affect the physical properties of the final emulsion was investigated. The results of the molecular weight of PVOH had a dramatic impact on the emulsion properties. The used a low molecular weight of PVOH products was obtained low viscosity and using the high molecular weight of PVOH were obtained high viscosity product. However, changing the pH of the final polymerized product properties for the PVOH obtained different results. Generally, a poly(vinyl acetate) emulsion by a high degree of polymerization and high molecular weight of PVOH was obtained high viscosity of the final emulsion. But, in VAE was lower emulsion viscosity in high pH. This is the molecular weight of the emulsion during the synthesis of PVOH is considered to be affected by degradation. The final viscosity was decreased by grafting ratio and molecular weight were decreased with increasing of pH.

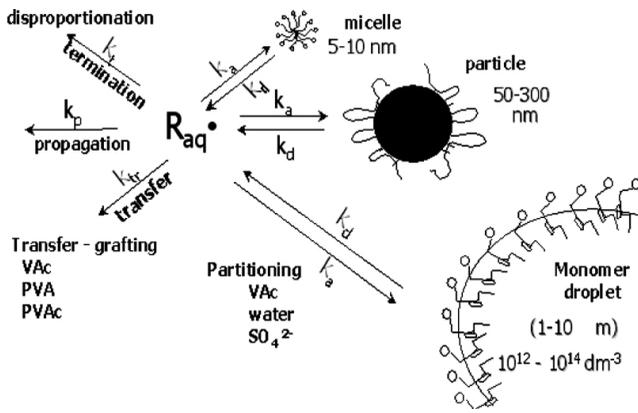
**Keywords:** vinyl acetate-co-ethylene, PVOH, EVA emulsion, VAE emulsion, adhesive

### 1. 서 론

유화 중합법은 유화제를 넣고 교반하면서 액상 내에 단량체를 분산시키고 가용화 시킴으로써 불용성인 단

량체를 연속상태에서 중합하는 공정으로서, 그때 중합은 개시제와 가해준 열에 따라 영향을 받으며, 최종 생성물은 액상 내에서 중합체 입자의 안정된 현탁액을 이루는 데 이를 보통 에멀전이라 한다[1-13]. 유화 중합에는 중합 방법에 따라, 크게 세가지로 구분 할 수가 있다. 첫 번째로 단량체 첨가법으로 일반적으로 가장

<sup>†</sup>Corresponding author: Won-Ki Lee (wonki@pknu.ac.kr)



**Figure 1.** Possible mechanism of emulsion polymerization system of vinyl acetate and ethylene.

많이 응용되는 중합 방법으로 점도가 높고, 입자 크기가 작은 고분자를 얻기 위하여 많이 사용된다. 두 번째로 pre-emulsion 방법으로 반응성이 큰 단량체를 중합 전에 일정부분 유화시켜 중합하는 방법으로 입자 크기가 큰 고분자를 얻을 때 많이 사용한다. 마지막으로 seed 첨가방법으로 이미 기존에 제조된 에멀전을 매개체로 하여 중합하는 방법으로 core-shell 형태의 고분자를 필요로 할 때 많이 사용한다. 그러나 현재에는 이 세 가지의 중합 방법이 일정 부분씩 혼합되어 응용되고 있다. 중합 방법에는 연속식과 비연속, semi-연속식이 응용되고 있으나 가장 많이 활용되고 있는 것이 Batch type이라는 비 연속식 형태의 중합 방법이 제일 많이 활용되고 있다[14-17].

유화 중합은 보통 3단계로 구분 할 수 있는데, 첫 단계로 핵형성 단계로 물에서 개시제가 분해하여 형성된 라디칼이 단량체와 반응하여 입자가 형성되는 단계이다. 두 번째 단계는 생성된 입자가 성장하는 단계인데 단량체 방울이 소멸 될 때까지 계속되며, 단량체 방울이 소멸되면 입자 내의 단량체 농도가 점차 감소하여 반응이 종결되는 세 번째 단계가 이어진다. 두 번째와 세 번째 단계에서 입자의 개수는 일정하지만 안정성이 나빠거나 반응 중 조성변화가 있을 경우에는 두 번째, 세 번째 단계에서도 새로운 입자가 생성될 수 있으며 이러한 현상을 이차핵 형성이라고 부른다[4-7].

중합반응은 개시제에 의해 공급된 자유라디칼이 용액 상에 용해되어 있는 단량체를 공격하고 새로운 라디칼을 형성함으로써 시작된다. 반응사슬은 용액 상으로부터 더 많은 단량체를 공급받아 증식되고 이어 micelle로 이동한다. Micelle은 중합체 분자의 성장이 매우 빠른 반응의 단위로 생각되어진다. 단량체가 들어있는 방울의 모임으로부터 micelle로 빠르게 확산됨에 의해 micelle안에서의 반응은 계속되어질 수 있다. Micelle로 또 다른 라디칼이 들어감으로써 두 라디칼의 결합 또는

불균등 반응에 의해 반응은 끝난다. 반응의 확산 전과 속도가 매우 빠르고 두 번째 라디칼이 micelle내로 들어오는 경우가 빈번하지 않으므로 종료 라디칼이 micelle로 들어오기 전에 중합체는 매우 길게 형성된다. micelle은 유화제에 의해 중합하는 동안 사라져서 용액 속으로 돌아가게 되고 용액 속의 유화제는 중합체에 흡수되어 안정화를 돕는다. 중합반응은 micelle이 사라진 후에도 계속되어지며 단량체가 연속적인 중합체의 성장을 위하여 소용이 없을 때까지 이어진다[2-9].

