

석사학위논문

폴리비닐아세테이트 에멀전 중합에서의 개시제와
가소제의 영향

Effect of Initiator and Plasticizer in Polyvinylacetate
Emulsion Polymerization

정 지 영

한양대학교 공학대학원

2006년 2월

석사학위논문

폴리비닐아세테이트 에멀전 중합에서의 개시제와

가소제의 영향

Effect of Initiator and Plasticizer in Polyvinylacetate

Emulsion Polymerization

지도교수 서 경 도

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출합니다.

2006년 2월

한양대학교 공학대학원

재료및화공(화학공학전공)

정 지 영

석사학위논문개요

폴리비닐아세테이트 에멀전 중합에서의 개시제와
가소제의 영향

Effect of Initiator and Plasticizer in Polyvinylacetate
Emulsion Polymerization

지도교수 서 경 도

한양대학교 공학대학원

재료및화공(화학공학전공)

정 지 영

국문요지

유화중합에서 열중합법과 산화환원법 각각에서 개시제의 변화 그리고 생성된 합성물과 합성물을 이용하여 배합된 배합물은 산화환원법이 열중합법 보다 라디칼 생성속도(Ri)가 빨라 상대적으로 낮은 중합도의 중합체가 얻어진다는 것을 Tg측정의 결과로 확인할 수 있었으며 입도도 열중합에 비해서 작게 형성되고 접착력도 다소 우수한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 합성물 중에서는 입도가 작은 것이 다소 접착력이 강하게 측정되었는데 이러한 현상은 입도가 작을수록 피착재와 접촉하는 표면적이 넓어져서 최종적인 접착강도에 영향을 주었다. 그리고 배합물에서는 가장 입도가 작은 A₁과 입도가 큰 B₂로 배합된 A₁B₂시료가 가장 큰 접착력을 나타내고 있었는데 이것은 큰 입도를 갖는 시료를 기준으로 보면 입도분포가 이원화되어 입자사이의 공극이 줄어들면서 피착재와의 접촉면적이 늘어나고 응집력이 증가하여 더 큰 접착력을 나타내는 것이라고 생각하며 입도가 작은 시료를 기준으로 보면 일정량이 확산되고 표면에 보다 입도가 큰 것들이 남아있어서 접착력이 증가하는 현상을 나타냈다.

일반적으로 가소제(DBP)를 넣은 접착제의 단점인 동절기 사용시 가소제의 추가 투입에 따른 접착력의 감소 등을 초산비닐 단량체와 EVA 에멀전의 공중합으로써 해결할 수 있었고, 특히 내수 접착력을 획기적으로 개선할 수 있었습니다. 더 나아가 동절기 접착제 사용에 큰 문제점인 필름 조막성을 가소제(DBP) 투입 또는 추가사용 없이도 0℃까지의 우수한 저온 필름 조막성을 가진 초산비닐수지 접착제를 합성할 수 있었으며, 상태 접착력이나 저장 안정성 면에서도 결코 기존 제품들에 비해 부족하지 않은 성능을 나타냈었고, 가소제를 투입함으로써 생길 수 있는 가소제 이행현상에 의한 접착수

지의 물성변화라는 문제점을 미리 대비할 수 있었다. 뿐만 아니라 이후 환경친화적인 제품으로서 그 영역이 확대될 것으로 기대된다.

Contents

요 약

List of Tables

List of Figures

I. 서 론

1. 개 요	1
2. 이론적 배경	5
2.1 합성방법	5
2.1.1. 유화중합이란	5
2.1.2. 유화중합의 성분과 중합위치	11
2.1.3. 핵생성이론	12
2.1.4. 유화중합의 메커니즘	13
2.1.5. 미셀임계 농도	16
2.1.6. 유화제 존재하의 유화중합	18
2.1.7. 유화제를 첨가하지 않은 유화중합	23
2.1.8. 유화중합의 구성성분	26
2.2 접착이론	29
2.2.1 기계적 맞물림 이론 (Mechanical interlocking)	30
2.2.2. 약한 계면층 이론 (Theory of Weak Boundary Layers)	30
2.2.3 흡착(열역학적)이론[Adsorption (or Thermodynamic) Theory]	31
2.2.4. 확산이론(Diffusion Theory)	35
2.2.5. 화학결합 이론(Chemical Bonding Theory)	35

II. 실 험

1. 시약 및 장치	37
------------------	----

2. 합 성	40
2.1. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화	40
2.2. PVA의 종류 및 양에 따른 변화	43
3. 분 석	46
3.1. 시편제작	46
3.2. 물리적 성질 측정	46
3.3. DSC(Differential Scanning Calorimeter)	46
3.4. UTM(Universal Testing Machine)	47
3.5. FT-IR (Furrier Transfer Infrared Spectroscopy)	47
3.6 입도분포측정	47
3.7 MFT (Minimum Flim forming Temperature)	47
III. 결과 및 고찰	
1. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화	48
2. PVA의 종류 및 양에 따른 변화.....	63
IV. 결론.....	73
V. 참고문헌.....	75
Abstract	79

List of Tables

Table 1. 유화중합 공정의 분류

Table 2. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화

Table 3. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화에 의해 합성된 합성물의 혼합

Table 4. PVA의 종류 및 양에 따른 변화

Table 5. 시료별 접착력, 불휘발분, 점도

Table 6. 합성물의 특징

Table 7. 합성물의 필름 조막온도

List of Figures

그림 1. 여러 가지 접착이론

(a) Zipper 효과 (b) Anchor 효과 (c) Melting 효과 (d) Capillary 효과
(e) Hooking 효과

그림 2. 일반적인 유화중합에서의 단계별 중합속도.

I: 라텍스 입자생성시기, II: 0차 반응 시기, III: 1차 반응시기

그림 3. 유화중합의 메커니즘.

그림 4. Harkins 이론에 의한 유화중합의 메커니즘.

(a) Initial system before initiation, (b) Initial stage before initiation,
(c) After micellar soap has disappeared (d) After monomer droplets
have disappeared

그림 5. 무유화중합에 의한 입자형성 메커니즘.

그림 6. 고체표면 위에 정지된 액적의 접촉각.

그림 7. 유화중합을 위한 반응장치.

그림 8. FT-IR spectrum of (a) specimen A₁ and (b) specimen A₂.

그림 9. FT-IR spectrum of (a) specimen B₁ and (b) specimen B₂.

그림 10. Size distributions of (a) specimen A₁ and (b) specimen A₂.

그림 11. Size distributions of (a) specimen B₁ and (b) specimen B₂.

그림 12. DSC thermogram of (a) specimen A₁ and (b) specimen A₂.

그림 13. DSC thermogram of (a) specimen B₁ and (b) specimen B₂.

그림 14. DSC thermogram of A₁B₂ (A₁:B₂ = 1:1)

그림 15. Adhesion force of products.

그림 16. Water resistance of products

그림 17. Storage stability (50℃)

그림 18. Storage stability (4℃)

I. 서 론

1. 개 요

폴리비닐아세테이트(PVAc)는 무색 투명한 열가소성 수지로 비중이 1.19(20℃)로 내광성이 좋으며 열에 의해 착색되지 않고 노화되지 않는다. 흡수성은 2~3%(25℃, 24시간)이며, 60~70℃부터 경화되고 200℃ 정도부터 분해한다. 인장강도는 약 330/kg·cm² 정도이며, 아세토아세틱에시드, 에스테르류, 알콜류, 염소화탄화수소 등에 녹지만 석유계 용제에는 녹지 않는다. 에스테르계 가소제와는 잘 섞여서 접착력이 많이 좋아지지만 연화점이 낮고 산 및 알칼리에 의해 쉽게 검화하여 수용성의 폴리비닐알코올(PVA)이 된다. 식품용인 경우에는 껌, 기초제 및 과일 또는 야채 표피의 피막제 이외의 용도에만 한해 사용된다. PVAc의 대부분의 용도는 한번 더 공정을 거쳐서 PVA가 되어 비닐론섬유의 원료가 된다. 또한 에멀전으로의 이용이 늘어나고 있고 초산비닐 단독이 아닌 에틸렌, 스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등과의 공중합 초산비닐 에멀전이 섬유 가공제, 도료, 접착제로 사용된다.

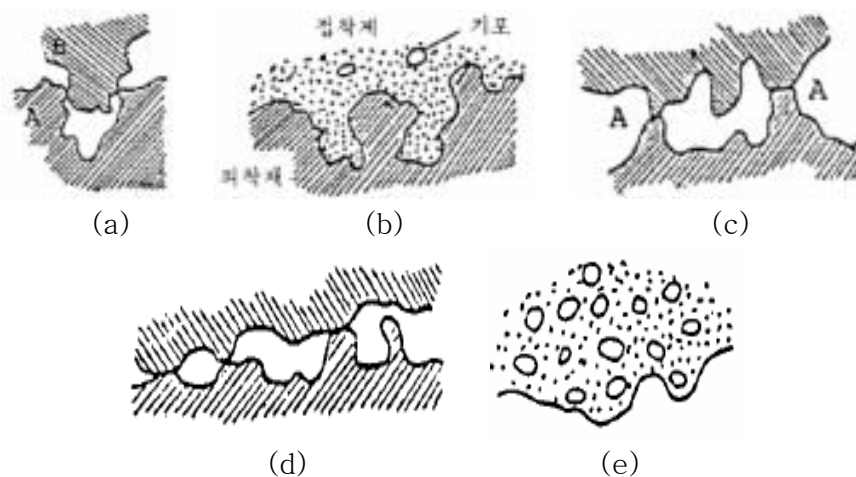
PVAc 에멀전 접착제는 목재용 접착제로 널리 사용되고 있으며, PVAc 수지 중합체를 합성하는 방법이 산업화된 이후에 개발되었다. PVAc수지 중합체 합성에 관한 일반적인 합성법에 관하여는 지금까지 여러 가지 방법이 개발되고 연구되어 왔으며 산업이 발달함에 따라 PVAc 수지 중합체 및 이의 유도체들은 그 이용분야도 급격히 증가하고 있다. 1910년경 비닐아세테이트(VAM) 단량체가 개발된 후 1924년 독일에서 Willy O. Herman과 Wolfran Haehnel에 의해서 산업적으로 사용되는 PVAc수지가 개발되었다.

1928년에는 캐나다의 Schawinigen Chemical에서, 1935년에는 일본의 일본 질소, 일본합성화학에서 산업용으로 생산되기 시작하였으며 1938년경 일본에서 PVAc수지를 이용하여 비닐론과 POVAL(Polyvinyl alcohol)을 합성하게 되었다. 우리 나라에서는 1960년경에 PVAc 생산을 산업화하는데 성공하였다.

PVAc수지는 유리전이온도(T_g)가 실온부근으로 성형재료나 구조용 재료로는 적합하지가 않지만 접착성이 우수하여 용액중합 또는 유화중합으로 합성하여 접착제로 많이 사용되고 있다. 또한 비닐계 단량체인 여러 종류의 아크릴 단량체와 공중합하여 다양한 물성을 나타내는 접착제가 개발되어 사용되고 있다. 목재용 접착제에 사용되는 주 원료는 VAM 단량체이며 합성 방법은 용액중합과 유화중합이 주로 사용되고 있다. 용액중합은 알콜류를 매체로하여 무색투명하며 방향성을 갖는 VAM 단량체에 벤조일퍼옥사이드와 같은 개시제를 소량 첨가해서 가열하면 격렬하게 발열 반응하여 무색 투명한 수지가 된다. 그러나 이 반응은 폭발적으로 반응하여 반응조건이 매우 위험하고 그 생성물도 매우 점도가 높아 일반적인 접착제로 사용하기에는 많은 어려움이 있다. 따라서 일반적인 접착제 제조업체와 연구자들은 반응조건의 조절이 용이하고 최종생성물의 응용을 다양하게 할 수 있는 유화중합을 이용하여 합성을 한다. 이 경우 물이 매체가 되어 반응이 진행됨으로 반응조건이 용액중합에 비해 매우 안정하며 단량체의 조성을 다양하게 할 수 있다는 장점이 있다. 일반적으로 VAM 단량체를 사용하는 유화중합에는 비이온 계면활성제, 보호콜로이드용 수용성고분자(일반적으로 PVA), 개시제, pH조절제 등을 사용하여 열에 의해 개시한 후 라디칼 중합기구를 통해서 중합이 진행되는 것으로 알려져 있다. 유화중합을 통해 얻어진 최종생성물은 유백색 점조액으로 일반적으로 에멀전이라고 부른다.

PVAc계 에멀전 접착제는 주성분은 VAM 단량체이지만 요구되는 용도와 성질에 따라 여러 가지 비닐계 단량체(주로 아크릴계)와 공중합하여 사용된다. PVAc계 에멀전 접착제의 특성은 중합에 참여하는 단량체의 특성에 많은 영향을 받지만 보호콜로이드로 사용되는 PVA의 분자량, 검화도와 계면활성제의 종류, 촉매, pH조절제, 가소제 등의 종류와 양에 의해서도 많은 영향을 받는다.

일반적으로 접착분야는 단순하게 붙이는 공정으로만 이해되고 접착제라는 것은 접착을 위한 물질 정도로만 이해되어 왔던 것이 현실이다. 그러나 접착이라는 것은 하나의 이론이나 공정만으로 이해하기 힘든 분야로 재료공학, 계면화학, 전기화학, 유체역학 등 다양한 전문분야가 복합적으로 이루어진 분야이다. 그림 1과 같이 지금까지 소개된 접착이론만도 1925년 MacBain과 Hopkins^[1]에 의해 제안된 기계적 맞물림(물리적접착)이론, 1948년 Deryaguin^[2-6]에 의해 제안된 정전기 이론, Bikerman^[7]에 의해 제안된 약한 계면층 이론, Sharpe와 Schonhorn^[8]에 의해 제안된 열역학적 흡착 이론, Voyutskii^[9]가 제안한 확산이론 그리고 일반적으로 많이 알려진 화학결합이론 등이 있지만 접착이라는 것이 동시에 여러 가지 접착기구를 통해서 형성되기 때문에 어느 한가지 이론만으로 설명하기는 힘들다. 그러므로 본 연구에서는 유화 중합법 중에서 열 중합과 산화환원중합을 이용하고 주 단량체에 대한 개시제의 양을 변화시켜가면서 에멀전 크기가 다른 PVAc 에멀전 접착제를 합성한 후 각각의 합성물을 일정비율로 배합하여 이원화된 에멀전 크기를 갖는 배합물을 얻는다. 각 합성물 및 배합물의 입도분포특성, 열분석기를 이용한 경화체특성, 적외선분석기를 이용한 정성분석과 그에 따른 접착력과의 상관관계를 만능시험기를 사용하여 조사하여 입도분포가 접착력에 미치는 영향을 검토하였다.



(a) Zipper 효과 (b) Anchor 효과 (c) Melting 효과 (d) Capillary 효과
(e) Hooking 효과

그림 1. 여러 가지 접착이론

2. 이론적 배경

2.1 합성방법

단량체로부터 고분자를 얻는 중합방법은 상태에 따라 균일계(Homogeneous system)와 비균일계(Heterogeneous system)로 나눌 수 있으며 중합체를 생성하는 방법에 따라 괴상중합(Bulk polymerization), 용액중합(Solution polymerization), 유화중합(Emulsion polymerization), 현탁중합(Suspension polymerization)등 여러 가지 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서 선택한 유화중합은 비균일계 중합법에 속하며 현탁중합과는 유사한 점이 많이 있으나 현탁중합은 물에 녹지 않는 단량체와 단량체에 녹는 개시제를 사용하여 분산상 내에서는 괴상중합의 형태로 반응이 진행되며 유화중합은 개시제가 단량체에 용해되지 않고 물에 용해되는 것을 사용하여 유화제가 만들어 놓은 미셀 내에서 중합한다는 차이점이 있다.

