

폴리비닐알코올과 폴리비닐알코올모노티올이 폴리초산비닐 라텍스의 안정성에 미치는 영향

이서용[†] · 박이순^{*}

창원기능대학 환경화학과, *경북대학교 고분자공학과

(1998년 3월 26일 접수)

Effect of Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl alcohol) Mono Thiol on the Stability Properties of Poly(vinyl acetate) Latex

Seo Yong Lee[†] and Lee-Soon Park^{*}

Department of Environmental and Chemical Technology, Changwon Polytechnic College,
Changwon 641-772, Korea

^{*}Department of Polymer Science, Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

[†]e-mail : sylee@cw-polytec.ac.kr

(Received March 26, 1998)

요 약: 보호콜로이드에 따른 입체 안정제 (steric stabilizer) 작용이 폴리초산비닐 (poly(vinyl acetate), PVAc) 라텍스의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 보호콜로이드로서 중합도 1080, 검화도 78.4%인 반응성 poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT)를 사용한 것이 중합도 1100, 검화도 81.6%인 poly(vinyl alcohol) (PVA)를 사용하는 것보다 PVAc 라텍스의 안정성이 양호하였으며, 반응성 PVALT의 첨가량이 증가할수록 PVAc 라텍스의 안정성은 향상되었다. PVAc 라텍스 입자의 표면 형태 변화는 투과전자 현미경으로 관찰하였다. 입자크기는 반응성 PVALT의 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 결과적으로 에멀전의 중합 시 PVA보다 반응성 PVALT를 사용하는 것이 PVAc 라텍스의 안정성이 양호함을 알 수 있었다. 이는 반응성 PVALT로 인해 PVAc 라텍스 입자계면에 PVA와의 화학 결합을 유도할 수 있는 다량의 티올 (thiol)기가 도입되어 PVAc와 반응성 PVALT간의 화학반응으로 인한 PVALT-*b*-PVAc 블록 공중합체가 생성됨에 기인하는 것으로 사료된다. 아울러 제타전위는 탄산나트륨의 농도가 증가할수록 감소하였다.

ABSTRACT: The effects of protective colloids on the colloid stability of poly(vinyl acetate) (PVAc) latex was investigated. The stability of PVAc latex in reactive poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT) (DP=1080) having 78.4% saponification value was better than poly(vinyl alcohol)(PVA) (DP=1100) having 81.6% saponification value. The colloidal stability of PVAc latex particles improved drastically with increase of the reactive PVALT. The particle surface morphology of PVAc latex was examined by transmission electron microscopy (TEM). It was shown that particle size of the latexes decreased with increasing reactive PVALT concentration. Therefore, the stabilities of latex for reactive PVALT protective colloid was superior to that of PVA ones. This result is due to the introduction of many thiol groups that induce chemical bonds at PVAc latexes surface, so that the formation of PVALT-*b*-PVAc block copolymer via the reaction of PVAc with reactive PVALT. In addition, zeta potential of the PVAc latexes decreased with increasing sodium carbonate concentration.

Keywords: protective colloid, poly(vinyl alcohol), poly(vinyl alcohol) mono thiol, poly(vinyl acetate), latex stability.

서 론

에멀전을 원하는 크기의 액적의 형성과 안정성을 유지하기 위해서는 유화제나 보호콜로이드 등과 같은 첨가제가 요구되며, 이러한 첨가제는 작은 분산 액적의 형성을 촉진할 뿐 아니라 원하는 라텍스 형태를 만들어내는 특성을 가져야 하고 표면장력을 줄임으로써 액적 형성에 필요한 에너지를 낮추거나, 액-액 계면에 흡착하여 막 형성 또는 응집의 장애(barrier)를 형성함으로써 액적이 깨져 bulk phase와 분리되는 것을 억제하는 기능을 하게 된다. 이러한 라텍스 제조시의 첨가제로는 무기 전해질, colloidal sol 그리고 고분자 물질과 같은 안정제 역할을 하는 것과 표면장력을 낮추어 유화작용을 촉진하는 계면활성제(유화제)가 있다. 계면활성제는 액-액 계면에 흡착하여 액적 응집에 대한 전기적, 기계적 및 입체적 barrier로 작용하게 된다.¹

에멀전제는 열역학적으로 불안정한 상태이므로 언젠가는 원래의 이층상으로 되어서 결국 에멀전은 분리되게 된다. 그러므로 에멀전을 원하는 기간동안 안정화시키는 것이 중요한 과제 중의 하나이다. 에멀전의 분리 과정은 응집(flocculation)-크림화(creaming)-합체(coalescence)-분리(breaking) 과정으로 진행된다.^{2,3}

즉 에멀전의 최종 생성물인 라텍스 입자끼리의 응집은 흐름이 없는 무한공간에서는 정전기 힘(electrostatic force), van der Waals 힘을 비롯한 콜로이드 힘⁴, Brownian 운동에 의한 확산에 의해서 지배를 받는다.⁴⁻⁶ 라텍스 입자의 안정성은 실용적인 면에서 중요하며 이론적인 면에서도 많은 연구가 진행되고 있다.⁷ 라텍스의 안정성에 영향을 주는 인자로는 계면막의 물리적 성질, 전기적 성질, 연속상의 점성도, 입자크기의 분포, 연속상과 분산상의 비율 및 보관온도 등이 있다. 그러므로 라텍스를 안정화시키기 위해서는 라텍스 입자가 정전기적 반발력을 가지거나, 입자와 입자 사이에 고분자 물질이 흡착되어 입자의 충돌을 감소시키거나, 블록 공중합체나 미세한 고체입자가 계면에 흡착되도록 하면 된다.⁴ 즉 폴리초산비닐(poly(vinyl acetate), PVAc) 등과 같은 단일 중합체의 라텍스는 입체 안정화(steric stabilization)와 정전기적 안정화, 혹은 이들의 조합에 의해

안정화 될 수 있다.