초산비닐에틸렌공중합체수지의 에멀전(vinyl acetate-ethylene copolymer emulsion (이하 VAE수지)은 초산비닐수지(Poly(vinyl acetate, PVAc))를 ethylene을 사용하여 내부 가소화 시킨 수지로, PVAc보다 소수성 물질에 대하여 접착력이 우수하고, 내수성, 유연성이 있는 접착제의 특성을 갖는 기초수지이다. VAE 수지 중합의 반응 메커니즘 및 기본적인 특성은 초산비닐수지와 비슷하다고 할 수 있다[10]. 이 연구에서 다루고자 하는 VAE에멀전수지는 vinyl acetate 단량체의 함량이 80~70%의 비율로 이루어진 에멀전으로 보통 통용되는 EVA (Ethylene vinyl acetate) 에멀전과 같은 용어로 hot melt 및 신발용 insole용 등으로 사용되는 EVA (Ethylene vinyl acetate)수지 - 이하 EVA수지)와는 구별하여 사용된다. 즉 VAE에멀전은 유화중합을 거쳐 합성한 제품으로 전체 수지의 약 85%가 vinyl acetate 단량체와 약 15% 정도의 ethylene으로 이루어진 수지이고, EVA수지는 벌크중합을 거쳐 생산되는 제품으로 전체 수지 중의 약 80~90%가 ethylene이고 나머지, 20~10%가 vinyl acetate 단량체이다. Table 1에 ethylene과 PVAc 비율에 따른 사용 용도에 대하여 나타내었다[11]. 중합하는 유화중합반응의 형태는 공중합체의 성분이나 분자량, 중합비율 등의 성질을 나타내는 입자 상태 및 단량체 농도에 의하여 결정된다[12]. VAE 에멀전수지의 합성에 있어서 중요한 변수 12가지는 다음과 같다. 즉, 압력, 온도, 유화제의 종류 및 사용량, 농도와 개시제 종류 및 농도, 안정제, 용제, 교반속도, 중화제종류, Vinyl acetate 단량체의 투입속도, 반응기의 형태 등이 있다 [12]. 일반적으로 VAE에멀전수지는 전체 구성 성분을 보면 100%의 고분자 수지 중에 약 84%의 VAc (Vinyl acetate)와 15% 정도의 ethylene과 약 1% 정도의 보호 colloid로 이루어져 있으나 EVA수지는 일반적으로 ethylene이 80%, VAc가 20% 정도의 구성 성분을 가지는 석유수지이다. Ethylene은 고분자의 유리 전이 온도(Tg)를 낮추는 데 효율적이고 경제적인 단량체이다. 시판되는 에멀전에는 고형분 대비 12~20%의 ethylene을 함유하고 있으며 유리전이온도(Tg)는 0~20°C 범위이다. 일반적으로 VAE 에멀전수지는 VAM (Vinyl acetate monomer)를 유화제, 보호 콜로이드와 함께 물 속에서

**Table 1.** Vinyl acetate-co-ethylene 중합물의 조성과 그 용도

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

분산시키고, ethylene을 가압하면서 반응시키면 유백색의 점도가 큰 VAE 에멀전수지가 얻어진다[13].

VAE 에멀전 수지 접착제는 그 주성분이 vinyl acetate 수지, ethylene만으로 된 것도 있고, 각각의 용도에 따라 성능을 지니도록 변성 개질 시킨 것도 있다. 예를 들면 vinyl acetate, ethylene과 다른 수지(관능성 모노머, 아크릴산에스테르, N-Mathacryamide, 지방산 에스테르 등)와 공중합된 에멀전은 에멀전을 내부 가소화시켜 피막을보다 유연하게 하고 최저피막형성온도(Minimum film forming temperature-MFFT)를 낮추어 주기도 한다. 또한 VAE수지 에멀전의 분자 중에 관능성기(functional group)를 도입시켜 가교성을 크게 한 에멀전도 개발되어 있으며, 가교된 에멀전은 내열성, 내수성, 접착력을 보강 시켜 주기도 한다. 에멀전 접착제의 특성은 중합된 단량체만으로 결정되지 않고 유화중합과정에서 필요로 하는 보호콜로이드, 계면활성제, 촉매 등과 용도에 따라 첨가되는 여러 가지 첨가물(중화제, 중합억제제, 가소제 등)의 종류나 양에 따라 큰 영향을 받는다. 특히 가소제의 종류나 양은 접착성능을 크게 좌우한다. VAE수지 에멀전의 장점은 원액을 그대로사용 할 수도 있으며 가사 시간의 제한이 적다. 또한 광범위한 피착제를 접착시킬 수 있으므로 용도가 넓다. 특히 환경 친화적인 물질로 물에 분산되어 있어 독성이나 화재의 위험이 없고, 작업 후 물로 세척 할 수 있다. 그리고 무색, 투명하게 건조되어 피착제 등을 오염시키지 않는다. 단점으로는 열가소성수지가 주성분이기 때문에 내열성이 뒤떨어져 80°C 이상의 고온에서는 건디기 힘들고 흡수성이 적은 재료에는 접착속도가 느린 단점이 있다. 또한 내수성에는 한계가 있으므로 목욕탕이나 욕외의 용도에는 적합하지 않고, 강력한 장기 하중에는 건디지 못하므로 구조용에는 적용하지 못하는 것이 단점이다. 하지만 이러한 단점에도 불구하고 환경 친화적인 물질로 점차 그 사용 추세가 점점 용제형 접착제를 대체하고 있다[9-13].

본 연구에서는 VAE수지 에멀전을 제조시 사용하는 보호 콜로이드로인 poly(vinyl alcohol)을 사용하는데 사

용하는 poly(vinyl alcohol)의 종류와 사용하는 농도가 VAE에멀전수지 제품의 점도에 미치는 영향을 식으로 유도하고 중합시의 반응기 내의 pH 변화에 따라서 최종 VAE 제품의 특성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 유화중합의 구성 성분

#### 2.1.1. 물

유화중합에서 물의 역할은 매우 크고 중요하며 제조된 에멀전의 물성이 물의 질에 크게 좌우된다. 물은 유화되는 물질의 분산 매개체로 중합 시 열전달을 이하게 하고 유화제, 단량체 및 개시제 등의 용매 역할도 한다. 또한 에멀전의 도를 조정하고 있는데 비교적 높은 고형분이면서 낮은 점도는 에멀전이 갖는 큰 장점의 하나이다. 천연수에는 여러 가지 다가금속이온이 존재하므로 이온과 염의 함량이 매우 적은 이온 교환수를 사용해야 한다.

#### 2.1.2. 단량체

에멀전의 최종 물성과 특성은 단량체의 선택에 좌우된다. 물론 중합방법의 영향도 있으나, 최종 제품의 성질은 사용 단량체의 특성과 단량체의 비율 등에 의존되고 있다. 유리전이온도(Tg), 중합열, 비열, 물에 대한 용해도, 중합방지제의 종류와 함량, 순도, 비점, 빙점 등이 단량체의 선택과 반응기의 설계 등에 고려해야 할 중요한 점들이다. 공중합체의 경우는 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 반드시 감안해야 한다.