2.1.1 유화중합이란

라텍스(Latex)라는 말은 액체, 혹은 식물에서 추출되는 액이라는 뜻의 라틴어 어원을 두고 있다. 역사적으로 최초로 알려진 가장 중요한 라텍스는 Hevea Brasiliensis에서 나오는 고무 라텍스 였으나 현재는 보통 물을 매질로 하는 고분자 화합물을 통틀어 의미한다. 근래에 라텍스는 폭넓은 산업적 활용도를 보여 고분자 수지, 인쇄, 도장, 종이, 도료, 사진 재료, 화장품, 의약품, 건축, 섬유 산업 등에 널리 활용되고 있다^[10]. 고분자를 제조하는 공정에는 여러 가지가 있으나 라텍스는 보통 유화중합으로 제조된다. 유화중

합공정은 매우 복잡한 메커니즘을 지나나 빠른 시간 내에 높은 분자량의 고분자가 합성되는 장점을 지니므로 많은 산업적 용도를 가지고 있다. 유화중합의 장점은 반응속도가 미셀 입자수에 비례하기 때문에 반응속도 조절이 가능하고 높은 분자량을 얻으면서도 분자량분포가 용액중합 등에 비해서 좁으며 전환율이 거의 100%에 달해 미반응 단량체가 거의 없으며 물을 매체로 사용하기 때문에 반응물을 균일하게 분포시켜 일정한 반응이 진행되도록 해주고 또한 반응열의 제거도 용이하게 해주므로 합성물의 질적 균일성이 양호하며 유기용제를 사용하지 않기 때문에 환경과 인체에 대한 유해 요소가 거의 없으며 합성물 대부분이 점도가 낮은 액체상태이고 에멀전 상태로 그냥 사용할 수 있기 때문에 사용이 편하다는 것이다. 한편 단점으로는 중합에 사용되는 유화제, 개시제, 완충제, 환원제, 활성제 등이 최종 합성물에 존재하므로 이들 첨가제에 의한 오염이 발생되고 물성에 큰 영향을 미치는 첨가제를 제거해야 하므로 제거, 세척, 건조등과 같은 추가 공정이 필요한 경우도 있으며 일부 유화중합법은 반응을 원활하고 균일하게 진행시키기 위하여 단량체와 유화제를 혼합하여 본반응 전에 사전유화를 시켜 미셀을 만드는 공정이 요구된다.

유화 중합계는 수용액상과 단량체 상으로 이루어져 있으며 수용액상은 미셀과 개시제 및 순수한 물로 구성되어 있다. 유화 중합은 괴상, 용액 및 현탁중합의 거동과는 매우 다른데, 단량체가 물에 잘 녹지 않는 경우 현탁중합과 괴상중합의 거동은 매우 유사하며 용액중합도 거의 대동소이하다. 겔 효과나 기타 다른 요인이 없다면 회분식 반응기 내에서의 중합반응 속도는 괴상 혹은 현탁중합일 경우 전환율에 따라 직선적으로 감소한다. 그러나 유화중합의 반응속도는 전환율에 따라 반응초기에 증가하다가 일정하게 유지되고 다시 감소하는 전혀 다른 거동을 나타낸다.

유화중합은 Table 1에 나타난 바와 같이 유형에 따라 여러 가지로 구분될 수 있는데, 반응기의 종류, 개시제의 유형, 개시조건, 반응형태 등이 그 기준이 된다. 그리하여 화학적 조성과 첨가제의 종류 및 사용량이 같더라도 중합방법에 따라 물성이 다른 에멀전이 가능하므로 최적의 공정선택은 매우 중요하며 유화중합으로 합성되는 고분자는 2차 대전 중 합성 라텍스나 합성 고무 등이었는데 현재 공업적으로 PVC, SBR, CR 등의 제조는 물론 NBR, ABS 및 페인트 바인더의 제조에 이용되고 있다.

유화중합 중에서도 개시제의 라디칼 생성방법에 따라 열중합법(Reflux method)과 산화환원법(Redox method)으로 분류가 되는데, 열중합법은 개시제의 라디칼을 열에 의해 생성시키고 산화환원법은 환원제에 의해 생성시킨다. 따라서 열중합법은 대체로 반응온도가 높고(70℃ 이상), 산화환원법은 반응온도가 열중합법 보다는 낮으며 경우에 따라 실온이나 그 이하에서도 반응시킬 수 있다. 한편, 생성입자의 크기와 입자분포를 조절하기 위해 사용하는 방법인 씨드중합법은 미리 생성된 입자를 반응개시 전에 투입하여 반응을 씨드 내에서 일어나게 하는 방법으로, 씨드의 입자크기는 대개 0.1 μm 이하의 것을 사용하며, 또 다른 방법은 반응 단량체의 일부를 주입하여 먼저 씨드를 만든 후 반응을 진행시키는 중합법도 있다. 유화중합에 사용되는 전형적인 반응기로는 회분식 반응기나 반회분식 반응기가 주로 사용되고 있으며, 실험장치에는 반응 시 온도를 조절할 수 있는 온도조절기가 부착되어야 한다^[10].

유화중합 공정^[11]을 대별하면 3종류로 나눌 수 있다. 중합반응을 시작하기 전에 모든 조성물을 반응기에 넣어 반응을 시키는 회분식 공정(Batch process)과 Emulsion이 들어 있는 반응기에 단량체를 연속적으로 주입시키며 반응을 진행하는 반회분식 공정(Semi-batch or Semi-continuous

process), 그리고 반응기에 모든 조성물을 연속적으로 주입하면서 중합이 완료된 라텍스를 제거하거나 또는 부분적으로 중합이 이루어진 것을 연속적으로 제거하면서 중합을 진행시키는 연속식 공정(Continuous process) 등이 있다.

회분식 중합공정은 가장 간단한 공정이지만, 중합반응이 발열인 경우에는 공중합 단량체계의 조절이 어려우며 입자의 수는 초기 입자가 생성된 후에는 일반적으로 일정하다. 반회분식 중합공정은 회분식 공정보다 복잡하며, 단량체의 주입 속도가 중합속도를 조절하는 요인으로 작용한다. 이 공정은 반응 중에 입자의 응집(Coagulation)을 최대한으로 억제 시키는데 회분식 공정보다 유리하다. 회분식 및 반회분식 공정은 교반기가 설치된 중합반응기에서 반응을 한다. 연속적 중합공정은 더욱 더 복잡한 공정으로서 중합반응 속도는 단량체의 주입 속도에 의해 조절되고, 입자의 생성은 반응의 전 공정을 통하여 일어나므로 입자의 수가 계속적으로 변하여 입자 분포를 조절하기 매우 어려우며 교반기가 설치된 탱크 반응기 또는 루프 반응기를 이용한다. 대부분의 라텍스는 회분식 또는 반회분식 중합 공정으로 제조되고 있으나 경우에 따라서 연속식 공정을 이용하기도 한다.

유화중합은 단량체의 종류, 중합조건, 중합공정 등에 따라 현저한 차이를 나타내므로 고정된 한 가지 반응기구만으로 모든 유화중합의 거동을 설명하기는 어려우나 다음의 조건을 만족하는 이상적인 유화중합을 이용하여 특징을 이해할 수 있다. 즉 기본적인 반응물의 조성이 물, 단량체, 유화제 및 개시제로 이루어져 있으며 개시제가 단량체에 용해되지 않고 물에 녹으며 유화제가 사용되기 때문에 중합이 일어나는 장소가 단량체 분산상이 아니라 미셀이 된다. 이러한 유화중합의 반응계가 나타내는 반응기구의 정성적인 설명은 Harkins에 의해 처음 기술되었으며 반응기구에 따른 정량적인

해석은 Smith와 Ewart에 의해 정립되었다^[12,13]. 이들이 1948년에 발표한 Smith-Ewart이론은 유화중합공정에서 중합속도 및 분자량을 설명하기 위해서 많이 사용되고 있다.

Table 1. 유화중합 공정의 분류

Category	Process classification
Process	Batch, semi-batch, Continuous, Tubular
Catalyst	Thermal, Redox
Seeding	Non-seed, Seed
Stages	Single-stage, Two-stage, Multi-stage

2.1.2. 유화중합의 성분과 중합위치

유화중합계의 주된 구성원은 단량체, 분산매질, 유화제와 수용성 개시제이다. 분산매질은 액체이며 대개 물이 사용되고, 다른 구성원들은 유화제에 의하여 분산매질 내에 분산되어 있다. 물과 단량체의 비율은 대개 무게비로 70/30과 60/40인데, 유화제의 역할은 유화제 분자가 친수성인 부분과 소수성인 부분을 모두 가지고 있기 때문에 친수성과 소수성의 물질과 함께 작용하다. 계면활성제의 농도가 임계마이셀 농도(Critical micelle concentration)보다 높으면 초과된 계면활성제 분자는 서로 모여 마이셀을 구형으로 생성되지만 항상 그렇지는 않으며 계면활성제 분자의 탄화수소 부분은 마이셀의 안쪽으로 향하고 이온성인 부분은 바깥쪽의 물을 향하여 배열한다. 마이셀의 개수와 크기는 계면활성제의 양에 따라 달라지는데, 계면활성제의 양이 많을수록 더 많은 수의 더 작은 마이셀이 형성된다.

비수용성 혹은 난수용성 단량체는 매우 적은 양이 물에 녹는데 대개의 단량체는 물에 대한 용해도가 광범위한 값을 갖지만 비교적 낮은 편이다. 그리고 적은 양의 단량체가 마이셀 내부의 탄화수소 부위로 들어간다. 비수용성 단량체의 경우 마이셀 내에 존재하는 단량체의 양은 수용액에 들어있는 단량체의 양보다 훨씬 많아 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate), 부타디엔(Butadiene), 스티렌(Styrene)의 경우 마이셀 내에 들어있는 단량체 양은 수용액에 들어있는 양의 각각 2, 5, 40배이다. 비닐아세테이트의 경우는 마이셀 내의 단량체 양이 수용액 내에 비해 수 %에 불과하다

유화중합의 경우 라디칼은 수용성 개시제가 물에 용해되어 있는 수용액

내에서 생성되는 반면, 현탁중합의 경우는 유용성 개시제가 사용되고 중합은 단량체 방울의 내부에서 일어난다. 안전한 전이가 일어나기 전, 적당한 시간에 유화 중합을 멈추고 단량체 방울을 분리하여 분석한 결과, 적은 양(약 <0.1%)의 고분자만이 단량체 방울에서 발견된 결과로부터 유화중합반응은 마이셀 내부에서 일어난다고 알려졌다^[14]. 단량체 방울은 전체 표면적이 마이셀의 표면적보다 훨씬 작아 라디칼을 붙잡는 데에 마이셀의 경쟁 상대가 되지 못한다. 수용액 내에서도 중합이 일어나지만 중요한 영향을 주지 못하는데, 이는 수용액 내의 단량체 농도가 낮고, 작은 크기의 성장 라디칼이라도 생성되는 즉시 침전되기 때문이다. 마이셀 내에서 중합이 진행된다면 마이셀은 수용액에 녹아 있는 단량체를 흡수하면서 성장되고 수용액 내의 단량체 농도는 단량체 방울에서 녹아 나오는 단량체에 의하여 유지된다. 그러므로 유화 중합계에는 단량체 방울, 중합이 일어나고 있지 않은 마이셀, 그리고 중합이 일어나고 있는 활성 마이셀의 세가지 입자가 존재한다.

2.1.3. 핵생성 이론

입자 핵생성은 두 가지 형태로 동시에 일어나는데, 첫번째 과정은 1차 라디칼 혹은 올리고머 라디칼이 수용액 상태에서 미셀로 들어오면서 일어나는 미셀 핵생성이며, 두번째는 수용액에서 중합된 올리고머 라디칼이 불용성이 되어 서로 엉켜 침전되거나 반응이 끝난 올리고머와 함께 침전하는 균일상 핵생성이다^[14,15]. 침전된 물질들은 용액, 단량체 방울과 미셀로부터 계면활성제를 흡착하여 안정화되고 계속 단량체를 흡수하여 결국 미셀 핵생성에 의하여 생성된 고분자 입자와 동일해진다. 단량체의 수용성이 높고 계면활성제의 농도가 낮을수록 균일상 핵생성이 더 많이 일어난다^[16]. 미셀 핵생성은 수용성이 매우 낮은 스티렌과 같은 단량체의 경우에 주로 일어날 것

이며^[17] 비닐 아세테이트와 같은 수용성 단량체의 경우에는 주로 균일상 핵생성이 일어난다^[18].

전구체 입자(Precursor particle)라고 불리는 초기 고분자 입자는 단량체의 중합에 의해 성장하지 않고 서로 엉겨 붙음으로써 성장한다고 알려져 있는데, 이러한 응집 핵생성은 성장한 고분자 입자를 형성하는 핵생성 과정의 한 단계로 생각할 수 있다. 즉 미셀 핵생성이나 균일상 핵생성이 일어나고 이어서 응집 핵생성이 일어나는 메커니즘에 의한 것이다.

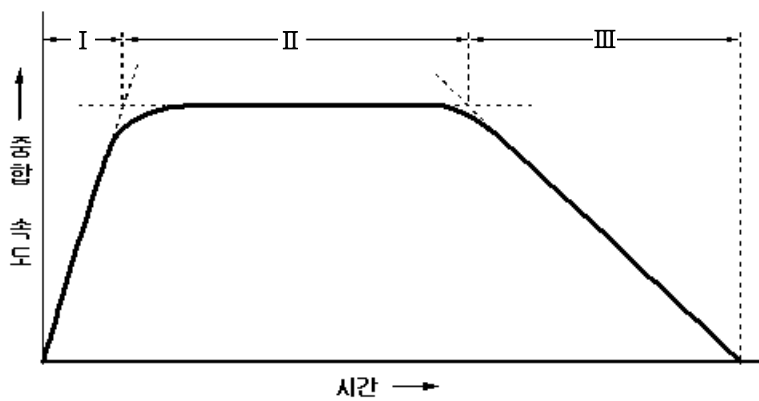
2.1.4. 유화중합의 메커니즘

개시반응, 성장반응, 정지반응의 속도는 단량체와 반응 속도에 따라 좌우되며 이들의 상대속도에 따라 중합반응의 진행 정도와 중합 속도 사이의 여러 가지 관계가 관찰된다. 모든 유화 중합에서 입자수와 분리된 단량체상(Droplet)의 존재 여부를 고려하여 세 가지의 단계(I, II, III)로 분류할 수 있다(그림 2). 단계 I와 II에서는 분리된 단량체 상이 존재하지만 단계 III에는 존재하지 않는다. 입자수는 단계 I에서는 시간에 따라 증가하다가 단계 II와 III에서는 일정하게 유지된다. 단계 I에서는 입자 핵생성이 일어남에 따라 입자수가 증가하여 중합속도는 시간에 따라 점점 빨라진다. 고분자 입자 내부로 새로운 단량체가 확산되어 들어감으로써 이미 반응하여 부족해진 단량체가 보충된다. 단계 I을 거치는 동안 반응계에는 중대한 변화가 일어나는데 입자수는 처음에 존재하던 미셀의 일부분인 어떤 값에서(대개 0.1%정도) 일정하게 되어 변화하지 않는다. 고분자 입자는 점점 더 많은 계면활성제를 흡착하게 되어 계면활성제의 농도는 급속히 임계미셀 농도(CMC) 이하로 내려가게 되고 활성이 없는 미셀은 불안정하게 되어 활성이 없는 미셀의 계면활성제가 녹아들어 미셀은 사라지게 된다. 단계 I이 끝날 무렵 혹은 단계 II

의 초기에는 거의 대부분 혹은 모든 계면활성제가 고분자 입자에 흡착되는데, 이 결과 단량체 방울은 상대적으로 불안정하게 되고, 열이 발생하므로 잘 제어하지 않으면 서로 엉기게 된다. 단계 I이 세 단계 중에서 제일 짧으며 단계 I은 2~15%의 중합이 일어나면 끝이 난다. 개시반응 속도가 느리면 일정한 입자수를 가진 상태에 도달하는 데에 걸리는 시간이 길어져서 단계 I이 길어진다. 비닐 아세테이트와 같이 수용성인 단량체를 중합하는 경우에 관찰되는 단계 I은 수용성이 더 낮은 단량체의 중합에서 관찰되는 단계 I보다 더 짧다. 이는 미셀 핵생성과 동시에 균일상 핵생성이 일어나 일정한 수의 입자수에 도달하는 데 걸리는 시간이 짧아지기 때문이다.

