

## Polyvinyl Alcohol 첨가가 Polyvinyl Acetate Emulsion Rheology 에 미치는 영향

安 泳 王\* · 全 榮 升\*

### Effect of Polyvinyl Alcohol Addition on Polyvinyl Acetate Emulsion Rheology

\*Young ok Ahn · \*\*Young Sung Jun

\*Korea Institute of Science and Technology

#### Abstract

It is a common practice to use polyvinyl alcohol as protective colloids in obtaining polyvinyl acetate emulsion. It is also well known that such addition affects the rheology of the resulting emulsion. In this study, methods of adding polyvinyl alcohol were varied to investigate their effect on flow curves. Flow curves were obtained with Burrell-Severs type capillary viscometer. More specifically, the addition of polyvinyl alcohol was done either at the beginning of polymerization or after the completion of polymerization. The effect of agitator speed was also investigated.

#### 1. 서 론

고분자 물질의 에멀전 제법(1)은 단량체를 중합전에 유화상에 가하여 중합 시키는 방법과 중합된 고분자 물질을 용액으로 만들어 직접 유화 시키는 방법이 있다. 공업적인 고분자 물질의 에멀전의 제법에 있어서는 전자의 방법이 주로 많이 쓰이는 데 이때 사용되는 단량체의 종류, 유화제 및 보호 코로이드의 종류 및 첨가량에 따라 여러가지 유화 중합법이 있다. 본 실험에서는 vinyl acetate의 유화중합(2)시 보호 코로이드 재료로서 polyvinyl alcohol(PVA)을 중합전과 후에 각각 첨가하여 이것이 에멀전에 미치는 영향과 또 유화 중합시 반응기 내의 교반 속도가 에멀전의 점도에 미치는 영향을 Burrell-Severs type capillary viscometer (3)를 이용하여 측정하고 이 측정결과를 Weissenberg-Rabinowitch-Mooney 식에 적용하여 stress-strain curve

를 작도해 봄으로서 polyvinyl acetate (PVAc) 에멀전 rheology 에 미치는 영향을 고찰 하고자 하였다.

#### 2. 이 론

Shear stress  $\tau$ 와 shear rate  $f(\tau)$  사이의 관계는 Weissenberg-Rabinowitch-Mooney equation (4)에 의하여 얻을 수 있다. 이식은 Middleman (4)에 의하여 이미 자세히 전개 되었으므로 우선 식 유도 of 골자만을 기술한다. 먼저 여기서는 tube 형 viscometer에서 flow 가 steady state 일때의 volumetric flow rate를 수식으로 쓰면 다음과 같다.

$$Q = \int_0^R 2\pi r v_z(r) dr = \pi R^2 \bar{V} \quad (1)$$

그러나  $r=R$ 에서  $v_z=0$  이므로 (1) 식을 부분 적분 하면,

$$Q = - \int_0^R \pi r^2 \frac{dv_z}{dr} dr \quad (2)$$

\* Korea Institute of Science and Technology

\*\* Department of Chemical Engineering, Seoul National University

이다. 또한 1차원 유동에 있어서 rate of deformation tensor의 non-zero component는

$$\dot{\gamma} = -\dot{\epsilon}_{12} = \frac{dv_z}{dr} \quad (3)$$

이고, 일반적으로 shear stress와 rate of deformation의 관계는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\dot{\epsilon}_{12} = \dot{\gamma} = f(\tau_{12}) \quad \text{혹은} \quad \dot{\gamma} = f(\tau) \quad (4)$$

또한 다 아는 바와 같이  $\tau$  대  $f(\tau)$ 의 곡선이 직선이 아닌 경우 각  $\tau$ 치에서의 점도  $\mu$ 는  $d\tau/df(\tau)$ 로 나타난다. 특히 capillary flow에서는 shear stress가 linear<sup>5)</sup>하므로

$$\tau = \frac{C_0 r}{2} = \frac{\Delta p r}{2L} \quad (5)$$

여기서  $C_0 = \frac{\Delta p}{L}$  이다.