#### 2.1.3. 유화제

유화제(surfactant)는 계면활성제(emulsifier)로서 유화중합에서는 필수불가결한 것이다. 유화제는 반응초기에 micelle이나 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 액적의 크기는 작아져서 유화제가 단량체 입자에서 입자표면으로 이동한다. 유화제는 비이온성(nonionic), 음이온성(anionic), 양이온성(cationic), 양쪽이온성(amphoteric or Zwitter ionic)으로 나눌 수 있고 30~35 dynes/cm의 범위에서 양호한 퍼짐성을 갖고 있다.

**2.1.4. 개시제**

개시제(initiator)의 분해는 반응을 일으키는 자유라디칼을 생성하게 되는데 유화중합에서는 주로 수용성 물질을 사용한다. Persulfate염이나 과산화수소물질이 많이 사용되는데, 특히 sodium, potassium, ammonium persulfate가 주로 사용된다.

**2.1.5. 환원제와 활성화제**

산화 환원법을 이용한 유화중합법에는 개시제를 분해시키는 환원제(reducing agent)가 필요하다. 활성화제(activator)는 환원제의 역할을 보조하여 라디칼 생성을 더 쉽게 해주는 물질로 1932년에 처음 알려졌으나 유화중합에 이용되기는 극히 최근의 일이다[9].

**2.1.6. 사슬전달제(chain transfer agent)**

자유라디칼은 주로 단량체를 공격하여 고분자를 형성하지만 반응물 내의 여러 가지 다른 물질로 라디칼이 이동할 수 있다. 주로 수소나 할로젠 원소를 공유하는 탄소를 공격하게 되는데, 성장하는 고분자에 있는 라디칼을 공격할 때는 정지반응이 일어나고, 라디칼이 함유한 새로운 반응장소가 생겨 다시 반응이 진행되게 된다. 이러한 반응은 고분자의 분자량을 조절하는 역할을 하게 된다. 개시제, 단량체, 용제, 고분자 등으로 라디칼이 이동해 갈 수 있다. 만일 고분자 쪽으로 라디칼이 이동되면 branching이나 graft반응이 일어난다.

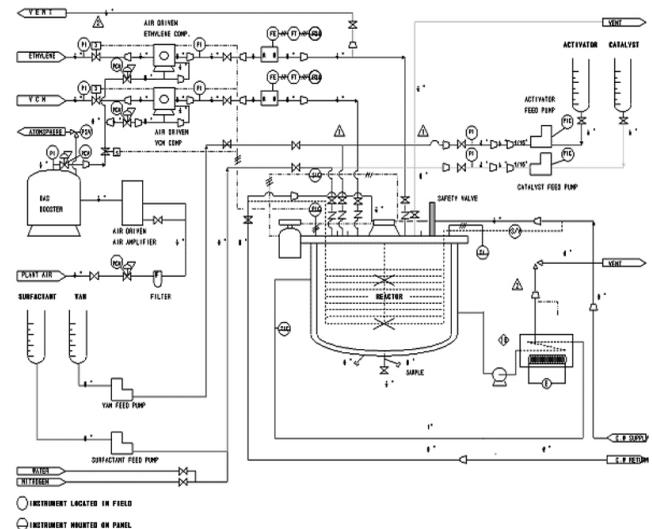
**2.2. 시약**

합성에 사용된 vinyl acetate는 미국의 셀라니스 사 제품을 정제 없이 사용하였다. 부 단량체로 사용된 ethylene은 SK chemical사로부터 생산된 제품을 압축하여 사용하였다. 보호 콜로이드로 사용된 poly((vinyl alcohol), PVOH)는 미국 셀라니스사의 제품으로 부분 검화물로 중합도가 각각 500과 1,700인 Celvol 805, 823제품을 사용하였다. 두 제품 모두 검화도(또는 비누화도)가 88% 이다. 두 제품의 물성에 대한 값을 Table 2에 나타내었다. 대한 또한 합성 시 사용된 물은 이온을 제거한 물을 사용하였다. 반응기는 미국의 Autoclave Engineers사의 5 gallon 용량의 고압 반응 용기를 사용하였다(Figure 2).

**Table 2.** Properties for poly(vinyl alcohol)

Grade	Hydrolysis, %	Viscosity, cps (4% solution)	Weight average 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

Specific gravity, 1.21~1.31  
 Bulk density (lb/ft<sup>3</sup>), 38~42  
 Refractive index (ND25), 1.49~1.56  
 Glass transition (°C), 85  
 Melting point (°C), 230~240  
 Heat seal temperature (°C), 165~210  
 Effect of light, Negligible  
 Effect of acids/alkalis, Softens or dissolves  
 Effect of organic solvents, Highly resistant  
 Tensile strength, (50% RH, lb/In<sup>2</sup>), Up to 22,000



**Figure 2.** Pilot reactor system for emulsion polymerization of vinyl acetate and ethylene.

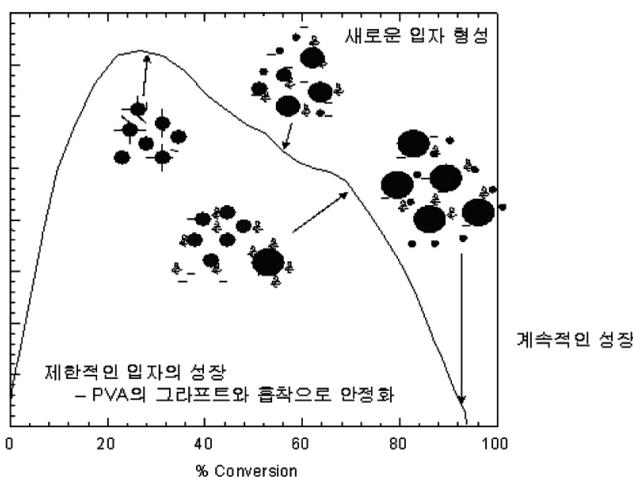
**2.3. 합성**

보호 콜로이드인 PVOH를 먼저 약 4.5%의 함량으로 용해 시키고 반응기에 투입하고 사용할 VAc 사용량의 2/3를 반응기에 투입 후 온도를 50°C로 상승시키면서 약 80 rpm으로 교반시켰다. 온도가 50°C로 상승하면 ethylene 압력을 약 20 kg/cm<sup>2</sup>까지 상승시키고 촉매를 투입하여 반응온도를 80°C로 상승시키면서 2차로 남은 단량체인 VAc 1/3을 투입하고 에틸렌 압력을 60 kg/cm<sup>2</sup>까지 상승시키고, 반응온도를 80°C로 조절하면서 2 h 동안 반응시켰다. Table 3에 합성에 이용한 반응 배합비를 나타내었다

또한 Vinyl acetate 단량체와 ethylene 반응하면서 conversion율이 증가하면서 입자의 크기 및 생성 과정은 Figure 3과 같이 예상 할 수 있다[14].

