

## 폴리비닐알코올모노티올의 존재하에서 Potassium Persulfate-Sodium Bisulfite계 레독스 개시제에 의한 초산비닐의 무유화제 유화중합: III

이 서 용<sup>†</sup> · 신 영 조\*

대구기능대학 환경학과, \*부산대학교 고분자공학과  
(1996년 4월 16일 접수)

### Soap-free Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Initiated by Potassium Persulfate-Sodium Bisulfite Redox System in the Presence of Poly(vinyl alcohol) Mono Thiol: III

Seo-Yong Lee<sup>†</sup> and Young-Jo Shin\*

*Department of Environmental Engineering, Taegu Polytechnic College, Taegu 703-015, Korea*  
*\*Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*  
(Received April 16, 1996)

**요 약:** 폴리비닐알코올모노티올 (PVALT)의 존재하에서 레독스 개시제로써 potassium persulfate (KPS)와 sodium bisulfite (SBS)를 사용하여 초산비닐의 무유화제 유화중합을 검토하였다. 중합 속도, 입자크기 및 입경분포도를 레독스 개시제의 농도, PVALT의 농도, 물/단량체의 비율, 중합 온도 그리고 교반속도에 따라서 조사하였다. KPS의 농도가 증가하거나 물/단량체의 비율이 감소함에 따라서 중합속도는 빨랐으며 입자크기는 커졌다. 아울러 KPS와 SBS의 레독스 반응이 정량적으로 진행됨을 알았다. PVALT의 농도는 중합속도와 입자크기에 영향을 주는 것으로 관찰되었다. 교반속도가 증가하거나 첨가된 탄산나트륨의 농도가 높아짐에 따라서 입자크기는 커졌다. 그러나 교반속도 200~300 rpm의 범위에서는 중합속도나 입자크기는 변화가 거의 없었다. 중합반응의 최대 전환율을 얻기 위한 최적 pH값은 7.8이었다.

**ABSTRACT:** Effects of potassium persulfate (KPS) and sodium bisulfite (SBS) as redox pair initiation system on soap-free emulsion polymerization of vinyl acetate in the presence of poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT) were studied. Variation of polymerization rate, particle size, and the particle size distribution were monitored as concentration of redox initiator and PVALT, ratio of water/monomer, polymerization temperature, and stirring speed changed. Both polymerization rate and particle size were increased when concentration of KPS increased or the ratio of water/monomer decreased. The redox reaction of KPS and SBS were found to be quantitative. The polymerization rate and particle size could be changed by controlling the PVALT concentration. Increased particle size was observed when stirring speed increased or the concentration of sodium carbonate increased. But the stirring speed of 200 to 300 rpm did not induce any significant change in polymerization rate or particle size. The maximum conversion rate of polymerization was achieved at pH 7.8.

**Keywords:** vinyl acetate, poly(vinyl alcohol) mono thiol, redox initiator.

## 서 론

일반적으로 유화중합은 임계미셀농도 (critical micellar concentration; CMC) 이상의 유화제 농도에서 행한다. 그러나 다수의 실험적 연구들은 유화제 부재하의 유화중합을 진행시킬 수 있음을 증명하고 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 무유화제 유화중합법은 유화제를 포함하지 않는 유화중합법이지만 실제로는 중합과정에서 부생하는 oligosoap을 함유하는 것과 분산안정성을 갖게 하기 위해 보호콜로이드를 첨가하여 행하는 유화중합법도 광의로 무유화제 유화중합법이라고 부르고 있다.<sup>3</sup> 즉 1968년 Roe와<sup>4</sup> 1969년 Robb는<sup>5</sup> 유화제의 농도가 CMC보다도 낮은 조건하에서 폴리스티렌 에멀전을 합성하였고, Mastumoto 등은<sup>6</sup> 유화제를 사용하지 않고 친수성인 sulfate기를 고분자 사슬의 말단에 제공할 수 있는 개시제를 사용하여 안정한 폴리스티렌 에멀전을 합성하였다. 그들은  $\cdot\text{RSO}_4^-$  oligomeric 이온라디칼이 중합개시에 참여하며 적어도 그들 중의 한개는 고분자사슬 말단에 결합되어 있다고 생각했으며, 생성된 라디칼 oligomer들의 친수성 때문에  $\cdot\text{RSO}_4^-$  oligomeric 이온라디칼이 에멀전 입자내부로 침투가 용이하지 않아 표면층에 잔존하고 있어 입자생성을 촉진하면서 입자들간에 상호반발을 용이하게 한다고 하였다. 그러나 많은 연구결과 고분자의 입자 안정성에 기여하는 반응성 말단기는 sulfate기 뿐만 아니라 hydroxyl기, carbonyl기 및 thiol기들도 가능하다고 알려지고 있다.