유화중합 공정에서 안정화 방법은 ㉠ 아니온 활성제, 비이온 활성제, 아니온 활성제-비이온 활성제, 카티온 활성제-비이온 활성제 혼합물 등과 같은 계면활성제, ㉡ gum arabic, poly(vinyl alcohol)(PVA), hydroxyethyl cellulose (HEC), carboxymethyl cellulose (CMC) 등과 같은 보호 콜로이드 혹은 수용성 고분자 ㉢ 비이온 활성제-HEC 혼합물 등과 같은 계면 활성제-보호 콜로이드의 혼합물 ㉣ persulfate 개시제로부터 sulfate 말단기와 같은 개시제에 의한 관능기의 도입 ㉤ 2-sulfo-1,1-dimethylethyl-N-acrylamide, N-vinyl pyrrolidone, N-methylol acrylamide 등과 같은 공단량체성의 유화제에 의한 관능기의 도입 등이 있다.⁸

이온 안정화 시스템을 이용한 유화중합 기구는 Stannett 등을⁹ 위시하여 많은 보고가 있으나, 입체 안정제를 사용한 유화중합 기구는 별로 알려진 바가 없다. 대부분의 연구는 입자크기나 점도와 같은 라텍스의 물성에 대해서 PVA, HEC, 비이온 계면활성제 등과 같은 입체 안정제의 복합적인 효과를 정량적으로 다루었다.¹⁰⁻¹³ Hartley,¹⁴ Traane는¹⁵ 유화중합에서 PVA 안정제의 역할을 검토하였고, Shirinyan 등은¹¹ 안정제로서 부분 가수분해(검화)된 PVAc의 검화도에 따른 라텍스의 입자분포도를 검토하였다. Hartley는¹⁴ 유화중합에서 생성하는 수용성 및 비수용성 그래프트 공중합체의 역할은 용질과 sulfate 이온 라디칼간의 이동 반응과 PVA의 흡착에 기인한다고 하였다. PVA나 poly(methacrylic acid)(PMAA)와 같은 보호 콜로이드는 에멀전 중합에서 안정제뿐만 아니라 중합 후에 후안정제(post-stabilizers)로써 사용된다. Priest는¹⁶ poly(acrylic acid)(PAA)-염 혹은 PMAA-염과 같은 콜로이드 안정제는 큰 표면을 가진 입자에는 불안정하며, 정전기적 반발력은 이러한 물질들의 역할에서 별로 주요하지 않으므로 라텍스 제조공정에서 PVA와 같은 비전하의 콜로이드를 널리 응용하였으며, 이러한 물질들이 고분자 입자에 대하여 선택적으로 흡착되는지 아니면 실제로 화학적으로 결합하는지는 알 수 없다고 보고하였다. 이러한 사실들은 PVAc 라텍스의 안정화에서 보호 콜로이드들의 역할에 대한 기초 연구의 하나이며, 입체 안정화의 널리 파악된 기초 개념이다.

현재까지 유화중합에서 보호콜로이드로서 PVA를 사용한 다수의 연구보고는 있었지만 PVA에 thiol을 부가시킨 반응성 poly(vinyl alcohol) mono thiol (PVALT)를^{17,18} 사용한 보고는 알려진 바가 없다. 따라서 본 실험에서는 보호콜로이드로서 PVA와 반응성 PVALT의 존재 하에서 potassium persulfate (KPS)-sodium bisulfite (SBS)계 레독스 개시제를 사용하여 무유화제 유화중합으로 합성한 PVAc 라텍스의 안정성에 미치는 영향을 검토하였다.

실 험

PVA와 PVALT의 중합. 시약류의 정제 그리고 PVA와 반응성 PVALT의 중합은 전보와^{17,18} 같이 행하였다. PVA의 구조 및 성질에 영향을 주는 인자로는 분자량, 잔류 아세틸기의 양(검화도) 그리고 입체 규칙성 등을 들 수 있는데, 본 실험에서 사용한 PVA의 중합도는 1100, 검화도는 81.6% 이었으며, 반응성 PVALT의 중합도는 1080, 검화도는 78.4% 이었다.

PVAc 라텍스의 중합. 항온조 내에 1000 mL의 사구 플라스크를 설치하고, 교반속도를 조절할 수 있는 교반기, 질소가스 도입관, Dimorth 웅축관 그리고 dropping funnel을 장착한 후 액체질소 기류 하에서 탈이온수(deionized water; DIW) 27.8 mol, 소정농도의 PVA와 반응성 PVALT 수용액, KPS 1.33 mmol 수용액 그리고 vinyl acetate (VAc) 0.58 mol을 각각 취하고, 교반속도를 300 rpm으로 유지하여 30 °C에서 약 30 min 동안 pre-emulsification시켰다. 이어서 중합온도를 60 °C로 유지한 후, VAc 0.58 mol을 주입한 다음 곧바로 SBS 1.33 mmol 수용액을 주입하여 중합반응을 개시시켜서 70 min 동안 중합하였다.¹⁹

PVAc 라텍스의 안정성 측정. 가수분해(방치) 안정성은 라텍스를 30~85 °C의 incubator에서 15일 동안 방치하여 가수분해도를 측정하였다.

기계적 안정성은 maron tester (Rickenseiki Co. Ltd., Japan)를 사용하여 JIS K 6387에 의하여 측정하였다. 즉 라텍스 시료 75 g을 tester용기에 넣고 10 kg의 하중 하에서 회전속도를 1000 rpm으로 조절하여 10 min 동안 회전시킨다. 이렇게 처리된 라

텍스 시료를 80 mesh 스테인레스 강 screen으로 여과한 후, 항량 건조된 잔류 coagulum량의 전체 고형분 고분자에 대한 wt%로서 라텍스 시료의 안정성지수(stability index)를 구하였다.