**Table 3.** Formulation recipe for VAE emulsion

Formulation component	% of ratio
Vinyl acetate	45
Ethylene	9.5
Poly vinyl alcohol	2
Zinc sulfoxylate	0.1
Hydrogen peroxide	0.2
Sodium bicarbonate	0.03
Water	44
Total	100

**Figure 3.** Possible particle nucleation mechanism in emulsion polymerization of vinyl acetate and ethylene.

## 2.4. 분석

### 2.4.1. 고형분

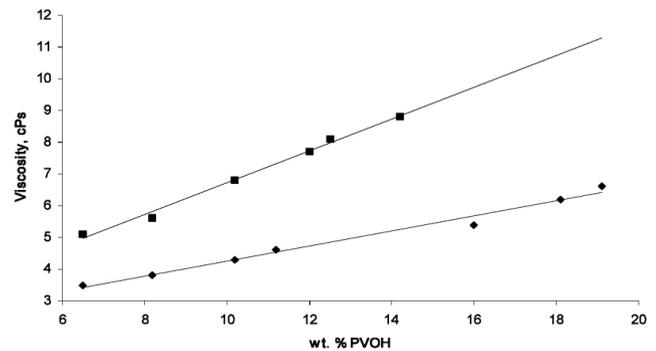
KS(M) 3700의 고형분측정 방법을 따랐으나 보다 신속한 분석을 위하여 Cenco moisture analysis를 이용하였고 측정 온도는 150°C에서 약 15 min간 측정하였다.

### 2.4.2. Viscosity (점도)

25 ± 0.5°C로 유지되는 항온조에 3 h 이상 방치 후 Brookfield사의 RV+ II 및 LV+I 을 이용하여 20 rpm 에서 분석하였다.

### 2.4.3. Toluene insoluble 및 swell index

VAE emulsion의 건조한 필름을 얻기 위하여 유리판 위에 에멀전을 도포 후 실온에서 24 h 방치하여 필름을 형성시킨 다음, 150°C로 유지할 수 있는 condenser가 있는 Soxhlet extraction apparatus에 toluene을 넣고 먼저 제조 한 필름을 넣고 24 h reflux 시킨 후 남아 있는 무게를 측정하여 결과를 얻었다.

**Figure 4.** Linear regression of viscosity versus PVOH solids for Celvol 805 and 823.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Poly(vinyl alcohol)의 농도에 따른 VAE 에멀전수지의 점도 변화

#### 3.1.1. Poly(Vinyl alcohol)의 농도에 따른 PVOH의 점도 변화

먼저 PVOH와 VAE 에멀전수지의 점도와의 상관관계를 알아보기 위하여 Celvol 805와 Celvol 823의 두 규격의 PVOH의 혼합 비율과 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 점도는 각각 고형분 20 wt%와 10 wt%의 농도에서 유사한 점도를 각각 나타내었다. PVOH의 농도는 6.5%를 최초로 선택하였는데 이것은 보통 VAE 에멀전을 제조시 사용하는 최소한의 PVOH의 농도이기 때문이다. 고형분의 측정은 Cenco Moisture analyzer와 표준 oven 절차(105°C에서 1 h 방치 후 고형분 측정)를 함께 사용하여 측정하였다. 양쪽 모두 좋은 결과를 얻었으나 보다 정확한 고형분 결과를 얻기 위하여 oven 방법을 선택하였다. 점도 측정은 Brookfield model LVF viscometer를 사용하여 20°C에서 60 rpm으로 측정하였다. 점도계의 보정은 Brookfield사의 표준 점도액을 사용하였다. Celvol 805와 823의 결과는 Figure 4에 고형분 대비 점도의 상관관계를 logarithm으로 나타내었다.

이 실험으로부터 얻어진 각 PVOH의 규격사이의 점도 상관관계는 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\begin{aligned} \text{Celvol 805 in (Viscosity)} \\ = 1.798 + (0.257 \times \text{wt\% PVOH}) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Celvol 823 in (Viscosity)} \\ = 1.570 + (0.524 \times \text{wt\% PVOH}) \end{aligned} \quad (2)$$

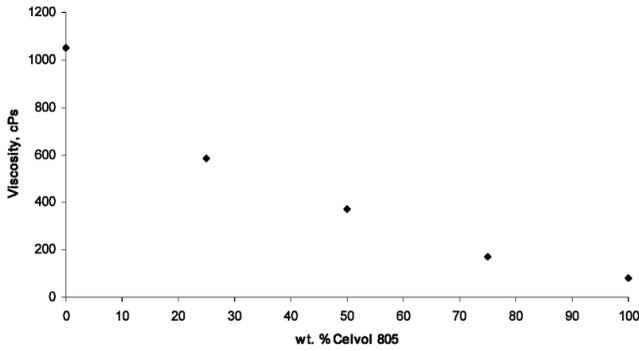


Figure 5. Viscosity of 10 wt% solution mixtures of 805 and 823.

또한 각 단계의 고형분 대비 점도와 상관관계는 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\begin{aligned} \text{Celvol 805 : Viscosity 2} \\ = \text{viscosity 1} \times \exp [0.257 \times (\text{wt}\% 2 - \text{wt}\% 1)] \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Celvol 823 : Viscosity 2} \\ = \text{viscosity 1} \times \exp [0.524 \times (\text{wt}\% 2 - \text{wt}\%1)] \quad (4) \end{aligned}$$

### 3.1.2. Celvol 805와 823의 Blend ratio에 따른 PVOH의 점도 변화

다음 단계로 VAE 에멀전을 제조 시는 두 가지, 또는 그 이상의 PVOH를 혼합하여 사용하는데 본 실험에서는 Celvol 805와 823의 두 가지 규격을 가지고 실험 하였다. Celvol 805와 823을 각각 10 wt%와 6.5 wt%으로 용해시켜 두 가지의 PVOH의 용액을 Celvol 805 대비 25, 50 그리고 75 wt%으로 혼합하여 측정하였다. 10 wt%에 대한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 각각 PVOH 점도부터 얻은 점도를 근거로 한 계산식을 다음과 같이 나타내었다

$$10\text{wt}\% PVOH\text{visc} = -52.4 + 1093 \times \exp\left(\frac{-\text{wt}\%805}{47.0}\right) \quad (5)$$

두 PVOH를 혼합하면서 측정한 점도 변화인 혼합 계산식은 다음과 같이 나타내었다.

$$10\text{wt}\%PVOH\text{visc} = \exp[\chi \ln(\mu805) + (1-\chi) \ln(\mu823)] \quad (6)$$

횡축을 Celvol 803의 무게비율로 나타 내었고 10 wt% 고형분 농도에서 각각 구성의 점도는  $\mu805$ ,  $\mu823$ 으로 나타내었다.

