

비닐 아세테이트/알킬메타크릴레이트계 공중합과 등온건조속도

김민성 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2008년 12월 18일 접수, 2009년 2월 1일 수정, 2009년 2월 9일 채택)

Isothermal Drying Rate and Copolymerization of Vinyl Acetate/Alkyl Methacrylates

Min Sung Kim and Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received December 18, 2008; Revised February 1, 2009; Accepted February 9, 2009)

초록: 비닐 아세테이트/알킬메타크릴레이트계 에멀전 공중합에서 반응온도, 개시제의 종류와 농도, 보호콜로이드인 PVA의 종류와 농도, 공단량체인 MMA, EMA의 조성비를 변화시키며 중합하였다. 제조된 공중합체인 poly(vinyl acetate-co-methyl methacrylate) (PVAc/PMMA), poly(vinyl acetate-co-ethyl methacrylate) (PVAc/PEMA)를 수분 측정기를 사용하여 100, 130, 150, 180, 200 °C에서 등온건조 시키고, 그 건조 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 등온법으로 얻은 중합체 고형화 과정의 활성화 에너지는 PVAc/PMMA > PVAc/PEMA > PVAc의 순으로 공단량체의 결사슬의 탄소수 증가에 따라 감소하였다. 접착박리강도는 동일한 조성의 공중합체에서 보호콜로이드 함량에 비례하여 증가하였고, 내수 접착박리강도는 최적의 보호콜로이드 함량에서 공단량체의 종류와 함량에 따라 PVAc/PMMA > PVAc/PEMA > PVAc 순이다.

Abstract: Water soluble vinyl acetate/alkyl methacrylate copolymers were prepared by the emulsion copolymerization of vinyl acetate and various methacrylates such as methyl methacrylate (MMA) and ethyl methacrylate (EMA). Potassium persulfate (KPS) and ammonium persulfate (APS) were used as an initiator. Poly(vinyl alcohol) (PVA) was used as a protective colloid. The drying characteristics of the prepared poly(vinyl acetate-co-methyl methacrylate) (PVAc/PMMA), poly(vinyl acetate-co-ethyl methacrylate) (PVAc/PEMA) were studied using moisture meter at the temperature between 100 and 200 °C. The significant results are described as follows. The activation energy of the isothermal drying process of the copolymers has the order of PVAc/PMMA > PVAc/PEMA > PVAc.

Keywords: vinyl acetate, alkyl methacrylate, isothermal drying rate, copolymerization.

서 론

폴리(비닐 아세테이트)계 에멀전은 폴리(비닐 알코올)을 보호콜로이드로 하여 유화 중합한 것으로 주로 내·외장용 목재나 합판, 종이 등의 접착 등 다양한 용도로 사용되고 있다.^{1,2} 또한, 합성 메카니즘의 특성상 물을 분산매로 사용하여 형성된 입자가 수상에 분산되어 있기 때문에 분자량과 고형분 함량이 높으면서도 점도를 낮게 유지할 수 있고, 고형화 과정에서 증발 물질이 주로 물이므로 유기 용제 사용규제 (VOC 규제)의 측면에서도 유리하다.^{3,4} 그러나, 폴리(비닐 아세테이트) 단일중합체는 유리전이온도가 낮아서 접착건조속도가 늦고, 내열성, 내수성, 저장안정성, 피착제의 접착성이 낮은 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 방법으로 열경화성 수지와 지분자화합물을 첨가하는 방법 등이 실용화되어 있으며 주로 vinyl chloride, vinyl

propionate, vinyl ester, acrylates, methacrylates, ethylene, acrylonitrile 등의⁵ 단량체를 공중합시켜 내열성, 내수성, 접착성을 향상시킬 수 있다.

초산비닐 에멀전의 중합과⁶⁻⁸ 열적특성에⁹⁻¹¹ 대한 연구는 대부분 PVAc 단독중합에서 보호콜로이드에 관한 연구가 주로 이루어졌으며, 초산비닐과 알킬메타크릴레이트의 공중합 특성과 공중합체의 내열성, 내수성, 접착력 및 등온건조속도 해석으로 고형화 메카니즘에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 vinyl acetate(VAc)와 alkyl methacrylate계인 methyl methacrylate(MMA), ethyl methacrylate(EMA)의 공중합에서 개시제의 종류 및 농도, 중합온도, 보호콜로이드의 종류 및 농도, 공단량체의 조성비가 중합에 미치는 영향을 확인하고, 공중합체의 고형화 과정을 등온건조 속도로 해석하여 반응속도 매개변수인 반응속도상수, 반응차수 및 분해 활성화 에너지를 구하여 열에 대한 안정성을 상호 비교하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sdseol@dau.ac.kr

등온건조 속도 해석. 수용성 에멀전 공중합체의 건조는 고형화 속도와 관련되며, 이 과정에서 산출된 반응속도 매개변수인 반응차수, 활성화 에너지는 접착제 설계의 중요한 자료가 된다. 등온하에서 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표시한다.

$$d\left(\frac{W}{W_0}\right)/dt = k\left(\frac{W}{W_0}\right)^n \quad (1)$$

여기서 w_0 는 초기 공중합체의 중량, w 는 임의의 시간에서의 공중합체의 중량이다.

분해속도 상수의 온도 의존성은 Arrhenius 식으로 표시하면 다음과 같다.