동결융해 안정성(freeze-thaw stability)은 동결융해 조건을 -16 °C × 8 hrs, 30 °C × 1 hr을 1 사이클로 하여 측정하였다.

투과전자현미경(transmission electron microscope : TEM) 사진은 라텍스 시료를 약 5 ppm으로 희석한 다음 라텍스 입자를 더욱 선명하게 관찰할 목적으로 4.0 wt% osmium tetroxide (OsO₄) 수용액으로 착색하여 carbon 증착시킨 후 TEM (Hitachi H-300, Japan)의 가속전압을 75 kV로 조정하여 30000배로 촬영하였다.

제타전위와 입자크기는 particle size analyzer and zeta potential measuring instruments (Model; Malvern, U.K.)를 사용하여 25 °C에서 측정하였다.

PVAc 라텍스의 중합도 측정. PVAc의 수평균 중합도(DP)는 100 mL 용량의 삼구 플라스크에 PVAc 1 g, 무수아세트산 20 mL 그리고 아세트산 20 mL를 각각 넣고 피리딘 2 mL를 가하여 질소기류 하에서 100 °C에서 24 hrs 반응시켜 완전히 아세틸화하였다.²⁰ 얻어진 PVAc 용액은 먼저 과량의 물에 침전시켜 여과한 다음, 침전물을 다시 메탄올에 용해시켜 원심분리기로 불용분을 제거하고 다시 물로 침전시켜 PVAc를 얻었다. 정제된 PVAc 시료는 벤젠을 용매로 하여 30 ± 0.02 °C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정한 고유 점성도를 다음의 Mark-Houwink-Sakurada식²¹ 의해 수평균 중합도로 환산하여 구하였다.

$$[\eta] = 0.0563 \times M_n^{0.62}$$

황의 함량은 PVAc 시료를 iodometry법(Wij's titration)으로 microburet (DIN, NS 12.5, V ± 0.02 mL)을 사용하여 측정하였으며, Wij's시약은 가급적 습기를 배제하여 제조·보관하였다. 특히 요오드는 승화성이 있으므로 적정공정에서 방치 시 철저히 밀봉하였다.¹⁷

결과 및 고찰

가수분해 안정성. 에멀전 중합 시 첨가된 PVA와 반응성 PVALT가 라텍스의 가수분해 (방치) 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, PVA와 반응성 PVALT의 양을 각각 30.0 mmol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, 중합온도 60 °C, 중합시간 70 min 그리고 교반속도를 300 rpm으로 설정하여 중합한 라텍스의 가수분해 안정성 실험 결과를 Figure 1에 나타내었다. 가수분해 안정성은 온도가 상승함에 따라서 PVA와 반응성 PVALT를 첨가한 라텍스 모두 현저히 떨어짐을 알 수 있으며, 반응성 PVALT를 첨가한 라텍스가 PVA를 첨가한 라텍스보다도 우수하였다. 이것은 Derjaguin-Landau and Verwey-Overbeek (DLVO) 이론에^{22,23} 의한 최대 퍼텐셜 에너지 값의 저하, 즉 온도상승에 따른 응집의 가능성의 증대에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 라텍스 입자들은 Brownian 운동을 하고 있기 때문에 온도를 높여 주면 운동량이 커져서 최대 퍼텐셜 에너지장벽을 넘기가 쉬워 결국 입자 사이의 간격이 좁아지기 때문에 응집이 쉽게 일어나고, 라텍스를 계속 저장하면 시간이 경과함에 따라 결국 계에서 분리된다. 즉

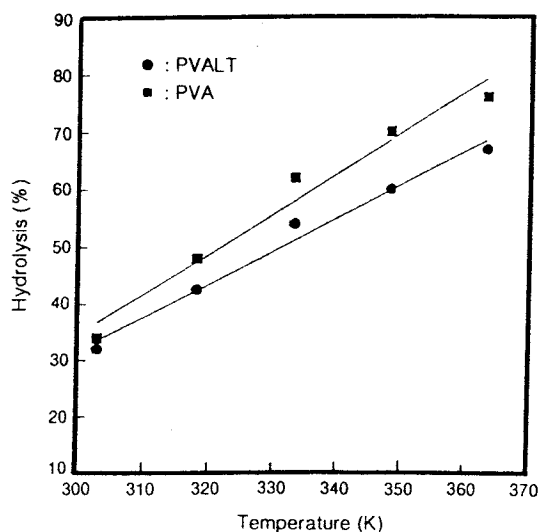


Figure 1. Effect of temperature on the hydrolysis of PVAc latex.

가수분해 안정성이 불량하면 라텍스 입자가 응집하여 분산상태가 파괴된다. 일반적으로 Brownian 운동에 의한 확산으로 분산상태가 안정하게 유지되나 라텍스가 안정하게 유지되기 위해서는 분산상(수상)의 점도와 입자의 입경도 관계가 있다. 하나의 입자가 안정하게 존재하는데 필요한 크기의 입경인 0.1 μm 를 갖고 있어도 입자가 충돌하여 응집체를 형성하는 수도 있다.²⁴ 즉 입자-입자, 입자-cell 사이의 bridging aggregation (응집)을 일으켜 입경의 급격한 증가를 가져오게 되므로 작은 라텍스 입자들은 큰 입자에 비해 불안정하여 상호 응집이 쉽게 일어난다. 라텍스 입자의 응집을 억제하기 위해서는 입자가 van der Waals 인력에 대항할 만큼의 동일한 하전에 의한 정전기적 반발력을 유지하거나, 혹은 수용성 고분자와 같은 보호 콜로이드가 입자표면에 흡착하여 형성된 수화 (hydration)층이 입자의 접근을 방해하거나, 두 가지 작용이 동시에 일어나 입자의 접근을 방해하여 응집을 방지하는 방법이 있다. 정전기적 반발력으로 안정화시키는 방법은 이온성 계면활성제를 유화제로 사용하는 것이 유용하며, 수용성 고분자를 입자표면에 흡착시켜 안정화시키는 방법은 Napper,²⁵ Osmond 등에²⁶ 의하여 많은 연구가 되었으며 공업적으로 주요하다. 본 실험에서는 대체로 공간 장애작용과 정전기적 반발력의 두 가지 효과가 동시에 나타난 것으로 생각된다. 아울러 PVA와 반응성 PVALT의 농도가 증가함에 따라서 안정성이 개선되는 것은 PVAc 라텍스 입자 주위에 흡착된 PVA와 PVALT가 수화되어 외피 (envelope)를 형성하는 것에도 기인한다.¹⁶

에스테르 결합을 가지는 고분자의 라텍스는 저장 중에 가수분해가 될 가능성이 있다. 특히 PVAc의 단일 중합체나 공중합체에 있어서 이 경향은 현저히 나타난다.