단량체 방울에서 녹아나오는 단량체에 의하여 용액은 단량체로 포화되어 있고 이들 단량체는 고분자 입자로 확산하여 고분자 입자 내에는 단량체가 평형(포화) 상태로 존재하게 되며 이들 고분자 입자 내에서 중합반응이 일어난다. 고분자 입자는 커지고 단량체 방울은 작아지다가 단량체 방울이 없어지면 단계 II는 종료된다. 단계 II에서 III으로의 전환은 단량체의 수용성이 증가하고 단량체에 의한 고분자 입자의 팽윤도가 증가함에 따라 더 낮은 중합 전이도에서 일어난다. 스틸렌과 부타디엔은 40~50%, 메틸메타크릴레이트는 25%, 비닐아세테이트는 15%의 중합도에서 단계 II에서 단계 III으로의 전환이 일어난다.

단계 III에서의 입자수는 단계 II에서와 같이 일정하나, 단량체 방울이 더 이상 존재하지 않으므로 단량체의 농도는 시간에 따라 감소한다. 수용성 단량체의 경우 용해되어 있는 단량체가 저장된 단량체로 작용하여 농도가 더 서서히 감소한다. 고분자 입자 내의 단량체의 농도가 감소함에 따라 중합반응 속도는 점차 감소하는데, 대개의 경우 거의 100% 최종 중합전이도가 얻어진다.



I : 라텍스 입자생성시기, II : 0차 반응 시기, III : 1차 반응시기

그림 2. 일반적인 유화중합에서의 단계별 중합속도.

2.1.5. 미셀임계 농도(Critical Micelle Concentration; CMC)

유화 중합 반응계는 단량체, 분산매(물), 계면활성제 및 개시제가 대략 100;150;5;0.5의 비율로 구성되어 있으며 분자량 조절제 혹은 반응 촉진제(Activator)등이 소량 포함되어 있다.

계면활성제는 친수성 부분과 소수성 부분을 동시에 가지는 분자로 되어 있으며 물 속에 계면활성제를 주입함에 따라 물 표면의 표면장력이 점차 감소하다가 계면활성제 주입량이 어느 수준 이상이 되면 표면장력이 거의 일정해지는 경향을 나타낸다. 이 때의 계면활성제 농도를 미셀의 임계 농도(Critical Micelle Concentration; CMC)라고 하며, 계면활성제가 더 주입되더라도 표면장력에 변화가 거의 없는 것은 CMC를 초과하는 계면활성제 분자가 물 속에서 미셀을 형성하기 때문으로 설명된다. 따라서 물속에 주입된 계면활성제 분자는 물의 표면에 흡수된 분자, 물속에 용해된 분자 및 미셀을 구성하는 분자로 분류할 수 있으며 계면활성제의 주입량이 많을 때는 대부분의 계면활성제 분자는 미셀을 구성하고 있다(그림 3). 그러나 CMC가 높으면 물속에 용해된 계면활성제 분자의 농도가 상당히 높은 수준일 수도 있다^[19,20].

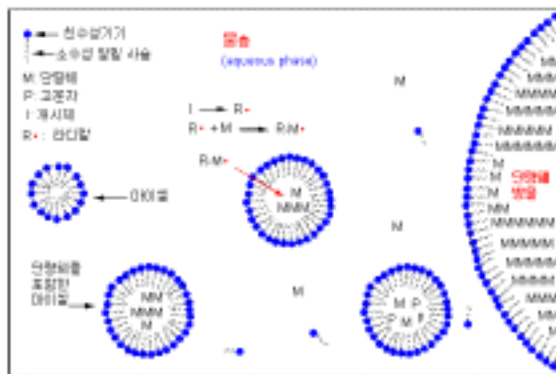


그림 3. 유화중합의 메커니즘.

2.1.6 유화제 존재하의 유화중합

단량체로부터 고분자를 만드는 중합공정으로는 괴상중합(Bulk polymerization), 용액중합(Solution polymerization), 현탁중합(Suspension polymerization) 및 유화중합(Emulsion polymerization)이 있다. 괴상중합은 단량체와 소량의 개시제 또는 개시제가 없는 상태에서의 반응으로써 반응공정이 단순하고 높은 순도의 물질을 얻을 수 있으나, 중합반응 시 발열이 크기 때문에 분해나 가교가 일어날 수도 있는 단점이 있다. 용액중합에서 단량체를 중합시키는데 사용되는 용매가 단량체와 생성된 고분자를 모두 용해시키면 균일계 용액중합이라 하고, 단량체만 용해시키는 경우를 분균일계 용액중합이라 한다. 현탁중합은 물과 같은 비용매 내에 단량체를 기름상(Oil phase)으로 현탁시켜 입자상의 고분자를 합성하는 방법이다. 현탁중합에는 단량체의 분산상에 용해되는 개시제와, 단량체상과 수용액상 사이에 위치하여 계면장력을 감소시켜 조절이 용이하며 수용액상에서 중합시키므로 용액중합에 비해 가격이 저렴한 장점이 있다. 그러나 입자상의 크기는 분산도와 안정성을 위해 사용되는 안정화제의 종류, 함량 및 교반에 의해 매우 큰 영향을 받으므로 입자의 크기를 조절하기 어려우며 안정화제로 인하여 중합생성물이 오염되기 쉽고 제거하기 어려운 단점이 있다.

유화중합은 단량체의 종류, 중합조건, 중합공정 중에 따라 현저한 차이를 나타내므로 고정된 한 가지 메카니즘으로 모든 유화중합의 거동을 설명하기는 어려우나 다음의 조건을 만족하는 이상적인 유화중합을 이용하여 특징을 이해할 수 있다. 즉 기본적인 반응물의 조성이 물, 단량체, 유화제 및

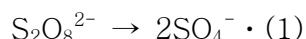
안정화제 대신에 유화제가 사용되므로 중합이 일어나는 장소가 단량체 분산상이 아니라 미셀이 된다. 이러한 유화중합의 반응계가 나타내는 메카니즘의 정성적인 설명은 Harkins에 의해 처음 기술되었으며^[21] 메카니즘에 따른 정량적인 해석은 Smith와 Ewart에 의해 정립되었다^[22]. 유화제가 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration) 이상으로 물에 존재하면 유화제 분자들은 미셀을 형성한다. 유화중합에서 하나의 미셀에는 약 20~30개의 분자들로 구성되어 있으며 친유성인 꼬리 부분이 안쪽으로 배열된 직경이 약 50 Å의 구형을 이루고 있다. 단량체는 대개 물에 녹기 어려우나 유화제의 미셀과는 관계없이 극히 일부분은 물에 녹는다. 그러나 스티렌 단량체처럼 대부분의 단량체는 물에 거의 녹지 않고 소량(약 1%)이 미셀 내로 용해되어 들어가서 단량체로 팽윤된(Monomer-swollen)미셀을 형성하고 나머지 99%의 단량체는 입자가 되어 작은 방울의 단량체를 형성하며 그 주위에 유화제들이 부착되어 안정화된다.

통상 사용되는 유화제 농도에서 계산해 보면 미셀들이 수용액 1ml당 10^{18} 개 정도 분포되어 있고 단량체 방울의 수는 약 10^{12} 개 정도라고 알려져 있다. 따라서 숫자적으로 미셀들이 단량체 방울보다 많아 단위 부피당 표면적을 계산해 보면 미셀이 약 $8 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, 수용액상의 단량체 방울이 $3 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 정도가 되어 미셀들의 표면적이 훨씬 크다. 또 작은 입자들인 미셀들이 큰 입자인 단량체 방울보다 자유라디칼 개시제를 더 잘 흡착한다고 알려져 있다^[23]. 그림 4에 유화중합이 일어나고 있는 반응 계의 모형을 나타내었다.

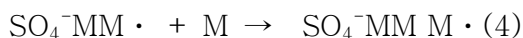
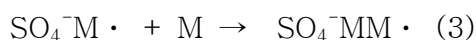
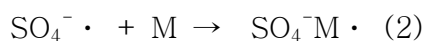
Harkins가 정성적으로 설명한 스티렌에 대한 유화중합의 진행 과정은 다음과 같다^[21].

1단계 ; 물에 있는 개시제는 중합온도에서 라디칼로 분해되어 단량체가 유

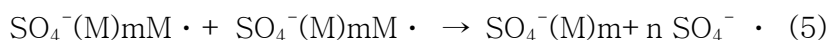
화제 미셀 내부로 들어간다. 한편 단량체는 분산상으로부터 확산되어 수용액상으로 나오고 다시 미셀 안으로 들어간다. 따라서 미셀은 부풀어오르며 미셀의 폭은 약 7~12Å 정도 커진다. 과황산염 개시제를 예로 들면, 초기 단계는 과황산염 이온이 두 개의 황산염 라디칼 이온으로 동종 분해되어 자유 라디칼들이 개시된다.



2단계 ; 개시제 라디칼들이 미셀 안에서 활성화되어 1분 이내에 원래 크기의 약 250배 정도로 팽창되고 단량체로 팽윤된 고분자 입자를 형성한다. 이것들은 단량체와 수용액상에서 식 (2)~(4)와 같이 반응한다.

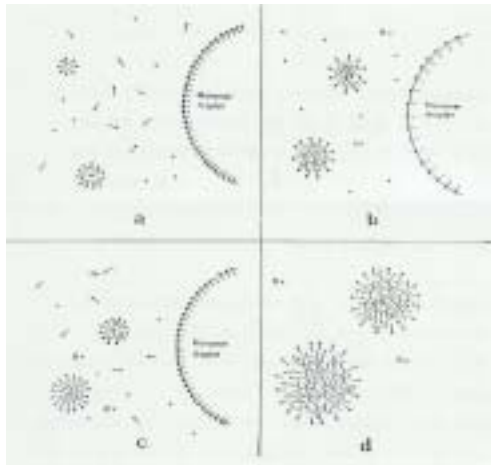


3단계 ; 반응이 진행됨에 따라 형성된 올리고머와 같은 자유라디칼 (Oligomeric free radical) 단량체로 팽윤된 미셀 안으로 들어갈 수 있게 되며 일단 미셀 안으로 들어가면 또 다른 라디칼이 유입되어 종결이 일어날 때까지 계속 성장한다.



그러므로 단량체로 팽윤된 미셀은 더 큰 직경의 단량체로 팽윤된 고분자 입자 내로 이동되고 동시에 단량체도 단량체 방울로부터 단량체로 팽윤된 고분자로 이동된다. 이러한 입자의 개시는 모든 미셀들이 소모될 때까지 계속된다. 이 시기를 유화중합에서 입자의 핵화(Particle nucleation) (Interval I) 단계라 하며 이후부터 생성되는 개시제 라디칼들은 자라나는 고분자의 입자 내로만 유입된다. 왜냐하면 고분자 입자들의 숫자가 단량체 방울보다 훨씬 많아져서 더 이상 핵형성 반응이 진행되지 않기 때문이다. 입

자의 핵형성 반응이 더 이상 진행되지 않으면 유화중합은 II 단계(Interval II)로 넘어가는데 이 단계에서 약 90%의 단량체가 단량체 방울에 존재하고 대부분의 유화제는 단량체 방울의 수보다 약 1000배 많은 고분자 입자들의 표면에 분포되어 있다. 중합이 진행됨에 따라 단량체 방울의 숫자 및 부피가 감소하고 전환율(Conversion)이 어느 정도가 되면 단량체 방울이 소멸하게 되어 II가 끝난다. 단량체 방울이 소모되면 유화중합은 III 단계(Interval III)로 진행된다. 이 시기는 사용한 단량체의 종류에 따라 다르지만 스티렌의 경우 전환율이 약 40%일 때 일어난다. III 단계에서는 고분자 입자 내에 있는 단량체가 소모될 때까지 중합이 일어나며 중합속도는 점차 감소한다. III 단계에서는 중요한 사항은 잔류 단량체를 극소화하는 것이다. 또 반응이 진행됨에 따라 가지 달린 혹은 가교결합 등 부 반응이 일어나는 경우도 있다(그림2).



(a) Initial system before initiation, (b) Initial stage before initiation, (c) After micellar soap has disappeared (d) After monomer droplets have disappeared

그림 4. Harkins 이론에 의한 유화중합의 메커니즘.

2.1.7. 유화제를 첨가하지 않은 유화중합

유화제를 첨가하지 않은 무유화제 유화중합은 1970년대 중반 이래 활발한 연구가 진행되어 왔다^[24-30]. Matsumoto와 Ochi는 중합과정 중의 입자 생성에 대한 속도론을 연구하는데 이들은 중합의 개시에서 하나 또는 두 개의 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 자유라디칼이 중합에 참여하게 된다고 생각했으며 이러한 자유라디칼 중 최소한 한 개가 거대분자의 말단에 화학적으로 결합하여 안정화된다고 하였다. 또한 Matsumoto와 Ochi는 형성된 올리고머와 같은 자유라디칼의 친수성 특징 때문에 그것들이 라텍스 입자의 내부로 들어가지 않고 표면에 층으로 존재하며 입자의 안정성을 제공하는 입자간의 상호반발을 용이하게 한다고 제안했다. 올리고머와 같은 자유라디칼이 앞에 나타낸 식(1)~(5)에 나타난 중합과정에 의해 형성된다고 가정하면, 입자의 형성과 성장을 다음과 같이 설명할 수 있다. 반응의 초기 단계에서 단량체의 용해도는 극성 황산염기의 첨가로 인해 크게 증가하지만(10^{18} molecules/ml) 사슬의 길이가 성함에 따라 감소한다. 만약 사슬성장(Chain propagation)이 계속된다면 올리고머와 같은 자유라디칼은 결국에는 불용성이 된다. 중합은 고분자 사슬이 단량체의 첨가에 의해 길이가 증가됨에 따라 계속 일어나며 사슬이 짧은 올리고머와 단량체는 이 구조와 합쳐져서 입자를 형성한다. 이러한 작은 입자들은 콜로이드 모양의 불안정으로 인하여 응집되며, 이 과정은 안정한 콜로이드 입자가 형성될 때까지 반복된다. 안정화된 입자는 자유라디칼과 단량체가 소모되어 길어질 수 있을 때까지 성장을 계속한다. 자유라디칼

은 계면활성이 있는 사슬에 도달하게 되며 미셀들이 성장하는 단량체-고분자 입자가 되면 더 이상 미셀의 성질을 나타내지 않는다.

반응초기의 중합생성물에 저분자량 입자가 많이 존재하는 것은 입자의 핵화(Particle nucleation) 형태와 입자 내의 불규칙한 영역의 존재와 관련이 있다. 또한 저분자량 물질의 다량 존재는 중합과 매우 작은 입자에 잔존하는 종결속도에 의해 설명될 수 없으므로 저분자량 물질은 입자의 핵화 단계(Particle nucleation stage)동안에 형성된다. 개시제에 의해 자유라디칼은 수용액상 내에서 형성되고, 반응초기에 물에 용해된 단량체와 반응함으로써 생성된 극성 말단기를 포함하는 올리고머와 같은 자유라디칼의 정렬(Alignment)에 의해 미셀이 형성된다.

중합은 올리고머와 같은 자유라디칼들이 단량체의 팽창된 미셀 안으로 들어감에 따라 미셀 안에서 계속 진행되며, 반응초기에 성장하는 입자의 수는 고정되므로 구형입자의 올리고머와 같은 자유라디칼이 단량체로 팽창된 고분자 입자(Monomer swollen polymer particle) 내로 들어 감으로써 증가한다. 또한 중합은 유화제가 존재하지 않기 때문에 수용액상 내에서 형성된 표면활성 라디칼은 성장하는 입자의 표면에 흡착될 것이다. 이 메커니즘^[24,27,30]을 그림 5에 나타내었다.