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

식 (1)과 (2)로부터 식 (3)을 구할 수 있고, 반응속도 매개변수를^{12,13} 구하기 위하여 양변에 대수를 취하면 식 (4)가 된다.

$$d\left(\frac{W}{W_0}\right)/dt = A\left(\frac{W}{W_0}\right)^n \exp(-E/RT) \quad (3)$$

$$\ln[d\left(\frac{W}{W_0}\right)/dt] = \ln A + n \ln\left(\frac{W}{W_0}\right) - E/RT \quad (4)$$

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 단량체는 Aldrich Chemical Co.에서 구입하였고, 구입한 단량체는 20% 가성소다(sodium hydroxide) 수용액으로 3회 세척한 후 감압증류하여 중합금지제를 제거하였다. 보호콜로이드로 사용된 poly(vinyl alcohol)은 일본 Kuraray Co. Ltd의 PVA-205(점도 5.0~5.6 cps, 검화도 85.5~87.5 mol%, 중합도 500), PVA-217(점도 21.0~24.0 cps, 검화도 85.5~88.5 mol%, 중합도 1700)을 사용하였고 또한, 개시제는 Junsei Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 중합에 사용된 물은 Water Deionizer (DF-500, Crystalab, Inc., U.S.A)를 이용하여 만든 탈이온수를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 단량체 및 개시제의 물성들을 Table 1

Table 1. Physical Properties of Monomers and Initiators Used in Synthesis of PVAc Copolymer Latex

Properties materials	d^{20}	M_w	b.p. (°C)	T_g (°C)	Structure
Vinyl acetate (VAc)	0.932	86.09	72.5	28	$CH_2=CHOCOCH_3$
Methyl methacrylate (MMA)	0.946	100.12	101	105	$CH_2=C(CH_3)COOH_3$
Ethyl methacrylate (EMA)	0.910	114.14	118	65	$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_5$
Ammonium persulfate (APS)	1.980	228.21	120	-	$(NH_4)_2S_2O_8$
Potassium persulfate (KPS)	2.477	270.33	100	-	$K_2S_2O_8$

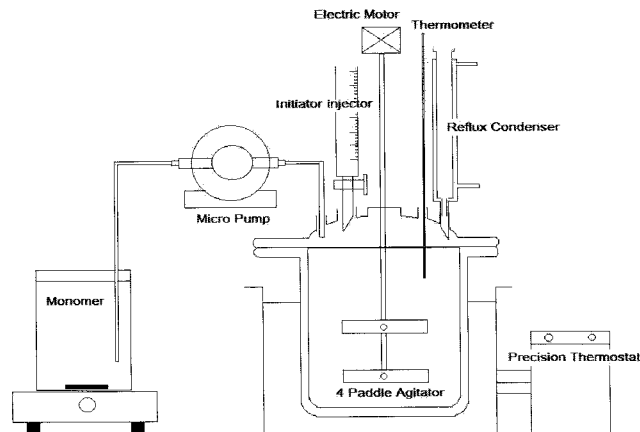


Figure 1. Experimental apparatus for copolymerization.

에 나타내었다.

실험 장치. Figure 1은 중합에 사용한 반응기로 용량 1 L의 피아렉스 재질의 상하 분리형 5구 플라스크를, 교반기로 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 패들 타입을 사용하였다. 모터는 회전 속도가 0~400 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 정밀 항온조를 사용하고, 중합 도중 반응열로 인한 단량체나 물의 증발을 막기 위해 환류냉각기를 설치하고 주반응기와외의 이음부분의 틈새는 실리콘 오일로 밀폐하였다.

중합 방법. 상온에서 1 L의 피아렉스 상하 분리형 5구 반응기에 PVA를 덩어리가 형성되지 않도록 교반을 하면서 천천히 투입한 뒤 곧바로 95 °C까지 온도를 올려 1시간 동안 교반하여 용액상태로 만든 후 온도를 80 °C로 유지시킨다. 여기에 VAc와 공단량체를 일정 비율로 혼합한 단량체의 10 wt%와 개시제 수용액의 30 wt%를 함께 먼저 투입하여 초기 중합을 진행하고, 남아있는 단량체와 개시제를 동시에 연속적으로 4시간 동안 투입하여 중합을 진행시키고 동일 온도에서 1시간 숙성하였다. 반응액의 조성은 Table 2에 정리하였다.

전환율. 반응시간에 따른 전환율(%)은 30분 간격을 두고 에멀전 반응액을 채취하여 알루미늄 접시에 담아 120 °C의 전기오븐에서 1시간 건조 후, 실온에서 30분간 방치하여 무게 감량을 측정하였다.

$$\text{전환율}(\%) = \frac{100 W_d}{W_i T_s} \quad (5)$$

W_i : 채취한 시료무게(g)

W_d : 건조 후의 시료무게(g)

T_s : 100% 전환시의 이론적인 고형분 값(분율)

평균 입자경 및 입도분포. 평균 입자경 및 입자 분포도 측정은 시료를 탈이온수로 0.5%로 희석후 COULTER사의 LS230 Model을 사용하였다. 측정 시 측정시간은 60초로 하였으며 0.04~30.0 μm 범위에서 측정하였다.

점도 측정. 점도는 Brookfield Viscometer LVDV-III 모델을 사용하여 25 °C에서 No. 61 스피ndl을 사용하여 15 rpm에서 측정하였다.

FT-IR 분석. 공중합체의 성분 분석은 NICOLET사의 FTIR 380을 이용하여 분석하였다.

분자량 측정. 분자량은 동점도(kinematic viscosity)를 측정하여

점도 평균 분자량을 구하였다. 동점도계는 ISO/DIS 3105, ASTM D 2515 규격에 따라 Capillary Viscometer 525-33/IIIc type을 사용하고 측정 온도 조절은 SCHOTT사의 Viscometer Bath CT-52 모델 사용하고, 동일 회사의 Automatic viscometer인 AVS370 모델을 연결하여 동점도 측정 조건을 조절하였다.

