

〈研究論文(學術)〉

중합형 미세토너 합성을 위한 PVA입자 제조에 관한 연구

전재우·우화령·이난형*·류원석¹·김삼수

영남대학교 섬유패션학부

*영남대학교 지역협력연구센터

(2003. 6. 24. 접수/2003. 11. 12. 채택)

A Study on the PVA Particle Manufacturing for Polymerization Type Fine Toner

Jae-Woo Jeon, Hwa-Lyung Woo, Nan-Hyung Lee^{*}, Won-Seok Lyoo, and ¹Sam-Soo Kim

School of Textile and Fashion, Yeungnam Univ., Kyeongsan, Korea

^{*}Regional Research Center, Yeungnam Univ., Kyeongsan, Korea

(Received June 24, 2003/Accepted November 12, 2003)

Abstract—In order to investigate the possibility of PVA particle as toner, PVA/PVAc particle was manufactured. Fine spherical PVAc particle with emulsifier SDS(sodium Dodecyl Sulfate) and initiator V-50(2,2'-azo bis(2- amidinopropane) dihydrochloride) was manufactured by emulsion polymerization. And then, the PVAc was carried with surface saponification. PVA/PVAc skin core structured particle was obtained under optimum saponification condition. PVA skin side in manufactured PVA/PVAc particles was dyed with 1:2 metal complex type C. I. Acid Yellow 235 and then the dyed PVA particles were observed with a optical microscope. Under given polymerization condition such as SDS concentration, 1.62×10^{-2} mol/lH₂O, V-50 concentration, 3.7×10^3 mol/lH₂O and temperature 50 °C, the high molecular weight of PVAc with Pn 13,900 and PVA with Pn 3,400 was produced. The particle distribution of obtained PVAc microspheres was appeared highly at 60 and 100µm, respectively.

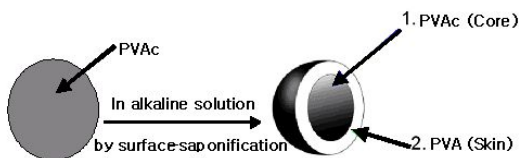
Keywords : surface saponification, Emulsion polymerization, PVA/PVAc, Toner, Particle distribution

1. 서 론

폴리비닐알코올[poly(vinyl alcohol)(PVA)]은 1924년에 Herrmann과 Haehnel이 폴리아세트산비닐[(poly(vinyl acetate)(PVAc)]의 비누화 도중에 처음으로 합성하였으며¹⁾, 2차 세계대전 이후 일본에서 비닐론 섬유용 수지로 상업화되기 시작했다. PVAc의 비누화로부터 제조되는PVA는 흰색의 분말상 고분자로 필름 및 섬유의 형성이 용이하고 표면 활성도가 높으며, 기계적 성질과 접착 강도가 높고, 용해성과 화학적 반응성이 우수하다. 이

러한 특성 때문에 PVA는 응용 범위가 매우 넓어 가정용 제품에서부터 고기능성 산업용 재료로 사용되고 있다. PVA는 카드보드지, 베니어판, 사무용 접착제, 페라이트(ferrite)나 세라믹의 바인더, 고체 구충제, 발효 토양, 섬유의 경사 호제 칼라 프린팅의 점증제^{2,3)}, 세탁용 풀, 종이의 코팅이나 강화제, 유화중합이나 현탁중합의 유화제나 안정제, 스펀지 등으로 사용되고 있다. 입자상 PVA를 제조하는 방법에는 유화중합과 현탁중합이 있다. 중합체는 불균일계 표면비누화를 통해 skin/core 구조를 가지는 PVA/PVAc입자가 얻어지게 된다. Scheme 1은 불균일계 표면 비누화를 통해 제조되는 입자의 모형을 나타낸 것이다. 토너는 가소제나 수지와 분말의 안료를 일정한 비율로 배합한

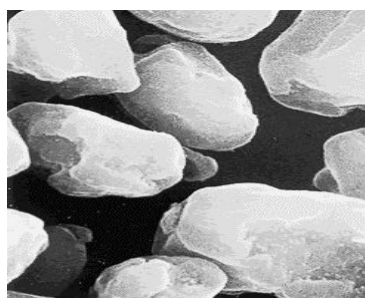
¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2784; Fax.: +82-53-811-2735 ; e-mail : sskim@yu.ackr



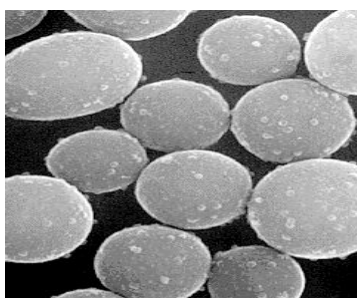
Scheme 1. Scheme of surface-saponification