PVAc의 가수분해는 pH, 저장온도 및 유화 안정제의 종류에 따라 큰 영향을 받는다.²⁷ 그 중 pH의 영향이 크며, pH 3.0 이하나 7.0 이상에서는 특히 가수분해 속도가 가속적이므로 NaHCO_3 나 Na_2CO_3 등의 완충제를 사용하여 pH를 4.0~5.0의 범위로 조절하는 것이 가수분해 안정성을 증진시킨다.

기계적 안정성. 에멀전 중합 시 첨가된 PVA와 반응성 PVALT의 농도가 라텍스의 안정성 지수에 미치

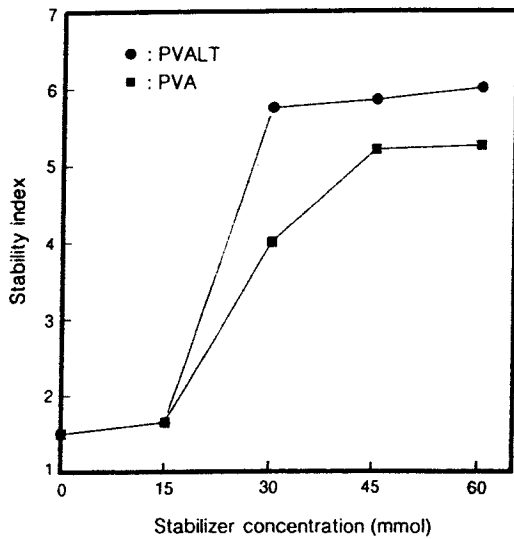
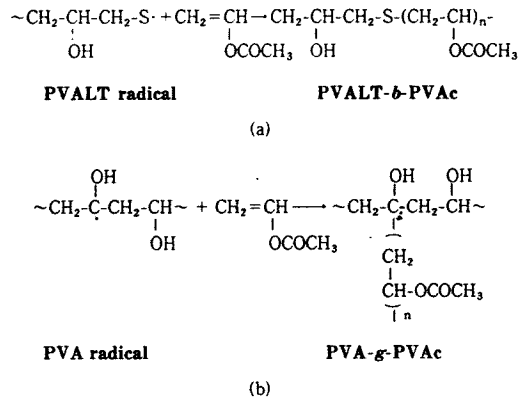


Figure 2. Effects of PVA and PVALT concentration on the stability index of PVAc latex.

는 영향을 조사하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, 중합온도 60 °C, 중합시간 70 min 그리고 교반속도를 300 rpm으로 설정하여 PVA와 반응성 PVALT의 농도를 각각 0.00부터 60.0 mmol까지 변화시키면서 중합한 라텍스의 안정성 지수 실험 결과를 Figure 2에 나타내었다. 안정성 지수는 반응성 PVALT를 첨가한 라텍스가 PVA를 첨가한 라텍스보다도 우수하였으며, 아울러 PVALT의 농도가 증가함에 따라서 안정성 지수가 우수함을 알 수 있었다. PVAc 라텍스 입자들은 PVA와 반응성 PVALT의 그래프트 및 블록 반응에 의해 안정화되어 “homogeneous” 및 “coagulative” 기구에 의해 입자 생성을 이룬다. Scheme 1과 같이 반응성 PVALT는 PVALT-*b*-PVAc 블록 공중합체 중에서 -S-결합에 의한 강한 흡착과 수용성 PVA부분의 mobility의 증가에 의한 공간장에 작용을 하며, PVA는 PVA-*g*-PVAc에서 PVAc 라텍스 입자에 그래프트된 PVA 양의 증가로 인하여 안정성이 향상되는 것으로 사료된다. 에멀전 중합 시 첨가된 반응성 PVALT의 농도에 따른 PVALT-*b*-PVAc 블록 공중합체 중의 유황 (S) 함량을 Figure 3에 나타내었다. 첨가된 반응성 PVALT의 농도가 증가함에 따라서 PVALT-*b*-



Scheme 1

PVAc 중의 유황 함량은 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 한 고분자에 다른 고분자의 분산을 안정하게 해 주는 블록 공중합체의 능력에 대한 분자 구조의 효과는 체계적으로 연구보고 되지 않았다. 그러나 상용성이 있는 단일 중합체로 각 세그먼트의 형태가 침투하기 위한 형태적 제약이 더 적으므로 블록 공중합체는 그래프트 공중합체보다 더 우수하다고 생각된다. 라텍스 입자 주위에 고분자가 흡착하는 경우 입자간의 반발력이 현저히 증가하여 입체 반발력을 증가시켜서 에멀전계의 안정성이 극대화 될 수 있으며, 두 미립자가 접근하면 접근영역에 노출된 고분자의 사슬 운동이 매우 제한된다. 그러므로 계의 엔트로피가 감소하여 전체의 자유에너지를 증가시킴으로써 반발효과를 가져오는 이른바 entropic repulsion을 일으킨다. 아울러 접근 영역에서 고분자 사슬의 농도가 증가하므로 이 부분은 bulk용액에 비해 높은 화학 퍼텐셜을 갖게 되어 반발효과를 가져오는 osmotic effect를 일으킨다.²⁸