이론적인 혼합 비율에 다른 점도와 실제 혼합하여 plot화 한 사이에는 최대 Celvol 805가 30 wt% 농도에서 약 8%의 오차가 발생하였다. 6.5 wt% 혼합물에 대한

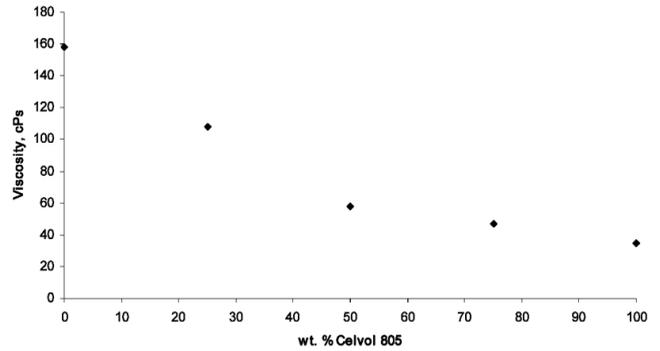


Figure 6. Viscosity of 6.5 wt% solutions of celvol 805 and 823.

결과는 Figure 6에 나타내었다. 10 wt%인 Celvol 805와 마찬가지로 각각 실험결과와 혼합물 결과를 함께 나타내었다. 이 실험 결과로부터 얻은 수식은 다음과 같다.

$$6.5\text{ wt}\% PVOH\text{visc} = -5.1 + 163 \times \exp\left(\frac{-\text{wt}\%805}{68.3}\right) \quad (7)$$

10 wt% 혼합물 점도와는 다르게 각각의 PVOH 계산식과 혼합물 계산식 사이에 최대 단지 1cps의 오차만 발생하였다. 이것은 혼합물 계산식의 경우 4 wt% PVOH 농도의 점도 변화를 근거로 계산한 것으로 이와 같은 결과로 판단컨대 혼합물의 점도는 PVOH의 농도에 의존 한다고 볼 수 있다. PVOH의 농도가 올라가면 분자간의 상호작용이 더욱 중요하고 용액의 물성에 많은 영향을 미친다고 판단 할 수 있다. 높은 분자량의 비율이 많을 경우 그것의 상호작용이 커져서 영향을 크게 미친다고 볼 수 있다. 이것이 혼합 규칙과 10 wt% 용액을 계산식사이의 차이가 823의 더 높은 농도 쪽으로 치우쳤다는 사실에 의하여 확인되었다.

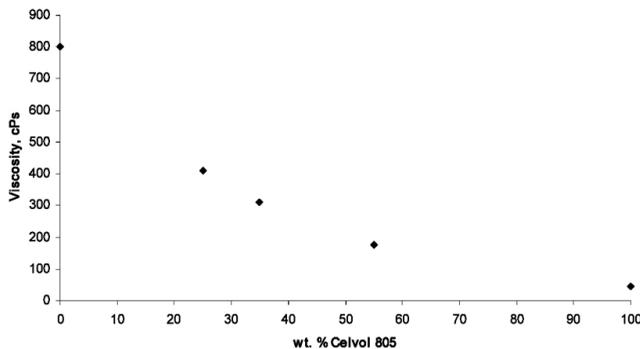
더 정확한 점도 예언을 제공하기 위해 혼합 규칙이 더 높은 분자량 성분과 농도 효과의 표시 아래 둘 다를 설명하기 위해 부분 수정하였다. 방정식 파라미터가 6.5와 10 wt%에서 data fit 점도와 예상한 점도 사이의 차이를 최소화하는 것에 대하여 최대한으로 활용되었다. 이와 같이 한 결과 혼합 방정식은 다음과 같다.

$$PVOH\text{visc} = \exp\left\{\chi \ln(\mu805) + (1-\chi) \ln(\mu823) + (952(c-0.04)^2 \chi^{122} (1-\chi) \left(\frac{\mu823}{\mu805}\right))\right\} \quad (8)$$

횡축을 Celvol 805 (이하 805)의 무게비율로 나타내었고 10 wt% 고형분 농도에서 각각 구성의 점도는  $\mu805$ ,  $\mu823$ 으로 나타내었다. Table 3에 계산된 10과 6.5 wt% PVOH 농도에 대하여 혼합규칙에 의하여 계산한 결과와 실험으로부터 얻은 방정식에 의하여 결과를 나

**Table 4.** Predicted PVOH mixture viscosity as a function of the 805 content

wt% 805	10 wt% PVOH				6.5 wt% PVOH			
	data	fit viscosity (cps)	mixture rule viscosity (cps)	percent error	data	fit viscosity (cps)	mixture rule viscosity (cps)	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	86		85	1.2
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

**Figure 7.** Viscosities of PVOH mixtures used for emulsion synthesis.

타내었다. 수정된 혼합 방정식에 의한 점도 변화 결과는 실험에서 얻은 결과와 대부분의 농도 범위에서는 잘 맞았다. 그러나 10 wt% Celvol 805에서는 많은 편차가 있었다. 혼합제품들의 점도들은 실제 Celvol 805와 823의 용액 점도들을 사용하였고, 이 편차는 혼합시에 발생하는 결과의 정확하지 않은 결과였다.

### 3.1.3. PVOH의 농도에 따른 VAE 에멀전수지의 점도 변화

Celvol 805와 823을 VAE 에멀전수지 합성을 위하여 용액으로 준비하였다.