후 고속으로 회전하는 분쇄기로 겔 형태로 만들어 분산성을 높이고 작업자들의 불편함을 제거한 가공 안료이다. 토너에 사용되는 염료나 안료는 단순히 색상을 부여하는 기능뿐만 아니라 토너입자의 정전기적 charge를 결정해주는 CCA(Charge Control Agent)로서 사용되기도 한다⁹⁾. 현재 대부분의 토너는 분쇄법에 의해 제조되고 있다. 이 방법은 미리 제조된 스티렌-아크릴 공중합체 또는 폴리에스테르계 고분자에 카본블랙으로 대표되는 안료를 필두로 대전제 등의 각종 약제를 혼입, 냉각하여 고화한 작은 덩어리를 분쇄하고, 크고 작은 가루를 분급, 제거하여 입경을 맞추어 토너를 얻고 있는 것이다. 이러한 분쇄법에 대한 대안으로 제조공정이 간단하고 저가로 만들어지며, 미세한 입자를 용이하게 만들고, 제조된 각 입자의 입경 및 조성이 균일하여 인자성능이 우수한 토너를 만들 수 있는 중합형 토너가 있다⁹⁾. Scheme 2에 기존의 분쇄법에 의해 제조되어진 토너와 중합법에 의해 제조되어진 토너의 표면을 나타내었다. 기존의 분쇄법에 의해 제조되어진 토너는 표면이 불규칙하고 분균일한 분포를 보이고 있는 반면에 중합법에 의해 제조되어진 토너는 구형의 균일한 분포를 보여주고 있다. 현재까지 중합형 토너로 주종을 이루는 것은 스티렌 계열의 고분자를 기본으로 사용하고 있는데, 이는 스티렌의 현탁중합이 비교적 널리 시행되기 때문인 것으로 생각된다. 그러

나 낮은 헤더 온도와 종이와의 우수한 접착력 등을 고려할 때, 유화중합에 의해 얻어진 PVA 입자를 활용할 경우 우수한 접착력과 함께 매우 우수한 내수성을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 토너에는 염료나 안료 외에 정전기적 charge를 결정해주는 CCA가 사용된다. 현재 사용되고 있는 CCA는 scheme. 3에 나타낸 BONTRON S31(C.I. Acid Black 63) 이나 BONTRON S 32 등이 있다. 이들의 구조를 보면 금속 한 분자에 염료 두 분자가 결합되어 있는 1:2 metal-complex 염료의 형태이다. PVA로 미세구형의 입자를 제조하여 토너로 응용하기 위해서는 이 입자가 염료와 착체를 잘 형성하여야만 한다. 일반적으로 PVA의 염색에는 주로 직접염료, 황화염료, metal-complex 염료가 사용되어진다. 직접염료로의 염색은 면이나 비스코스 레이온 등과 같은 셀룰로즈계 섬유에의 염색과 동일한 과정으로 쉽게 된다. 많은 황화염료가 PVA 섬유에 좋은 염색성을 가지고 있지만 종종 색상변화가 일어나는 단점을 가지고 있다. 한편 metal-complex 염료에 의한 PVA의 염색은 1:1 type보다 1:2 type이 더 적당하다고 알려져 있다⁹⁾. 이 연구에서는, VAc를 유화중합하여 기존의 분쇄법보다 간단한 제조 공정을 가지며 스티렌의 현탁중합에 의해서 제조되어진 토너보다 낮은 헤더온도와 우수한 접착력을 가질 수 있는 미세구형의 PVA입자를 제조하고, 제조된 PVA 입자가 토너로 응용가능한 지 확인하고자 PVA/PVAc의 착색성을 검토하였다. VAc를 단량체로 하여 유화중합을 통해 고분자량 폴리비닐알코올을 합성한 선행된 연구⁷⁾를 토대로 작고 균일하며 안정적인 입자를 제조하고 중합도 측정, 광학현미경관찰 그리고 주사전자현미경을 이용하여 특성을 조사하였다. 이렇게 제조된 입자를 CCA의 역할도 할 것으로 예측되는 1:2 metal-



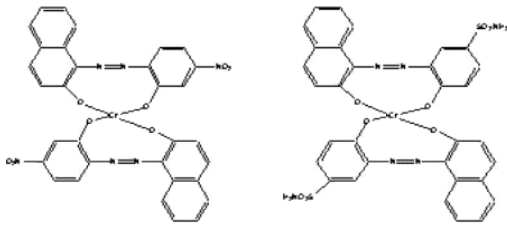
(a)



(b)

Scheme 2. Toner particle of Shattering method(a) and polymerization method(b).

complex 염료로 착색시키고 그 결과를 광학현미경 관찰로 확인하였다.