이러한 무유화제 중합공정에서는 상대적으로 potassium persulfate (KPS)와 같은 수용성 개시제의 양을 많이 사용하거나 vinyl acetate (VAc)나 acrylonitrile (AN), methyl methacrylate (MMA)와 같은 친수성 단량체나 이온성 단량체의 공중합에 의해서 안정한 고분자 에멀전을 얻을 수 있다. 그러나 무유화제 유화중합의 중합속도는 통상의 유화중합에서 보다는 낮다. 무유화제 유화중합의 기구는 "homogeneous nucleation"이 지배적이나 스티렌-KPS계에서는 "micellar nucleation" 기구로써 스티렌 oligomer가 미셀을 형성한다.<sup>7</sup> 한편 ionic comonomer를 함유할 경우에는 일반적으로 "homogeneous nucleation"이지만 comonomer가 long alkyl group과 같은 높은 이온강도를 가지면 combination 형태

로 나타난다.<sup>8</sup> Fitch 등은<sup>9</sup> MMA를 사용하여 입자형성이 "homogeneous nucleation" 기구에 의해 이루어지는 과정을 설명하였다. 즉 반응초기 단계에서 단량체에 대한  $\cdot\text{SO}_3^-$ 의 부가에 의해서 용해도는 현저히 증가하지만 사슬길이가 커짐에 따라 감소한다. 만약 사슬 성장이 회합에 의한 정지반응이 없이 계속된다면 oligomeric 이온라디칼은 불용성으로 된다. 중합은 고분자 사슬이 단량체의 부가중합에 의해서 길어지면서 계속 진행된다. 보다 짧은 사슬의 oligomer와 단량체는 우선적으로 이 고분자 입자구조 내부로 흡수되어 한개의 입자가 형성될 것이다. 이들 작은 입자들은 콜로이드 상태에서 불안정하기 때문에 응집될 것이고 이 과정은 콜로이드 상태의 안정한 입자가 형성될 때까지 반복될 것이다. 이렇게 형성된 안정한 입자는 자유라디칼과 단량체가 있는 한 계속해서 성장할 것이다.<sup>10</sup>

일반적으로 유화중합에서 입경을 결정하는 지배적 인자는 중합온도, 유화제나 분산안정제의 농도, 개시제 농도, 물/단량체의 비율 그리고 중합계의 pH 등의 화학적 인자이고, 입경분포를 결정하는 것은 교반 등의 기계적 인자이다.

본 연구에서는 변성 폴리비닐알코올인 poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT)의 존재하에서 레독스 개시제로 potassium persulfate (KPS)와 sodium bisulfite (SBS)를 사용하여 VAc의 무유화제 유화중합에서 중합조건에 따른 중합속도, 입자크기 그리고 입경분포도에 미치는 제반 인자들의 영향을 검토하였다.

## 실 험

시 약. PVALT는 전보와<sup>11</sup> 같이 합성하였으며 중합도는 1080, 검화가는 78.4%이었다. 아울러 VAc의 정제·보관은 전보와<sup>11</sup> 같이 행하였다.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Shinyo Pure Chem. Co., Japan)는 메탄올과 60℃의 물로써 세척하여 재결정 후 진공건조 하였다. 그 밖에  $\text{NaHSO}_3$  (Junsei Chem. Co., Japan),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Duksan Pharm. Co., Korea)와 hydroquinone (Janssen Chimica, Belgium) 등은 특급시약을 그대로 사용하였다. 중합반응에 사용된 물은 고도정수처리 장치 (Elgastat; Model UHQ-PS, U.S.A.)에 통과시켜 탈이온수 (deionized water; DIW)로 정제하

여 사용하였다.

**중합.** 다음의 반응 예와 같이 중합하였다. 항온조 내에 1000 mL의 사구플라스크를 설치하고, 교반속도를 조절할 수 있는 교반기, 질소가스 도입관, Dimorth 용축관 그리고 dropping funnel을 장착한 후 액체질소 기류하에서 DIW, PVALT 수용액 및 KPS 수용액의 소정농도와 VAc를 소정농도의 절반을 취하여 각각 가하고, 소정의 교반속도로 유지하여 30 °C에서 약 30분 동안 pre-emulsification시켰다. 이어서 반응기의 온도를 설정 온도로 승온시킨 후 나머지 VAc를 주입한 다음 곧바로 SBS 수용액을 주입하여 중합반응을 개시시켜서 일정시간 중합하였다.