점도계로 측정된 점성도는 식 (6)에 의해 결정된다.¹⁴

$$\eta = \kappa \cdot t \tag{6}$$

$$[\overline{Mv}]^a = \frac{[\eta]}{K} \tag{7}$$

κ : 점도계의 보정계수 (mm^2/s^2)

t : 유체가 점도계 모세관 상부에서 하부를 통과하는 시간(s)

$[\overline{Mv}]$: 점도평균 분자량

^a : 고분자 용액 중 녹아있는 모양에 관련된 상수(-)

K : 고분자 및 용매에 의해 정해지는 상수(-)

Table 2. Compositions of Raw Materials to Synthesize Vinyl Acetate-Methacrylates Copolymers

Run No	DW (g)	VAc (g)	MMA (g)	EMA (g)	APS (g)	KPS (g)	PVA		Na ₂ CO ₃	Conversion (%)
							217	205		
1	354	208.74	4.26	-	0.85	-	32	-	0.21	98.9
2	354	202.35	10.65	-	0.85	-	32	-	0.21	98.2
3	354	195.96	17.04	-	0.85	-	32	-	0.21	97.3
4	354	208.70	-	4.26	0.85	-	32	-	0.21	98.6
5	354	202.35	-	10.65	0.85	-	32	-	0.21	97.4
6	354	195.96	-	17.04	0.85	-	32	-	0.21	96.9
7	330	202.35	10.65	-	0.85	-	15	-	0.21	86.6
8	336	202.35	10.65	-	0.85	-	19	-	0.21	89.2
9	342	202.35	10.65	-	0.85	-	23	-	0.21	89.7
10	348	202.35	10.65	-	0.85	-	28	-	0.21	93.2
11	360	202.35	10.65	-	0.85	-	36	-	0.21	98.4
12	366	202.35	10.65	-	0.85	-	40	-	0.21	97.8
13	372	202.35	10.65	-	0.85	-	45	-	0.21	95.0
14	330	202.35	-	10.65	0.85	-	15	-	0.21	86.1
15	336	202.35	-	10.65	0.85	-	19	-	0.21	88.9
16	342	202.35	-	10.65	0.85	-	23	-	0.21	90.3
17	348	202.35	-	10.65	0.85	-	28	-	0.21	93.0
18	360	202.35	-	10.65	0.85	-	36	-	0.21	98.6
19	366	202.35	-	10.65	0.85	-	40	-	0.21	97.6
20	372	202.35	-	10.65	0.85	-	45	-	0.21	95.3
21	330	208.74	4.26	-	0.85	-	15	-	0.21	87.1
22	336	208.74	4.26	-	0.85	-	19	-	0.21	89.4
23	342	208.74	4.26	-	0.85	-	23	-	0.21	90.2
24	348	208.74	4.26	-	0.85	-	28	-	0.21	94.4
25	360	208.74	4.26	-	0.85	-	36	-	0.21	99.2
26	366	208.74	4.26	-	0.85	-	40	-	0.21	97.6
27	372	208.74	4.26	-	0.85	-	45	-	0.21	95.3
28	330	208.74	-	4.26	0.85	-	15	-	0.21	87.1
29	336	208.74	-	4.26	0.85	-	19	-	0.21	89.4
30	342	208.74	-	4.26	0.85	-	23	-	0.21	90.2
31	348	208.74	-	4.26	0.85	-	28	-	0.21	94.4
32	360	208.74	-	4.26	0.85	-	36	-	0.21	99.2
33	366	208.74	-	4.26	0.85	-	40	-	0.21	97.6
34	372	208.74	-	4.26	0.85	-	45	-	0.21	95.3
35	353	208.74	4.26	-	0.43	-	32	-	0.21	85.8
36	355	208.74	4.26	-	1.70	-	32	-	0.21	98.7
37	353	208.74	-	4.26	0.43	-	32	-	0.21	86.1
38	355	208.74	-	4.26	1.70	-	32	-	0.21	98.5
39	353	208.74	4.26	-	-	0.43	32	-	0.21	85.0
40	354	208.74	4.26	-	-	0.85	32	-	0.21	94.2
41	355	208.74	4.26	-	-	1.70	32	-	0.21	94.4
42	353	208.74	-	4.26	-	0.43	32	-	0.21	97.3
43	354	208.74	-	4.26	-	0.85	32	-	0.21	98.0
44	355	208.74	-	4.26	-	1.70	32	-	0.21	98.2
45	353	208.74	4.26	-	0.43	-	-	32	0.21	84.0
46	354	208.74	4.26	-	0.85	-	-	32	0.21	94.4
47	355	208.74	4.26	-	1.70	-	-	32	0.21	95.1
48	353	208.74	4.26	-	-	0.43	-	32	0.21	83.8
49	354	208.74	4.26	-	-	0.85	-	32	0.21	93.1
50	355	208.74	4.26	-	-	1.70	-	32	0.21	94.7
51	354	213.00	0.00	-	0.85	-	32	-	0.21	99.5
52	354	213.00	0.00	-	0.85	-	32	0.21	99.1	

먼저 용매 점도를 측정하여 상대점도를 구한 뒤 비점도와 환산점도를 구하고 식 (7)에 의해 분자량을 구하였다. 이때 측정 액은 탈이온수를 이용하여 1/20배로 희석하였다.

등온건조 속도 측정. 시료 0.50±0.01 g을 알루미늄 팬에 넣어 100, 130, 150, 180, 200 °C로 등온온도를 변화시켜 120초 동안 스위스 메틀러사의 HG53 Halogen moisture analyser로 중량변화를 5번 측정하여 평균값을 구하였다.