Scheme 3. Chemical structures of commercial CCA(BONTRON S31 and S32)

2. 실험

2.1 시료 및 시약

VAc는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수 염화칼슘으로 처리하고 감압증류에 의하여 정제하여 사용하였고, 물은 전체 실험과정에서 탈 이온수를 사용하였다. 유화제로 sodiumdodecyl sulfate (SDS; $C_{12}H_{25}OSO_3Na$)를 사용하였으며 개시제로는 2,2'-azo bis(2-amidinopropane) dihydrochloride(V-50)를 사용하였다. 그리고 기타 실험에 사용한 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

2.2 VAc의 에멀전중합

2.2.1 질소 기류하에서의 중합

250ml 용량의 3 구 플라스크에 물과 유화제를 넣고 100rpm으로 교반하면서 피로가를 알칼리 수용액 트랩을 통과시켜 산소를 제거한 질소를 30분 동안 통과시킨 뒤 VAc를 단량체 적하관을 통하여 서서히 첨가한 후 다시 질소를 통과시키며, 100, 170, 300rpm으로 30분 동안 교반한 후 개시제인 V-50을 넣고 50℃ 및 60℃에서 각각 30분, 1, 2, 3 및 4시간 동안 중합하였다. 그런 다음 황산나트륨 수용액으로 에멀전 액을 응집시켜 분말상의 중합체를 얻어낸 뒤 온수로 철저히 세척하고, 진공하 60℃에서 1일간 건조하였다. 이 때의 중합조건은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2.2.2 에멀전중합의 전환율 측정

알루미늄 용기에 에멀전중합체 2~3g을 정확히 취하여 진공건조기에서 건조시킨 후 아래의 식으로 전환율을 계산하였다.

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{\text{weight of polymer(g)}}{\text{weight of monomer(g)}} \times 100$$

Table 1. Parameters for emulsion polymerization of VAc

Monomer/water(volume ratio)	1/2
	1.15×10^{-2}
SDS(mol/L _{H2O})	1.62×10^{-2}
	2.42×10^{-2}
	3.23×10^{-2}
	1.5×10^{-3}
V-50(mol/L _{H2O})	2.8×10^{-3}
	3.7×10^{-3}
Temperature(℃)	50, 60
Time(hr)	0.5, 1, 2, 3, 4
Agitation speed(rpm)	100, 170, 300

2.3 PVAc의 비누화

2.3.1 PVAc의 비누화

PVAc 2g을 메탄올 100ml에 완전히 녹인 용액에 40% 수산화나트륨 수용액 2.5ml를 서서히 떨어뜨린 다음 마그네틱 교반기를 이용하여 상온에서 5시간 교반하고 생성물을 여과한 뒤 메탄올로 철저히 세척하여 아세트산나트륨을 제거한 후 진공하 50℃에서 건조하였다.

2.3.2 PVAc의 불균일계 표면 비누화

콘텐서가 장착된 2구 500ml 용량의 플라스크에 200ml의 알칼리 수용액을 가하고 마그네틱 교반기로 교반하면서 0.5g의 PVAc 입자를 서서히 투입하였다. 일정 온도 및 시간동안 반응한 후 냉각된 과량의 증류수에 부은 후 여과하고 과량의 증류수로 수차례 세척한 후 여과하여 진공하 40℃에서 건조하였다.

NaOH 20g, Na₂SO₄ 20g, MeOH 20g을 함유하는 알칼리 수용액 200ml를 넣고 분산제 겸 제진제로서 Na₂SO₄를 사용하여 분리된 PVAc 입자(입자의 직경: 125~150μm, 다분산성 지수: 1.03) 0.5g을 40℃에서 10시간 동안 서서히 교반하면서 비누화를 진행하였다.

반응 종료 후 반응액을 과냉각된 증류수에 부어 1시간 동안 교반하고 유리필터로 여과한 후 여과물을 과량의 증류수로 세척-여과를 3회 반복한 다음 40℃ 진공하에서 하루동안 건조하여 비누화도 16.4%의 혼성배열 PVA를 얻을 수 있었다.

2.4 특성해석

2.4.1 중합도 측정

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

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

Where, Pn : the number-average degree of polymerization of PVAc

2.4.2 주사전자현미경관찰

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

2.4.3 광학현미경관찰

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

2.5 염료의 착색

염료로는 C. I. Acid Yellow 235(1:2 Co-complex)를 사용하였다. 이 염료는 Co 한 분자에 azo 염료 두 분자가 결합되어진 형태의 것으로 정확한 염료의 화학구조는 알려져 있지 않다. 실험에 사용한 염액의 농도는 0.01g/100ml, 0.05g/100ml 이 및 0.1g/100ml이며, 염색시간 10분, 30분, 1시간, 2시간, 4시간으로 착색하였다. 그리고 염색온도는 15℃, 30℃, 40℃, 50℃ 및 60℃의 온도에서 각각 실시하였다. 입자의 무게가 아주 적기 때문에 무한 염욕에서 염색을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VAc의 에멀전중합

에멀전중합체의 전환율 및 중합도에 영향을 미치는 변수로는 개시방법, 물에 대한 단량체의 비, 개시제의 종류와 양, 유화제의 종류와 양, 단량체의 투입 속도, 교반 방법 및 속도, 산소의 양, 중합 온도 및 중합시간 등이 있는데, 각 중합계마다 적

절한 조건을 찾아내는 것이 중요하다. 보통 상대적으로 큰 분자량을 얻기 위해서는 물에 대한 단량체의 비와 개시제의 양이 적어야 하며, 개시속도는 느리고 중합온도가 낮으며, 산소의 양이 적어야 한다. 그리고 유화제 농도와 개시속도는 특별히 최적 조건이 존재하는 것으로 알려져 있다.