응집에 대한 영향. 에멀전 중합 시 첨가된 PVA와 반응성 PVALT의 농도가 라텍스 입자의 응집에 미치는 영향을 조사하기 위해서 중합조건을 기계적 안정성 편과 동일하게 설정하여 중합한 PVAc 라텍스의 응집에 대한 실험 결과를 Figure 4에 나타내었다. 응집 안정성은 반응성 PVALT를 첨가한 라텍스가 PVA를 첨가한 라텍스보다도 우수함과 동시에, 반응성 PVALT의 농도가 증가할수록 우수함을 알 수 있었다. PVA 존재 하에서 VAc를 유화중합하면 고분자 사슬 말단기에 의한 hydrogen abstraction을 통해 PVAc 입자로 VAc 라디칼이 그래프트 되

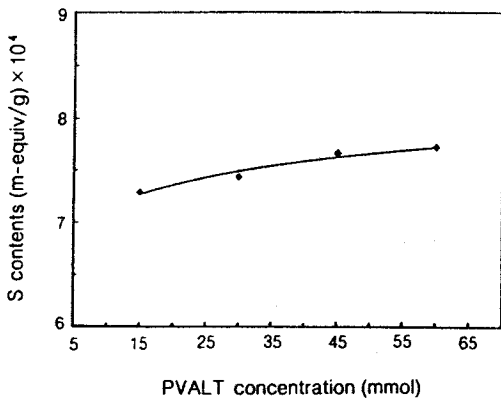


Figure 3. Effect of PVALT concentration on the sulfur contents of PVAc latex.

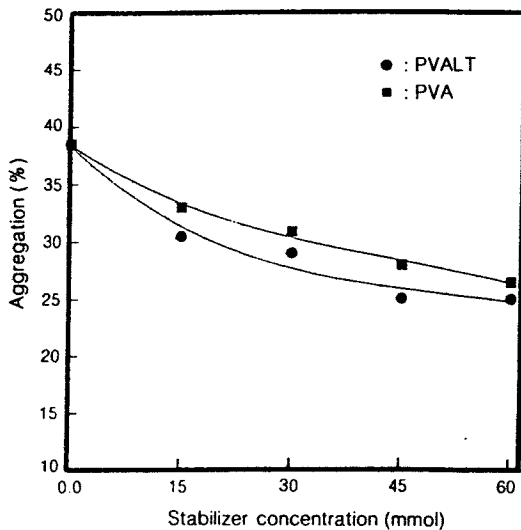


Figure 4. Effects of PVA and PVALT concentration on the aggregation of PVAc latex.

며, 이러한 이동반응은 VAc 라디칼의 높은 반응성에 의해 증대되는 것으로 보인다.¹⁴ 아울러 반응성 PVALT 존재하에서 VAc를 유화중합하면 황 (S)을 도입시켜서 생성된 PVALT-*b*-PVAc 블록 고분자중의 가용부분인 PVA의 유동성이 증가되는 것으로 생각된다. 즉 Figure 5와 같이 고분자 입자표면에 흡착 분자 층을 만들어 고분자 입자표면에 직접 접촉하는 것을 방지함으로써 유효하다.

또한, 반응성 PVALT에 의한 콜로이드의 보호작

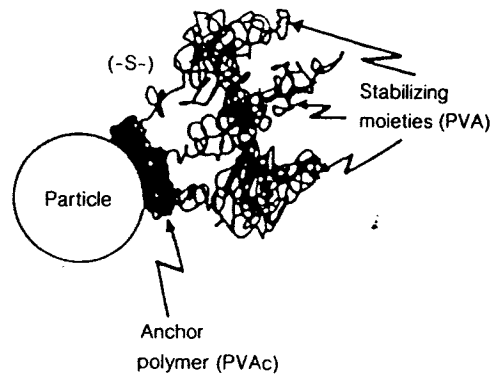


Figure 5. Schematic of the steric stabilization by PVALT-*b*-PVAc block copolymer in PVAc homopolymer particle.²

용에 기인하는 것으로 보인다. 반응성 PVALT는 보호 콜로이드로 작용하여 비이온 계면활성제와 같이 라텍스 입자를 친수성으로 변화시키며 첨가량이 낮을 때에는 초기에는 보호작용이 미약하여 안정성이 저하되나 첨가량이 높아져 점차 입자계면이 보호콜로이드 분자로 완전히 쌓였을 때 보호작용이 나타나며 라텍스의 안정성은 급속히 향상된다. 한편 중합 과정에 라텍스 입자가 덩어리가 생기거나 교반 시에 작은 입자의 집합체 (aggregate) 및 합체가 일어나는 것은 고분자와 물간의 계면장력에 일부 기인한다. Frenkel에²⁹ 의하면 라텍스 입자의 합체는 입자의 계면장력이 높을수록 그리고 고분자의 분자량이 낮을수록 합체가 촉진된다고 하였다. 그러므로 전보인³⁰ 반응성 PVALT의 표면장력과 유변학적 특성에서와 같이 PVA보다는 반응성 PVALT의 표면장력 저하능이 크므로 효과가 있다. 간접적인 요인으로는 계면점탄성을 증대시키기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 유화안정제로 사용되는 계면활성제나 PVA 그리고 반응성 PVALT 등과 같은 수용성 고분자는 에멀전 수상부의 점도를 크게 하여 고분자 입자의 운동을 제어함으로써 응집을 방지하는 효과가 있다.

