

중합형미세토너 합성을 위한 PVA 입자 제조에 관한 연구

김정렬, 전재우, 곽진우, 류원석, 김삼수, 허만우*

영남대학교 섬유패션학부, *경일대학교 섬유패션학부

1. 서 론

폴리비닐알코올[poly(vinyl alcohol)(PVA)]은 1924년에 Herrmann과 Haehnel이 폴리아세트산비닐[(poly(vinyl acetate)(PVAc)]의 비누화 도중 처음 합성되었으며¹⁾, 2차 세계대전 이후 일본에서 비닐론 섬유용 수지로 상업화되기 시작했다. PVAc의 비누화로부터 제조되는 PVA는 흰색의 분말상 고분자로 필름 및 섬유의 형성이 용이하고 표면 활성도가 높으며, 기계적 성질 및 접착 강도가 높고, 용해도와 화학적 반응성이 우수하다. 이러한 특성 때문에 PVA는 응용 범위가 매우 넓어 가정용 제품에서 고기능성 산업용 재료로 사용되고 있다. 즉, PVA는 카드보드지, 베니어판, 사무용 접착제, 페라이트(ferrite)나 세라믹의 바인더, 고체구충제, 발효 토양, 섬유의 경사 호제, 칼라 프린팅의 점증제^{2,3)}, 세탁용 풀, 종이의 코팅이나 강화제, 유화중합이나 현탁중합의 유화제나 안정제, 스펀지 등으로 사용되었고 최근까지 분자량 및 입체규칙성에 따라 발암물질인 석면섬유와 콘크리트 철근 대체용 고성능 섬유 및 환경친화성 수용성 섬유 그리고 편광필름을 포함하는 각종 광학용 필름과 분리막⁴⁻⁷⁾에 사용되고 있으며, 인체장기 대체용 하이드로겔, 약물 전달 시스템, 생체반응기(bioreactor), 생체센서(biosensor) 그리고 암질환 및 혈관기형 치료용 색전재료⁸⁻¹²⁾ 등의 최첨단 소재로 사용되고 있다.

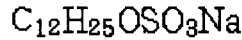
PVA는 비닐알코올(vinyl alcohol(VA))의 호변이성질화에 의해 대부분 알데히드 형태로 존재하기 때문에 직접 VA의 중합에 의해 얻어질 수 없고, PVAc와 같은 비닐에스테르 계열 고분자를 비누화시켜 제조되는 유연쇄를 갖는 결정성 선형 고분자로서 우수한 내용제성과 내유성을 갖는다.

특히 PVA섬유는 높은 인장 및 압축강도, 인장탄성률 및 내마모성을 가질 뿐 아니라 다른 고분자로 제조된 섬유보다 매우 우수한 내알칼리성과 산소차단성을 보인다¹³⁾. PVA가 섬유나 필름 등으로 형상화됐을 때 고강도, 고탄성률, 내열수성 및 내열성을 나타내기 위해서는 중합된 PVA의 비누화도(degree of saponification), 분자량 및 입체규칙성(stereoregularity)이 커야 하는데 PVA의 경우 분자량에 대해서는 수평균중합도 2,200이상을 고분자량 PVA라 하고 수평균중합도 10,000이상을 초고분자량 PVA라 한다. 또한, PVA는 입체규칙성에 따라 교대배열다이애드기(syndiotactic diad content)의 함량이 55%이상인 PVA는 교대배열(syndiotactic) PVA, 47%~54%를 혼성배열(atactic) PVA 그리고 46%이하인 PVA는 동일배열(isotactic) PVA로 분류되며, 교대배열다이애드기의 함량이 증가할수록 제조된 PVA 섬유 또는 필름은 고강력 및 고탄성률을 보유하며 내열성, 내습성 및 내열수성도 증가하게 된다.