3.1.1 전환율과 중합도에 미치는 시간과 온도의 영향

Table 2는 효과적으로 산소를 제거할 수 있는 질소 기류하에서 50℃ 및 60℃에서 VAc를 에멀전 중합한 결과인데, 60℃에서보다 50℃에서 상대적으로 큰 수평균 중합도를 갖는 PVAc와 PVA가 얻어졌다. Fig. 1은 중합온도를 50℃ 및 60℃에서 각각 반응시간을 30분, 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간으로 변화시키면서 VAc가 PVAc로 전환되는 전환율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응온도 50℃ 및 60℃의 어느 경우에서나 반응시간이 증가되면 전환율은 증가됨을 알 수 있다. 그리고 전체적인 반응시간동안 60℃의 경우가 50℃보다 전환율이 높게 나타났다. 일반적으로 VAc의 중합온도는 얻어지PVA의 여러 가지 성질에 영향을 미친다고 알려져 있다. 중합온도가 낮아지면 교대배열성, 분자량, 선형성, 백도 및 열안정성이 우수해지고, 중합온도가 높아지면 가지, 1, 2-글리콜 구조 및 착색현상이 증가된다. 그리고 높은 온도에서 중합하게되면 주로 불균등화(disproportionation) 정지반응을 한다. 이에 반하여 낮은 온도에서는 주로 재결합(recombination)정지

Table 2. Results of emulsion polymerization of VAc under vacuum at 50 and 60℃

	Time(h)	Conversion(%)	$\bar{P}_n \times 10^{-4}$	
			PVAc	PVA
50℃	0.5	10.53	0.61	0.34
	1	18.26	0.75	0.34
	2	37.65	0.90	0.35
	3	71.59	1.31	0.35
	4	85.24	1.39	0.34
60℃	0.5	20.02	0.45	0.28
	1	35.25	0.52	0.28
	2	65.24	0.74	0.28
	3	85.84	0.93	0.27
	4	95.32	1.12	0.28

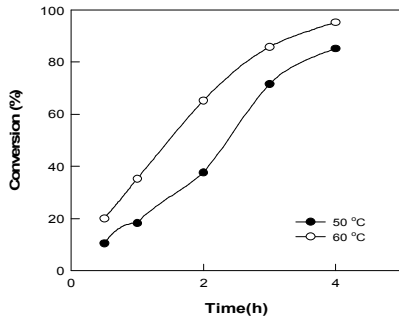


Fig. 1. Conversion of VAc into PVAc at 50, 60 °C according to polymerization time.

반응을 하는데, 불균등화 정지반응을 하게 되면 분자 말단에 이중 결합을 생성시켜 이로 인한 부반응에 의해 알데히드기를 생성시켜 비누화 반응에 의해 얻어지는 PVA의 내열성이 불량하게 된다. 그리고 중합도도가 낮아지면 일반적으로 알려진 유화중합계들에 비해 비슷한 전환율에 도달하는데 소요되는 시간이 상대적으로 많이 요구된다는 보고가 있다⁸⁾. 반응온도 50 °C에서 보다 60 °C에서 더 높은 전환율을 보인 것은 선행된 여러 연구에서와 같이 60 °C에서 불균등화 정지반응을 일으켜 가지가 많이 생성되고 전환율이 높게 나타난 것으로 추정된다. 한편, 반응온도 50 °C에서는 재결합 정지반응이 일어나 가지가 적게 생성되어 상대적으로 낮은 전환율을 나타내었다고 여겨진다. 그리고 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응온도 60 °C에서 약 20%의 전환율에 도달하는데 30분 정도 소요된 것에 반해 반응온도 50 °C에서는 약 1시간 정도 소요된 것으로 보아 반응온도와 전환율의 관계는 앞선 여러 연구결과와 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 2는 반응온도 50 °C 및 60 °C에서 VAc를 에멀전중합하였을 때의 전환율에 대한 PVAc와 PVA의 수평균 중합도를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 전환율이 증가함에 따라 각각의 PVAc는 수평균 중합도가 증가하지만 PVA의 경우에는 수평균 중합도가 거의 일정함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 VAc의 에멀전중합시 어느 범위까지의 초기 전환율 이상에서는 연쇄이동반응이 심하게 일어나기 때문인 것으로 여겨진다.