이 용액은 합성과 관련하여 고형분이 조정되지 않을 것이라고 생각하고 무게에 따라서 준비하였다. PVOH는 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 에멀전수지의 점도와 Celvol 805제품의 사용량과의 상관관계를 Figure 7에 나타내었다.

실험결과에 대한 방정식은 다음과 같다.

$$10 \text{ wt\% PVOH } \text{visc} = -285 + 856 \times \exp\left(\frac{-\text{wt\% } 805}{39.5}\right) \quad (9)$$

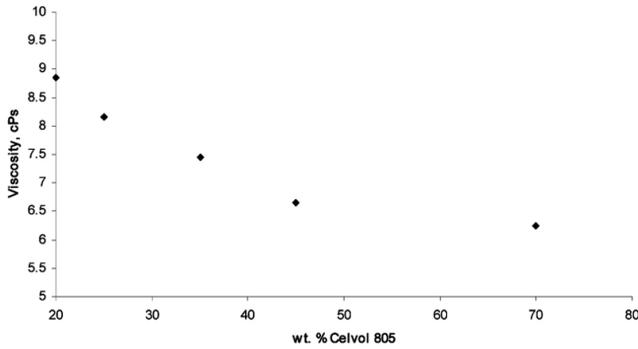
여기서는 방정식 (8)을 사용하였고 PVOH 농도는 9.7%였다.

합성 실험은 70 wt%의 Celvol 805 범위에서 5 point에 대하여 1 gallon에서 표준 절차에 의하여 실시하였다. 반응 종결은 과산화수소를 완전히 투입 후, 일정 시간 반응시키면서 미반응 VAc 농도가 1.5% 미만으로 떨어졌을 때를 기준으로 하였다. 반응 종결 후 VAc의 수치를 0.6 wt% 이하로 낮추기 위하여 약간의 tert-butyl hydroperoxide를 첨가하였다. 모든 VAE 에멀전수지의 최종 pH는 3.0 부근이었고 유리전이온도는 약 5°C였다. VAE에멀전수지의 점도는 Brookfield model RVF 점도계를 이용하여 25°C에서 20 rpm으로 측정하였고, 고형분은 55 ± 0.1 wt%까지 조정하였다. 고형분을 조정하는 이유는 에멀전의 점도는 동일한 배합비를 사용하고 같은 반응절차를 이용하여 합성 하였다면 고형분에 매우 많은 영향을 받기 때문이다. 측정된 에멀전의 점도를 Figure 8에 나타내었다.

여기에서 PVOH의 Celvol 805를 사용하여 합성한 에멀전 점도와 관계는 다음과 같은 방정식으로 나타낼 수가 있다

$$\ln(\text{emul } \text{visc}) = 5.8 - (6.8E-3 \times \text{wt\% } 805) + \left(\frac{63.3}{\text{wt\% } 805}\right) \quad (10)$$

위와 같은 PVOH의 농도와 VAE에멀전수지의 최종



**Figure 8.** Emulsion viscosity as a function of the weight percent Celvol 805.

**Table 5.** Emulsion properties as related to run pH

	Run pH	% Solids	Viscosity. (cPs)	% Aq. PVOH
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 6.** Particle size analysis data

	Dn	Dw	Dw/Dn
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

viscosity는 다음과 같은 상관 관계가 있음을 합성을 통하여 알 수 있었다.

$$\ln(\mu_{VAEViscosity}) = \sqrt{\frac{(23.7 - 2.35 \times \ln(\mu_{PVOHViscosity}))}{1 - 1.42E-1 \times \ln(\mu_{PVOHViscosity})}} \quad (11)$$

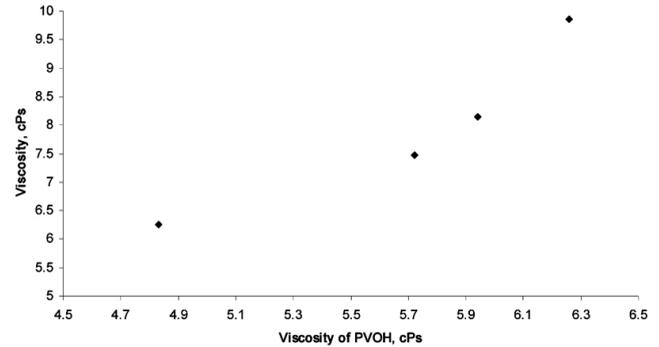
**3.1.4. Poly(vinyl alcohol)을 사용하면서 반응 중 pH에 따른 VAE 에멀전수지의 물성 변화**

위에서 실험한 PVOH의 농도에 따른 VAE 에멀전의 점도 변화를 근거로 하여 적합한 제품의 점도(1,000~4,000 cps)를 맞추기 위하여 PVOH의 혼합 비율을 Celvol 805를 85 wt%, Celvol 823을 15 wt%으로 고정 시키고 반응시 pH에 따른 점도 및 최종 제품의 물성에 대하여 실험 하였다.

실험 결과 에멀전의 점도는 pH가 증가할수록 점도가 감소하는 현상을 볼 수 있었다. pH 변화에 따른 주요 물성은 Tables 5와 6에 있다. Table 5에는 pH의 변화에 따른 에멀전의 점도의 차이를 나타내었다. pH 변화에 따른 비슷한 고형분에서 에멀전의 점도와 상관관계를

**Table 7.** Analysis of differences in Grafting

	Wt.% Toluene insolubles	Swell index	Viscosity (cPs)
EXP-01	58.7	13.4	1502
EXP-02	70.9	12.0	1048
EXP-03	63.0	14.8	790
EXP-04	54.4	20.7	294



**Figure 9.** Relative graph between VAE emulsion viscosity and 10% wt% PVOH solution viscosity.

이 합성을 통해 알 수 있었다. 점도 차이들은 에멀전의 입자 크기의 차이와는 상관관계가 크게 없다는 것이 Table 6에 있다. 즉 에멀전의 점도는 입자의 크기보다는 입자의 수와 보다 밀접한 상관관계가 있다는 것을 본 실험을 통하여 알 수 있었다.