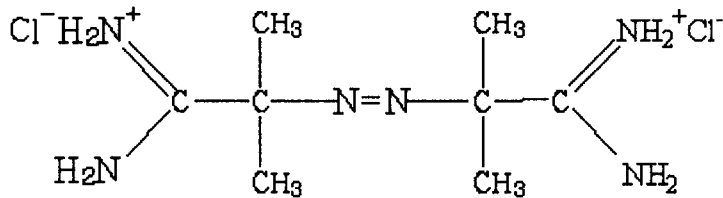
2. 실험

2-1. 시료 및 시약

VAc는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압증류에 의하여 정제하여 사용하였고, 물은 전체 실험과정에서 탈 이온수를 사용하였다. 유화제로 Sodium dodecyl sulfate(SDS)를 사용하였으며, 개시제로는 2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride(V-50) (Fig. 1)를 사용하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. Chemical structures of emulsifier and initiator used for emulsion polymerization of VAc : (a) SDS , (b) V50

그 밖의 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

2-2. 염료의 착색

염료로는 C. I. Acid Yellow 235(1:2 Co-complex)를 사용하였다. 염액의 농도는 1.0×10^{-2} g/100ml, 5.0×10^{-2} g/100ml, 1.0×10^{-1} g/100ml로 변화를 주었고, 착색시간은 10분, 30분, 1시간, 4시간으로 변화를 주었다. 착색온도는 상온(약 15°C), 30°C, 40°C, 50°C 및 60°C로 변화를 주었으며, 염액의 pH는 2.5, 3, 6.5로 변화로 변화를 주면서 실험을 행하였다.

2-3. 내구성 테스트

PVA입자에 착색된 염료의 내구성을 테스트하기 위해서 80°C의 온도에서 소정의 시간동안 교반한 후 광학현미경으로 결과를 관찰하였다.

2-4. 특성해석

a. 분자량 측정

PVAc의 고유점성도 $[\eta]$ 는 PVAc를 벤젠에 녹여 0.2~0.5%(w/v)로 용액의 농도를 변화시키면서 유벨로로드(Ubbelohde) 점성도계를 이용하여 30°C에서 측정한 환원점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVAc의 고유 점성도를 다음과 같은 Mark-Houwink식¹⁸⁾을 이용하여 수평균 중합도를 구하였다.

$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [\text{Pn}]^{0.62}$$

단, Pn : PVAc의 수평균 중합도

b. 광학현미경관찰

비누화된 PVA 입자의 스킨/코어 구조와 염료의 착색상태를 확인하기 위하여 광학현미경 (일본, Olympus사, BH-2)을 사용하여 관찰하였다.

c. 주사전자현미경관찰

중합된 PVAc 입자의 외관을 주사전자현미경(Cambridge사, S-360)을 사용하여 시료를 이온 코터로써 금으로 증착한 후, 15kV의 가속 전압 하에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 제조된 PVA/PVAc skin/core 입자의 착색

1-1. 농도변화에 따른 영향

Photo 3, 4, 5는 125-150 μm 크기의 PVA/PVAc skin/core입자를 상온에서 염액의 pH를 3으로 유지하며 10분 동안 염액의 농도를 각각 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$, $5.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$, $1.0 \times 10^{-1} \text{g}/100\text{ml}$ 으로 변화를 주어 염착시킨 것을 광학현미경으로 관찰한 결과이다.

사진에서 보면 염액의 농도가 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$ 에서 skin과 core 모두에 균일하게 염착이 된 것을 확인할 수 있고, $5.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$ 의 농도에서는 core부분만 연하게 염착이 되어 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 $1.0 \times 10^{-1} \text{g}/100\text{ml}$ 의 농도에서는 core는 좀 진하게 염착이 되었지만 skin부분은 거의 염착이 되지 않아 불균일한 염착이 이루어진 것을 볼 수 있다. 이 결과에서 농도는 높은 농도보다는 오히려 낮은 농도인 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$ 에서 skin과 core 모두에 균일하게 염착된다는 것을 확인할 수 있다.

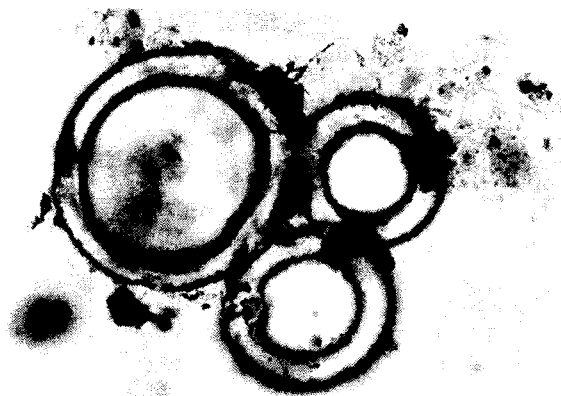


Photo 1. Optical micrograph of atactic PVA/PVAc skin/core microsphere with concentration of $1.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$ at 15 $^{\circ}\text{C}$ for 10min.