3.1.2 유화제와 개시제의 농도에 따른 영향

유화제로는 Polyoxyethylene nonylphenylether

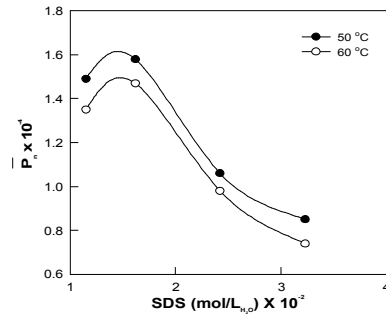


Fig. 2. Effect of the amount of SDS on the number-average degree of polymerization of PVAc (polymerization condition: V-50, 3.7×10^{-3} mol/L H₂O; 50, 60 °C; 4h)

sodiumsulfate(LWZ)를 사용하고, 개시제로는 Potassium peroxy disulfate(KPS)를 사용하여 각각의 농도에 따른 영향을 조사한 연구 결과를 보면, LWZ의 어느 한 농도에서 최고의 수평균 중합도를 가지는 PVAc를 생성할 수 있으며 그 이상의 농도에서는 수평균 중합도가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 그리고 개시제의 농도가 증가할수록 전환율이 높게 나타나는 연구보고⁹⁾가 있다 이러한 연구 결과를 기초로 하여 반응온도 50 °C 및 60 °C에서 유화제인 SDS의 농도를 변화시키면서 중합하고 SDS의 농도에 따른 PVAc의 수평균 중합도를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응온도 50 °C와 60 °C의 어느 경우에서나 유화제의 농도가 상대적으로 낮은 1.15×10^2 mol/L_{H2O}와 1.62×10^2 mol/L_{H2O}에서 높은 수평균 중합도의 PVAc를 얻을 수 있었다. 그러나 유화제의 농도가 더 높은 농도인 2.42×10^2 mol/L_{H2O}와 3.23×10^2 mol/L_{H2O}에서는 수평균 중합도가 10,000 이하의 낮은 중합도의 PVAc를 얻을 수 있었다 그리고 그림에 나타난 바와 같이 유화제 농도 1.62×10^2 mol/L_{H2O}에서 가장 높은 수평균 중합도를 갖는 PVAc를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 유화제인 SDS가 계면활성제이기 때문에 사용 농도에 따른 중합용액내에서 cmc(Critical Micelle Concentration)가 존재한 것으로 여겨지며, 여기에 나타난 반응조건에서 SDS의 cmc는 약 1.62×10^2 mol/L_{H2O}으로 추정된다. Fig. 4는 반응온도 60 °C에서 개시제의 농도를 변화시키면서, 반응시간을 30분, 1시간, 3시간, 4시간 동안

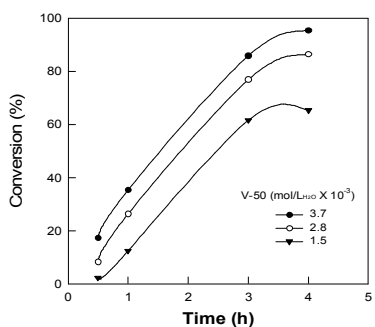


Fig. 3. Conversions of VAc into PVAc at 60°C according to concentration of V-50.

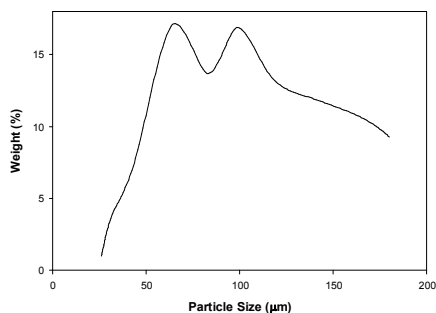


Fig. 4. Particle size distribution of PVAc prepared by emulsion polymerization of VAc.

중합을 실시하여 각각의 조건에 대한 전환율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 세 가지 농도의 모든 경우에 있어서 반응시간이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고, 반응시간 4시간 동안 중합한 결과를 보면, $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 의 농도에서는 약 60%의 낮은 전환율을 가지는 PVAc를 얻었고, $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 에서는 약 80%의 전환율 가지는 PVAc를 얻었으며, $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}_{\text{H}_2\text{O}}$ 의 농도에서는 약 98%의 높은 전환율을 가지는 PVAc를 얻었다.

3.1.3 에멀전 중합된 PVAc 입자들의 정전기 제거 후 불균일계 표면비누화

중합 후 세척과정 등을 거쳐 완전히 건조된 PVAc입자 0.5g과 제전제로서 Na_2SO_4 0.5g을 막자

사발에 넣어 섞은 후, 여러 크기의 표준망체에 넣고 입자가 잘 분리될 수 있도록 적당한 시간동안 흔들어 일정 크기의 PVAc 입자들을 분리하였다. Photo 1은 VAc의 에멀전중합에 의해 얻어진 PVAc microspheres의 SEM사진이다. 이 사진은 입자를 크기별로 분류하기 이전의 것으로 대략 $100 \mu\text{m}$ 대의 크기 분포를 보이고 있다. Fig. 5는 여러 크기의 표준망체로 입자를 분리한 후의 PVAc의 입자 분포도를 나타낸 것으로 대략 $60 \mu\text{m}$ 와 $100 \mu\text{m}$ 대에서 높은 분포를 나타내는 것을 알 수 있다. 여기서 분리된 PVAc 입자의 다분산성 지수는 입자 크기의 분포가 얼마나 균일한지의 척도를 나타내는 것을 의미하는 것으로 다분산성 지수가 1.03인 것으로 미루어 보아 제조된 입자들의 분포가 대체로 균일함을 알 수 있다.