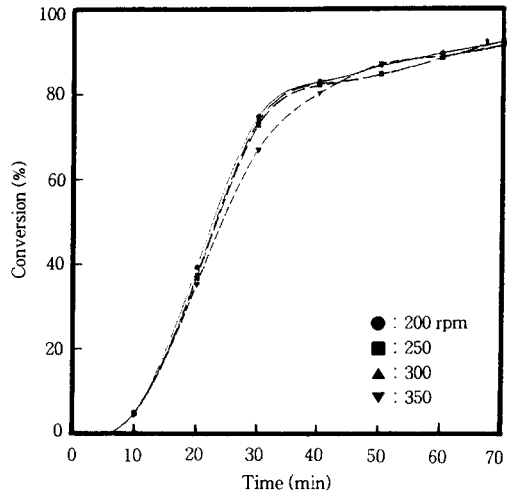
**전환율의 측정.** 중합의 진척 상황을 확인하기 위한 전환율은 반응시간에 따라 반응물 약 5 mL를 해밀턴 주사기로 채취하여 알루미늄 접시에 담아 칭량한 후, 1 mL의 5% 히드로퀴논 메틸알코올 용액을 가하여 중합반응을 정지시키고, 130 °C의 열풍건조기에서 항량건조시킨 후, 중량법에 의해 전보와<sup>11</sup> 같이 Krieger 등의<sup>12</sup> 방법에 따라 측정하였다.

**에멀전 입자크기 및 입경분포도의 측정.** 최종 입자크기와 입경분포도는 particle size analyzer와 particle counter (Model; Malvern Autocounter, U.K.)를 사용하여 25 °C에서 측정하였다. 입자크기와 입경분포도는 각각  $\bar{x}$  평균값 ( $dz$ )과 “poly”값으로 나타내었다. “Poly”값의 범위는 0에서 1사이 이었다. “Poly”값이 0에 가까우면 입경분포는 좁다.<sup>13</sup>

**결과 및 고찰**

**교반속도의 영향.** VAc의 유화중합에서 전환율과 입자크기 그리고 입경분포도에 교반속도가 미치는 영향을 조사하기 위하여 전환율을 교반속도 별로 시간에 따라 조사하였다. 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, PVALT 45.0 mmol 그리고 중합온도 60 °C, 중합시간을 70분으로 하여 교반속도를 200 rpm부터 350 rpm까지 변화시키면서 실험한 VAc의 전환율 (%)과 입자크기에 대하여 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다.

전 교반속도 공히 중합시간 10분까지는 유도기간에 해당하였으며, 이후부터 30분까지는 pH의 저하



**Figure 1.** Effect of stirring speed on the rate of emulsion polymerization.

**Table 1. Effect of Stirring Speed on Particle Size and Particle Size Distribution**

rpm	200	250	300	350
$dz$ (nm)	196.1	198.2	198.9	130.2
poly	0.084	0.079	0.062	0.066

로 인하여 개시제의 분해가 촉진되므로 이온라디칼의 생성이 증대되어 중합속도가 증가하였으나, 30분 이후에는 300 rpm까지는 중합속도가 급격히 감소하였다. 교반속도가 350 rpm으로 높아짐에 따라 고분자 입자간의 coalescence (합체)와 agglomeration (응집)에 의해서 총 입자수가 감소하여 중합속도가 다소 낮아졌다. 40분 이후부터는 모든 교반속도에서 반응입자 내부의 점도상승, 단량체의 확산속도 저하 및 단량체량의 감소로 인하여 중합속도가 낮아지는 경향을 보였다. 전환율은 교반속도가 200~300 rpm의 범위에서는 거의 변화하지 않았으나 350 rpm에서는 다소 낮게 나타났다. 한편 입자크기는 350 rpm의 경우가 200, 250 rpm보다 작는데 이것은 높은 rpm에 의한 further agglomeration의 억제에 기인한다. 즉 입자크기는 교반속도가 낮을수록 반응이 불균일하게 진행되므로 분자들의 확산분포가 불량해지는 경향이 있었다. 교반속도가 200 rpm부터 300 rpm까지는 중합이 원활히 진행되어 중합속도가 증가하였으며 중합이 가장 균일하게 진행되었다. 그러나 교반속도가

300 rpm부터 350 rpm 사이에서 고분자 입자간의 합체가 일어나서 총 입자수는 감소하고 입경은 커져서 termination rate가 커지고 따라서 중합속도가 감소하는 전환점이 형성되었다.

그러므로 본 실험에서는 교반속도를 300 rpm으로 고정하여 각 중합물 성분의 농도변화 및 중합온도 등에 대한 제반 영향들을 조사하였다.

**중합온도의 영향.** 중합반응온도와 전환율 및 입자 크기 그리고 입경분포도와의 관계를 고찰하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, PVALT 45.0 mmol 그리고 중합시간 70분, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 중합온도를 55 °C부터 70 °C까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 2와 Table 2에 각각 나타내었다.