동결 안정성. 에멀전 중합 시 첨가된 PVA와 반응성 PVALT의 농도가 라텍스의 동결 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, 중합온도 60 °C, 중합시간 70 min 그리고 교반속도를 300 rpm으로 설정하여 PVA의 농도를 30.0

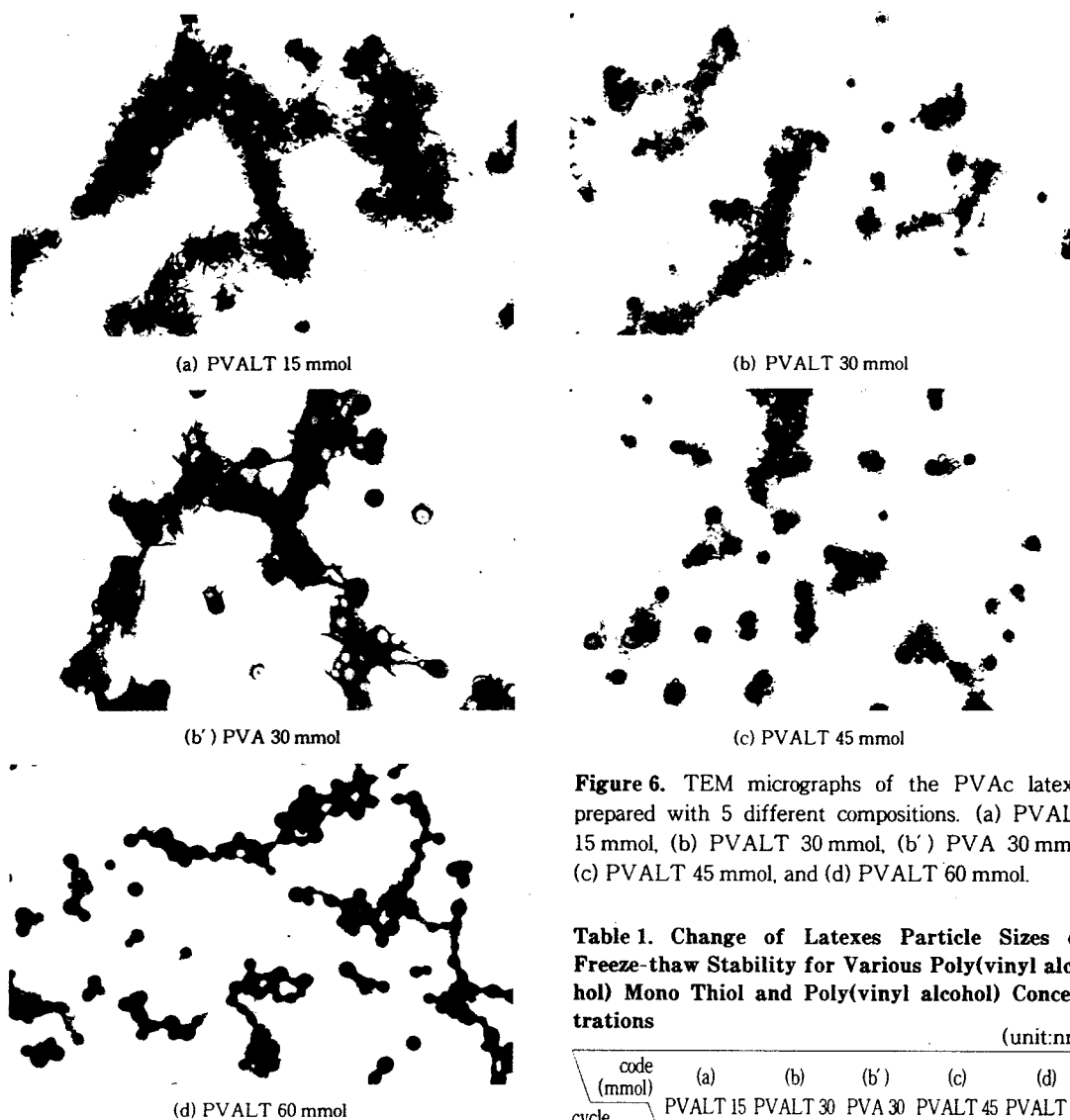


Figure 6. TEM micrographs of the PVAc latexes prepared with 5 different compositions. (a) PVALT 15 mmol, (b) PVALT 30 mmol, (b') PVA 30 mmol, (c) PVALT 45 mmol, and (d) PVALT 60 mmol.

Table 1. Change of Latexes Particle Sizes on Freeze-thaw Stability for Various Poly(vinyl alcohol) Mono Thiol and Poly(vinyl alcohol) Concentrations

(unit: nm)					
code (mmol)	(a)	(b)	(b')	(c)	(d)
cycle	PVALT 15	PVALT 30	PVA 30	PVALT 45	PVALT 60
0	317.4	265.3	322.1	198.9	124.8
2	424.6	331.2	576.6	254.8	167.7

mmol, PVALT의 농도를 15.0부터 60.0 mmol까지 변화시키면서 중합한 라텍스에 대해 동결 안정성 (freeze-thaw stability)을 2 사이클 실시하여 촬영한 TEM 사진과 입자크기를 Figure 6과 Table 1에 각각 나타내었다.

입자크기의 성장률은 PVA보다는 반응성 PVALT를 첨가할수록, 그리고 반응성 PVALT의 농도가 증가할수록 현저히 감소함을 알 수 있는데, 이것으로부터 반응성 PVALT를 첨가한 라텍스가 PVA를 첨가

한 라텍스 보다도 안정성이 우수함과 아울러 반응성 PVALT의 첨가량이 증가할수록 안정성이 더 우수함을 알 수 있었다. 반응성 PVALT의 농도가 증가하면 thiol (-SH)이 안정제 역할을 하여 KPS와의 반응으로 라디칼 생성속도가 촉진되어 입자수가 증가함으로 입자크기는 작아진다. 이러한 사실들은 반응성 PVALT의 존재 하에서의 유화중합은 통상적인