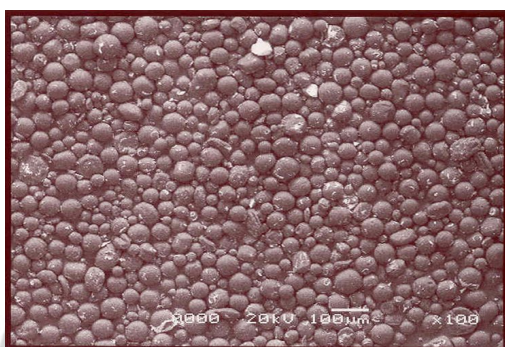


Photo 1. SEM photograph of PVAc microspheres (before separation)

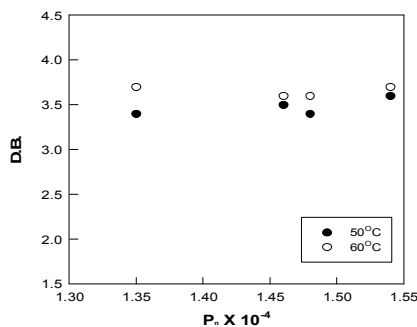


Fig. 5. Degree of branching(D.B.) for acetyl group of PVAc with number-average degree of polymerization(\bar{P}_n) of PVAc.

3.1.4 가지화도에 미치는 중합온도의 영향

중합과정 중에 PVAc에 가지가 형성되는 위치는 Scheme 4에 나타낸 바와 같이 3가지의 경우가 알려져 있다⁹⁾. 1번과 2번 위치에 형성된 가지는 PVAc로부터 PVA를 제조하는 과정인 비누화 반응에 의해 생성된 것으로 이러한 가지는 제거될 수 없는 가지이고, 3번 위치에 형성된 가지는 비누화 반응에 의하여 제거될 수 있는 것으로 알려져 있다. 중합과정 중에 PVAc에 가지가 형성되는 반응들은 단량체의 연쇄이동, 고분자의 분자간 연쇄이동 및 고분자로의 분자내 연쇄이동의 3가지 경우가 있는데, PVAc를 99%이상 비누화시켜 얻어지는 PVA의 경우에는 비누화시킬 수 없는 가지들이 잔류하게 된다고 볼 수 있다. PVA는 다른 비닐계열 고분자들과는 달리 중합 후에 비누화라는 공정을 거치기 때문에 적은 수의 짧은 가지와 매우 적은 수의 긴 가지를 보유하고 있다. 따라서 중합 방법을 개선하고 낮은 전환율에서 얻어진 PVAc로부터 PVA를 얻어낸다면 가지가 분자내에 존재할 확률이 감소되면서 더욱 선형성이 우수해진다고 생각할 수 있다. 다음에 나타낸 식은 PVAc의 선형성을 간접적으로 파악하는데 이용되는 아세틸기에 대한 가지화도(degree of branching(D.B.))를 구하는 식이다.

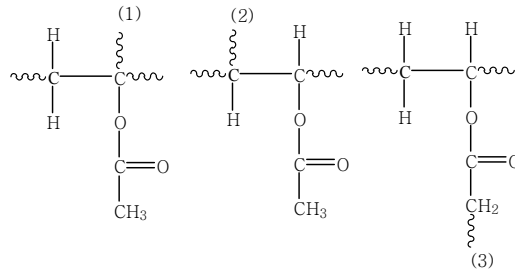
$$D.B. = \frac{\overline{DP}_1}{\overline{DP}_2} - 1$$

where, \overline{DP}_1 : number-average degree of polymerization(\overline{P}_n) of PVAc

\overline{DP}_2 : number-average degree of polymerization(\overline{P}_n) of PVAc with acetylation of PVA

이 값은 중합온도와 전환율에 비례하고 개시방법에도 관련이 있는 값으로서 일반적인 중합법에 의해 얻어진 PVAc의 경우 DB가 약 3~5 정도의 값을 갖는다. 고분자량 PVAc로부터 고분자량 PVA를 얻어내는 계에서 DB가 1 이하의 값을 나타낸다면 이것은 우수한 선형성을 나타내는 중합계라고 생각할 수 있다. Fig. 6은 50℃ 및 60℃에서 에멀전중합한 PVAc의 낮은 전환율(20~40%)에서의 PVAc의 중합도에 따른 아세틸기에 대한 가지화도를 나타낸 것인데, 60℃의 경우 약 3.6~3.7정

도의 값을, 50℃의 경우 약 3.4~3.6 정도의 값을 나타내고 있다. 반응온도 60℃가 50℃보다 상대적으로 높은 가지화도를 가짐을 알 수 있고 낮은 전환율임에도 불구하고 3이상의 값을 가짐으로써 V-50에 의한 VAc의 에멀전중합계는 비교적 단시간 내에 중합도와 중합속도를 동시에 상승시킬 수 있음을 알 수 있다. 그러나 매우 높은 수준의 분자량을 갖는 PVA를 얻기 위해서는 이러한 조건이 최적의 방법이라고는 볼 수 없다.