접착박리강도 및 내수 접착박리강도 측정. 접착박리강도는 한국 산업규격(KS)에 ‘접착제의 박리접착강도 시험방법(M 3725)’에 따라 측정하였다. 너비와 길이가 각각 25 mm, 15 mm인 두 장의 종이에 시료를 슬 도포법을 이용하여 도포 후 접착시키고 120 °C의 오븐에서 10분 건조하여 박리강도시험기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 사용하여 100 mm/min의 속도로 5회 측정 후 평균값을 구하였다.

내수 접착박리강도는 위와 동일한 조건으로 접착시킨 후 30분 동안 상온에서 물에 담근 후 물기를 제거하고 곧바로 박리강도시험기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 사용하여 100 mm/min의 속도로 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

결과 및 토론

개시제의 영향. 개시제의 종류가 중합속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 단량체 대비 PVA-217 15 wt% 용액에 VAc와 MMA를 98:2의 비율로 혼합한 단량체와 개시제로 단량체 대비 0.4 wt%의 APS와 KPS를 각각 주입하여 80 °C에서 240분 동안 공중합시켜 시간변화에 따른 전환율을 비교한 것을 Figure 2에 나타내었다. 반응온도 80 °C에서 APS의 반감기는 80분, KPS의 반감기는 3.6시간으로 APS를 사용한 경우가 KPS를 사용한 경우보다 전환율이 98.9%로 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 APS 및 KPS와 같은 음이온 개시제는 반응온도에 의존하여 라디칼로 분해되므로 KPS에 비해 낮은 분해 온도를 가지고 있는 APS가 수상에서 라디칼 분해 속도가 빠르기 때문이다. 또한, APS를 사용한 경우와 KPS를 사용한 경우 모두 응집물이 적고 안정된 공중합체를 얻을 수 있었으므로 단위 시간당 전환율이 높게 나타난 APS를 최적 개시제로 선정하였다.

Figure 3은 최적 개시제 APS의 농도 변화에 따른 전환율 변화곡선으로 단량체 대비 APS의 농도를 0.2~0.8 wt%까지 변화시켜 시간변화에 따른 전환율을 나타내었다. APS 농도가 증가할수록 반응 시간 90분 이후부터 반응속도가 급격히 증가되다가 180분 이후에는 농도 0.4 wt%와 0.8 wt%의 전환율이 98% 전후로 거의 동일하게 나타났다. 0.8 wt%의 경우 개시제의 양이 많아서 열분해에 의한 라

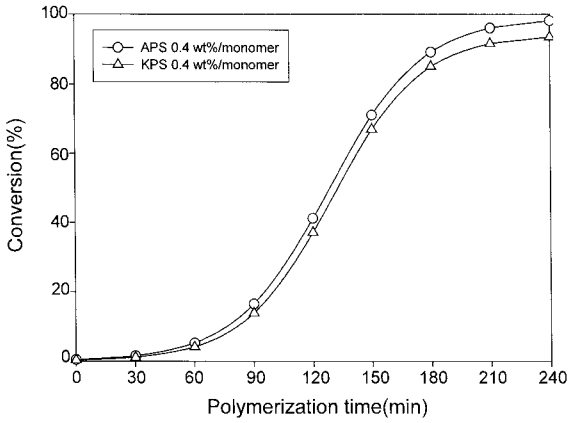


Figure 2. Effect of different initiators on the conversion of VAc/MMA(98/2) copolymerization.

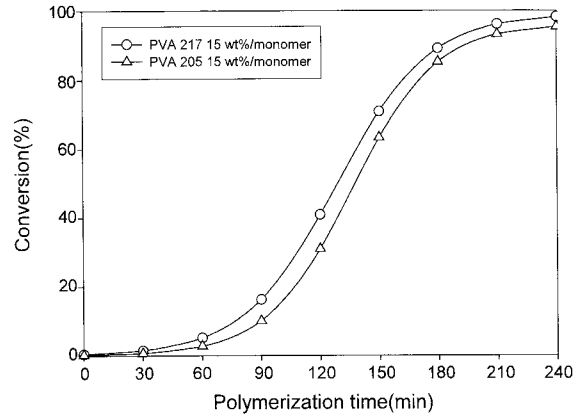


Figure 4. The conversion of VAc/MMA monomer mixture with 15 wt% PVA-217 and 15 wt% PVA-205.

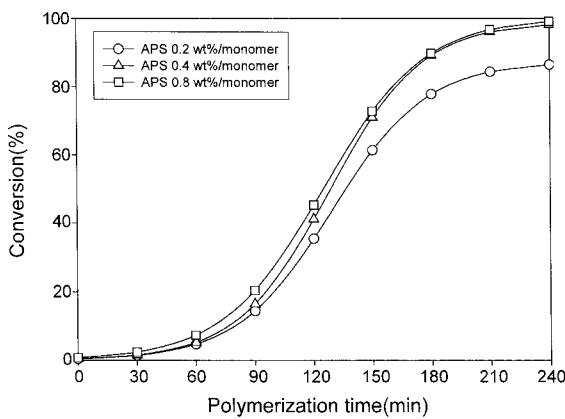


Figure 3. Variation of conversion of the copolymer polymerized with VAc/MMA (98/2) and APS initiator.