유화중합과는 다른 기구임을 의미한다. 일반적으로 $\cdot S-(CH_2-CH-)_n-H$ 은 $\cdot SO_4^-$ 에 비하여 electrical negative charge가 없으며 소수성 사슬 때문에

electrical negative charge를 갖는 미셀 내부로 용이하게 흡수된다. 본 실험은 "homogeneous nucleation" 기구이므로 반응성 PVALT는 안정제 역할을 하는 것으로 생각된다.¹⁹ 고분자 물질을 분산상에 첨가하면 입자면과의 상호 작용에 의하여 표면에 흡착이 일어나 흡착층이 형성되거나 표면과의 반발력에 의하여 표면 주위의 농도가 낮게 되어 결핍층(depletion layer)이 형성된다. 따라서 첨가된 고분자는 표면간의 콜로이드 에너지를 변화시킴으로써 분산계 안정성에 많은 영향을 미친다. 일반적으로 고분자가 입자의 표면에 흡착될 때 흡착된 고분자의 농도가 매우 낮은 경우에는 고분자 사슬의 가교형성에 의하여 응집(bridging flocculation)이 일어나 분산계의 안정성이 깨어지고 농도가 높을 때에는 촘촘한 흡착층의 입체 반발력(steric repulsion)에 의하여 안정화된다.⁴ 입체 안정화 효과를 줄 수 있는 고분자의 유형은 단일 중합체, 블록 공중합체 그리고 표면과 공유결합을 형성하는 고분자 등이 있다. 단일 중합체는 입자 충돌 과정에서 안정한 흡착을 유지하지 못하여 anchor group과 stability moieties의 역할을 동시에 수행 못하므로 응용성에 제한이 있다. 블록 공중합체는 표면과 친화성이 있는 단위 anchor group 존재 여부와 탄화수소 등으로 이루어진 무극성 단위가 분산계와 잘 혼합을 함으로 응용성이 크다(Figure 5). 즉 반응성 PVALT의 농도가 증가함에 따라서 합체 현상이 현저히 감소함을 알 수 있었는데, 이것은 비닐 고분자 $(-CH_2CHX-)$ 에 있어서 side group(X)들의 입체장애에 기인한다.³¹ 즉 PVA는 PVAc로부터 그리고 반응성 PVALT는 poly(vinyl acetate) mono thiol(PVAcT)로부터 각각 유도되며,¹⁷ PVAc의 side group인 $OCOCH_3$ 가 분자사슬에 불규칙하게 배열되어 있는 것과 동일하게 PVA의 side group인 OH기가 분자사슬에 불규칙하게 입체배열되어 있으며, 반응성 PVALT에는 thiol이 부가되어 있기 때문이다.

라텍스는 저장 시에 동결-용해를 가하면 분산상태에 변화를 일으켜 그 정도가 약할 때에는 점도의 상

승을 가져오나 심한 경우에는 전체가 완전히 응고하는데, Finkentscher 등은³² 라텍스 수용액의 응집기구의 주원인을 동결-용해에 의한 얼음의 생성에 기인한다 하였다. 이 실험에서 반응성 PVALT가 동결 안정성의 향상에 현저한 효과가 있는 것은 VAc 단량체가 반응성 PVALT와 비교적 블록 공중합을 용이하게 생성하여 블록 공중합체 중의 PVA부분이 -S-기에 의하여 우수한 공간장애 작용을 하여 입체 안정성을 증가시키기 때문인 것으로 사료된다.

Na_2CO_3 의 제타전위에 대한 영향. 에멀전 중합 시에 첨가된 Na_2CO_3 농도가 제타전위에 미치는 영향을 조사하기 위해서 중합조건을 DIW 27.8 mol, VAc 1.16 mol, KPS 1.33 mmol, SBS 1.33 mmol, PVALT 45.0 mmol, 중합온도 60 °C, 중합시간 70 min 그리고 교반속도를 300 rpm으로 설정하여 Na_2CO_3 의 농도를 0부터 8 mmol까지 변화시키면서 실험한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Na_2CO_3 의 농도가 증가할수록 제타전위는 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 KPS-SBS계 레독스 개시제에 의해 입자 표면에 잔존하고 있는 HSO_4^- 기와 염 형성을 하여 전리함으로써 제타전위는 전해질 농도가 증가함에 따라서 감소하는데 기인하는데, 이온의 세기가 증가하면 정전기적 반발력이 작아짐을 알 수 있다. 이것은

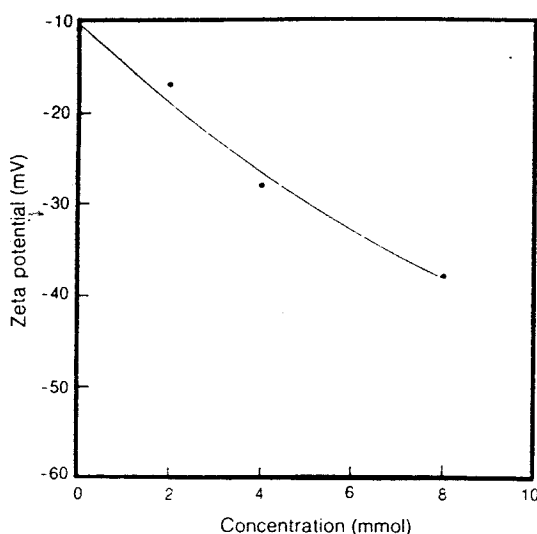


Figure 7. Effect of Na_2CO_3 concentration on the zeta potential of PVAc latex system.

Lee 등이³³ 행한 연구결과와 동일한 경향을 보인다.