Gardon 등의<sup>14</sup> 연구와 같이 중합온도가 상승함에 따라 전환율과 중합속도가 모두 현저히 증가하였다. 즉, 중합온도가 상승할수록 레독스 반응에 의한 개시제의 분해가 증가함에 따라서 primary particle들의 안정제 역할을 할 수 있는 sulfate oligo radical이 다량 생성되고 따라서 "homogeneous nucleation"에 의해서 생성되는 총 입자수를 증가시키기 때문에 초기의 중합속도가 급격히 증가한 후, 30분부터는 입자내에서의 단량체의 농도는 전환율이 증가함에 따라 감소하지만, 입자에 대한 자유라디칼의 수평균 증가로 인하여 level off 함을 알 수 있었다. 아울러 중합이 진행됨에 따라서 Fig. 8에서와 같이 pH값이 낮아지므로 개시제의 분해를 촉진시켜 중합속도가 가속됨을 알 수 있었다. 반면에 중합온도가 저온에서는 레독스 효과가 낮아서 중합속도가 낮아짐을 알 수 있었다. 온도가 상승함에 따라서 sulfate oligo radical의 다량 생성으로 입자수는 증가하고 입자크기는 작아졌다. 아울러 개시제의 분해속도 뿐만 아니라 물에서의 VAc의 용해도가 고온으로 인하여 증가하여 입자속에서 VAc의 수상으로의 확산공급이 증가함으로 이러한 결과들의 간접적인 요인이 되고 있다.

**PVALT 농도의 영향.** PVALT의 농도에 따른 전환율 그리고 PVALT의 농도와 입자크기 및 입경분포도와의 관계를 고찰하기 위하여 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, 그리고 중합온도 60 °C, 중합시간 70분, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 PVALT의 양을

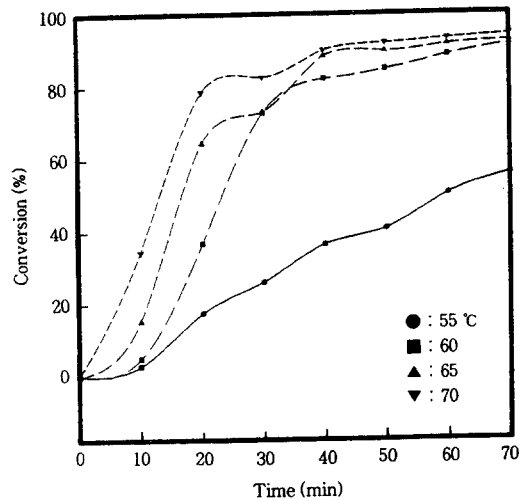


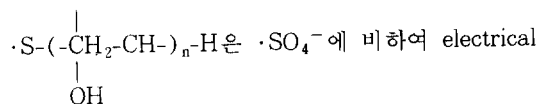
Figure 2. Effect of temperature on the rate of emulsion polymerization.

Table 2. Effect of Temperature on Particle Size and Particle Size Distribution

temp. (°C)	55	60	65	70
<i>d</i> <sub>z</sub> (nm)	292.4	198.9	163.5	162.3
poly	0.041	0.062	0.024	0.020

15.0 mmol부터 60.0 mmol까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 3과 Table 3에 각각 나타내었다.

중합시간 10분부터 40분까지의 범위에서 중합속도는 PVALT의 농도가 높아질수록 저하되어 선형적인 관계를 나타내고 있으며, 중합시간 70분에서는 PVALT의 전 농도가 공히 동일한 전환율에 도달하였다. 이것은 PVALT의 연쇄이동에 의하여 중합속도가 낮아지며, thiol (-S-H)이 소비됨에 따라서 연쇄이동 효과는 저하되고 반면에 -S-S-결합에 의한 입자의 안정성 증가에 의하여 중합속도가 급속히 증가함을 알 수 있다. 아울러 PVALT의 농도가 증가하면 thiol (-S-H)이 안정제 역할을 하여 KPS와의 반응으로 라디칼 생성속도가 촉진되어 입자수가 증가함으로 입자크기는 작아졌다. 이러한 사실들은 PVALT의 존재하에서의 유화중합은 통상적인 유화중합과는 다른 기구임을 의미한다. 일반적으로



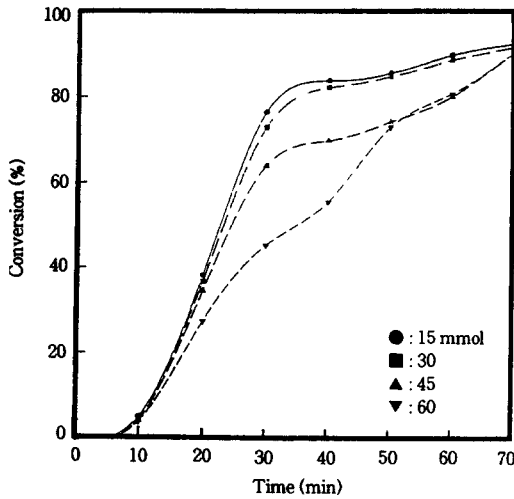


Figure 3. Effect of PVALT concentration on the rate of emulsion polymerization.