특히 wall에서의 wall shear stress는

$$\tau_w = \frac{R \cdot \Delta P}{2L} \quad (6)$$

(5) 식은 또한  $d\tau = \frac{C_0 dr}{2}$  (7) 식으로 쓸 수도 있다.

이 관계식 들을 (2)에 대입하면,

$$Q = \int_0^{\tau_w} \pi \frac{4\tau^2}{C_0^2} f(\tau) \frac{2d\tau}{C_0} = \frac{R^3}{\tau_w^2} \int_0^{\tau_w} \pi \tau^2 f(\tau) d\tau \quad (8)$$

그러므로,

$$\frac{4Q}{\pi R^3} = \phi(\tau_w) = \frac{4}{\tau_w^2} \int_0^{\tau_w} \tau^2 f(\tau) d\tau \quad (9)$$

Leibnitz rule에 의하여 (9)식을 미분하면,

$$\frac{d\phi}{d\tau_w} = -\frac{12}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 f(\tau) d\tau + \frac{4}{\tau_w^2} f(\tau_w) \quad (10)$$

(9)식을 (10)식에 대입하면,

$$\frac{d\phi}{d\tau_w} = -\frac{3\phi}{\tau_w} + \frac{4}{\tau_w} f(\tau_w) \quad (11)$$

이되고 이를 다시 정리하면,

$$f(\tau_w) = \frac{3}{4}\phi + \frac{1}{4}\tau_w \frac{d\phi}{d\tau_w} \quad (12)$$

이고  $\frac{d\phi}{d\tau_w}$ 는  $\phi$  대  $\tau_w$ 의 곡선의 기울기에서 얻어진다.

단 여기서  $\phi = \frac{4Q}{\pi R^3}$ ,  $\tau_w = \frac{R\Delta P}{2L}$  실험적으로 측정이 가능하다는 것을 유의 하여야 한다. 따라서 우리는 우선

$\tau_w$  대  $f(\tau_w)$ 의 곡선을 구하고 이식 유도에 있어서  $f$  함수에 아무 제약을 안 주었으므로 이 곡선 자체를 ( $\tau$  대  $f(\tau)$ ) 곡선으로 간주, 우리가 구하려던 flow curve라고 말할 수 있고 이 곡선의 기울기가 각 shear rate에 해당되는 점도라고 말할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 에멀전제조

##### 3-1-1. 시약의 정제

Vinyl acetate monomer: 미국 Celanese 사제 H grade 시약을 이것과 동량의 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액으로 2회 세척후, 100 mm Hg 하, 22-23°C에서 감압 증류하여 얻은 것을 -10°C의 냉장고에 보관하여 사용하였음.

PVA 일본쿠라시키레이온 사제로 평균 중합도 2000의 것으로 상품번호 217.

$\text{NaCOOCH}_3$  : 일본 키시다사제 1급시약

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  : 일본 키시다사제 1급시약

중성유화제(I): 미국 Rohm and Haas 사제 Alkyl phenol polyoxyethylene 계

중성유화제(II): 미국 Union Carbide 사제 Alkyl phenol polyoxy propylene 계

##### 3-1-2. 에멀전의 제조

교반기, 온도계, 환류 냉각기 및 dropping funnel을 붙인 500 ml 4구 flask에 PVA 수용액, 중성유화제(I) 및 (II), 식초산소다를 순서적으로 가하고 주어진 속도로 일정하게 교반하여 주었다. 그다음 vinyl acetate monomer를 2시간에 걸쳐 균일하게 적가하고, 과산화안모늄을 소량의 증류수에 녹여 환류 냉각기를 통하여 monomer에 비례하여 소량씩 첨가 하였다. 뒷반응에서 PVA를 60°C의 온수에 용해시킨 다음, 여기에 monomer를 가하기 시작할 때부터 3시간 동안 65°C에서 반응시키고, 다시 2시간에 걸쳐 90°C까지 서서