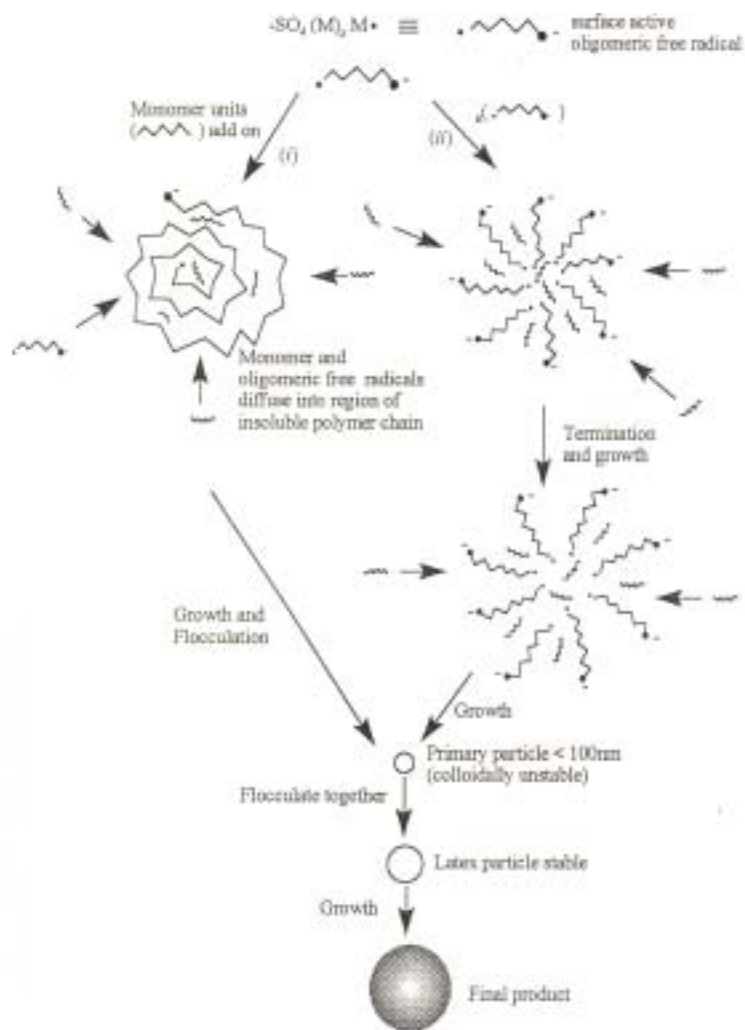


그림 5. 무유화중합에 의한 입자형성 메커니즘.

2.1.8. 유화중합의 구성성분

- 물 -

유화중합에서 물의 역할은 매우 크고 중요하여 제조된 에멀전의 물성이 물에 의해 크게 좌우된다. 물은 유화되는 물질의 매개체로, 중합시 발생하는 열을 전달하여 반응기의 온도상승을 억제하며, 유화제, 단량체 및 개시제 등의 용매 역할도 한다. 또한 에멀전의 점도를 조정하는 기능이 있어 비교적 높은 고형분이면서 낮은 점도를 갖도록 한다.

천연수에는 Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Al^{+++} 같은 다가 금속이온(Polyvalent metal ion)이 존재하는데 이러한 다가 이온들은 중합반응을 저해하는 힘이 강하고, 생성된 입자를 응집시키기도 한다. Na^+ , K^+ , NH_4^+ 같은 일가 이온도 과량으로 존재하면 다가 이온이 갖는 악영향을 줄 수 있다. 이온들은 미셀을 파괴하거나 안정제로 사용되는 유화제를 흡착하여 효율을 저하시키기도 하므로 유화중합에 사용되는 물은 이온과 염의 함량이 매우 적은 이온교환수를 사용해야 한다.

- 단량체 -

에멀전의 최종 물성과 특성은 화합물의 구조를 결정하는 단량체의 선택에 좌우되는데 특히 공중합체의 경우에는 공중합율 등에 의존되고 있다. 유리전이온도, 중합열, 비열, 물에 대한 용해도, 중합방지제의 종류와 함량, 순

도, 비점, 빙점 등이 단량체의 선택과 반응기의 설계 등이 고려해야 할 중요한 점들이다.

- 유화제 -

유화제는 계면활성제(Surfactant)로써 유화중합에서는 매우 중요한 원료이며 최근에는 유화제 없이 유화중합을 하는 공정도 개발되었다. 유화제 기본역할은 표면장력 및 계면장력을 저하시키고 미셀을 형성하여 에멀전 반응을 원활하게 하는 것이며, 부수적인 효과는 저장안정성, 기계적안정성, 전해질에 대한 안정성 등을 향상시키는 것이다.

유화제는 반응초기에 미셀이나 단량체로 팽윤된 입자를 형성시켜 반응을 할 수 있는 장소를 제공한다. 또한 단량체 액적을 보호하는 역할을 하여 단량체 공급원을 안정화 시킨다. 반응이 점차 진행되면 입자는 커지고 단량체 액적의 크기는 작아져서 유화제가 단량체 입자에서 입자표면으로 이동한다. 유화제는 친수성(Hydrophilic)과 친유성(Lipophilic)기를 갖고 있기 때문에 과량 사용은 내수성과 내유성, 내마모성 등을 저하시키고 기포의 발생 원인도 될 수 있다.

VAM을 주 단량체로 하는 PVAc계 에멀전에서는 친수기로서 이온화한 원자단을 갖지 않는 비이온계 유화제를 사용한다. 이들의 특성은 소수기를 물에 녹이기 위해서는 대개 작용기를 갖거나 혹은 비교적 친수성은 적지만 분자내에 에스테르, 산아미드, 에테르 결합을 가지고 있다. 비이온계 유화제로서는 폴리에틸렌글리콜 축합형 제품이 가장 널리 쓰인다. 비이온계 유화제의 특징으로는 양이온과 음이온계 유화제와의 상용성이 좋으며 임계 미셀 농도가 낮고, 물 속의 금속이온에 대해서도 우수한 저항력을 갖는다는 것이다.

- 개시제 -

개시제는 열에 의해 분해되어 반응을 일으키는 자유라디칼을 생성하게 되는데 유화중합에는 주로 수용성 물질을 사용하며 Peroxosulfate나 과산화수소 등이 많이 사용되는데, 특히 sodium, potassium, ammonium peroxosulfate가 주로 사용된다. 개시제는 열 또는 환원제에 의해 분해되며, peroxodisulfate의 경우는 다음과 같이 라디칼을 생성시킨다.



생성된 라디칼은 단량체와 반응하여 중합을 개시하게 되는데 중합율은 개시제의 분해속도에 의존한다. 분해속도는 개시제의 효율, 용해도, 온도, 농도, 반감기, 단량체 내의 중합 금지제, 불순물 등에 따라 다르고, 또 환원제나 활성제의 유무에 따라 다르다. 개시제의 성능 중 반감기(Half life)는 너무 빠르거나 느리지 않는 물질로 유화중합에는 0.5~2.0시간의 반감기를 갖는 개시제를 사용하고 있다.

- 환원제와 활성제 -

산화환원법을 이용한 유화중합에서는 개시제를 분해시키는 환원제(Reducing agent)와 환원제의 역할을 보조하여 라디칼 생성을 더 쉽게 해주는 활성제(Activator)가 필요하다. 물질특성은 1932년 Haber와 Weiss에 의해 처음 알려졌으나 유화중합에 이용되기는 최근의 일이다. 환원제로 사용되는 것은 NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{NaHSO}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 쓰이며, 활성제로는 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 주로 이용되고 있다.

- 완충제 -

유화중합은 통상 산성조건에서 반응이 진행된다. 그러나 산이나 기능성 단량체를 함유할 때 반응시의 pH가 변하는 경우가 많이 관찰되는데, 반응시 pH를 안정화시켜 주는 것이 완충제(Buffer)이다. 완충제는 또한 개시제의 용해도를 일정하게 유지시키는 역할도 한다. 완충제로 쓰이는 것은 Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 등이다.

- 후 처리제 -

에멀전에서 주로 사용하는 후 처리제는 생성물의 저장안정성과 작업성을 보완, 유지하기 위한 것으로 방부제, 항균제, 내한제, 가소제, pH조절제, 점도 조절제, 물성 조절제 등이 있다.

- 보호 콜로이드 -

에멀전에서 수용성 고분자로 접착제 최종물성 및 반응성에 영향을 주면서 에멀전의 보호기능을 하는 것이 보호 콜로이드라고 부르는데 일반적으로 PVAc계 에멀전에서는 PVA를 사용한다. PVA는 필름, 섬유호제, 접착제 등으로 이용되는 중요한 수용성고분자이며 분자량과 검화도에 따라 다양한 종류로 시판되고 있다. PVA의 화학적 구조상 단량체인 비닐알코올은 불안정하여 단독으로 존재하지 않기 때문에 비닐알코올로부터는 제조할 수 없고 VAM을 용액중합법으로 중합하여 PVAc를 합성한 후 알칼리(NaOH)로 검화하여 제조한다. PVA의 중합도는 PVAc 합성 시 결정이 되고 검화도는 알칼리와의 접촉시간 및 검화조건에 의해서 결정이 된다.

2.2. 접착이론

접착이란 2가지의 동종 또는 이종의 고체에 어떤 물질을 개입시켜 결합하는 현상으로, 이러한 물질을 접착제라고 하며 접착되어지는 고체를 피착제라 한다. 이렇게 현상만으로 설명하면 매우 간단하지만 실제로 접착이라고 하는 것은 재료공학, 유체역학, 계면공학, 물리화학 등 여러 가지 분야가 합쳐져서 만들어진 결정체라고 설명할 수 있다. 따라서 접착기구도 어느 분야에서 보느냐에 따라 그 해석방법에 차이가 있는데 기계적 맞물림(Mechanical interlocking)이론, 정전기 이론(Electrostatic theory), 계면층에 관한 이론(Theory of boundary layers and interface), 흡착이론(Adsorption theory), 확산이론(Diffusion theory), 화학결합이론(Chemical bonding theory) 등이 있고 이들은 피착제의 특징과 접착상황에 따라 어느 정도는 유효하다고 할 수 있다.

2.2.1 기계적 맞물림 이론 (Mechanical interlocking)

1925년 MacBain과 Hopkins^[1]에 의해 제안된 기계적 맞물림 모델은 피착제 표면에 있는 공극, 구멍, 요철 등에 접착제가 침투함으로써 접착강도가 발현된다는 이론으로 고무와 섬유간의 접착에 관해 연구하였던 Borroff와 Wake 등에 의해 제안된 anchor효과[그림 1(b)]가 가장 대표적인 예이다. 이 효과로 접착력을 향상시키기 위해서는 접착제가 구멍이나 공극 사이로 스며들어갈 수 있는 정도의 젖음 조건을 만족해야 한다. 최근에 이 이론은 Packham, Ward^[31-34] 등이 polyethylene과 다른 피착제와의 접착과정에 적용하기도 하였으나 부드러운 피착제인 경우에는 이 효과와 함께 열역학적인 효과가 고려되어야 한다고 Gent, Schultz^[35-37]와 Wake^[38-40]등이 주장하기도 하였다.

2.2.2. 약한 계면층 이론 (Theory of Weak Boundary Layers)

Bikerman^[7]이 제안한 약한 계면층(Weak boundary layers)이론은 약한 계면층이 접착층 파괴 시 가장 영향을 많이 받기 때문에 접착력을 결정하는데 중요한 요소라고 주장하는 것이다. 실제로 계면에 대한 정의가 매우 어렵기 때문에 이 이론에 대해서 반박하는 사람들도 있지만 일반적으로 화학 그룹의 배향 등이 계면에너지를 감소시키거나 첨가제나 저분자량 물질이 계면(표면)으로 이동하거나 하는 것은 증명된 현상이다. 이러한 현상으로 인해 접착 층이 약해져서 접착력의 감소가 발생된다는 것은 일반적으로 인식되고 있으며 접착에 대한 완벽한 이해를 위해서는 계면현상을 보다 신중히 고려해야 한다고 주장하고 있다.

2.2.3 흡착(열역학적)이론 [Adsorption (or Thermodynamic) Theory]

접착제가 피착재와 접하게 되면 형성되는 계면에서의 원자상호간 또는 분자상호간의 힘에 의해서 접착부의 결합이 일어나게 된다는 이론으로 Sharpe와 Schonhorn^[8]에 의해서 처음 주장되었다. 이 이론에서 작용하는 일반적인 힘은 van der Waals 힘과 Lewis 산-염기 상호작용으로 고체인 피착재와 일반적으로 접착 시 액상인 접착제의 젖음성과도 매우 밀접한 관계를 보여주고 있다. 고체-액체간의 젖음성에 대한 것은 그림 6에 나타낸 그림으로 일반적으로 설명이 되며 Young의 식으로 다음과 같이 설명되고 있다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad \text{-----}(6)$$

일반적으로 고분자재료에서 고체표면에서 증기가 퍼져나가는 압력($\pi = \gamma_S - \gamma_{SV}$)는 무시할 정도로 작기 때문에 젖음성을 표현할 때 γ_{SL} 은 γ_S 로 대신할 수 있다. 따라서 접착제(액체)가 피착재(고체)표면에서 자발적으로

발생할 수 있는 젖음의 조건은

$$\gamma_S \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \text{ -----(7)}$$

$$\text{또는 } S = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \geq 0 \text{ -----(8) 이다.}$$

또한 Dupre^[41]의 연구에서고 접착에너지 W_{SL} 을

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\Theta) \text{ -----(9)}$$

로 정의하였으며 Schultz 등^[42]은 γ 는 분산력(Dispersive component)과 극력(Polar component)으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \text{ ---(10)}$$

여기서 극력부분은 수소결합력, 상호작용력 등과 같은 모든 비분산력 값을 나타낸다. 또한 Fowkes^[43]는 두 물질의 분산력만을 가지고 접착에너지 W_{ab} 를

$$W_{ab} = 2(\gamma_a^D \gamma_b^D)^{1/2} \text{ -----(11)}$$

로 표현하였으며 Owens과 Wendt^[44] 그리고 Kaelble과 Uy^[45] 등은 접착 에너지를 비분산력을 포함하는 식으로 나타내었다.

$$W_{ab} = 2(\gamma_a^D \gamma_b^D)^{1/2} + 2(\gamma_a^P \gamma_b^P)^{1/2} \text{ -----(12)}$$

식(9)과 (12)을 통해서 고체표면에서 이미 표면장력을 알고있는 액체를 사용하여 접촉각을 측정하여 접합부의 표면 에너지인 γ_S^D 와 γ_S^P 를 계산하여 접착력을 예측할 수 도 있다. 최근 연구 중에서는 Fowkers와 Mostafa 등^[46]은 극성상호작용이 분산력의 작용에 비해서 접착력에 기여하는 효과가 매우 적다는 것을 알아냈고 특히 접착에너지의 산-염기 상호작용력인 W^{ab} 가 계면에서 산-염기 상호작용형성에 관련된 엔탈피($-\Delta H^{ab}$)와 관계가 있다고 주장하였다.

$$W^{ab} = f(-\Delta H^{ab})n^{ab} \text{-----} (13)$$

f: 엔탈피를 자유에너지로 변환시키는 인자

n^{ab} :단위 계면 면적당 산-염기 결합의 수, 약 $6\mu\text{mol}/\text{m}^2$

식 (11)과 (13)로부터 전체적인 접촉에너지 W_{ab} 는

$$W_{ab} = 2(\gamma_a^D \gamma_b^D)^{1/2} + f(-\Delta H^{ab})n^{ab} \text{-----(14)}$$

로 표현할 수 있으며 이러한 흡착이론은 고분자/유리 또는 금속과 같이 상호확산이 고려되지 않은 계에서 잘 적용이 되며 특히 에폭시와 금속의 접촉에서 유효하게 적용되고 있다.

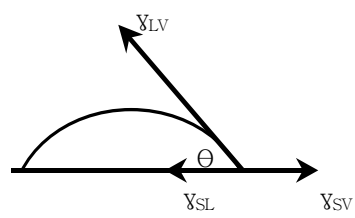


그림 6. 고체표면 위에 정지된 액적의 접촉각.

2.2.4. 확산이론(Diffusion Theory)

Voyutskii^[9]가 제안한 이론에 기초하는 것으로 접합부의 계면에서 거대 분자들간의 상호침투에 의해서 접착력이 발현된다고 하는 것으로 거대분자 사슬이나 사슬 segment가 충분히 유동성을 지니거나 서로 상용성 또는 친화성이 좋은 경우에 효과적인 이론이다. 만약 주장하는 바와 같이 확산현상이 일어난다고 가정하면 접착력의 세기는 접촉시간, 온도, 고분자분자량, 평균입도 등에 따라 달라질 것이며 접촉시간이 짧을수록 일정한 크기의 저분자량 또는 확산이 용이한 형태의 접착제가 보다 효과적인 접착력을 나타낼 것으로 추정된다. Vasenin^[47]등은 매우 복잡한 형태를 거치는 확산에 대한 이론식을 “접착력의 세기 G 는 접착제와 피착재 사이의 계면을 통과하는 사슬의 수와 투과깊이에 비례한다”고 가정하고 다음과 같이 표현하였다.

$$G \sim K(2N\rho/M)^{2/3} D_d^{1/2} t_c^{1/4}$$

여기서 K 는 상수, N 은 아보가드로 수, ρ 는 고분자 밀도, M 은 분자량, D_d 는 고분자 유동성 상수, t_c 는 접촉 시간이다.