Table 3. Effect of PVALT Concentration on Particle Size and Particle Size Distribution

mmol	15	30	45	60
<i>dz</i> (nm)	317.4	265.3	198.9	124.8
poly	0.049	0.041	0.062	0.049

negative charge가 없으며 소수성 사슬 때문에 electrical negative charge를 갖는 미셀 내부로 용이하게 흡수되므로 thiol을 쓰면 이른바 “promoting effect”에<sup>15</sup> 의해서 KPS 단독으로 사용할 경우보다도 중합속도가 빠르다. 본 실험은 “homogeneous nucleation” 기구이므로 PVALT는 안정제 역할을 하는 것으로 사료된다.

**KPS 농도의 영향.** KPS의 농도와 전환율 그리고 KPS의 농도와 입자크기 및 입경분포도와 관계를 고찰하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, PVALT 45.0 mmol 그리고 중합온도 60 °C, 중합시간 70분, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 SBS의 농도를 2.00 mmol, KPS의 농도를 0.666 mmol부터 2.67 mmol까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 4와 Table 4에 각각 나타내었다.

KPS 농도가 지나치게 높을 때에는 반응 초기에 중합속도가 급속히 증가하나 중합시간이 40분이 경과하면 단량체 농도의 감소로 인해 중합속도가 감소하였다. 아울러 KPS의 농도가 증가할수록 이온라

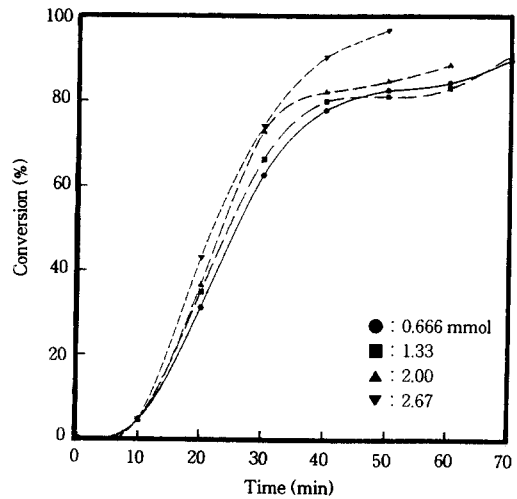


Figure 4. Effect of potassium persulfate concentration on the rate of emulsion polymerization.

Table 4. Effect of Potassium Persulfate Concentration on Particle Size and Particle Size Distribution (Sodium Bisulfite 2.00 mmole, Constant)

KPS (mmol)	0.666	1.33	2.00	2.67
<i>dz</i> (nm)	162.2	198.9	251.3	283.6
poly	0.040	0.062	0.043	0.046

디칼 생성량이 많아지므로 일정시간에서 전환율과 중합속도는 증가함과 동시에 최종 생성된 에멀전 입자의 평균직경도 증가하였으며, 입경분포도는 좁아졌다.

일반적으로 유화중합의 중합초기 단계에서 수용성 개시제인 KPS의 농도의 증가는 nucleation 속도를 증진시켜서 입자수를 증가시키므로 에멀전 입자의 입자크기는 감소한다. 성장단계에서 coagulation에 대한 입자 안정성이 개시제의 농도와 무관하면 최종 생성된 에멀전 입자의 입자크기는 개시제의 농도의 증가로 감소할 것이다. 그러나 Fig. 4와 Table 4에 각각 나타난 바와 같이 KPS의 농도가 증가할수록 일반적인 경향을 벗어났다. 이것은 KPS의 농도가 증가하면 PVALT의 라디칼이 많이 생성되어 단량체와 propagation하여 polyelectrolyte 형성으로 응집이 촉진됨으로써 평균입경이 증가하고 입자수는 감소하는 것으로 생각된다. 아울러 KPS 농도가 과량으로 사용되면 KPS가 분해되어 그 조각이 고분자사슬의 끝에 link되며 에멀전의 안정화를 위해 고분자 계면

활성제를 생성한다.

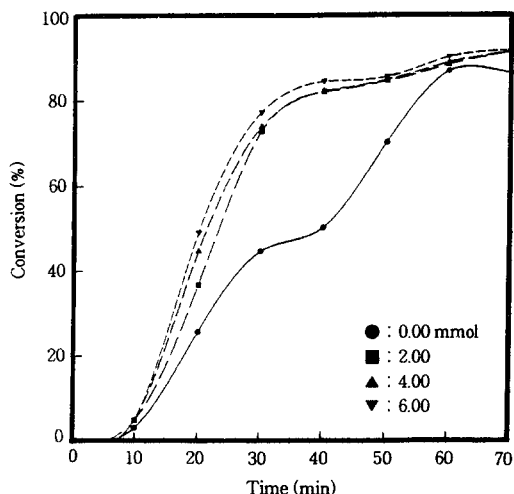
**SBS 농도의 영향.** SBS의 농도와 전환율 그리고 SBS의 농도와 입자크기 및 입경분포도와의 관계를 고찰하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, PVALT 45.0 mmol 그리고 중합온도 60 °C, 중합시간 70분, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 KPS의 농도를 2.00 mmol, SBS 농도를 0 mmol부터 6.00 mmol까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 5와 Table 5에 각각 나타내었다.