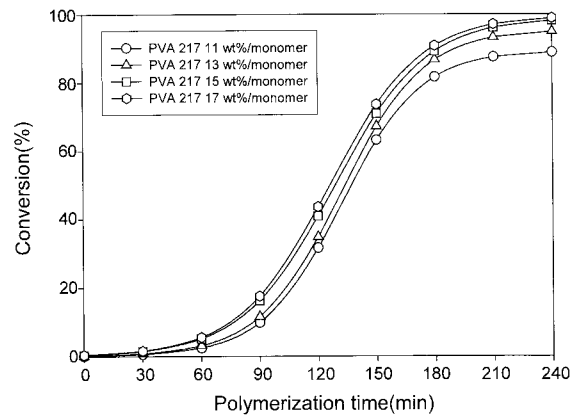


Figure 5. Effect of protective colloid (PVA-217) concentration on the conversion of VAc/MMA monomer mixture.

디칼이 쉽게 생성되어 많은 곳에서 중합반응이 일어나므로 전환율은 높게 나타나지만 그 중합열 때문에 보호콜로이드인 PVA의 물에 대한 용해도가 높아져 수상에 존재하는 단량체끼리 서로 반응할 기회가 커짐으로 응집물이 생기는 불안정한 에멀전 상태를 나타내었다. 이러한 결과를 통해 응집물 생성 없이 높은 전환율을 얻기 위한 최적의 개시제 농도는 단량체 대비 APS 0.4 wt% 임을 확인할 수 있었다.

보호콜로이드 영향. 보호콜로이드 종류(PVA-205, PVA-217)에 따른 영향을 알아보기 위해 단량체 대비 PVA의 함량을 각각 15 wt%로 하고 0.4 wt%의 APS를 사용해 반응온도 80 °C에서 240분 동안 VAc/MMA(98:2)를 공중합시키며 시간에 따른 전환율을 측정 한 결과를 Figure 4에 나타내었다. PVA-217의 경우에 전환율이 98.9%로 PVA-205에 비하여 전환율 약 5.5% 이상 증가됨을 알 수 있다. PVA-205와 PVA-217은 모두 부분 겹화물이나 PVA-217이 PVA-205에 비해 높은 중합도(분자량)를 가지므로 전환율이 높게 나왔다. 이는 중합도가 높을수록 PVA의 보호콜로이드성이 커지기 때문이다.

Figure 5는 PVA 217의 함량을 단량체 대비 11~17 wt%로 변화시켜 VAc/MMA(98:2)를 공중합하여 전환율을 측정한 결과를 보여 준다. 90분 이후부터 전환율이 급격히 증가하면서 180분 이후 전환율이 15 wt%와 17 wt%가 모두 90% 이상되면서 240분에 거의 99%

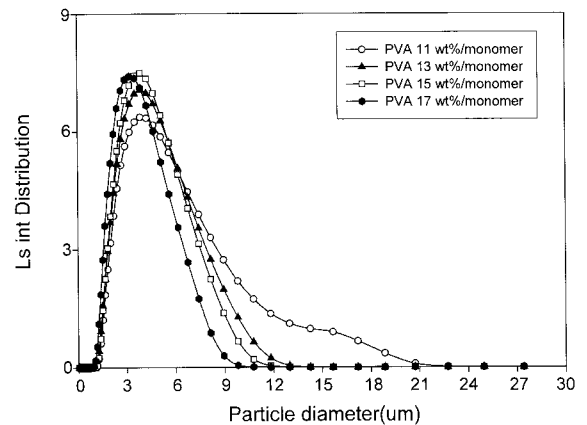


Figure 6. Variation of the particle size of (vinyl acetate-methyl methacrylate) copolymer with the concentration of PVA-217. The copolymer was synthesized from VAc/MMA(98/2) monomer mixture.

에 도달하였다. 이는 보호콜로이드의 양이 늘어날수록 입자계면이 보호콜로이드 분자로 완전히 쌓이게 되면서 중합 중에 입자를 안정화시키고 또한, 새로운 입자의 생성을 유도하여 성장하는 입자와 함께 반응장소를 많이 제공함으로써 중합속도가 증가되기 때문이다.

VAc/MMA(98:2)로부터 합성한 공중합체에서 PVA의 함량변화에 따른 입자의 크기 및 입자분포를 Figure 6에 나타내었다. PVA의 함량이 증가할수록 입자크기는 5.3~3.3 μm로 감소되고, 좁은 가우스분포 곡선을 나타내었다.

Figure 7은 PVA 217의 함량 증가에 따른 점도 변화를 나타낸 것으로 15 wt%까지 점도가 완만하게 증가하다가 그 이상에서 점도가 급격히 증가하여 입자의 응집이 많이 생겼다. 결론적으로 단량체 대비 PVA의 함량 15 wt%에서 높은 전환율을 가지면서 입자분포가 균일하며 안정된 중합체가 생성되었다.

중합온도의 영향. Figure 8은 중합온도가 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 VAc와 MMA를 98:2 비율로 혼합하여 PVA-217의 함량을 단량체 대비 15 wt%, 중합시간 240분에서 중합온도를 70~85 °C까지 변화시켜 시간에 따른 전환율을 비교한 결과를 보여준다. 각 온도에서 중합시간 90분 이후부터 반응속도가 급격히 증가하다가 180분 이후에 서서히 증가함을 나타내었다. 80 °C와 85 °C의 경우 전환율이 120분부터는 거의 비슷하게 나타나지만 85 °C의 경우 높은 온도로 인해 PVA의 물에 대한 용해도가 증가하여 단량체에 대한 보호콜로이드성이 감소하므로 입자간의 응집현상이 많이 일어났다. 따라서, 보호콜로이드의 안정성을 고려하여 중합온도 80 °C

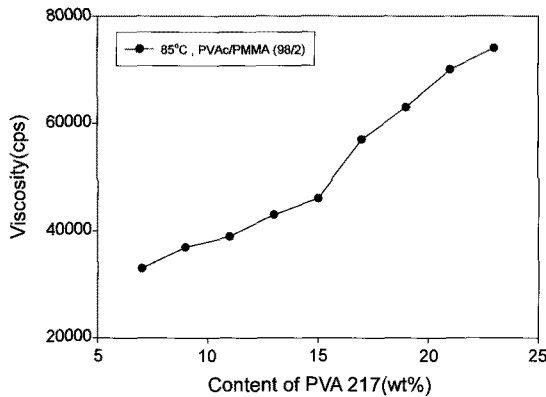


Figure 7. Variation of viscosity of (vinyl acetate-methyl methacrylate) copolymer with the concentration of PVA-217. The copolymer was synthesized from VAc/MMA(98/2) monomer mixture.