표 1. 에멀전 제조에 있어서 교반속도의 변화

시 약	시료번호	R-1	R-2	R-3
$\text{H}_2\text{O}$		100.0 g	100.0 g	100.0 g
PVA		3.4	3.4	3.4
Vinyl acetate		100.0	100.0	100.0
$\text{NaCOOCH}_3$		0.4	0.4	0.4
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$		0.4	0.4	0.4
중성유화제(I)		0.6	0.6	0.6
중성유화제(II)		1.2	1.2	1.2
교반속도(RPM)		800	600	300

표 2. 에멀전 제조에 있어서 PVA 첨가량의 변화

시료번호 시 약	B-1		B-2		C-1		C-2	
	반응전첨가	후 첨 가	반응전첨가	후 첨 가	반응전첨가	후 첨 가	반응전첨가	후 첨 가
H <sub>2</sub> O	100.0 g		85.0 g	15.0 g	100.0 g		85.0 g	15.0 g
PVA	10.2		3.4	6.8	6.8		3.4	
Vinylacetate	100.0		100.0		100.0		100.0	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.4		0.4		0.4		0.4	
NaCOOCH <sub>3</sub>	0.4		0.4		0.4		0.4	
중성유화제(I)	0.6		0.6		0.6		0.6	
중성유화제(II)	1.2		1.2		1.2		1.2	

히 올리면서 반응시켰다. 이것을 상온으로 서서히 냉각하여 유백색의 라텍스상의 에멀전을 얻었다. 각 에멀전 제조 실험에서 시약의 formula는 다음과 같이 하였다.

표 1에서는 반응 내의 교반속도를 300, 600, 800 rpm으로 변화시켜 각각 에멀전을 제조하였고, 표 2에서는 PVA를 반응전과 반응후에 각각 첨가하여 반응기의 교반속도 600 rpm에서 에멀전을 제조하였다.

### 3-2. Burrell-Severs Type Rheometer와 Flow의 측정

본 실험에서 flow를 측정할 장치는 Fig. 1에서와 같이, rheometer (F)에 일정 압력을 주기위한 질소가스 색린다(A)와 이때 압력을 측정하기 위한 수은 manometer (D)를 rheometer에 호스로 연결시켰고, rheometer의 온도를 27°C로 유지하기 위하여 water circulated

thermobath를 붙였다. rheometer는 초자재료로 길이 16.7 cm, 직경 1.145 mm의 capillary를 붙여서 본 실험중 제작되었다.

Vacuum pump는 에멀전을 rheometer에 주입하기 위하여 설치되었고, precision balance는 무게를 신속히 측정하기 위하여 사용되었다. Flow 측정 방법은 질소가스 색린다에서 rheometer에 일정 압력을 주었을 때 그 압력을 manometer로 읽고, 소정시간 동안에 rheometer의 capillary를 통하여 나오는 에멀전의 양을 측정하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 실험결과

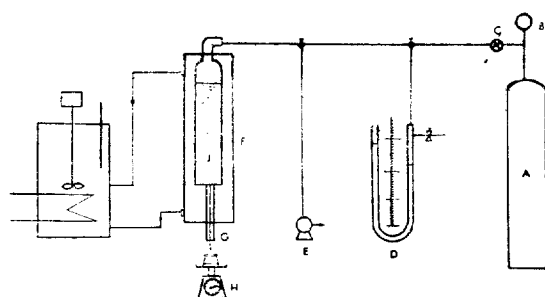
전절 3-1에서 반응기 내의 교반 속도의 변화에 따라 제조된 R-1, R-2, R-3 3종의 에멀전과, PVA 첨가량은 같되 반응전과 후에 첨가하여 만든 B-1, B-2와 C-1, C-2 등 4종의 에멀전 시료를 3-2 절의 Rheometer를 이용하여, Rheometer에 가한 압력 및 시간의 변화에 따라 capillary로부터 유출되어 나오는 에멀전 시료를 각각 받아서 표 3에 (1), (2), (3)항을 기록하였고, 그다음 이 값들을 2절의 (11), (12)식에 대입하여 표 3에 (5), (6), (7) 및 (8)항을 계산해 냈다. 종합적인 결과는 표 3과 같다.