이러한 이론식은 폴리이소부틸렌을 이용하여 실험한 결과 유사한 결과가 얻어짐을 확인할 수 있었으며 다른 여러 연구자들도 분자량과 접촉시간의 차수에는 약간의 차이가 있지만 유사한 형태를 나타내는 것으로 보고되어있다. 그러나 이러한 확산이론도 확산이 일어날 수 있는 피착재 조건이 형성되어야 적용이 가능하며 그렇지 않은 경우에는 제안된 다른 이론들을 적용해야 한다.

2.2.5. 화학결합 이론(Chemical Bonding Theory)

일반적으로 1차 결합력이라고 표현되는 화학결합력은 van der Waals 힘과는 여러 가지 의미에서 다르다. 특히 결합 에너지면에서 보면 1차 결

합력은 100~1000KJ/mol 정도 나타내며 2차 결합력인 van der Waals 힘과 수소결합력은 50KJ/mol을 넘지 않는다. 이러한 1차 결합력은 접착제와 피착재간의 반응성과 깊은 관계가 있으며 실제로 coupling agent라 불리는 접착력 증진제(Adhesion promoter molecules)를 사용하여 접착제와 피착재간의 화학적 결합을 더욱 활성화시켜 접착력을 강화시킨 보고서^[48]가 많이 있으며 조건에 따라 폴리이소시아네이트계통의 접착력 증진제도 사용되고 있다. Gent와 Ahagon 등^[49]은 유리에 폴리부타디엔을 결합시키는 실험에서 Silane coupling agent를 사용하여 고유접착에너지 G가 표면에서의 실란 농도와 선형적으로 비례한다는 결과를 얻었다. 이러한 결과들은 Brown 등^[50]에 의해서도 유사한 결과를 얻은 것으로 보고되었다.

접착에 있어서 접착력을 나타내는 접착기구에 대해서는 앞에 나타낸 것과 같이 많은 이론들이 있지만 어느 하나로 한정 지어서 접착이론을 설명하기는 매우 어렵다. 따라서 우수한 접착력을 얻기 위한 가장 기본적인 필요조건 중의 하나가 접착제 자체의 응집력이다. 좋은 접착력을 얻기 위해서는 아무리 접착계면을 강하게 하고, 화학적결합을 유도하고, 열열학적으로 유효한 작업조건을 부여해도 접착제 자체의 강도가 약해서는 안 된다. 접착제 자체의 강도는 접착제 성분의 응집력에 의해 발휘되며, 응집력은 접착제를 구성하는 분자 상호간의 잡아당기는 힘이므로 이 힘이 강하면 강한 만큼 접착제 피막은 강해져서 접착제 자체의 강도를 강하게 할 수 있다.

$$\text{접착효율(\%)} = ([\text{접착강도}]/[\text{접착제자체 강도}]) \times 100$$

접착제자체 강도 향상은 접착제자체의 분자설계와 합성방법을 통해서 접근할 수 있으며 분자설계와 합성방법을 결정하는 단계에서 합성물이 사용될 응용분야를 결정하고 그 목적에 맞게 합성이 진행되는 것이 일반적이다.

II. 실험

본 실험에서는 초산비닐 단량체(VAM)를 주 단량체로 하고 폴리비닐알코올(PVA)와 개시제의 종류와 양을 변화시켰으며, 아크릴산 에스테르와 아크릴산 단량체를 공단량체(Co-monomer)로 사용하여 실험하였다.

1. 시약 및 장치

단량체로는 vinyl acetate monomer(초산비닐 단량체), butyl acrylate monomer(아크릴산 에스테르), acrylic acid(아크릴산)는 99.5% 순도를 가진 Junsei chem. 제품을 사용하였고, 비닐아세테이트-에틸렌(Vinyl acetate-ethylene)에멀전은 시판제품 중 Air products의 EP706 (Tg 0℃)과 AF401 (Tg -15℃)를 사용하였다. 그리고 사용된 단량체들은 Aldrich사에서 Inhibitor remover column을 구입하여 중합 방지제를 제거하였으며, 정제된 단량체들은 라디칼 반응에 영향을 미치는 O₂를 제거하기 위해 감압하여 degasing한 후 -5℃하에서 보관하였다.

PVA(Polyvinyl alcohol, 폴리비닐알코올)는 중합도 2400, 2000 및 1700의 검화도 88%(제품명 P24, P20, P17)와 중합도 2200의 검화도 98%(제품명 AH22)을 사용하였고, pH 조절제로는 Sodium acetate(SA), 열중합 개시제로는 Ammonium peroxosulfate (APS, 98.0%, Junsei chem.), 가소제로는 Dibutyl phthalate(DBP, Junsei chem.), 산화환원반응용 개시제로는 Tartaric acid(TTA, Junsei chem.)와 과산화수소수(H₂O₂, 35%, Junsei

chem.) 등을 사용하였다. 유화제는 polyoxyethylene nonylphenyl ether HBL=17.8 및 12.3인 제품을 사용하였으며, 물은 이온교환수를 사용하였다.

중합반응은 냉각관, 온도계, 촉매 및 단량체 투입을 위한 dropping funnel을 설치한 4구 플라스크에서 실시하였으며, 반응온도는 온도조절이 가능한 circulator를 사용하였고, 반응기내는 반응이 진행되는 동안 질소 분위기를 유지하였다.[그림 7]

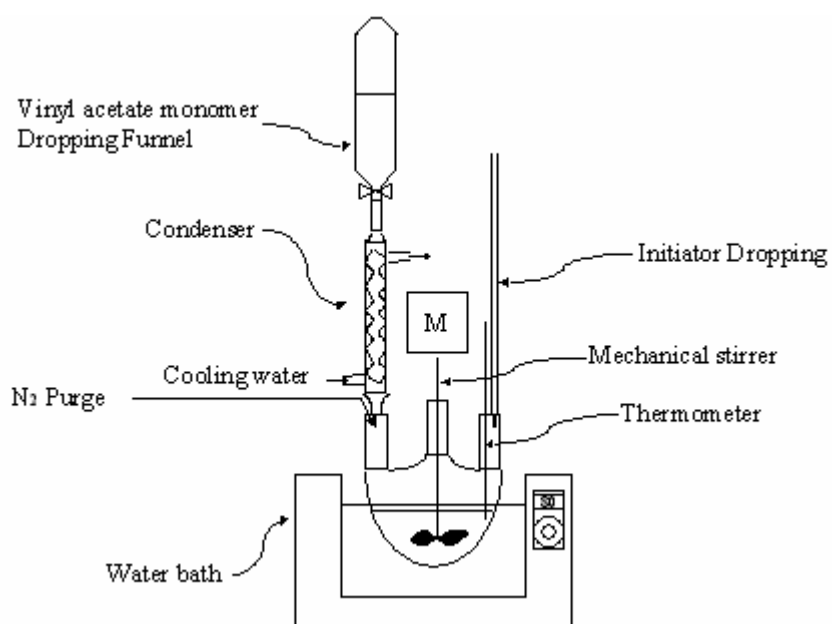


그림 7. 유화중합을 위한 반응장치.

2. 합 성

2.1. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화

열중합법에 의한 중합은 중합이온교환수에 유화제(NP-1050), PVA(P-17, Mw=1500), 완충제(SA)등을 각각 VAM 단량체의 0.3wt%, 1.0wt%, 0.3wt%을 넣고 80℃까지 승온하여 용해시켰다. 유화제 및 PVA가 완전히 용해된 후 seed를 만들기 위해 VAM 단량체와 이온교환수에 용해시킨 APS(단량체의 0.3wt%)의 7%가량을 30분에 걸쳐 80℃를 유지하며 투입하였다. 투입을 마친 후 30분간 80℃에서 유지한 후 나머지 VAM과 개시제를 4시간에 걸쳐 투입하였다. 미반응 VAM을 제거하기 위해 1시간 동안 85℃로 승온하여 숙성반응을 거친 후 50℃이하로 냉각하여 가소제(DBP)를 투입하고 충분히 교반 후 반응을 완료하여 불휘발분 42.0%의 합성물을 합성하였다. 동일한 조건에서 개시제인 APS의 투입량을 단량체의 0.6wt%로 하여 42.0%의 합성물을 합성하였다.

산화환원에 의한 중합은 이온교환수에 유화제(NP-1050), PVA(P-17, Mw=1500), 완충제(SA), TTA 등을 각각 VAM의 0.3wt%, 1.0wt%, 0.3wt%, 0.3wt%을 넣고 80℃까지 승온하여 용해시켰다. 유화제 및 PVA가 완전히 용해된 후 seed를 만들기 위해 VAM 단량체와 이온교환수로 희석시킨 H₂O₂(35%)(TTA의 50wt%)의 7%가량을 30분에 걸쳐 80℃를 유지하며 투입하였다. 투입을 마친 후 30분간 80℃에서 유지한 후 나머지 VAM과 개시제를 4시간에 걸쳐 투입하였다. 미반응 VAM을 제거하기 위해 1시간 동안 85℃로 승온하여 숙성반응을 거친 후 50℃이하로 냉각하여 가소제(DBP)를 투입하고 충분히 교반 후 반응을 완료하여 불휘발분 42.0%의 합성

물로 합성하였다. 동일한 조건에서 TTA를 각각 VAM 0.6wt%을 넣고 80℃까지 승온하여 용해시킨 후 동일한 방법으로 합성하여 불휘발분 42.0%의 합성물로 합성하였으며, 각 실험의 조건은 Table 2에 나타내었다.

열중합과 산화환원 중합으로 얻어진 A₁, A₂, B₁, B₂를 각각 1:1로 배합하여 Table 3와 같은 배합물을 만든다.

Table 2. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화.

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
Water (g)	330	330	330	330
VAM (g)	220	220	220	220
PVA (g)	22	22	22	22
APS (g)	6.6	13.6	–	–
TTA (g)	–	–	6.6	13.6

Table 3. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화에 의해 합성된 합성물의 혼합.

배합물	합성물1	합성물2
A ₁ B ₁	A ₁	B ₁
A ₁ B ₂	A ₁	B ₂
A ₂ B ₁	A ₂	B ₁
A ₂ B ₂	A ₂	B ₂
A ₁ A ₂	A ₁	A ₂
B ₁ B ₂	B ₁	B ₂

2.2. PVA의 종류 및 양에 따른 변화

PVA의 종류 및 첨가량에 따른 영향을 알아보기 위한 중합은 교반기가 설치된 반응기내에 물330g를 넣고 PVA P17을 13g, P24를 9g, 유화제(HBL=17.8)를 0.7g 넣는다. 교반속도를 130rpm으로 유지하면서 반응기내의 내용물을 80℃까지 올려서 용해한다. 내용물의 완전용해 후 APS를 넣고 초산비닐 단량체 220g를 4시간에 걸쳐 dropping하면서 반응을 진행한다. 반응완료 후 50℃이하로 냉각하여 DBP 22g과 26g을 섞는다.

또한 PVA의 종류를 달리한 시료는 물330g를 넣고 PVA P24를 20g, P20을 15g, 유화제(HBL=12.3)를 0.9g 넣는다. 교반속도를 130rpm으로 유지하면서 반응기내의 내용물을 80℃까지 올려서 용해한다. 내용물의 완전용해 후 APS를 넣고 초산비닐 단량체 180g, 아크릴산 에스테르(Butyl acrylate monomer) 16g, 아크릴산(Acrylic acid) 5g를 4시간에 걸쳐 dropping하면서 반응을 진행한다. 반응완료 후 50℃이하로 냉각하여 DBP 8g를 섞는다.

그리고 PVA의 첨가량을 달리한 시료는 물330g를 넣고 PVA P24를 17g, P17을 11g, AH22를 9g, 유화제(HBL=12.3)를 0.5g 넣는다. 교반속도를 130rpm으로 유지하면서 반응기내의 내용물을 80℃까지 올려서 용해한다. 내용물의 완전용해 후 EP706 100g 및 APS를 넣고 초산비닐 단량체 167g, 아크릴산(Acrylic acid) 1g를 4시간에 걸쳐 dropping하면서 반응을 진행하였으며, 또한 EP706 대신 AF401 100g을 사용하여 합성한다.

각 시료 성분들 중 VAM 및 PVA는 공통적으로 사용되었으며, D의 경우에만 고점도 PVA가 소량 더 사용되었다. 가소제 및 Tg의 차이에 대한 물성변화를 보기 위해 C₁와 C₂의 경우 DBP의 양을 단량체 대비 각 10%, 12%로 변화를 주었으며, D와 E₁, E₂의 경우 가소제의 양을 줄이거나 넣지

않았다. E_1 와 E_2 의 경우는 T_g 가 다른 VAE 2종을 사용하였다. 각 사용량은 Table4에 나타내었다.

Table 4. PVA의 종류 및 양에 따른 변화.

	C ₁	C ₂	D	E ₁	E ₂
WATER (g)	330	330	330	330	330
PVA P-24 (g)	9	9	20	17	17
PVA P-20 (g)	–	–	15	–	–
PVA P-17 (g)	13	13		11	11
VAM (g)	220	220	180	167	167
Acrylate (g)	–	–	16	–	–
Acrylic acid (g)	–	–	5	1	1
DBP (g)	22	26	8	–	–
VAE (g)	–	–	–	100(Tg0℃)	100(Tg-15℃)

3. 분 석

3.1. 시편제작

각 시료의 접착력을 측정하기 위한 시험편 재료는 KS M3700의 방법에 의거 함수율 15% 이하로 건조한 비중 0.5 이상의 25×25mm의 크기의 자작나무로 사용하였다. 미리 잘 혼합한 접착제를 접착면의 양면 각각에 약 100g/m²를 도포하여 맞붙이고서 5-10kgf/cm²의 하중으로 10분 이내 압축하여 20±2℃에서 24시간 압착하고, 압력을 제거하고 48시간 양생한 다음 상태 및 내수 접착력을 실행하였다.

3.2. 물리적 성질 측정

각 시료의 점도는 일반적으로 PVAc 에멀전 접착제 점도측정 시 사용되는 RION viscotester VT-04를 사용하였고, 2번 스피들을 사용하여 25℃에서 3회 측정하여 그 값을 취하였다. 고형분(Solid content)은 KS에서 규정된 방법인 105℃에서 3시간 전기오븐에서 건조한 후 건조 전·후의 값을 측정하여 구하였다. 이때 각 시료의 무게는 2g으로 하였다.

3.3. DSC (Differential Scanning Calorimeter)

TA Instrument 사의 DSC(Model DSC-2010)를 이용하여 질소기류 하에서 합성물의 상변이 거동을 살펴보았다. 측정조건은 각 시료 0.2g을 2℃/min의 승온속도로 10⁰℃까지 가열하여 합성 및 배합된 시료들의 유리전이온도(T_g)를 측정하였다.

3.4. UTM (Universal Testing Machine)

각 시료의 접착력은 KS M3700의 방법에 의거 $25 \times 25\text{mm}$ 의 크기의 자작나무로 시편을 제조하여 Shimatsu사의 UTM(model AG-2000)을 이용하여 압축강도를 측정하였다. 이 때 Crosshead Speed는 50mm/min 의 속도로 상온에서 측정하였으며 시료 당 5회를 측정하여 그 평균치를 취하였다.

3.5. FT-IR (Furrier Transfer Infrared Spectroscopy)

본 실험에 사용된 기기는 Bio red사 FT-IR(Model FTS-175C)이고 측정조건은 시료를 박막형태(약 $0.1\mu\text{m}$)로 필름을 만들어 건조를 한 후 25°C 에서 측정을 하였다.

3.6 입도분포측정 (Particle Size Analyzer)

Malvern사 light scattering(Model RCS 4700)기기를 사용하여 시료를 물에 분산시킨 후 상온에서 평균입도 및 입도분포를 측정하였다.

