

Polyvnyl alcohol 용액 존재하에서 PVAc latex 제조와 열적특성

임재길, 이선룡, 박덕재*, 설수덕
 동아대학교 공과대학 화학공학과

Synthesis and thermal properties of PVAc latex
 in the presence of polyvinyl alcohol solution

Jae-Keel Lim, Sun-Ryong Lee, Duck-Jei Park*, Soo-Duk Seul
 Department of Chem. Eng., College of Engineering Dong-A Univ., Busan, Korea
 DaeRyung Co., Ltd., Kimhae-city, Korea*

서론

복합 Latex polymer는 고분자 블렌딩과 공중합의 물성과는 달리 내부의 Polyvinyl acetate의 특성과 외부의 보호콜로이드 Polyvinyl alcohol의 물성을 가진 PVAc 재료의 입장에서 요구되는 물성의 다양화, 자원의 고도이용, 재료의 고부가 가치화 등 여러가지 관점으로부터 주목을 받고 있다. 이 latex를 열시차주사열량계(DSC)로 분석하여 열중량법으로 얻은 곡선의 모양에 따라 반응기구 특성치인 분해반응정수, 활성화에너지, 반응차수 및 빈도계수를 결정할 수 있고 이러한 특성치는 고분자물질의 열화메카니즘[1]이나 열안전성[2] 결정에 중요한 역할을 한다. 본 연구에서는 열중량법중 미분법의 하나인 Kissinger법을[3] 이용하여 PVAc 복합 Latex의 활성화 에너지를 고찰해 보았다.

이론

유화중합을 이용한 composite particle의 제조에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 이루어 졌는데, Patsiga[4]등은 polyvinyl acetate/styrene 계의 유화중합 반응속도를 연구하였고, Hughes와 Brown[5]은 latex composite의 합성하여 온도에 대한 torsional modulus를 실험하고 copolymer나 mechanical blending등의 경우와 비교하였다.

1. 열중량법

열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표시한다.

$$dc/dt = k(1-c)^n \quad (1)$$

분해속도정수의 온도 의존성은 Arrhenius표현으로 식 (2)와 같다.

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

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

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

1.1. Kissinger법

Kissinger법은 열중량곡선에서 최대의 미분값을 가지는 점의 온도를 T_m 이라 하고 이것을 이용해서 활성화에너지를 구하는 방법이다. T_m 은 DTA곡선의 정점에 해당되는 온도이다. 식 (3)을 t에 대하여 미분하면 다음식이 얻어진다.

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

식 (4)에서 가열속도(β)는 식 (5)와 같다.

$$\beta = dT/dt \quad (5)$$

온도의 함수로서 반응율을 알기 위하여 Murry와 While의 근사법[6]을 이용하여 식 (3)을

적분하면 식 (6)이 되며,

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right) = \frac{ART_m^2}{E\beta} \exp(-E/RT_m) \left(1 - \frac{2RT_m}{E} \right) \quad (6)$$

식 (4)와 식 (6)을 결합하면 식 (7)이 된다.

$$n(1-c)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (7)$$

Kissinger는 $n(1-c)^{n-1}$ 이 가열속도에 무관하고 거의 1차반응인 경우를 가정하여, 식 (4)로부터 식(8)을 얻었다.

$$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (8)$$

식 (8)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 식 (9)가 얻어지며 이 식으로부터 $\ln(\beta/T_m^2)$ 와 $1/T_m$ 을 도시하여 활성화 에너지를 얻을 수 있다.

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

실 험

중합에 사용된 vinyl acetate(VAc) Aldrich 1급 시약을 감압 증류하여 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS)를 Junsei Chemical Co, Ltd.의 1급 시약을, 보호 콜로이드는 Kuraray사의 Polyvinyl acetate(PVA)를 정제 없이 사용하였다. 중합에 사용된 물은 탈이온수 (Deionized water)를 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 장치

본 연구에서 중합에 사용된 반응기는 용량 1000 mL의 Pyrex 상하분리형5구 플라스크를, 교반기는 stainless 재질의 날개가 상하4개인 paddle type을 사용하였다. 모터는 회전속도가 500 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0-100℃까지 조절되는 물중탕을 사용하였고 온도계는 일반 알코올 온도계를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다.

2-2. 실험방법

반응기에서 Polyvinyl alcohol(PVA)을 85℃에서 1시간 가량 녹여 용액상태로 만든 후 감압 증류한 vinyl acetate를 APS를 개시제로 seed를 만든 후 seed를 성장시켜 Polyvinyl acetate homopolymer를 중합하였다. 본 실험에서는 유화제를 사용하지 않고 안정성이 우수하고 한 입자내에 복합 성분이 존재하는 poly vinyl acetate의 복합 latex polymer를 보호콜로이드, 개시제 농도, 중합온도, 교반속도 등의 반응변수 조건에 따라 단계 중합법으로 제조하는 조건을 확립하여 그 구조를 확인하고, PVA와 VAc의 농도를 바꿔 열시차주사열량계(DSC)를 측정하여 Kissinger's method에 적용시켜 활성화에너지 값을 확인하여 보았다.