(11)식과 (12)식을 더 간단히 하면 다음과 같다. 이 식들로서 표 3의 값을 계산하였다.

$$\phi = \frac{4}{\pi R^3 \rho} W = \frac{(4)(8)}{\pi D^3 \rho} W = 6.8 \times 10^3 \times \frac{W}{\rho} [\text{sec}^{-1}]$$

$$\tau_w = \frac{R \cdot \Delta P}{2L} = \frac{(Q1145)(1333.22)}{4 \times 16.8} \Delta P$$

$$= 2.27 \Delta P \left[ \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} \right]$$



- A. Nitrogen gas cylinder
- B. Pressure gage
- C. Pressure regulator
- D. Hg-Manometer
- E. Vacuum pump
- F. Rheometer
- G. Capillary
- H. Precision balance
- I. Thermobath
- J. Emulsion

Fig. 1. Schematic Diagram of Burrell Servers type Rheometer

"Capillary" tube size: 0.1145 cm dia., 16.7 cm long.

표 3. Flow Curve의 측정치 및 계산치

Run No.	(1) $\Delta P$ (mm Hg)	(2) Sample Wt. (gr)	(3) Time (sec.)	(4) Flow rate W(g/sec)	(5) Shear Rate $\phi$ (sec <sup>-1</sup> )	(6) Wall Sheer Stress $\tau_w$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	(7) $\frac{d\phi}{d\tau_w}$	(8) Wall Shear Rate ( $\tau_w$ )	(9) Specific Gravity
R-1-1	16.0	37.4	458.0	0.082	511.0	36.4	11.83	490.5	1.087
R-1-2	26.0	36.9	300.4	0.123	768.0	59.1	11.83	814.5	1.087
R-1-3	36.0	29.4	176.5	0.166	1,041.0	81.8	11.83	1,023	1.087
R-1-4	56.0	38.9	154.2	0.252	1,575.0	127.1	11.83	1,557	1.087
R-1-5	70.0	32.8	108.9	0.301	1,882.0	159.0	11.83	1,880	1.087
R-2-1	16.0	35.6	403.8	0.088	551.0	36.4	1.50	426.0	1.087
R-2-2	26.0	34.5	263.8	0.131	818.0	59.1	1.50	636.2	1.087
R-2-3	36.0	32.7	179.3	0.182	1,140.0	81.8	1.50	885.7	1.087
R-2-4	56.0	27.7	96.5	0.287	1,795.0	127.1	1.50	1,392.7	1.087
R-2-5	70.0	31.1	84.5	0.368	2,300.0	159.0	1.51	1,784.6	1.087
R-3-1	16.0	26.2	489.6	0.054	334.5	36.4	10.01	341.9	1.088
R-3-2	26.0	28.2	327.0	0.086	539.0	59.1	10.01	551.7	1.088
R-3-3	36.0	24.8	195.4	0.127	792.0	81.8	10.00	798.2	1.088
R-3-4	56.0	24.1	124.2	0.194	1,213.0	127.1	10.02	1,228.0	1.088
R-3-5	70.0	24.1	97.0	0.249	1,553.0	159.0	10.00	1,562.5	1.088
B-1-1	16.0	2.6	500.0	0.005	32.5	36.4	0.71	30.8	1.088
B-1-2	26.0	3.0	400.0	0.007	46.9	59.1	0.77	46.6	1.088
B-1-3	36.0	4.4	400.0	0.011	68.7	81.6	1.00	71.9	1.088
B-1-4	56.0	7.3	400.0	0.018	114.0	127.1	1.13	121.3	1.088
B-1-5	70.0	3.1	120.0	0.026	147.8	159.0	1.51	170.5	1.088
B-2-1	16.0	3.7	500.0	0.007	42.5	36.4	1.51	45.5	1.085
B-2-2	26.0	4.1	300.0	0.014	78.8	59.1	1.51	81.2	1.085
B-2-3	36.0	3.3	200.0	0.017	95.8	81.8	1.52	102.5	1.085
B-2-4	56.0	3.5	150.0	0.023	134.1	127.1	1.49	148.3	1.085
B-2-5	70.0	7.1	300.0	0.024	147.8	159.0	1.32	170.5	1.085
C-1-1	16.0	3.3	306.0	0.011	63.0	36.4	2.10	65.43	1.088
C-1-2	26.0	3.6	205.2	0.018	109.8	59.1	2.11	117.8	1.088
C-1-3	36.0	3.0	122.0	0.025	153.8	81.8	2.09	156.0	0.88
C-1-4	56.0	3.9	102.7	0.038	237.8	127.1	2.00	241.7	1.083
C-1-5	70.0	3.1	76.0	0.041	255.0	159.0	2.11	270.6	1.083
C-2-1	16.0	8.5	511.0	0.017	104.1	36.3	2.01	96.2	1.085
C-2-2	26.0	9.4	385.0	0.024	153.0	59.0	2.29	132.3	1.085
C-2-3	36.0	8.3	243.0	0.342	214.2	81.7	2.59	200.0	1.085
C-2-4	56.0	9.5	166.0	0.572	358.2	127.1	3.08	318.4	1.085
C-2-5	70.0	8.7	119	0.731	458.0	159.0	3.18	486.2	1.085