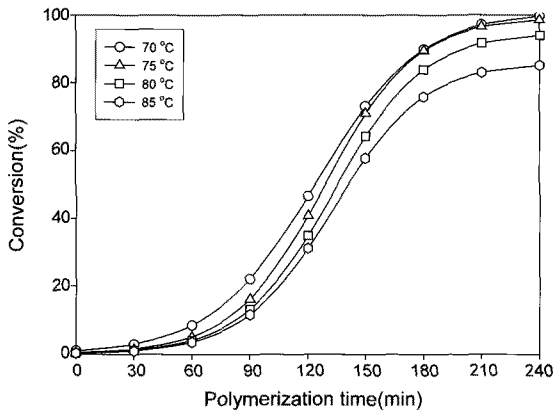


Figure 8. Effect of temperature on the copolymerization rate of VAc/MMA (98/2) mixture.

가 최적임을 확인하였다.

공중합체의 물성 확인. Figure 9는 PVAc 단독 중합체와 PVAc/PMMA, PVAc/EMA, PVAc/BMA의 적외선 분광분석 스펙트럼을 각각 나타내었다. 초산비닐의 특성파장인 -C=O의 신축진동 1730 cm⁻¹, 알킬 메타크릴레이트의 특성 파장치인 -CH의 신축진동 2930 cm⁻¹에서 각각 나타나는 것으로 보아 공중합체가 형성되었음을 확인하였다.

Table 3는 초산비닐에 공단량체 MMA, EMA의 조성을 변화시켜 중합한 공중합 고분자의 분자량을 식 (7)에 의해 구한 점도평균 분자

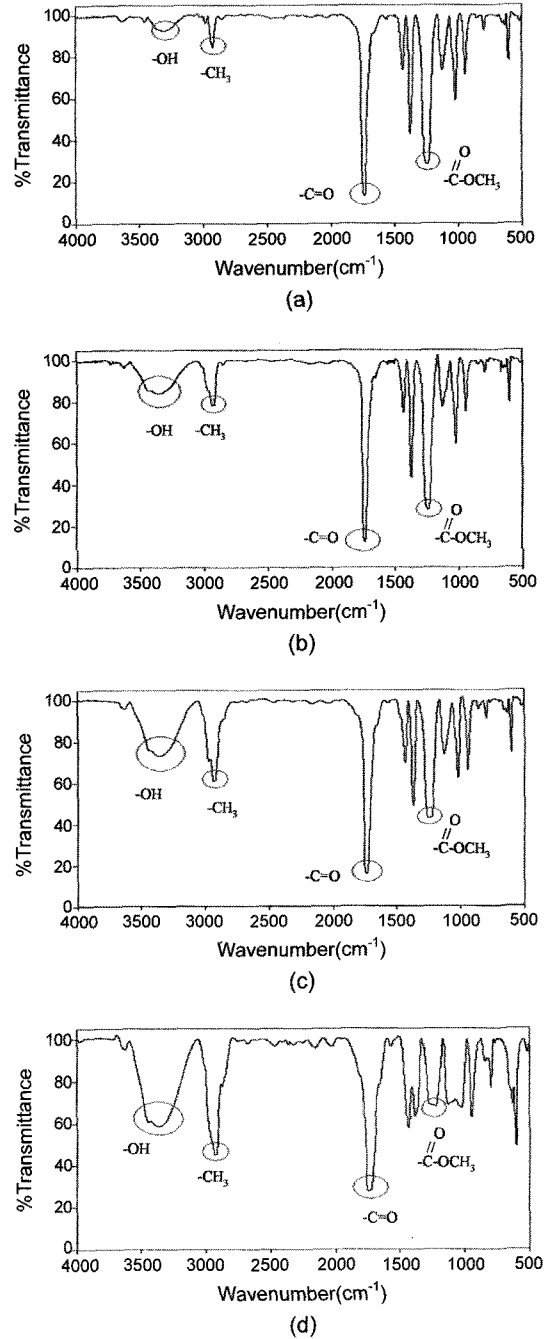


Figure 9. FT-IR spectra of the copolymers with vinyl acetate and various methacrylate comonomers.

량 값이다. 식에 사용된 상수는 $\kappa=2.640 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, $a=0.72$, $K=9.3 \times 10^{-3}$ 이다. 공중합체의 분자량은 공단량체의 조성비에는 무관하며, 단일 중합체보다는 공중합체가 분자량이 높았다.

등온건조 속도 해석. 공단량체인 MMA, EMA의 조성을 0~8 wt%로 변화시킨 공중합체의 등온열분해속도를 해석하였다.