개시제로서 KPS를 단독으로 사용하여 중합할 경우 중합속도가 늦으며 KPS-SBS 레독스 개시제를 사용하는 경우 SBS의 농도에 의존하여 중합초기에 중합속도가 증가하나 KPS의 당량 mol수보다 많아도 중합속도 상승 효과가 적음을 알 수 있었다.

한편 개시제로서 KPS를 단독으로 사용하여 중합한 에멀전 입자와 KPS-SBS 레독스계 개시제를 사용한 것을 비교하면 (Table 5), 에멀전 입자의 평균입경은 전자가 후자의 경우보다도 크게 나타나는데 이것은 레독스 개시제를 사용하여 중합하였을 때 수상에서 더 많은 이온라디칼이 생성되어 더 많은 primary 고분자 입자를 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 레독스 개시제를 사용함으로써 더 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 그리고 SBS의 농도가 증가할수록 입자수가 증가하여, 중합초기에 더 높은 전환율을 얻을 수 있었으나, KPS의 당량 mol수보다 과량이면 효과가 적음을 알 수 있었다. 이것은 레독스계 중합이므로 화학당량에 지배를 받음을 알 수 있었다. 아울러 KPS-SBS 레독스계에서는 KPS의 농도가 SBS의 당량 mol수보다도 과량이면 전환율 증가의 효과가 있으나, SBS의 농도가 KPS의 당량 mol수보다 과량이라도 전환율 증가의 효과가 적었으며 평균입경은 현저히 감소함을 알 수 있었다.

유화중합에서 제내에 존재하는 입자의 수가 증가할수록 중합속도 및 중합도가 증가하는 것은 일반적인 사실이며, 에멀전의 입경은 입자표면에 존재하는 sulfate 말단기의 양에 따라 결정되는 것이 아니고, 반응 초기에 생성된 1차 입자가 응결하여 생성되는 2차 입자 (유화제에 둘러 쌓인 안정된 입자)의 수에 따라 결정되는 것으로 보인다.

Ono 등은<sup>16</sup> 에멀전 입자의 크기는 중합온도가 낮을수록, 단량체 및 개시제의 농도가 높을수록 커진다



**Figure 5.** Effect of sodium bisulfite concentration on the rate of emulsion polymerization.

**Table 5. Effect of Sodium Bisulfite Concentration on Particle Size and Particle Size Distribution (Potassium Persulfate 2.00 mmole, Constant)**

SBS (mmol)	0	2.00	4.00	6.00
<i>d<sub>z</sub></i> (nm)	420.1	251.3	189.9	111.4
poly	0.059	0.043	0.052	0.043

고하였다. KPS-SBS 레독스 개시제로서 중합할 때에는 KPS 농도가 높아지면 입자직경은 커지나, 반면에 SBS 농도가 높아지면 입자직경은 작아짐을 알 수 있었다. 이것은 NaHSO<sub>3</sub> 농도가 증가함에 따라서 반응계의 pH가 알칼리성으로 변화되므로 인하여 주쇄 PVA의 절단 및 PVA상의 라디칼의 생성이 억제되어 유화능력의 감소를 방지하여 일어나는 현상으로 사료된다.

**물/단량체 비율의 영향.** DIW/VAc의 무계비율과 전환율 그리고 DIW/VAc의 무계비율과 입자크기 및 입경분포도와의 관계를 고찰하기 위하여 중합조건을 KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, PVALT 45.0 mmol 그리고 중합온도 60 °C, 중합시간 70분, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 DIW/VAc의 무계비율을 4부터 7까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 6과 Table 6에 각각 나타내었다.

DIW/VAc의 무계비율이 증가함에 따라서 VAc의 중합속도는 느렸고 입자크기는 작았으며 입경분포도

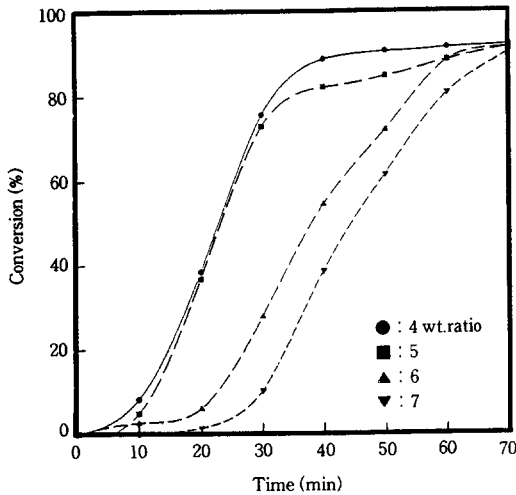


Figure 6. Effect of ratio of DIW/VAc on the rate of emulsion polymerization.