## 4-2 고찰

Polyvinyl acetate 에멀전은 접착제로 많이 쓰이는데, 접착공정의 고속화 및 자동화에 따라 접착제의 rheology 연구가 필요하게 되었다. 즉 접착제의 이러한 성질로서는 초기 접착력이 높아야 하고 점도가 낮아서 유동성(6)이 좋아야 한다.

그러나 이 두 성질은 실제 제조 공정에서 서로 상반되는 문제이다. 또 접착제의 특이한 유체적 특성으로 접착 기계의 applicating roll (7)의 회전속도가 변하여도 접착제 탱크에서 roll에 묻어 올라가는 접착제의

양은 일정하여야 될 경우도 있다. 이와 같은 성질을 고찰하기 위하여 접착제 제조공정과 배합이 접착제의 rheology에 영향을 미칠 것으로 생각하여, 각 방법에 의하여 제조된 에멀전의 flow curve를 Fig. 2와 3에 작도하여 이를 검토하였다. Fig. 2에서  $\mu(\text{점도}) = \frac{\Delta\tau}{\Delta f}$

이므로 반응기의 교반 속도가 300, 600, 800 rpm으로 하여 제조된 에멀전에 있어서  $\mu$ 의 값(곡선의 기울기)이 서로 비슷한 것으로 보아, 에멀전 제조에 있어서 교반속도의 크기는 에멀전의 점도에 별 영향을 주지 않았다는 것을 알수 있었다. 그러므로 에멀전 제조시 반응물 및 반응열을 잘 분산시켜 줄 수 있는 최소

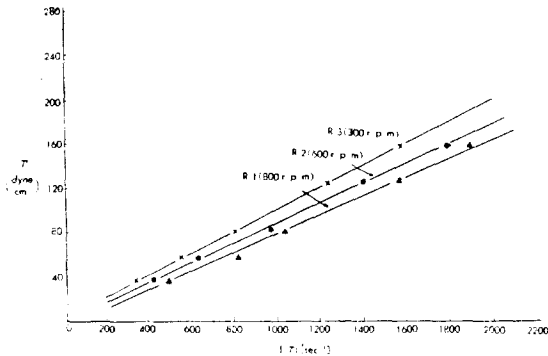


Fig. 2. 반응기의 교반속도 변화에 따른 PVAc 에멀전의 flow curve.