3.7 MFT (Minimum Film forming Temperature)

시료를 깨끗한 슬라이드 유리 위의 한쪽 면에 넓게 도포하고, 소정의 온도 및 습도를 유지하면서 건조시켜 두께 $0.1\text{--}0.3\text{mm}$ 의 균일한 피막을 만든다. 건조물이 균일한 연속 피막인지의 여부와 피막이 백탁이 되어 있는지의 여부를 육안으로 관찰한다.

III. 결과 및 고찰

1. 개시제의 종류 및 양에 따른 변화

그림 8은 개시제의 첨가량에 따른 변화를 알아보고자 열중합법에 의하여 중합된 합성물 A₁과 A₂의 FT-IR 피크로서 그림 8(a)와 (b)를 보면 3300cm⁻¹부근에서 PVA의 -OH에 기인하는 피크가 공통으로 관찰되고 있으며, 2960cm⁻¹와 2870cm⁻¹에서 알킬기의 -CH₃신축진동과 1435cm⁻¹부근에서 -CH₂- 변각 진동이 각각 존재하고 1740cm⁻¹부근에서 PVAc의 아세테이트기에서 기인된 -C=O 신축진동을 나타내는 특성피크가 관찰되는 것으로 보아 중합이 원만히 진행된 것을 확인할 수 있었다. 또한 그림 9는 개시제의 종류에 따른 변화를 알아보고자 산화환원에 의한 중합에 의하여 중합된 합성물 B₁과 B₂의 FT-IR 피크로서 그림 9(a)와 (b)를 보면 그림 8(a)와 (b)에서와 같이 3300cm⁻¹부근에서 PVA의 -OH에 기인하는 피크가 공통으로 관찰되고 있으며, 2960cm⁻¹와 2870cm⁻¹에서 알킬기의 CH₃신축진동과 1435cm⁻¹부근에서 -CH₂- 변각 진동이 각각 존재하고 1740cm⁻¹부근에서 PVAc의 아세테이트기에서 기인된 -C=O 신축진동을 나타내는 특성피크가 관찰되는 것으로 보아 중합이 원만히 진행된 것을 확인할 수 있었다.

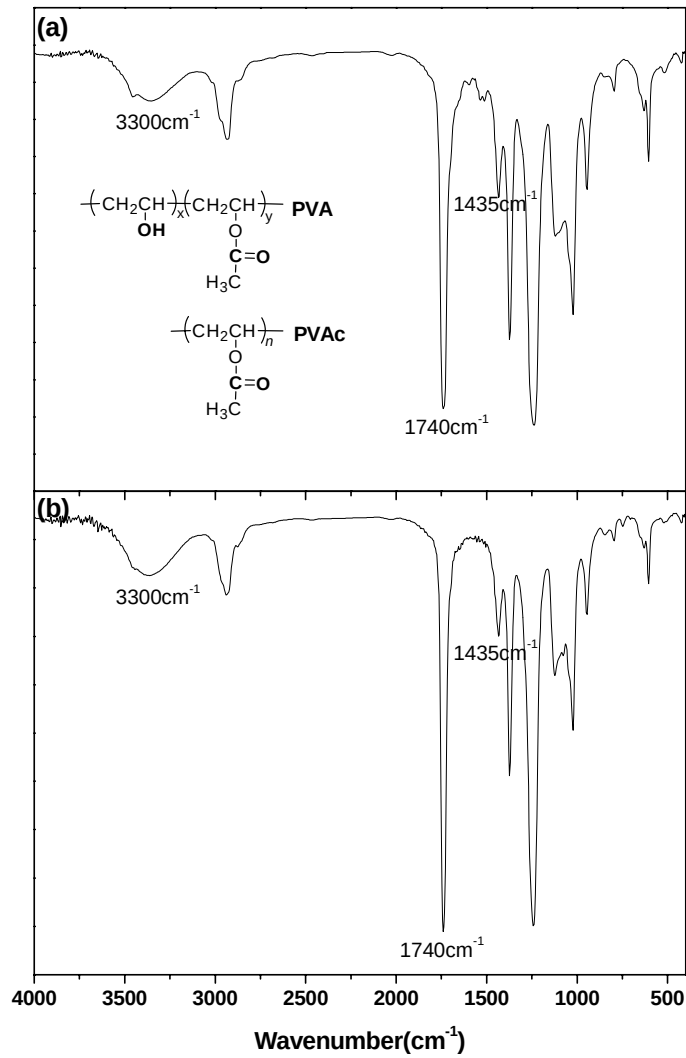


그림 8. FT-IR spectrum of (a) specimen A₁ and (b) specimen A₂.

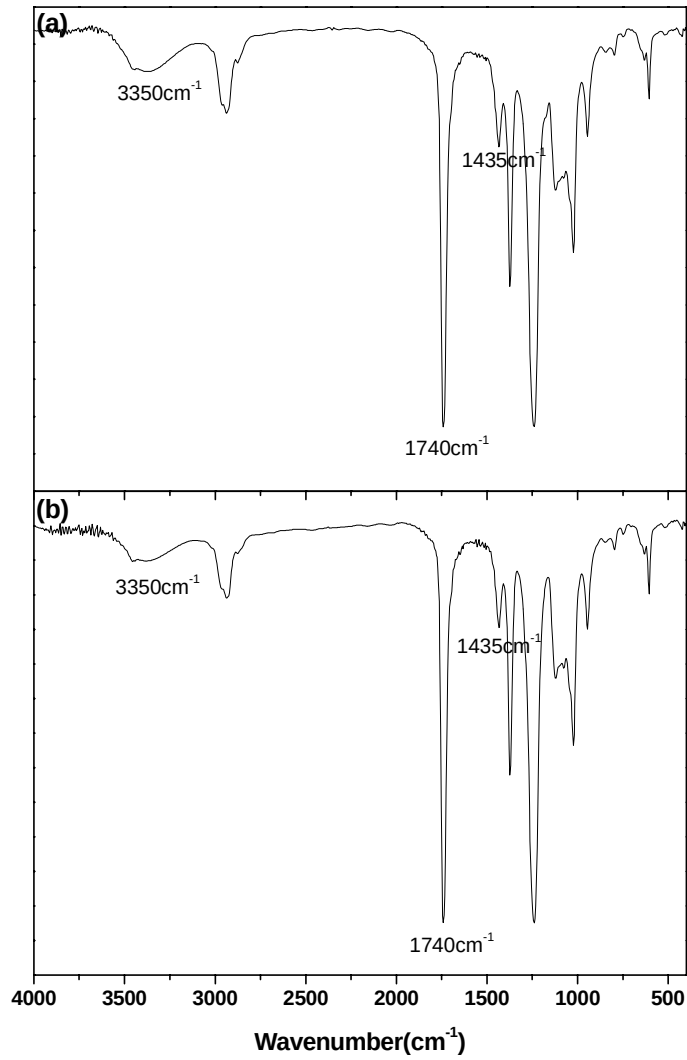


그림 9. FT-IR spectrum of (a) specimen B₁ and (b) specimen B₂.

그림 10은 개시제의 첨가량에 따른 변화를 알아보고자 열중합법에 의하여 중합된 합성물 A_1 과 A_2 의 입도를 측정한 결과를 나타낸 것으로 그림 10(a)와 (b)를 보면 그림 10(a)가 그림 10(b)의 입자보다 크고 그 입도 분포가 좁은 것으로 보아 개시제의 양이 증가하면 고분자의 입자 크기가 작아지면서 그 분포가 다소 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 그림 11은 개시제의 종류에 따른 변화를 알아보고자 산화환원법에 의한 중합에 의하여 중합된 합성물 B_1 과 B_2 의 입도 분포를 나타낸 것으로 그림 11(a)와 (b)를 보면 그림 10(a)와 (b)에서 나타나는 입자 크기보다 작게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 중합방법에 따라서는 산화환원법으로 합성한 것이 열중합에 의한 합성물 보다 입자크기가 작으며 입도분포는 좁게 형성됨을 알 수 있었다. 또한 동일 중합방법 내에서는 개시제의 양이 증가하면 입도가 작아지면서 그 분포가 다소 커지는 것을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결과가 일반적으로 알려져 있는 결과와 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 또한 개시제의 양이 증가하면서 입도가 작아지는 것으로 보아 중합도가 에멀전 입도에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

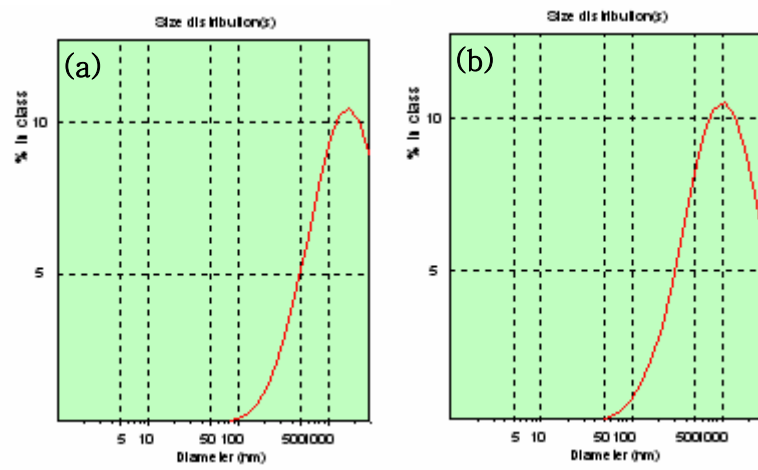


그림 10. Size distributions of (a) specimen A₁ and (b) specimen A₂.

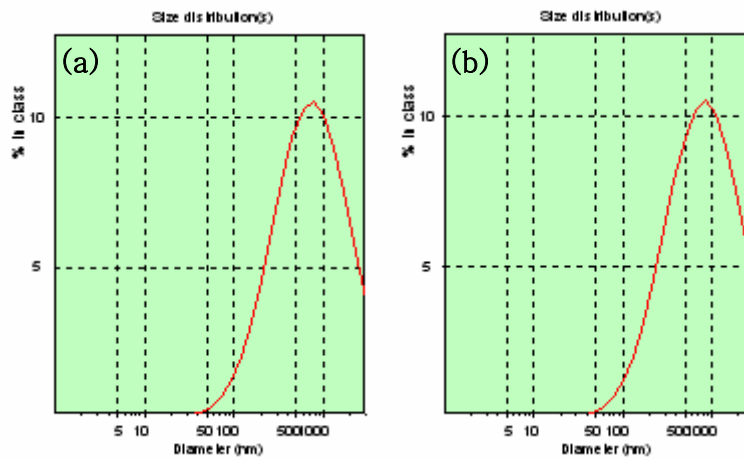


그림 11. Size distributions of (a) specimen B₁ and (b) specimen B₂.

그림 12는 개시제의 첨가량에 따른 변화를 알아보고자 열중합법에 의하여 중합된 합성물 A₁과 A₂의 열적거동을 DSC를 이용하여 측정한 결과를 나타낸 것으로 그림 12(a)와 (b)를 보면 그림 12(a)는 열중합법으로 합성한 A₁의 열적거동을 나타낸 것으로 T_g가 22.34℃이며, 그림 12(b)는 A₂의 열적거동을 나타낸 것으로 T_g가 21.31℃로 측정되었다. 이러한 결과로 열중합법에 의하여 합성된 고분자의 T_g는 개시제의 함량이 증가하면 T_g도 증가함을 관찰하였다. 그리고 그림 13은 산화환원 중합법으로 합성된 B₁과 B₂의 열적거동을 측정한 결과로서 그림 13(a)와 (b)를 보면 B₁의 열적거동을 나타낸 그림 13(a)에서 나타난 T_g가 18.49℃이며 개시제의 함량이 B₁ 보다 2배인 B₂의 열적거동은 그림 13(b)에서 나타나듯이 T_g가 18.12℃로서 거의 변화가 없음을 관찰하였다. 그러나 개시제의 종류에 따른 변화에서는 열중합법에 의해 생성된 고분자의 T_g가 산화환원 중합법으로 합성된 고분자의 T_g 보다 약 3~4℃ 높음을 관찰하였다. 한편 동일 중합법 내에서 개시제의 양이 적은 것이 중합법에 관계없이 T_g가 높게 나타나는 것으로 보아 일반적인 에멀전중합에서 개시제가 중합도에 미치는 영향이 일반적인 용액중합법과 유사한 현상을 나타내는 것을 알 수 있었다. 배합물의 경우에는 에멀전 특성상 에멀전의 회합현상과 합성시료간의 T_g차이가 그리 크지 않아서 측정결과를 보면 하나의 T_g만 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 입도차이가 가장 큰 배합물인 A₁B₂(A₁:B₁ = 1:1)의 DSC Thermogram을 그림 14에 나타내었다. 이러한 구조는 고속작업등의 다양한 현장작업조건을 만족시키는데 유리하게 작용할 수 있을 것으로 생각되며 이원화된 입도 분포를 입도가 큰 쪽에서 생각해 보면 보다 공극이 작아져서 접착제와 피착제가 접하는 면적이 넓어져서 흡착에 의한 접착력발현이 더 잘 될 것으로 생각된다.

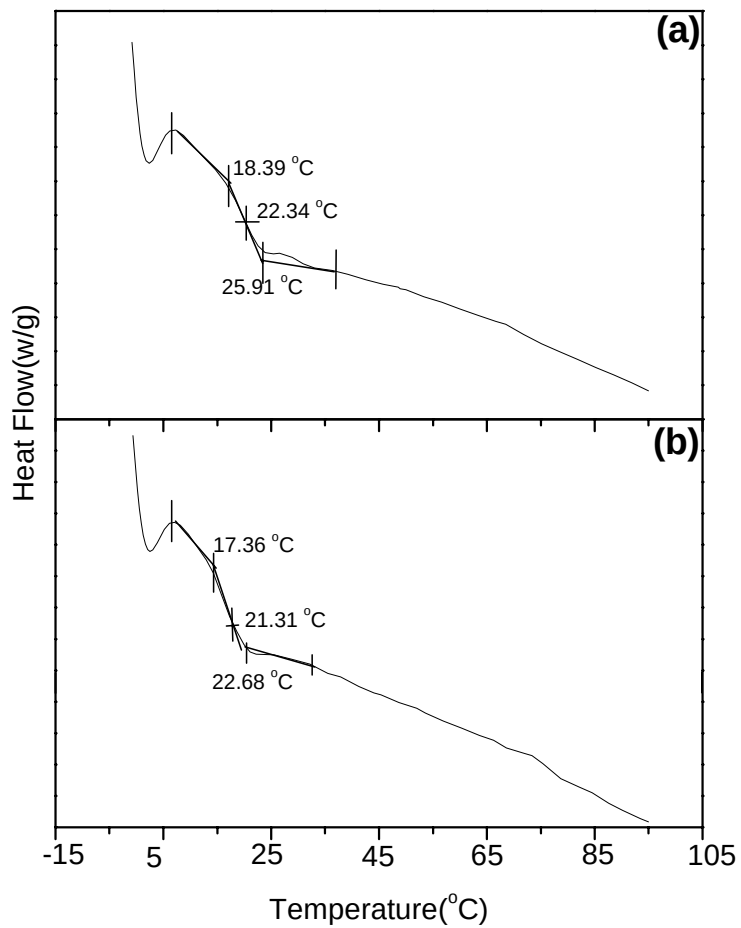


그림 12. DSC Thermogram of (a) specimen A₁ and (b) specimen A₂.