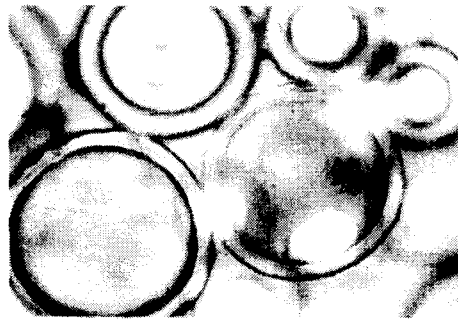


Photo 2. Optical micrograph of atactic PVA/PVAc skin/core microsphere with concentration of $5.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$ at 15°C for 10min.



Photo 3. Optical micrograph of atactic PVA/PVAc skin/core microsphere with concentration of $1.0 \times 10^{-1} \text{g}/100\text{ml}$ at 15°C for 10min.

4. 결 론

여러가지 중합조건으로 VAc를 에멀전중합하여 고수율의 PVAc를 제조하고 이를 비누화하여 혼성배열 고분자량의 PVA를 합성하였고, 얻어진 PVA를 여러가지 조건의 변화를 주면서 1:2 metal-complex 염료를 사용하여 염착한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. VAc의 여러가지 중합조건을 변화시켜 중합을 한 결과 SDS $1.62 \times 10^{-2} \text{mol}/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$, V-50 $3.7 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 및 중합온도 50°C 의 반응조건에서 수평균 중합도가 13,900인 PVAc를 얻었고 이 PVAc를 비누화하여 수평균 중합도 3,400의 PVA를 합성하였다.
2. 동일조건에서 온도를 높여 중합한 결과 전환율은 95%이상의 고수율의 PVAc가 제조되었으나 이 조건에서 PVAc의 수평균 중합도는 11,200으로 낮게 나타났다. PVA의 수평균 중합도는 전환율의 증가에 관계없이 거의 변화가 없었다.

3. 합성된 PVA들은 전환율이 증가함에 따라 가지화도가 증가하였고, 60 °C에 비해 50 °C가 상대적으로 낮은 가지화도 값을 보였으며, 이 중합계에서 얻어진 PVA의 아세틸기에 대한 가지화도 값은 약 3~3.7이었다.
4. 전구체인 PVAc의 입자크기는 대략 60 μm와 100 μm대에서 높은 분포를 나타내었고, 이를 불균일계 표면 비누화를 하여 PVA/PVAc Skin/Core구조의 입자를 제조할 수 있었다.
5. 염액의 농도가 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$ 에서 skin과 core모두에 균일하게 염착이 된 것을 확인할 수 있었고, $5.0 \times 10^{-2} \text{g}/100\text{ml}$

5 . 참고문헌

- 1) W. O. Herrmann and W. Haehnel, *German Patent*, 450, 286 (1924)
- 2) D. L. Wilson, *U.S. Patent*, 2, 399, 370 (1941)
- 3) F. Fiorillo, *Fr. Patent*, 875, 864 (1941)
- 4) Sano Hirofumi *et al.*, *Japan Patent*, 5, 078, 910 (1993)
- 5) Breitenbach A. and Kissel T. *Polymer*, **39**, 3261 (1998)
- 6) Sato Toshiaki *et al.*, *Japan Patent*, 3, 206, 402 (1991)
- 7) Qian JH *et al.*, *Electroanalysis*, **8**, 480 (1996)
- 8) Koyano T. *et al.*, *J. Biom. Mat. Res.*, **39**, 486 (1996)
- 9) Suzuki Y. *et al.*, *J. Biom. Mat. Res.*, **42**, 113 (1998)
- 10) McDowell CL *et al.*, *Biotechnology & Bioengineering*, **60**, 251 (1998)
- 11) Qian JH *et al.*, *Electroanalysis*, **8**, 480 (1996)
- 12) Cromwell LD and Harris AB, *AJNR*, **4**, 366 (1983)
- 13) M. Masuda, "Polyvinyl Alcohol-Development" John Wiley and Sons, NY, pp.403-422 and 711 (1991)
- 14) W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 55 (1997)
- 15) W. S. Lyoo and H. D. Ghim, *Polymer (Korea)*, **20(5)**, 860 (1996)
- 16) W. S. Lyoo *et al.*, *Polymer J.*, **28(10)**, 851 (1996)
- 17) W. S. Lyoo *et al.*, *Colloid Polym.*
- 18) A. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 142 (1954)*Sci.*, **276**, 951 (1998)