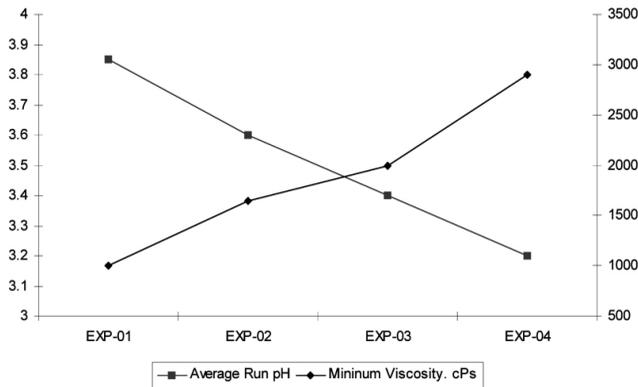
pH의 변화에 따른 물성 변화 실험에서 고려해야 할 점은 grafting이었다. 이것은 톨루엔insolubles를 실험함으로써 증명하려 하였다. Toluene insoluble 및 swell index와 점도와의 상관관계를 Table 7에 나타내었다. pH가 증가하면서 toluene insoluble 및 swell index는 뚜렷한 상관관계는 없었으나 pH가 증가하면서 점도는 매우 낮게 합성되었다. EXP-01과 EXP-02 비교시 toluene insoluble는 변화가 없었고 swell index는 크게 증가하였고, 점도는 상대적으로 낮게 합성되었다.

Figure 10에서는 PVAc 에멀전의 pH따른 점도 변화를 나타내었고 Figure 12에서는 VAE에멀전의 pH에 따른 점도 변화를 나타내었다. pH가 증가하면서 점도가 낮게 나타남을 알 수 있었다.

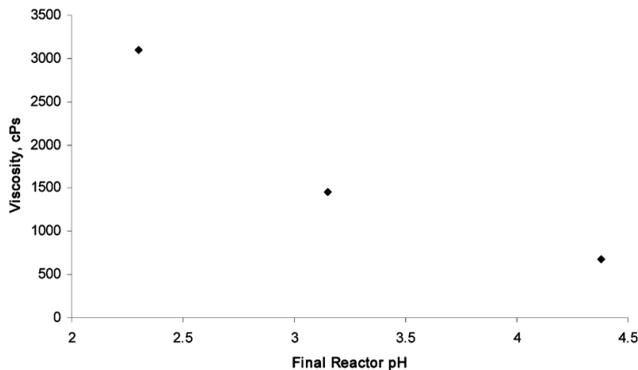
Table 8에는 pH의 변화에 따른 PVOH의 분자량 변화를 나타내었다. 실험 결과에 의하면 점도가 감소하면서 무게 평균 분자량(Mw)도 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 pH가 증가하면서 에멀전의 viscosity가 감소하는 것과 같은 결과였다. Mw가 40,000~50,000에 의해 감소함에 따라, 에멀전의 viscosity가 대략 3,500 cPs에서 1,200 cPs까지 바뀐다고 하는 것을 알 수 있었다. 이 효과는 Figure 12에 나타내었다.

**Table 8.** molecular weight data on the aqueous phase PVOH

	Mn	Mw	Mw/Mn
EXP-01	32,500	59,200	1.8
EXP-02	29,400	54,400	1.9
EXP-03	26,300	47,700	1.8
EXP-04	36,700	20,300	1.8



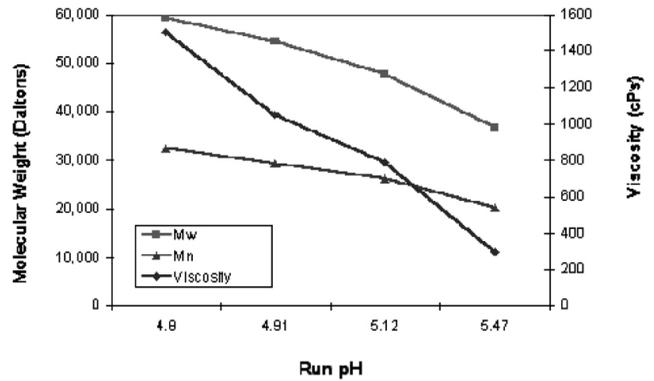
**Figure 10.** Viscosity of PVAc by run pH.



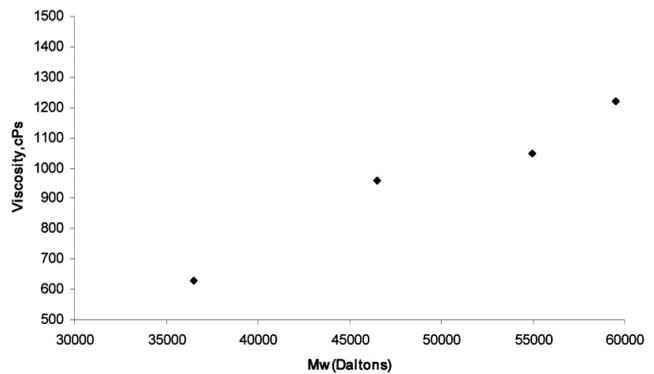
**Figure 11.** Emulsion Viscosity of VAE Emulsions by run pH.

이와 같이 pH가 변화함에 따라 PVOH를 보호 콜로이드로 사용하여 합성하는 VAE 에멀전수지의 물성은 PVOH가 pH의 영향에 의하여 검화도(비누화도)가 변하기 때문이다. PVOH는 공업적으로 알칼리검화법을 사용하여 제조한다. PVAc의 메탄올 용액의 알칼리 검화반응에는 NaOH 또는 나트륨메틸리아트가 주로 사용된다. 메탄올 속에서 NaOH를 사용 할 경우의 검화반응 구조는 다음과 같다.

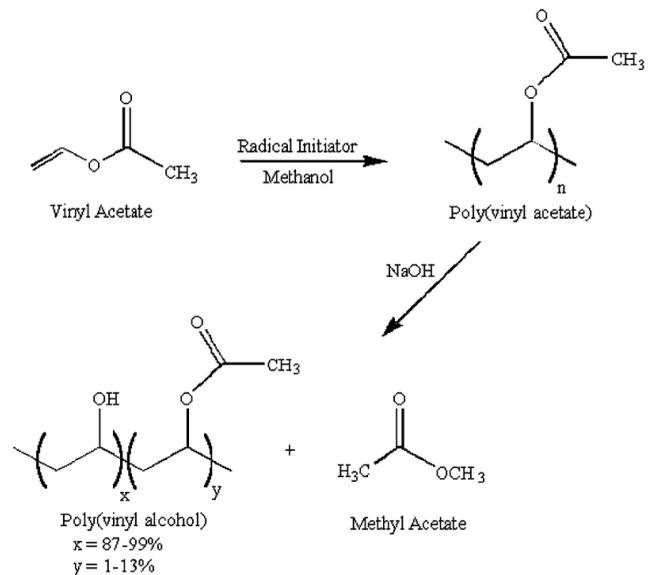
PVOH의 검화도(Figure 14에서 X, Y 비율)에 따라 다음과 같은 특성이 있음을 PVOH 문헌에서 찾을 수 있다. 일반적으로 고분자 물질에서 OH group이 증가하면 내수성이 저하되나 PVOH경우는 분자 구조가 치밀해져 보다 결정성이 증가하여 물 침투가 어렵기 때문