Table 6. Effect of Ratio of DIW/VAc on Particle Size and Particle Size Distribution

DIW/VAc	4	5	6	7
<i>dz</i> (nm)	424.6	198.9	125.2	89.3
poly	0.388	0.062	0.061	0.107

는 좁았다. 이러한 현상들은 물의 양이 증가하면 단량체와 개시제 그리고 안정제의 농도가 상대적으로 감소함에 기인한다. 즉, DIW/VAc의 비율이 증가할수록 VAc의 농도가 낮아지므로 oligomeric 이온 라디칼의 생성이 억제되어 최대 전환율에 소요되는 시간이 길어지며, VAc의 농도가 높아지면 중합시간 40분에서 최대 전환율에 도달하여 level off이 생겼다.

아울러 DIW/VAc의 비율이 높아짐에 따라서 중합속도가 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도의 영향.** 중합직전에 완충제로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하였을 경우의 중합속도 그리고 입자크기, 입경분포도와의 관계를 고찰하기 위하여 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, PVALT 45.0 mmol 그리고 중합 온도 60 °C, 중합시간 70분, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 양을 0 mmol부터 8 mmol까지 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 7과 Table 7에 각각 나타내었다.

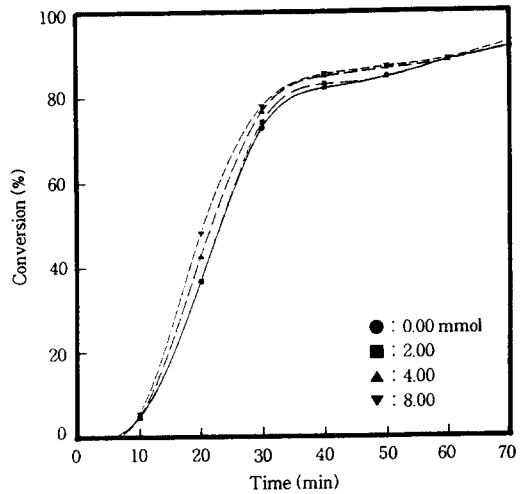


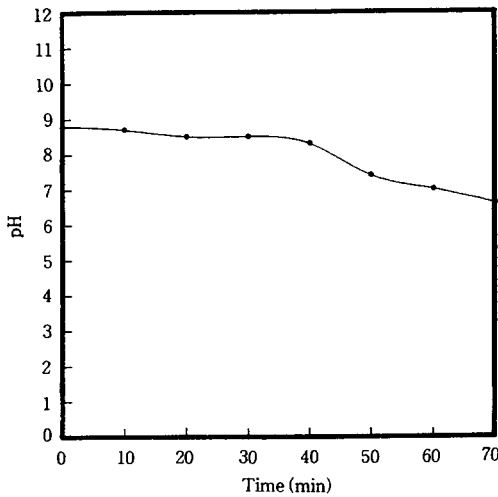
Figure 7. Effect of sodium carbonate concentration on the rate of emulsion polymerization.

Table 7. Effect of Sodium Carbonate Concentration on Particle Size and Particle Size Distribution

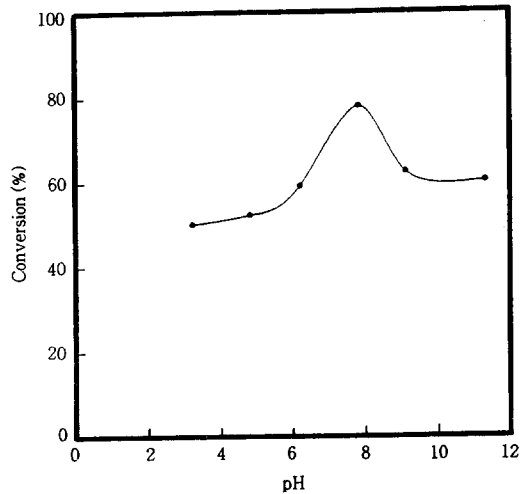
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mmol)	0	2	4	8
<i>dz</i> (nm)	198.9	242.6	388.2	585.8
poly	0.062	0.051	0.049	0.024

이 결과에서 중합속도는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도가 2 mmol까지는 거의 영향을 미치지 않으나, 4 mmol보다 높아지면 중합초기 30분까지는 적은 범위에서 증가하였다. 이것은 입자크기가 커짐에 따라서 입자에 대한 자유라디칼의 수평균 입자수가 증가함에 기인한다. 아울러 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도가 높아질수록 입자크기는 증가하였으며, 입경분포도는 좁아졌다. 그리고 입자크기와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도와의 관계는 선형적임을 알 수 있었다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도를 증가시키면 안정제의 negative charge density를 감소시켜 하나의 고분자 입자를 안정화시키는데 더 많은 안정제가 붙게 되어서, 즉 aggregation수의 증가로 예멸전의 안정성은 더욱 증가하며, 입자수는 감소하고 입자크기는 커진다. 이 결과를 응용하여 예멸전의 입자크기를 제어할 수 있는 방법을 얻을 수 있다.