평형 상태에서 입자간에 작용하는 힘을 퍼텐셜 에너지로 나타낸 DLVO이론에 의하면 전하를 띤 라텍스 입자의 안정성에 관한 정성적인 설명이 가능한데, 분산 입자의 확산 전기 이중 층의 두께는 라텍스 이온의 농도가 증가함에 따라 감소되므로 라텍스 입자간의 정전기적 에너지는 감소하며 결과적으로 안정성이 저하된다고 볼 수 있다. 그러므로 제타전위가 낮아질수록 강하게 반발하고 에멀전 분산상의 안정성은 낮아진다. 정전기적 안정화는 입자 표면에 전하기들을 도입함으로써 가능하며, 입자간의 상호 작용은 분산매의 이온 강도에 의존한다.³⁴ 즉 라텍스의 안정성은 인력과 반발력의 상대적 크기에 관계 있고 이 인력은 van der Waals힘에 의해 생기며, 라텍스 입자에 인접한 곳에서만 영향을 미친다. 전해질의 농도가 과도하게 높아지면 전기 이중 층의 두께가 얇아져서, 퍼텐셜 에너지가 낮아지므로 라텍스 입자는 응집한다. 제타전위가 0에 접근함에 따라서 대전은 감소되고 응집의 최적조건에 이를 때 침전을 생성한다.

결 론

보호콜로이드로서 중합도 1100, 검화도 81.6%인 PVA와 중합도 1080, 검화도 78.4%인 반응성 PVALT 존재 하에서 KPS SBS계 레독스 개시제를 사용하여 VAc의 무유화제 유화중합을 행하여 생성된 폴리초산 라텍스의 안정성을 조사한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVAc 라텍스의 안정성은 반응성 PVALT를 첨가한 라텍스가 PVA를 첨가한 라텍스보다도 우수함을 알 수 있었다.

2. PVAc 라텍스의 동결 안정성에 따른 입경 성장은 PVA보다는 반응성 PVALT를 첨가할수록, 그리고 반응성 PVALT의 농도가 증가할수록 현저히 감소함을 알 수 있었다.

3. 이 결과들은 반응성 PVALT 존재하에서 수용성 개시제인 KPS-SBS 레독스계를 사용하여 VAc를 무유화제 유화중합하면 반응성 PVALT의 thiol기에서 -S·가 쉽게 생성하고, PVALT-*b*-PVAc가 생성하여 유화제 역할을 함으로써 공간장에 작용에 의한 입체 안정제 효과와 입자표면에 잔존하고 있는

HSO₄⁻에 의한 정전기적 반발력이 동시에 나타남에 기인하며, 주로 공간장에 작용에 의하여 이루어지는 것으로 사료된다. 즉 블록 고분자인 PVALT-*b*-PVAc의 사이 또는 빈 공간에 R-SO₄⁻가 공존함으로써 유화파괴를 억제함을 알 수 있었다.

4. PVAc 에멀전 중합시 탄산나트륨의 농도가 증가할수록 제타전위는 낮아짐을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. S. Kim, "Emulsion Technologies and Surface Active Agents", KAIST, Daejun, 1993.
2. D. H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions", Academic Press, London, 1983.
3. R. Buscall, T. Corner, and J. F. Stageman, "Polymer Colloids", Elsevier Science Pub. Co. Inc., New York, 1985.
4. S.-M. Yang and O. O. Park, "Fundamentals of Microstructural Fluid Flow", MinEum Press, Seoul, 1997.
5. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", 4th Ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
6. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, "Colloidal Dispersions", Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
7. Y. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **3**, 20 (1979).
8. W. E. Daniels, C. T. Enos, J. G. Iacoviello, and J. H. Frost, J. W. Vanderhoff, and S. M. Ahmed, "Proceedings of the Symposium on the Physical Chemical Properties of Colloidal Particles", ed. by R. M. Fitch, Plenum Press, New York, 1980.
9. V. Stannett, A. Klein, and M. Litt, *Brit. Polymer J.*, **7**, 139 (1975).
10. D. M. French, *J. Polym. Sci.*, **32**, 395 (1958).
11. V. T. Shirinyan, S. S. Mnatsakanov, V. V. Gromov, T. I. Perlova, and S. S. Ivanchev, *Vysokomol. soyed. A17* (1), 182 (1975); *ibid.*, *Polymer Science USSR*, **A17**, 213 (1975).
12. N. Platzer, *Mod. Plastics*, **23**, 95 (1951).
13. K. Noro, *Brit. Polymer J.*, **2**, 128 (1970).
14. F. Hartley, *J. Polym. Sci.*, **34**, 397 (1959).
15. A. Traane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 581 (1963).
16. W. J. Priest, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1077 (1952).
17. S. Y. Lee, H. S. Sim, and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*,

- 19, 883 (1995).
18. S. Y. Lee and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **20**, 233 (1996).
19. S. Y. Lee and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **21**, 885 (1997).
20. A. Beresiewicz, *J. Polym. Sci.*, **35**, 321 (1959).
21. V. V. Varadiah, *J. Polym. Sci.*, **19**, 477 (1956).
22. B. V. Derjaguin and L. Landau, *Acta Physicochim. USSR*, **14**, 633 (1941).
23. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, 1948.
24. A. E. Alexander and D. H. Napper, *Prog. Polym. Sci.*, **3**, 145 (1978).
25. D. H. Napper, *J. Coll. Int. Sci.*, **45**, 557 (1973).
26. D. W. J. Osmond, B. Vincent, and F. A. Waite, *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 676 (1975).
27. P. K. Isaacs and H. A. Edelhauser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 171 (1966).
28. R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", Oxford, 1987.
29. J. Frenkel, *J. Phys.(USSR)*, **9**, 385 (1945).
30. S. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 91 (1999).
31. M. Matsuo, Y. Harashina, and T. Ogita, *Polmer J.*, **25**, 319 (1993).
32. H. Finkentscher, H. Gerrens, and H. Schuller, *Angew. Chem.*, **72**, 856 (1960).
33. Y. P. Lee and F. J. Micale, "Polymer Latexes Preparation, Characterization, and Applications" (A.C.S. Symposium series 492), eds. by E. S. Daniels, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, chap. 20, A. C. S., Washington DC, 1992.
34. S. Neuhaeusler and W. Richtering, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* '97, 39 (1995).