**Figure 12.** Aqueous phase PVOH Molecular weight and emulsion viscosity as compared to Run pH.



**Figure 13.** Predicated and actual emulsion viscosity's based on PVOH Mw.

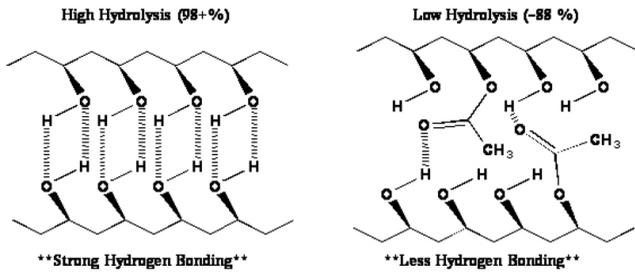


**Figure 14.** Polymerization mechanism of poly(vinyl alcohol).

에 내수성이 증가한다. 또한 검화도가 증가하면 분자 구조가 치밀해져 Figure 15에서 보는 바와 같이 수소

**Table 9.** Effect of MW and Hydrolysis on PVOH properties

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



**Figure 15.** Hydrogen bonding degree of poly(vinyl alcohol) by hydrolysis.

결합이 증가한다.

이와 같이 PVOH를 제조시 잔류하고 있는 sodium acetate의 영향으로 에멀전의 점도는 pH가 낮을수록 높아지나 안정성은 PVOH를 유화제로 사용한 경우 PVOH의 특성이 pH에 영향(검화도의 변화 등)을 받기 때문에 영향을 받는다. 실험 결과 안정한 pH의 범위는 4~5이었다[14-30].

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여 VAE 에멀전수지의 합성 시 보호 콜로이드로 사용되는 PVOH의 농도 및 중합도, 검화도에 따라 최종 VAE 에멀전수지의 viscosity가 변화하는 것을 알 수가 있었다. 즉, PVOH의 10% 농도는 중합도 500과 2300 부근의 PVOH와의 viscosity 상관관계는 다음과 같음을 알 수가 있었다.

$$10\text{wt\% PVOHviscosity} = \exp[\chi \ln(\mu_{805}) + (1-\chi) \ln(\mu_{23})]$$

또한 PVOH의 점도와 VAE emulsion의 점도는 다음과 같은 상관 관계를 가지고 변화함을 알 수가 있었다.

$$\ln(\mu_{VAE\text{viscosity}}) = \sqrt{\frac{(23.7 - 2.35 \times \ln(\mu_{PVOH\text{viscosity}}))}{(1 - 1.42E-1 \times \ln(\mu_{PVOH\text{viscosity}}))}}$$

PVOH을 이용하여 VAE에멀전수지 합성시 pH의 변화 따라 그래프트율 및 Poly(vinyl alcohol)의 물성 변화에

의하여 Viscosity 및 swelling index 등이 변화함을 알 수가 있었다. 즉 pH가 증가할수록 그래프트율이 감소하고, 검화도(비누화도)가 증가하여 점도가 낮아진다는 결과를 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

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**, 1 (1992).
8. H. Warson, *Thw applications of synthetic resin emulsions*, Ernest Benn Limited London, 7 (1992).
9. M. S. El-Aasser. *Advances in emulsion polymerization and latex technology*, **1**, 13 (1992).
10. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. rempel, *J. Polym Sci PartA Polym. Chem.*, **31**, 2205 (1993).
11. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. rempel, *J. Polym Sci PartA Polym. Chem.*, **32**, 539 (1994).
12. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. rempel, *J. Polym Sci PartA Polym. Chem.*, **31**, 403 (1993).
13. P. Dryfuss and R. P. Quirk, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, J. Wiley-Interscience, N. Y., **7**, 551 (1985).
14. H. T. Kroener, V. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Graduate Research Progress Report*, **34**, 113.
15. S. Okamura and T. Motoyama, *Chem High Polym.*, **20**, 303 (1963).
16. G. Heublein and H. Meissner, *Acta Polymerica*, **35**, 744 (1984).
17. T. J. Markley, R. K. Pinschmidt, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.*, **34**, 2581 (1996).
18. K. C. Berger and G. Brandrup, *Polymer Handbook*,

- 3<sup>rd</sup> ed. J. Brandup, and E. H. Immergut, Eds., Applied Science: London, 49 (1981).
19. G. S. Magallanes-Gonzalez and M. S. Thesis, Lehigh University (1992).
20. a) W. Daniels, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **16**, 563 (1997); b) C. A. Finch, Ed., *Polyvinyl alcohol Developments* John Wiley & Sons: New York (1992).
21. D. Britton, F. Heatley, and P. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2828 (1998).
22. V. Dimonie, D. Donescu, M. Monteanu, C. Hagiopol, and I. Gavati, *Rev. Roum. Chim.*, **19**, 903 (1974).
23. G. S. Magallanes-Gonzalez, *Ph.D. Dissertation*, Lehigh University (1996).
24. A. E. Hamielec, in *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, Eds., Applied Science, London, 49 (1981).
25. M. H. Litt and K. H. S. Chang, in *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*, Bassett, D. R, and Hamielec, A. E., Eds., *ACS Symp. Ser.* **165**, 455 (1981).
26. R. R. Challa, J. H. Drew, E. P. Stahel, and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 27 (1986).
27. R. M. Jayasuriya, *Ph.D. Dissertation*, Lehigh University (1985).
28. C. Le Cocq and J. Y. Lallemand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 150 (1981).
29. a) D. W. Overall, *Macromolecules*, **17**, 1458 (1984); b) S. Amiya and M. Uetsuki, *Macromolecules*, **15**, 166 (1982).
30. W. H. Starnes, H. Chung and G. M. Benedikt, *Polym. Prepr.*, **34**, 604 (1993).