Figure 10은 VAc/EMA(95/5) 단량체로부터 중합한 시료를 온도를 변화시켜 구한 중량감소 곡선이다. 등온온도가 증가할수록 분해

Table 3. Viscosity-Average Molecular Weight of the Copolymers Synthesized at the Monomer/Comonomer Concentrations

Monomer/Comonomer composition in the feed	η_r	η_{sp}	η_{red}	η	$[\overline{M}_v]$
100/0 VAc/MMA	1.805	0.805	10.057	2.915	25803.9
VAc/MMA	1.816	0.816	10.201	2.933	26317.3
98/2 VAc/EMA	1.833	0.833	10.417	2.961	27092.7
VAc/BMA	1.839	0.839	10.489	2.971	27352.6
VAc/MMA	1.856	0.856	10.704	2.998	28136.3
95/5 VAc/EMA	1.879	0.879	10.991	3.036	29190.8
VAc/BMA	1.868	0.868	10.848	3.017	28662.2
VAc/MMA	1.828	0.828	10.345	2.952	26833.6
92/8 VAc/EMA	1.851	0.851	10.632	2.989	27874.4
VAc/BMA	1.874	0.874	10.920	3.260	28926.2

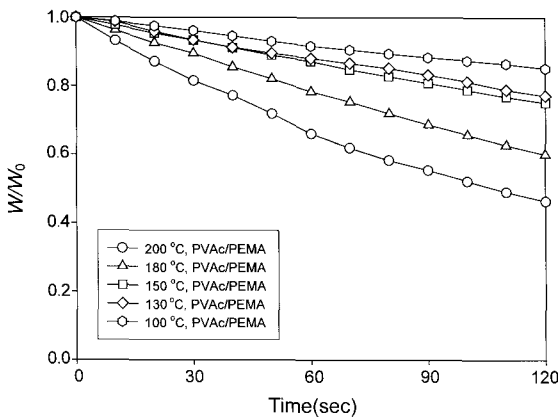


Figure 10. Weight variation of vinylacetate-ethyl methacrylate copolymer with drying time at 100, 130, 150, 180, and 200 °C.

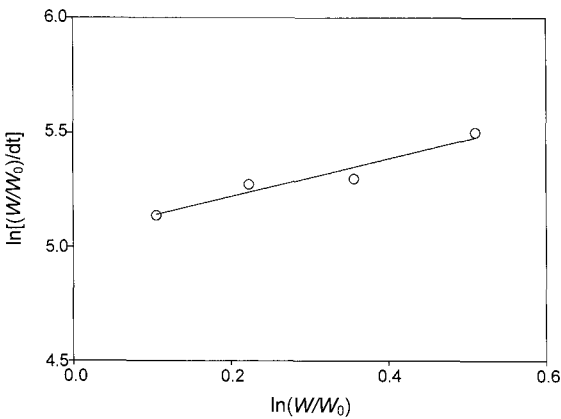


Figure 11. Plot of the determination of reaction order of copolymerization of VAc/EMA (95/5).

율이 급격히 감소됨을 알 수 있다. 이러한 감량곡선을 이론식 (4)에 의하여 $\ln[(W/W_0)/dt]$ 와 $\ln[(W/W_0)]$ 를 도시하여 기울기로부터 반응 차수를 구할 수 있다.

Figure 11는 $\ln[(W/W_0)/dt]$ 와 $\ln[(W/W_0)]$ 를 도시한 결과 기울기로부터 구한 반응차수 0.89로 1차에 근접하여 적분법 1차 반응 속도 해석이 가능하다. Figure 12는 VAc/EMA (95/5) 단량체로부터 중합한 공중합의 등온온도별 자료를 적분법으로 도시하여 기울기로부터 반응속도상수를 구한 결과를 보여준다.

Figure 13과 같이 각 등온온도별 Arrhenius plot의 기울기로부터 구한 활성화에너지를 Table 4에 나타내었다. 일정한 공단량체의 조성비에 대해서 활성화 에너지는 공단량체의 함량에는 비례하고, 공단량체 종류에 대해서는 $\text{MMA} > \text{EMA}$ 의 순으로 공단량체 결사슬의 단소수가 증가할수록 감소되었고,¹⁵ PVAc 단독 중합체보다는 열안정성이 높아짐을 확인하였다.

접착력 및 내수력. Table 5는 공단량체의 종류와 보호콜로이드 함량변화에 따른 접착박리강도를 나타낸 것으로 표에서 보는 바와 같이 동일 공중합체의 조성에서 보호콜로이드 함량에는 비례하여 1.24~2.68 kgf/2.5 cm로 되어 전체적으로 PVAc 단독 중합체보다는 공중합체가 상승됨을 알 수 있다.

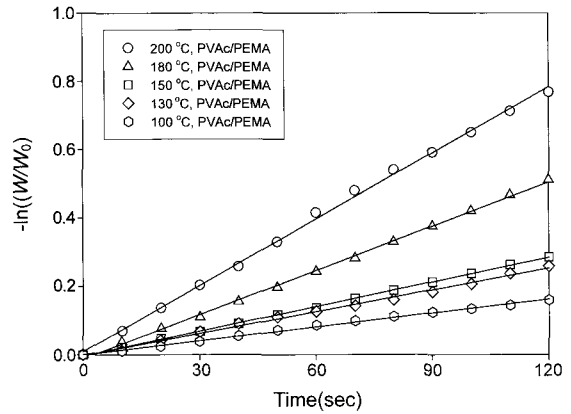


Figure 12. Determination of reaction rate constant by integral method of experimental data of VAc/EMA (95/5) copolymerization.