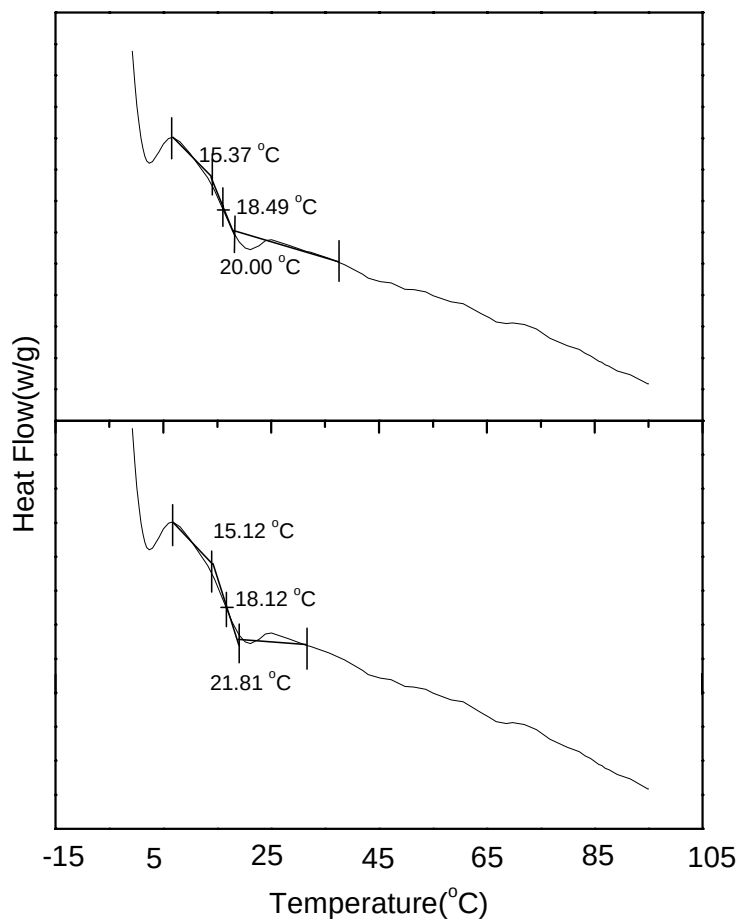


그림 13. DSC Thermogram of (a) specimen B₁ and (b) specimen B₂.

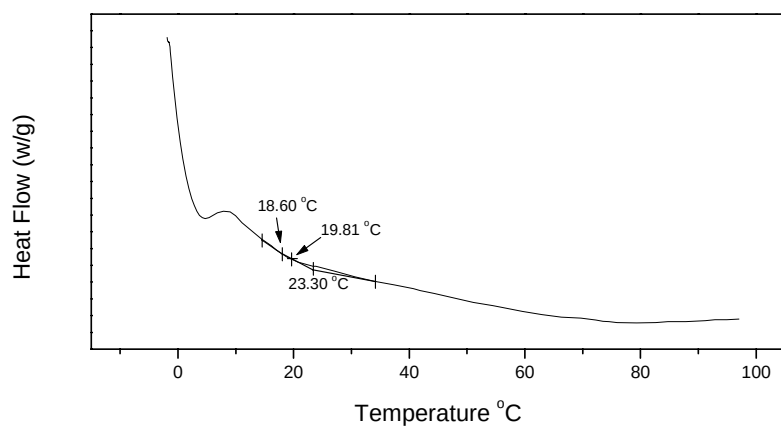


그림 14. DSC Thermogram of A_1B_2 ($A_1:B_2 = 1:1$)

개시제의 첨가량에 따른 변화를 알아보고자 열중합법에 의하여 중합된 합성물 A_1 과 A_2 , 산화환원 중합법으로 중합된 합성물 B_1 과 B_2 의 고형분 및 점도 그리고 시료 별 접착력을 Table 5에 나타내었다. 전반적으로 산화환원법으로 합성한 것이 보다 우수한 결과를 나타내고 있으며 동일 합성법에서는 개시제의 양변화에 따라 커다란 접착력의 차이가 발생하고 있지는 않지만 배합물의 경우에는 전반적으로 단일 합성물 보다 우수한 결과를 나타내고 있으며 특히 A_1 과 B_2 가 1:1로 배합된 배합물 A_1B_2 의 경우가 가장 우수한 결과를 나타내고 있다.

Table 5. 시료 별 접착력, 고형분(불 휘발분), 점도

시 료 명	Solid Content (%)	Viscosity at 25℃ (cps, Rion VT-04)	접 착 력 (Kgf/cm ²)	비고
A ₁	41.85	24,500	186.43	
A ₂	41.88	23,500	191.91	
B ₁	41.93	23,700	195.43	
B ₂	41.98	24,200	198.42	
A ₁ B ₁	—	—	207.35	
A ₁ B ₂	—	—	218.22	
A ₂ B ₁	—	—	209.84	
A ₂ B ₂	—	—	211.48	
A ₁ A ₂	—	—	188.78	
B ₁ B ₂	—	—	197.16	

열중합법과 산화환원법을 이용하여 에멀전을 합성하고 각각의 방법에서 개시제의 비율을 변화시켜서 시료를 합성하여 FT-IR을 이용한 정성분석과 DSC를 이용한 상변이 거동, UTM을 이용한 접착력 측정 그리고 입도분석을 하였다. FT-IR분석 결과 나타나는 주 특성피크들을 볼 때 합성이 원만히 진행된 것을 확인할 수 있었고, DSC를 이용한 T_g 측정결과 열중합으로 합성한 시료가 산화환원법으로 합성한 시료 보다 T_g 가 다소 높게 형성되는 것을 확인할 수 있었는데 이것은 Smith-Ewart^[11,12] 이론에서 나타낸 것과 같이 라디칼 생성속도가 산화환원법으로 중합하는 것이 빠르기 때문에 상대적으로 평균분자량이 작게 중합되었기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다. 개시제 차이에서 나타나는 T_g 값의 차이는 일반적인 중합도 산출방법에서 크게 벗어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. UTM을 이용한 접착력 실험결과를 보면 각 중합법간의 값은 산화환원법으로 합성한 것이 열중합법으로 합성한 것 보다 조금 큰 값을 나타내고 있는데 이것은 T_g 측정결과로서 예측되는 접착력경향과는 반대의 현상이 나타나고 있다고 볼 수 있다. 그리고 개시제 변화에 따른 접착력도 T_g 측정의 결과와는 반대 현상을 보이는 것을 확인할 수 있었는데 이것은 개시제를 조금 사용할 경우 분자량이 증가하여 유사한 조건에서 보다 우수한 접착력을 나타낼 것이라는 예상을 벗어나는 것이었다. 이러한 현상은 Vasenin^[31]이 제안한 확산 이론식 중에서 분자량이 클수록 단위시간에 계면을 통과하는 사슬의 수가 적어 이것이 투과 깊이에 영향을 주어 접착력이 작아진다고 하는 것과 일치하는 결과를 나타내고 있다고 생각되며 접착에서 접착력이라는 것이 어떤 하나의 인자로 결정되지 않는다는 것을 다시 한번 확인할 수 있는 현상이라고 생각한다. 합성물의 점도 특성은 일정한 경향을 나타내고 있지 않는데 이러한 특성들은 PVAc계 에멀전 외에 다른 에멀전에서도 많이 보여지는 일반적인 현상이다.

또한 열중합법과 산화환원 중합법 각각에서 입도차이가 발생하고 있으며 전체적으로 보면 입도가 작은 쪽이 접착력이 다소 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 입도에 영향을 미치는 것은 일정한 합성조건에서 유화제의 농도와 종류를 변화시키면서 그 관계를 검토해야 하나 여기서는 유화제를 고정시키고 개시제만을 변화시켰기 때문에 에멀전 입도에 따른 접착 특성을 고찰하기는 어려운 점이 많이 있다. 각 중합법으로 얻어진 합성물을 일정비율로 배합하여 얻어진 배합물의 접착력을 측정한 결과를 보면 동일 중합법을 사용한 배합물은 각 시료간의 평균값에 근접하는 결과 값을 보여 주고 있는데 중합법이 다른 것 끼리 혼합한 배합물들은 각각의 합성물 보다 우수한 접착력을 나타내고 있었다. 특히 평균입도 차이가 가장 큰 A_1 과 B_2 로 배합된 A_1B_2 의 경우 B_2 보다는 10% A_1 보다는 17% 정도의 접착력이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이것은 피착재와 접착제의 특성상 여러 가지 접착기구 이론 중에서 Voyuskii^[9], Vasenin^[31]등이 제안한 확산 이론(Diffusion Theory)과 Sharpe와 Schonhorn^[8] 등이 제안한 흡착(열역학적) 이론(Adsorption(or Thermodynamic) Theory)으로 설명이 가능한데 먼저 피착재로 사용한 목재가 다공질재료이며, 목질을 구성하는 셀룰로오스 층은 친수성이며 수소결합을 할 수 있는 -OH기를 충분히 많이 가지고 있다는 것이다. 또한 접착제의 매체로 사용된 것이 물이기 때문에 실험조건이 갖는 정해진 시간 안에 이원화된 입도분포를 갖는 배합물을 동일 량 도포했을 때 입도가 큰 합성물 보다 비교적 피착재와 접촉하는 표면적이 커서 피착재표면에 충분한 젖음 현상이 발생되고 보다 침투에 용이한 작은 입도를 갖는 합성물(접착제)이 피착재의 일정 층까지 침투한 후 수소결합 등에 의한 2차 결합을 이용하여 접착이 완성되었다고 볼 수 있다. 앞선 많은 이론에서도 지적하였지만 사용되는 접착제와 피착재의 성질에 따라 적용될 수 있는 이

론이 여러 가지가 있지만 본 연구에서 사용된 접착제의 특성과 피착재의 특성을 고려해볼 때 접착제의 피착재로의 확산과 그와 수반된 흡착에 의한 접착이 본 연구의 접착기구라고 설명할 수 있으며 보다 입도가 확실하게 구분되는 시료를 사용해서 목재를 접착할 수 있다면 목재접착에 필요한 입도분포 까지도 얻어낼 수 있다고 생각한다. 하지만 본 실험에서는 PVAc계 에멀전을 합성방법과 개시제 변화를 통해서 비교해 보았기 때문에 보다 명확한 한계를 제시하는 데는 문제가 있다고 생각한다.

2. PVA의 종류 및 양에 따른 변화

점도는 PVA의 종류 및 사용량에 따라 일부 다르게 나오는데, 일반적으로 고점도 PVA를 사용하거나 상대적으로 많은 양을 사용할 경우 최종합성품의 점도는 높게 나온다. 합성물 D의 경우 고점도 PVA가 좀 더 사용되었고, 아크릴산의 사용량이 많아 입자간 수소결합이 C_1 와 C_2 에 비해 더 발생하여 점도가 높게 합성되었다. 무가소제 합성물인 E_1 와 E_2 는 C_1 와 C_2 에 비해 PVA 양을 많이 사용하였음에도 저점도인 VAE 에멀전의 영향으로 인해 25,000~30,000 cps 범위 내의 유사한 점도로 합성되었다. 고형분은 점착력 실험조건을 맞추기 위해 40~42%를 유지하였다.

일반적인 경우 가소제가 투입되지 않은 초산비닐수지의 T_g 는 35~40°C를 나타내는데 C_1 와 C_2 의 경우처럼 DBP를 투입하여 사용하기에 적합한 15~20°C의 낮은 T_g 를 갖는 수지를 만든다. DBP의 투입양이 많을수록 낮은 T_g 를 갖는 수지가 만들어지나 무한정 낮은 T_g 의 수지를 만들 수 없는 것으로 알려져 있다. D의 경우 DBP의 투입량은 적지만 아크릴레이트의 공중합으로 비교적 낮은 T_g 의 수지가 합성되었다. 반면 E_1 와 E_2 는 가소제의 투입이 없었으므로 높은 T_g 의 수지가 합성되었으며, 낮은 T_g 의 VAE 에멀전을 사용한 E_2 가 더 낮은 T_g 를 나타내었다. 입자크기는 C_1 , C_2 , 그리고 D보다 VAE 에멀전을 공중합된 E_1 와 E_2 가 약 0.5 μ m 정도 더 작게 나왔으며, 입자경이 작은 VAE 에멀전을 사용한 결과라 판단된다. 합성물에 대한 기본적인 물성을 Table 6에 나타내었다.

Table 6. 합성물의 특징.

	C ₁	C ₂	D	E ₁	E ₂
Viscosity (cps)	25,000	24,000	26,000	28,000	24,000
Solid content(%)	41.2	41.0	42.0	41.7	41.2
Plasticizer ¹⁾	DBP(10%)	DBP(12%)	DBP(4%)	–	–
Tg(°C)	18.59	15.60	21.31	38.62	35.43
Particle size(μm)	3.12	3.23	3.16	2.58	2.41

1) Plasticizer의 양은 monomer에 대한 무게비로 나타냄

수성접착제(에멀전 type)가 접착력을 발휘하기 위해서는 물이 휘발되면서 필름이 형성되어 피착재와의 결합이 이루어져야 하는데, 동결기에 접착제를 사용시 볼 수 있는 백탁 현상은 물이 휘발되지 못하고 필름 내에 갇혀 발생하는 접착불량의 한 예이다. 따라서 접착제의 사용온도에 따라 수성접착제의 접착력은 밀접한 관계를 갖는다. 이러한 백탁 현상은 물이 잘 휘발되지 못하는 저온에서 더 두드러지며, 물이 어는 온도인 0℃를 접착제 사용의 한계라 보고 있다. 필름 조막온도는 수성접착제가 어느 정도의 저온까지 필름이 형성되어 접착력을 발휘할 수 있는지를 나타내는 중요한 척도가 된다. 이전까지 낮은 Tg의 수지 에멀전일 수록 우수한 저온 필름 조막온도 특성을 갖는 것이 일반적인 경우였다.

필름 조막온도는 가소제(DBP)를 많이 사용할수록 우수한 저온 필름 조막온도 특성을 나타내었으며, DBP와 아크릴레이트를 사용한 경우 아크릴레이트의 역할보다는 가소제에 의해 저온 필름 조막온도 특성이 좌우되었다. 이는 Tg가 낮을수록 우수한 저온 필름 조막온도 특성을 나타내는 결과와 일치 하였다. 반면 EVA 에멀전을 초산비닐 단량체와 공중합 된 E₁와 E₂의 경우는 높은 Tg임에도 불구하고 매우 우수한 저온 필름 조막온도 특성을 나타내었다. E₁의 경우는 수성접착제 사용의 한계라 할 수 있는 0℃까지 필름이 형성되었으며, 합성물의 필름 조막온도를 Table 7에 나타내었다.

Table 7. 합성물의 필름 조막온도

	C ₁	C ₂	D	E ₁	E ₂
MFT (°C)	>5	>4	>5	>5	>0

가소제(DBP)는 그 사용량이 늘어날 경우 저온 필름 조막온도 특성을 나타내는 등 수지의 물성개선에 필요하지만 접착력 면에서는 단점으로 작용한다. 그림 15는 각각의 합성물들의 접착력을 나타낸 것으로 C_1 과 C_2 의 경우 가소제의 사용량이 많은 C_2 가 상태 접착력 면에서 부족한 것을 알 수 있다. 또한 가소제는 접착 후 오랜 시간 경과 뒤 목질 내부로의 이동현상이 발생하여 접착력 및 접착수지 자체의 물성 변화를 가져온다고 알려져 있어 경우에 따라서는 문제가 발생할 수 있다. D는 가소제 투입이 적음에도 불구하고 상태 접착력이 낮은 것은 아크릴레이트와의 공중합 수지이기 때문인 것으로 판단된다.

무가소제 합성물인 E_1 과 E_2 는 가소제를 넣은 기준에 시판되고 있는 합성물에 비해 다소 낮은 상태 접착력을 나타내었지만, 모두 피착재가 파괴되는 한계를 넘어선 수치였다. E_1 과 E_2 의 경우에서도 더 낮은 T_g 의 E_2 가 상태 접착력 면에서는 부족한 것을 알 수 있다.

가소제(DBP)는 그 사용량이 많아 질수록 내수 접착력에서도 악영향을 가져오는데, 그림 16은 합성물들의 내수 접착력을 나타낸 것으로서, 그림에서 볼 수 있듯이 C_2 에 비해 C_1 이 더 우수한 내수 접착력을 나타내었다. 뿐만 아니라 D도 적은 DBP 사용량 및 소수성인 아크릴레이트를 공중합 된 것과 맞물려 C_2 보다 우수한 내수 접착력을 나타내었다.

무가소제 합성물인 E_1 과 E_2 는 상태 접착력이 가소제(DBP)를 넣은 합성물에 비해 다소 부족하지만 내수 접착력은 월등히 우수한 성능을 나타냄을 그림 16에서 알 수 있다. 이는 소수성을 갖는 VAE의 에틸렌사슬의 영향으로 내수성이 크게 강화된 것으로 판단된다.