결과 및 고찰

1. 개시제의 영향

Fig. 1은 개시제가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 보호콜로이드를 단량체에 대해 10 wt%를 사용하여 85℃에서 VAc을 APS의 양을 달리하여 seed 중합법으로 중합한 경우의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 VAc중합시

APS의 농도 0.37 wt%/monomer 이상에서 98 % 이상의 전환율을 나타내었다. 반응도중 APS 농도 0.45 wt%/monomer 에서는 반응도중 응집물 생성이 또 APS 농도 0.25 wt%/monomer 에서는 전환율이 90 % 이하로 저조함을 보였다. KPS, APS 두 음이온 개시제 종류를 변화시켜 실험하여 본 결과 미소한 차이로 APS의 전환율이 높음을 알 수 있었다.

2. 보호 콜로이드의 영향

Fig. 3은 VAc 중합시에 응집물 생성을 최소화 시키고 전환율을 향상 시키기 위해 VAc 반응중 보호 콜로이드로 사용되는 PVA 205를 사용했을 때와 PVA217을 사용했을 때의 전환율을 관찰한 그래프이다. Fig 4는 VAc 중합시 PVA 217의 양변화에 대해 나타내었는데, PVA 217 5 wt%/monomer의 농도로 중합할 때는 190min경과 후에도 전환율이 77 % 정도였고 10 wt%/monomer, 15 wt%/monomer 농도의 PVA 217로 중합하였을 경우보다 감소함을 알 수 있다. 이것은 PVA 양이 증가할수록 수상에서 형성된 polyvinyl acetate 입자에 빨리 여러곳에서 동시에 흡착되어 입자를 안정화시키고 계속해서 공급되는 단량체가 이 안정화된 입자내로 들어가 팽윤된 형태로 존재하게 되는데 이때 수상의 개시제가 단량체가 팽윤된 입자내로 들어가서 동시에 반응하므로 중합속도가 빠른 것으로 생각된다.

3. 가열속도 변화의 영향

Fig. 4~6은 PVA/VAc의 농도별로 가열속도를 4~20°C/min로 변화시켜 얻은 PVAc 복합 라텍스의 열분해 곡선을 나타내었다. 이 그림에서 가열속도가 증가함에 따라 분해율이 감소함을 보여준다. Fig. 7 과 Table. 1은 농도변화에 따른 활성화에너지를 Kissinger's method에 적용시켜 구한 값이다. 여기서 PVA의 농도가 증가할수록 활성화 에너지의 값이 증가함을 알 수 있었다.

결 론

1. PVA를 보호콜로이드로 하는 latex polymer는 10 wt%/monomer의 PVA 농도, 그리고 0.37 wt%/monomer의 농도의 APS로 중합하고 2단계 중합시에 0.37 wt%/monomer의 농도의 APS를 사용하여 중합한 것이 응집물의 생성이 거의 없고 전환율(%)이 우수한 복합 latex를 얻을 수 있었다.
2. 이로서 Polyvinyl acetate 중합 시에 PVA가 중합되는 PVAc를 안정화함으로서 PVA 많을수록 중합속도가 빠름을 알 수 있었다.
3. PVA와 VAc의 농도를 바꿔 열시차주사열량계(DSC)를 측정하여 Kissinger's method에 적용시켜 활성화에너지를 구한결과 PVA의 농도가 증가할수록 활성화에너지값이 증가하였다. 이 중 PVA의 농도가 15%일 때, 활성화에너지값이 30Kcal/mol로 가장 높았다.

참고문헌

1. Friedman, H. L., U.S. Dept. Comm., Office Tech. Serv. PB Rept., 145, 182 (1959).
2. Reich, L. and Levi, D. W., Makromol.Chem., 66, 102 (1963).
3. Murray, P. and White, J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 54, 204 (1955).
4. R. Patsiga, M. Litt and V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, 64, 801(1960)
5. L. J. Hughes and G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 580 (1961)
6. Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 21, 1702 (1957).