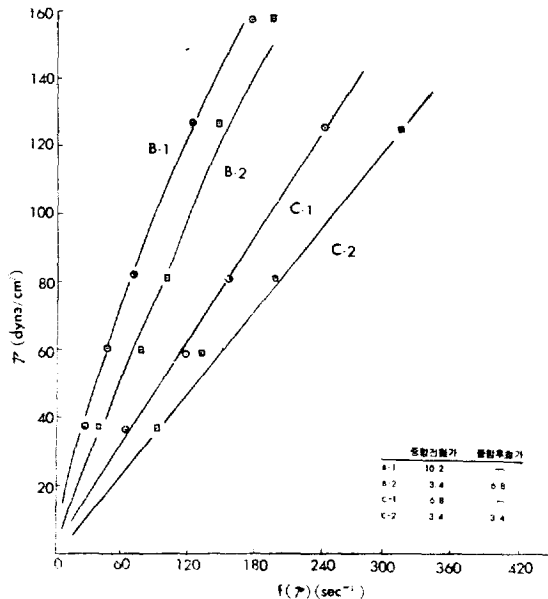


Fig. 3. PVA 첨가량의 변화에 따른 PVAc 에멀전의 flow curve.

한의 교반속도 이면 에멀전의 제조가 가능하다고 생각 된다. PVA의 첨가에 있어서는 Fig. 3에서 B-1과 B-2, C-1과 C-2를 각각 비교하여 볼 때 반응후에 첨가한 것의 점도가 더 작으므로 동량의 PVA를 첨가할 때는 반응후에 첨가하는 것이 점도를 더 낮출수 있다. 또 이 curve들이 대체적으로 직선에 근사하므로 이들 에멀전은 Newtonian flow에 가까운 성질을 가지고 있음을 알았다.

## 5. 결 론

(1) 에멀전 중합시 교반 속도의 변화는 점도에 거의 영향을 주지 않았다.

(2) 에멀전 중합 전후에 첨가한 PVA의 영향은 이를 중합후에 첨가할 때의 점도가 더 낮았다. 그리고 모든 flow curve는 Newtonian에 가까운 직선이었다.

## Nomenclature

$Q$ : Volumetric rate (cc/sec)

$r, R$ : Distance from the center and radius of tube (cm)

$V$ : Velocity (cm/sec)

$A_{12}$ : Deformation tensor (sec<sup>-1</sup>)

$\tau$ : Shear stress (dynes/cm<sup>2</sup>)

$C_0$ : Integration constant (dynes/cm<sup>3</sup>)

$P$ : Applied pressure (mm Hg)

$L$ : Tube length (cm)

$\phi$ : Functional form defined by (9)

$f$ : Functional form defined by (12)

$\rho$ : Density (g/cm<sup>3</sup>)

$\mu$ : Viscosity (poise)

## 참 고 문 헌

- (1) Bovey, F. A., Kolthoff, I. M., Medalia, A. I., and Meehan, E. J., "Emulsion Polymerization", New York, Interscience Publishers, Inc., 1955.
- (2) Technical Bulletin, "Celanese Vinyl Acetate Monomer", New York, Celanese Chemical Co.
- (3) Van Wazer, J. R., et al., Viscosity and Flow Measurement, Interscience Publishers, New York (1963).
- (4) Middleman, Flow of High Polymers, Interscience Publishers, New York (1968).
- (5) Bird, R. B., Transport Phenomena, J. Wiley, New York (1960).
- (6) Skeist, I., Handbook of Adhesives, Reinhold Publishing Corp., New York (1966).
- (7) Dietz, A. G. H., et al., ASTM Proc., 50, 1414 (1950).