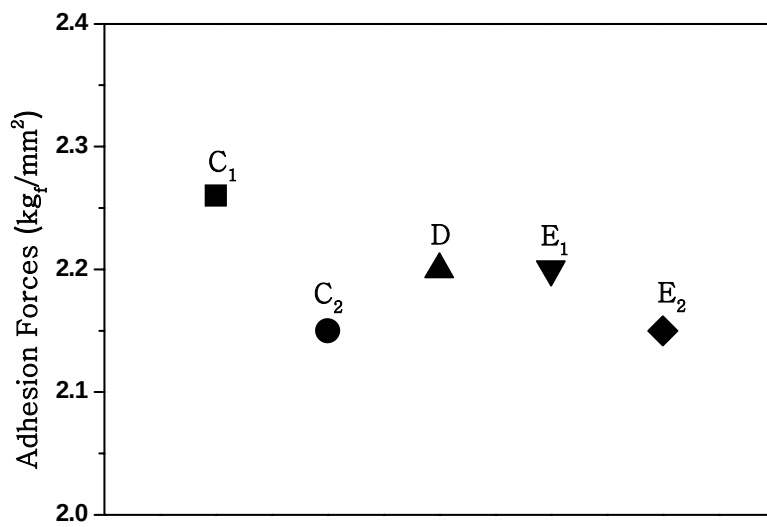


그림 15. Adhesion force of products.

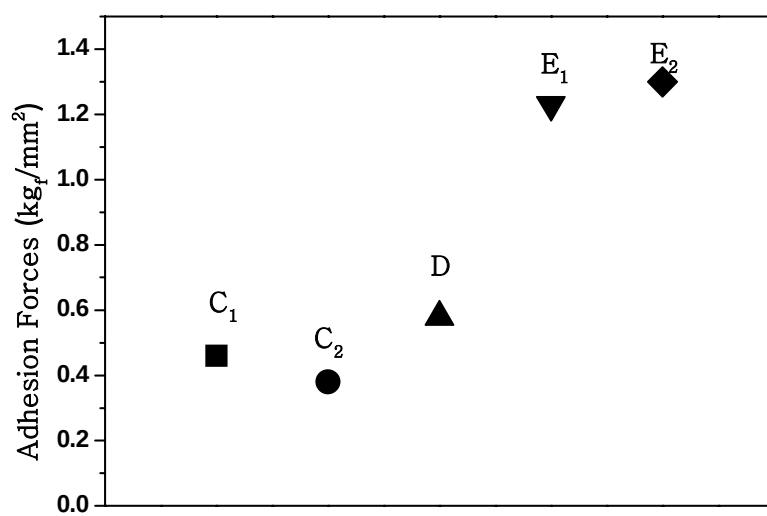


그림 16. Water resistance of products

그림 17과 18은 무가소제 합성물인 E₁과 E₂의 저장안정성을 50℃에서 한 달에 걸쳐 보관하면서 25℃에서 점도 경시변화를 확인한 결과와 4℃에서 한 달에 걸쳐 보관하면서 4℃에서의 점도 경시변화를 확인한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 무가소제의 합성물의 50℃에서의 점도 경시변화는 7일 이후에는 E₁과 E₂ 모두 점도의 변화가 없음을 확인 하였다. 그리고 저온(4℃)에서의 점도 경시변화는 E₁의 경우 21일 이후에 서서히 점도가 증가하는 반면 E₂는 전혀 점도의 변화가 없음을 관찰하였다. 이러한 결과는 첨가된 VAE의 Tg가 E₁의 경우 0℃인 것에 반해 E₂는 -15℃로서 E₁보다 매우 낮은 인 때문에 나타나는 현상이다.

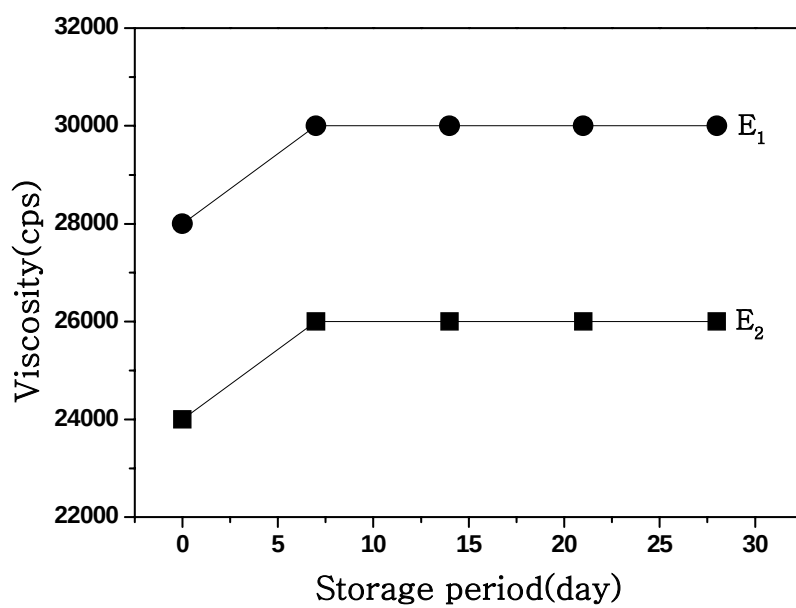


그림 17. Storage stability (50℃)

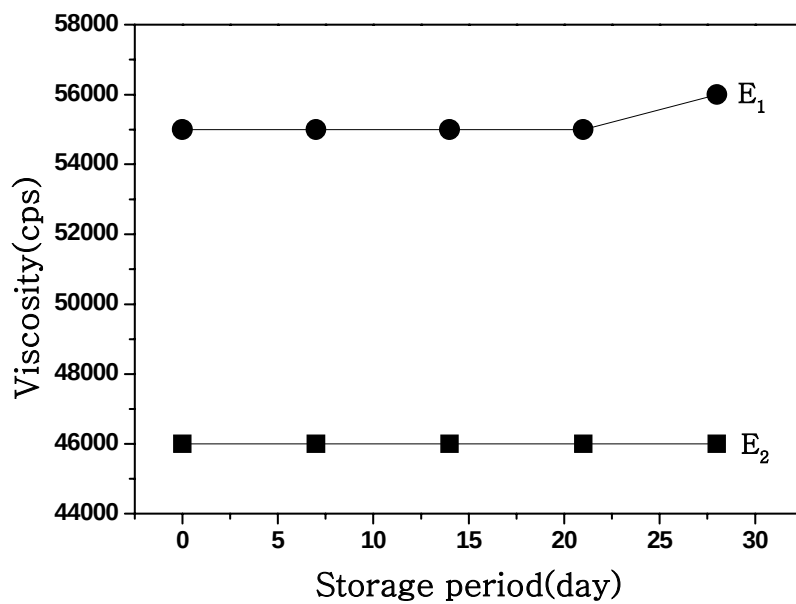


그림 18. Storage stability (4℃)

IV. 결론

본 연구에서 열중합법과 산화환원법 각각에서 개시제의 변화 그리고 생성된 합성물과 합성물을 이용하여 배합된 배합물로 여러 가지 분석과 접착력을 측정한 결과 산화환원법이 열중합법 보다 라디칼 생성속도(Ri)가 빨라 상대적으로 낮은 중합도의 중합체가 얻어진다는 것을 Tg측정의 결과로 확인할 수 있었으며 입도도 열중합에 비해서 작게 형성되고 접착력도 다소 우수한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 합성물 중에서는 입도가 작은 것이 다소 접착력이 강하게 측정되었는데 이러한 현상은 입도가 작을수록 피착재와 접촉하는 표면적이 넓어져서 최종적인 접착강도에 영향을 주었다. 그리고 배합물에서는 가장 입도가 작은 A₁과 입도가 큰 B₂로 배합된 A₁B₂시료가 가장 큰 접착력을 나타내고 있었는데 이것은 큰 입도를 갖는 시료를 기준으로 보면 입도분포가 이원화되어 입자 사이의 공극이 줄어들면서 피착재와의 접촉면적이 늘어나고 응집력이 증가하여 더 큰 접착력을 나타내는 것이라고 생각하며 입도가 작은 시료를 기준으로 보면 일정량이 확산되고 표면에 보다 입도가 큰 것들이 남아있어서 접착력이 증가하는 현상을 나타냈다.

그러나 목재에서 얻어진 현상이 모든 피착재에서 동일하게 얻어질 수는 없겠지만 다공질 재료에 있어서 접착제와 피착재가 접촉한 후에 일정한 확산이 발생되어 접착력에 영향을 주기 때문에 그 확산에 유리한 입도 분포를 갖는 것이 중요하며 특히 이원화 구조를 형성시켜 일정부분은 확산에 영향을 주고 다른 부분은 표면에 남아 접착이 완성될 때 보다 접착력이 향상된

다는 결론을 얻을 수 있었다.

끝으로 일반적인 목공용 접착제 제품들 중 가소제(DBP)를 넣은 접착제의 단점인 동결기 사용시 가소제의 추가 투입에 따른 접착력의 감소 등을 초산비닐 단량체와 VAE 에멀전의 공중합으로써 해결할 수 있었고, 특히 내수 접착력을 획기적으로 개선 할 수 있었습니다. 더 나아가 동결기 접착제 사용에 큰 문제점인 필름 조막성을 가소제(DBP) 투입 또는 추가사용 없이도 0℃까지의 우수한 저온 필름 조막성을 가진 초산비닐수지 접착제를 합성할 수 있었으며, 상태 접착력이나 저장 안정성 면에서도 결코 기존 제품들에 비해 부족하지 않은 성능을 나타냈었고, 가소제를 투입함으로써 생길 수 있는 가소제 이동현상에 의한 접착수지의 물성변화라는 문제점을 미리 대비할 수 있었다. 뿐만 아니라 이후 환경친화적인 제품으로서 그 영역이 확대될 것으로 기대된다.

V. 참고문헌

1. J. W. McBain and D. G. Hopkins, *J. Phys. Chem.* 29, 88(1925).
2. B. V. Deryaguin and N. A. Krotova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 61, 843(1948).
3. B. V. Deryaguin, *Research* 8, 70(1955).
4. B. V. Deryaguin, N. A. Krotova, V. V. Karassev, Y. M. Kirillova and I. N. Aleinikova, *Proc, 2nd International Congress on Surface Activity III*, Butterworth, London, 1957, p.417.
5. B. V. Deryaguin and V. P. Smilga, in *Adhesion: Fundamentals and Practice*, Maclaren, Ministry of Technology, UK, ed., London, 1969, p.152.
6. B. V. Deryaguin, N. A. Krotova and V. P. Smilga, *Adhesion of Solids*, Studies in Soviet Science, Plenum Press, New York, 1978.
7. J. J. Bikerman. *The Science of Adhesion Joints*, Academic Press, New York, 1961.
8. L. H. Sharpe and H. Schonhorn, *Chem, Eng, News* 15, 67(1963).
9. S. S. Voyutskii, *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1963.
10. T. I. Min, *Korea Symposium On Science and Technology*, 129 (1987).
11. S. Shin, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, Vol. 29, 857 (1992).
12. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428(1947).

13. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **16**, 592(1948).
14. R. M. Fitch, M. B. Preosil, K. J. Sprick, *J. polym. Sci.*, C27, 95 (1969).
15. F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci. polym. Chem. Ed.*, **16**, 1953 (1978).
16. C. P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, 60, 20 (1968).
17. F. K. Hansen, J. Ugelstad, *Makromol. Chem.*, **180**, 2423 (1979).
18. R. L. Zollar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1353 (1979).
19. "Surfactants in Cosmetics", M.M. Rieger, Ed. Marcel Dekker, Inc. : New York,(1985).
20. Datyner, A. "Surfactants in Textile Processing."Marcel Dekker, Inc. : New York, (1983).
21. W. D. Harkins, *J. Am. Chem.Soc.*,**69**, 1428 (1947).
22. W. V. Smith and R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **16**, 592 (1948).
23. D. C. Blackley, "Emulsion Poiymerization", Applied Science Pub., London, (1975).
24. D. Zou, V. Derlich, K. Gandhi, M. Park, L. Sun, D. Kriz, Y. D. Lee, G. Kim, J. J. Aklonis and R. Salovey, *J. Polym. Sci. :Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1909(1990).
25. M. Park, K. Gandhi, L. Sun, R. Salovey and J. J. Aklonis, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(18), 1158(1990).
26. L. Sun, M. Park, J. J. Aklonis and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, **32**(19), 1418(1992).
27. D. Zou, L. Sun, J. J. Aklonis and R. Salovey *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1463(1992).

28. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481(1965).
29. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho and R. H. Ottewill, *Brit. Polym. J.*, **5**, 347(1973).
30. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson and J. Hearn, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2193(1977).
31. J. R. Evans and D. E. Packham, *in Adhesion*, Vol.1(K.W.Allen,ed.), Applied Science Publishers, London, 1977, p.297.
32. D. E. Packham, *in Developments in Adhesives*, Vol.2 (A. J. Kinloch, ed.), Applied Science Publishers, London, 1981, p.315.
33. D. E. Packham, *in Adhesion Aspects of Polymeric Coatings* (K. L. Mittal, ed.), Plenum Press, New York, 1983, p.19.
34. P. J. Hine, S.El Muddarris, and D. E. Packham, *J.Adhesion* 17, 207(1984).
35. A. N. Gent and J. Schultz, *Proc. 162nd ACS Meeting* 31(2), 113(1971).
36. A. N. Gent and J. Schultz, *J. Adhesion* 3, 281(1972).
37. W. C. Wake, *Adhesion and the Formulation of Adhesives*, Applied Science Publishers, London, 1982.
38. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J.Mater. Sci.* 18, 533(1983)
39. M. Nardin and I. M. Ward, *Mater. Sci. Technol.* 3, 814(1987)
40. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.* 24, 3763(1989).
41. A. Dupre, *in Theorie Mecanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, 1869, p.369.
42. J. Schultz, K. Tsutsumi and J. B. Donnet, *J.Collid Interface Sci.* 59,

- 277(1977).
43. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* 56, 40(1964).
44. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polymer Sci.* 13, 1740(1969).
45. D. H. Kaelble and K. C. Uy, *J. Adhesion* 2, 50(1970).
46. F. M. Fowakes and M. A. Mostafa, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 17, 3(1978).
47. R. M. Vasenin, *in Adshesion : Fundamentals and Practice*, Maclaren, [idem ref 18] London, 1969, p.29.
48. E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
49. A. N. Gent and A. Ahagon, *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 13, 1285(1975).
50. H. R. Brown, *Macromolecules* 22, 2589(1989).

ABSTRACT

Effect of Initiator and Plasticizer in Polyvinylacetate Emulsion

Polymerization

Jung, ji young
Dept.of chemical Engineering
The Graduate School
of Engineering
Hanyang University

Emulsion polymerization of vinylacetate was performed under different conditions. The polymerization conditions had a significant effect on the properties of the resulting polymers. Two types of heat polymerizaion and redox polymerization were attempted for the preparation of polyvinylacetate. When hydroperoxide and tartaric acid was used as an initiator for redox polymerization, polymer with small low molecular weight was produced at a high rate of polymerization. Redox polymerization was increased with the increase of the initiator concentration. In comparison with redox polymerization, polymer of a small particle during the polymerization was formed due to more rapid

rate. It led to relatively strong adhesive. It is considered that the rapid generation of particles results in the formation of a large surface area. The combination of A₁ with smallest particles and B₂ with the largest particles afforded the strongest adhesive behavior. To elucidate the morphology of the polymer, FT-IR spectroscopy, Scanning Electron Micrography, DSC thermogram were employed. It is interesting that desirable properties for better adhesive were obtained through copolymerization of vinyl acetate with EVA. The results show the considerable potential process for environmental-friendly adhesives.

감사의 글

본 논문이 이루어지기까지 걱정과 지도를 하여 주신 서경도 교수님께 진심으로 감사를 드리며 바쁘신 중에도 논문 심사를 하여 주신 서동학 교수님, 구상만 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

오늘이 있기까지 아낌없는 지원과 배려를 하여 주신 주식회사 오공 김창식회장님, 임직원, 연구소 직원 여러분에게 깊은 감사를 드리고 재료 및 화공 동문 여러분께도 진심으로 감사를 드립니다.

언제나 따뜻한 등불이 되어 아낌없는 내조를 하여 주는 사랑하는 아내 금실과 사랑스런 아들 상훈, 상용과 한없는 사랑을 주시는 할머니, 부모님, 숙부모님, 형제가족과 처가 및 친지 여러분들과 은혜를 베풀어 주신 모든 분들께 행복을 기원하며 이 작은 결실을 바칩니다.

2005 년 12 월

정 지 영 올림