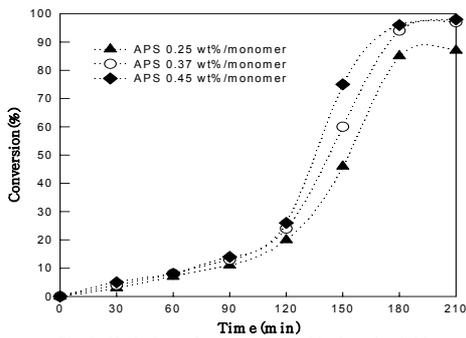


Fig. 1. Variation of conversion with time for initiator concentration at PVAc core polymerization

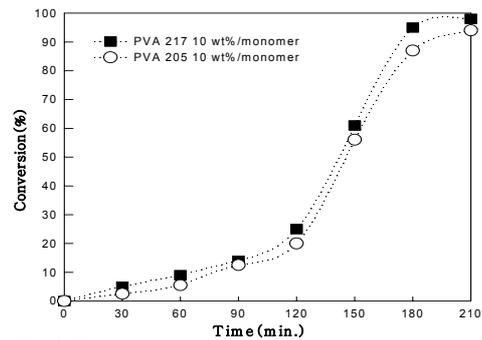


Fig. 2. The variation of conversion with time for protective colloid.

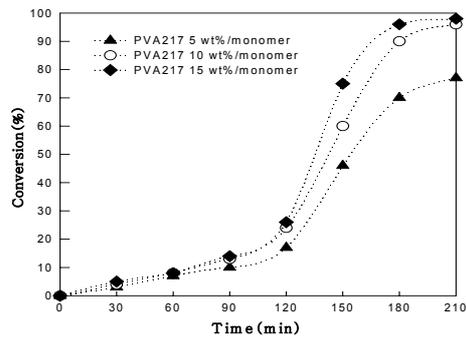


Fig. 3. Variation of conversion with time for protective colloid concentration at PVAc core polymerization

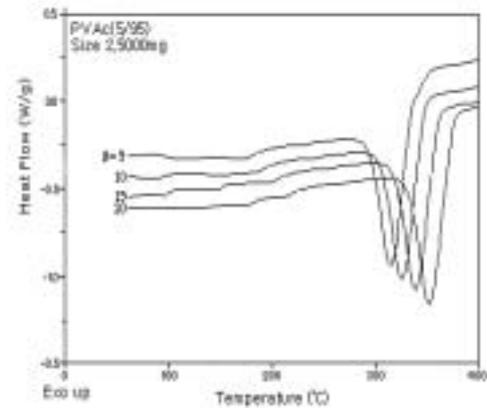


Fig. 4. DSC curves of PVAc(5/95) degraded in the stream of nitrogen gas at various heating rates

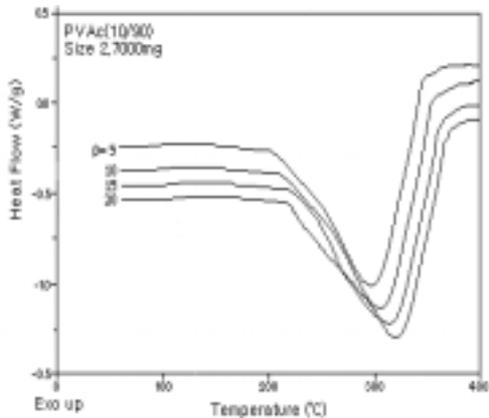


Fig. 5. DSC curves of PVAc(10/90) degraded in the stream of nitrogen gas at various heating rates

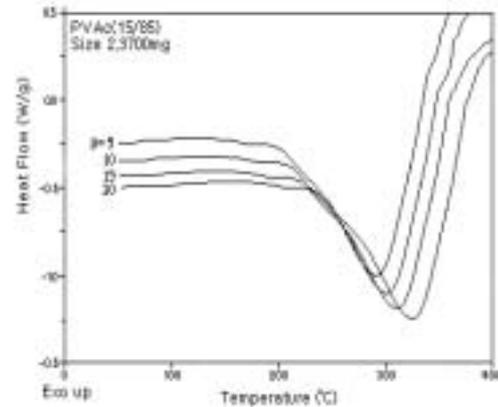


Fig. 6. DSC curves of PVAc(15/85) degraded in the stream of nitrogen gas at various heating rates

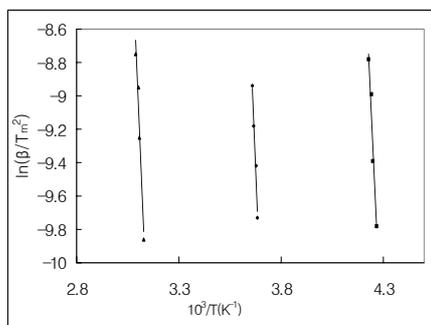


Fig. 7. Application of Kissinger's method to experimental data of PVA/VAc : (◆) 5/95 ; (■) 15/85 ; (▲) 10/90.

Table. 1. Calculated first-order activation energy of PVAc by Kissinger's method

PVA : VAc	Activation energy (Kcal/mol)	Correlation coefficient
5 : 95	27	0.939
10 : 90	29	0.975
15 : 85	30	0.952