Scheme 4. Branching sites of PVAc : (1) and (2); non-hydrolyzable branches, (3); hydrolyzable branch.

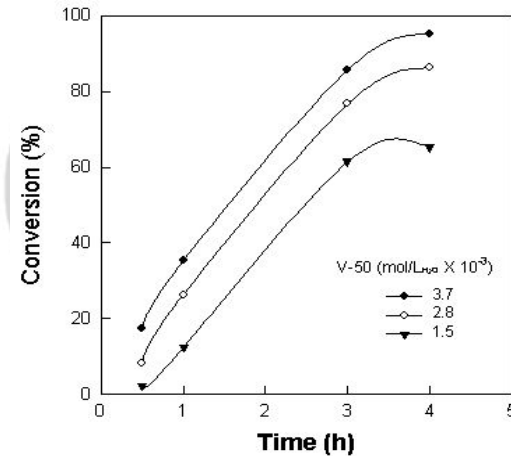


Fig. 6. Conversion of VAc into PVAc at 60℃ according to concentration of V-50.

3.2 제조된 PVA/PVAc skin/core 입자의 착색

섬유는 고밀도의 치밀하고 잘 배향된 결정영역과 그렇지 않은 비결정영역으로 구성되어 있다. 일반적으로 염료분자는 그 크기가 비교적 큰편이어서 결정영역으로 침투하기는 쉽지 않고 주로 비결정영역으로 침투하여 염색이 이루어진다⁹⁾. 이러한 염료분자의 섬유구조에 대한 염착기구로부터,

이 연구에서는 제조된 PVA/PVAc skin/core 입자에 대해 1:2 함금속염료에 의한 염착 거동을 검토하였다. 제조된 입자는 skin 부분이 PVA로서 PVA는 어느 정도 결정영역이고, core 부분인 PVAc는 비결정영역으로 구성되어 있다.

3.2.1 농도변화에 따른 영향

Photo 2는 제조된 125-150 μ m 크기의 PVA/ PVAc skin/core 입자를 상온에서 염액의 pH를 3으로 유지하면서 10분 동안 교반하면서, 염액의 농도를 변화시키면서 염착시킨 것 중 염료농도 0.05g/100 μ l의 것을 광학현미경으로 관찰하여 나타낸 결과이다. 0.05g/100 μ l의 염료농도에서 염착을 시킨 결과 skin/core 모두 균일하게 염착이 되어 있는 것을 볼 수 있다. 실제, 저농도인 0.01g/100 μ l의 경우와 고농도인 0.1g/100 μ l의 농도에서 비결정영역인 core 부분만 더 진하게 염색되었다.

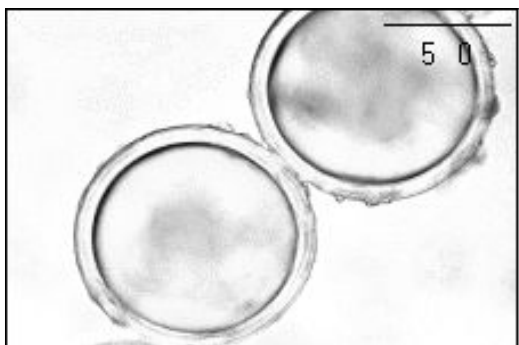


Photo 2. Optical micrograph of atactic PVA/ PVAc skin/core microsphere dyed with 0.05g/ 100 μ l of C.I. Acid Yellow 235 at 15 $^{\circ}$ C for 10min.

3.2.2 염착 시간에 따른 영향

PVA/PVAc skin/core 입자를 농도 변화를 주면서 염착해본 결과 0.01g/100 μ l의 농도에서 core부분인 PVAc가 진하게 염착이 되고 skin 부분인 PVA가 착색이 많이 진행되지 않았다. 따라서 PVA부분의 착색이 많이 이루어지지 않은 0.01g/100 μ l의 염료 농도에서 skin부분의 PVA를 효과적으로 착색시키기 위하여 염착 시간을 여러 가지로 변화시키면서 염착 시간의 변화에 따른 PVA/PVAc 입자의 착색 거동을 검토하였다.

Photo 3은 4시간 동안 염착시킨 결과로서 skin/core 모두에서 가장 균일하고 진한 염착 상태를 보여주고 있다.