**중합시간에 따른 pH의 영향.** 중합계의 시간에 따른 pH 변화와 그에 따른 전환율과의 관계를 고찰하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16



**Figure 8.** Effect of reaction time on the variation of pH value of the emulsion polymerization.



**Figure 9.** Effect of pH value of the emulsion on the rate of emulsion polymerization.

mol, KPS 2.00 mmol, SBS 2.00 mmol, PVALT 30.0 mmol 그리고 중합온도 60 °C, 중합시간 70분, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 중합시간에 따른 pH 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

중합초기에는 약알칼리성을 나타내나 중합이 진행됨에 따라  $H_2S_2O_8$ 가 생성되어 산성도를 증가시켜서 pH는 중합시간이 경과할수록 낮아지는데, 중합개시 40분부터는 현저히 낮아짐을 알 수 있었다. 즉 레독스 반응은 계속 진행되므로  $S_2O_6^{2-}$  이온 또는  $H_2SO_4$  및  $H_2SO_3$ 이 생성됨으로 인하여 pH가 낮아진다.

아울러 중합시간을 40분으로 하여 pH를 3.2부터 11.3까지 변화시키면서 실험한 결과들을 Fig. 9에 나타내었다.

pH가 3.2부터 6.2까지는 VAc 단량체의 가수분해에 의해 중합속도가 저하됨을 알 수 있었다. 즉 VAc 단량체는 가수분해되면  $CH_3-CHO$ 를 생성함으로 이것이 중합억제를 하기 때문이며, pH가 9.1부터 11.3까지는 “particle nucleation”이 없고 입자에서의 단량체의 농도가 낮으므로 oligomeric 라디칼이 생성되지 않아 중합속도가 저하됨을 알 수 있었다. 그러므로 pH 7.8에서는 가수분해 및 “particle nucleation”이 적은 범위에 해당되므로 중합속도가 가장 빠름을 알 수 있었다.

## 결 론

폴리비닐알코올모노티올 (PVALT)의 존재하에서 레독스 개시제로써  $K_2S_2O_8$ 와  $NaHSO_3$ 를 사용하여 VAc의 무유화제 유화중합을 행하고 중합에 미치는 제반 영향들을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 교반속도는 200 rpm부터 300 rpm까지의 범위에서 중합이 원활히 진행되면서 입자크기에는 영향을 주지 않았으나 350 rpm에서는 입자크기가 작아졌다.
2. 중합온도가 상승할수록 전환율과 중합속도는 증가하였으나 입자크기는 작아졌다.
3. PVALT의 농도가 증가할수록 초기 중합속도는 저하되어 선형적인 관계를 나타내었고 입자크기는 작아졌다.
4. KPS-SBS 레독스 개시제에서 KPS의 농도가 증가할수록 전환율과 입자크기는 커졌으나 SBS의 농도가 증가할수록 중합속도는 약간 증가한 반면 입자크기는 작아졌다. 아울러 KPS와 SBS의 레독스반응은 정량적으로 일어남을 알았다. 개시제를 KPS-SBS 레독스계와 KPS 단독으로 사용하여 중합할 경우 레독스계가 높은 전환율을 얻을 수 있었으며, 입자크기는 작아졌다.
5. DIW/VAc의 비율이 증가할수록 중합속도는 느



렸고 입자크기는 작아졌다.

6. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도의 증가는 중합속도에 비교적 작은 영향을 미치나 입자크기는 커졌다.

7. pH는 중합시간이 경과할수록 낮아지며, 40분에서 현저히 낮아짐을 알 수 있었다. 아울러 중합시간 40분에서 최대전환율을 얻기 위한 최적 pH값은 7.8이었다.

### 참 고 문 헌

1. L. S. Park, Y. J. Lim, and J. G. Chang, *Polymer(Korea)*, **13**, 683 (1989).
2. S. H. Yun and J. S. Shim, *Polymer(Korea)*, **10**, 373 (1986).
3. H. S. Chung, Ph. D. Dissertation, Pusan National University, Pusan, 1993.
4. C. P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 20 (1968).
5. I. D. Robb, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 417 (1969).
6. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481 (1965).
7. H. S. Chang and S. A. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1207 (1988).
8. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2193 (1977).
9. R. M. Fitch, M. P. Prenosil, and K. J. Sprick, *J. Polym. Sci. C*, **27**, 95 (1969).
10. Y. Chung-Li, J. W. Goodwin, and R. H. Ottewill, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **60**, 163 (1976).
11. S. Y. Lee, H. S. Sim, and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **19**, 883 (1995).
12. M. S. Juang and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089 (1976).
13. Z. Z. Yu, B. G. Li, M. J. Cai, B. F. Li, and K. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1209 (1995).
14. J. L. Gardon and D. J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 241 (1973).
15. P. A. Weerts, J. L. M. van der Loos, and A. L. German, *Makromol. Chem.*, **192**, 2009 (1991).
16. H. Ono and H. Saeki, *Colloid and Polym. Sci.*, **253**, 744 (1975).