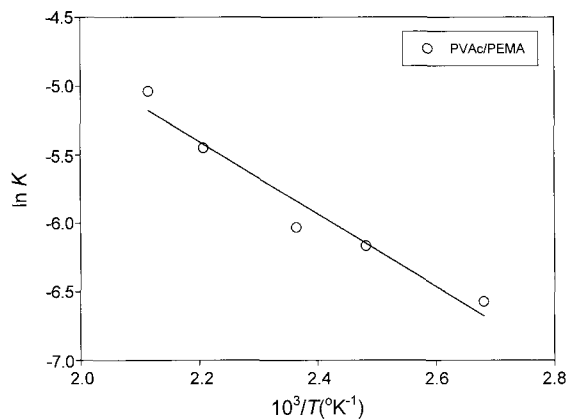


Figure 13. Temperature dependency of the copolymerization of VAc/EMA (95/5) monomer mixture.

Table 4. Calculated First-Order Activation Energy of the Vinyl Acetate-Methacrylate Copolymers by Integral Method

Monomer/Comonomer composition in the feed	Activation energy (kcal/mol)	Correlation coefficient
100/0 VAc/MMA	4.3	0.99
98/2 VAc/MMA VAc/EMA	4.8	0.99
	4.6	0.98
95/5 VAc/MMA VAc/EMA	5.2	0.99
	4.9	0.99
92/8 VAc/MMA VAc/EMA	5.3	0.98
	5.1	0.99

Table 5. Peel Strength of the Copolymers Polymerized with Different Protective Colloid Composition

PVA content (wt%/monomer)	Peel strength(kg/2.5 cm)		
	VAc/MMA (100/0)	VAc/MMA (95/5)	VAc/EMA (95/5)
7	1.12	1.24	1.26
9	1.33	1.35	1.33
11	1.66	1.72	1.69
13	1.92	2.21	2.24
15	2.44	2.55	2.52
17	2.56	2.62	2.61
19	2.61	2.68	2.65
21	2.63	2.70	2.68

Table 6. Water Resistance Peel Strength of the Vinyl Acetate-Methacrylate Copolymers

Monomer/Comonomer composition in the feed	Water resistance peel strength (Kg/2.5 cm)
100/0 VAc/MMA	0.73
98/2 VAc/MMA VAc/EMA	1.13
	1.06
95/5 VAc/MMA VAc/EMA	1.44
	1.38
92/8 VAc/MMA VAc/EMA	1.51
	1.45

Table 6은 공단량체의 종류와 조성비를 변화시킨 내수 접착박리강도이다. 전체적으로 초산비닐 단일중합체보다는 높은 1.06~1.51 kgf/2.5 cm의 내수 접착박리강도를 나타내었다. 또한, 공단량체의 조성비에 비례하고 일정한 조성에서는 PVAc/MMA > PVAc/EMA > PVAc 순이다.

결 론

비닐아세테이트/알킬메타크릴레이트계 에멀전 공중합에서 반응온도 70~85 °C, 단량체 대비 개시제(KPS, APS)의 농도 0.2~0.8 wt%, 보호콜로이드(PVA)의 종류(205,217)와 농도 7~21 wt%, 공

단량체(MMA, EMA)의 조성비를 2~8 wt% 각각 변화시켜 중합된 공중합체 PVAc/PMMA, PVAc/PEMA를 수분 측정기를 사용하여 100, 130, 150, 180, 200 °C에서 등은 건조시키고, 그 건조 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 단량체 대비 개시제 APS 0.4 wt%, PVA-217 15 wt%, 중합 온도 80 °C, 중합시간 240분에서 95% 이상의 높은 전환율을 얻었다. 이때 최적의 입자크기는 4.3 μm이다.

2) 공중합체의 점도 평균분자량 (\overline{M}_w)은 26300~29200로 나타났다.

3) 등온법으로 얻은 중합체 고형화과정의 활성화 에너지는 PVAc/PMMA > PVAc/PEMA > PVAc의 순으로 공단량체의 결사슬의 탄소 수 증가에 따라 감소하였다.

4) 접착박리강도는 동일한 조성의 공중합체에서 보호콜로이드 함량에 비례하였으나, 공단량체의 종류와 함량에는 무관하였고, 내수 접착박리강도는 최적의 보호콜로이드 함량에서 공단량체의 종류와 함량에 따라 PVAc/PMMA > PVAc/PEMA > PVAc 순이다.

감사의 글: 본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Korea Institute for Industrial Economics & Trade, Tech. Adhesive, Sep. (1983).
2. M. H. Park and J. H. Kim, *Polymer Science and Technology*, **6**, 596 (1995).
3. S. T. Eckersley and A. Rudin, *J. Coat. Technol.*, **62**, 89 (1990).
4. J.-C. Lim, B. -S. Kim, and S.-Y. Choi, *Polymer Science and Technology*, **6**, 213 (1995).
5. H. Yildirim Erbil, *Vinyl acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*, p 165-166 (2000).
6. S. Y. Lee, H. S. Sim, and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **19**, 883 (1995).
7. S. Y. Lee and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **21**, 885 (1997).
8. S. Y. Lee and L. S. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 579 (2000).
9. J. K. Lim, S. R. Lee, D. J. Park, and S. D. Seul, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **8**, 5438 (2002).
10. J. B. Kwon, N. W. Lee, and S. D. Seul, *J. KIIS*, **18**, 81 (2003).
11. S.-J. Hong, S. C. Oh, H.-P. Lee, H. T. Kim, and K.-O. Yoo, *Hwahak Konghak*, **37**, 515 (1999).
12. J. R. MacCallum and Tanner, *Eur. Polym. J.*, **6**, 913 (1970).
13. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 226 (1889).
14. Robert L. Cleland and Water H. Stockmayer, *Polym. Sci.*, **17**, 473 (1995).
15. S.-D. Seul, D.-K. Kim, and S.-W. Park, *Hwahak Konghak*, **25**, 237 (1987).