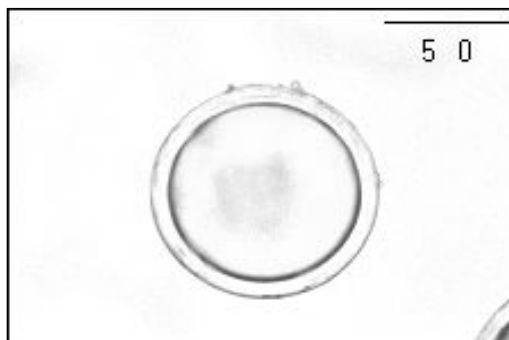


Photo 3. Optical micrograph of atactic PVA/ PVAc skin/core microsphere dyed with 0.1g/100 μ l of C.I. Acid Yellow 235 at 15 $^{\circ}$ C for 4hr.

3.2.3 염착온도에 따른 영향

이상에서 상온에서 염료 농도와 염착 시간의 변화를 주면서 PVA/PVAc 입자에 대한 염착을 실행한 결과 입자가 연하게 염착된 것을 확인 할 수 있었다. 따라서, 착색 온도의 영향을 알아보기 위해 30 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C, 50 $^{\circ}$ C 및 60 $^{\circ}$ C에서 착색 온도를 변화시키면서 염착한 것을 광학현미경으로 관찰한 결과를 Photo 4, 5에 나타내었다. Photo 5에 나타낸 착색온도 60 $^{\circ}$ C의 결과는 skin 부분이 상당히 많이 파괴되어 입자들끼리 덩어리가 형성되는 것과 같은 현상을 볼 수 있다. 따라서 이러한 결과로부터 PVA/PVAc skin/ core 입자는 착색 60 $^{\circ}$ C 이상에서는 염착을 실행하기가 불가능함을 알 수 있다. 이러한 skin부분의 파괴는 일반적으로 PVA는 -OH group을 가지는 semicrystalline 고분자이기 때문이다. 이 -OH group이 분자 상호간이나 분자내의 수소결합을 증가시키게 되는데, PVA의 -OH group의 입체규칙성에 따라 동일배열, 혼성배열, 동일배열 세 가지로 분류하고 있다. 교대배열 PVA는 80 $^{\circ}$ C의 물에서 약 10% 정도의 용해도를 나타내지만 혼성배열 PVA는 50 $^{\circ}$ C의 물에서 거의 용해된다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 이 연구에서 제조된 PVA입자는 혼성배열 PVA이기 때문에 착색 60 $^{\circ}$ C 이상에서는 skin부분인 PVA가 많이 파괴되는 현상을 볼 수 있다. 그리고 상온에서 보다 30 $^{\circ}$ C 이상에서 core부분이 진하게 염착된 것으로 보아 상온에서 1시간 이상 염착하는 것이 균일한 염착을 나타냈기 때문에 착색 40 $^{\circ}$ C에서 1시간 및 4시간 염착을 실시하여, 그 결과를 Photo 6과 7에 나타내었다. 착색온도 30 $^{\circ}$ C 이상에서는 염착 시간에 관계없이 core부분만 진하게 염착이 된 것을 확인 할 수 있다. 그리고 착색온도가 올라감에 따라 core 부분이 더 진하게

염착이 되는 것은 core부분인 PVAc의 비결정영역이 느슨해짐으로써 염료의 침투가 더 용이해졌기 때문인 것으로 추정된다.

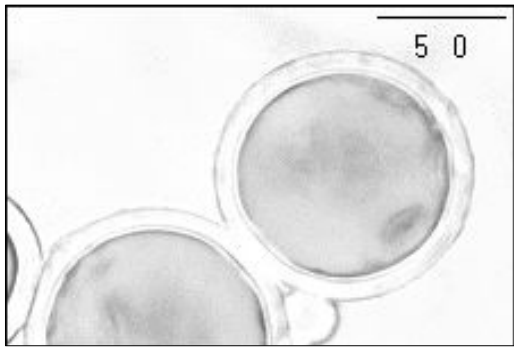


Photo 4. Optical micrograph of atactic PVA/PVAc skin/core microsphere dyed with 0.1g/100 ml of C.I. Acid Yellow 235 at 30°C for 10min.

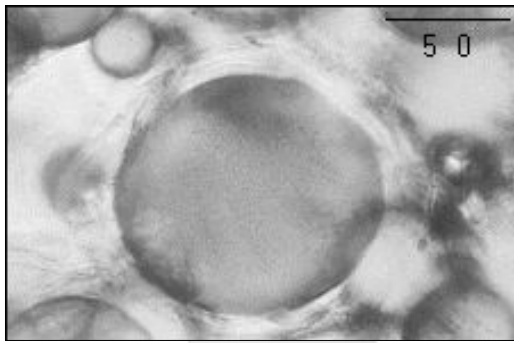


Photo 5. Optical micrograph of atactic PVA/PVAc skin/core microsphere dyed with 0.1g/100 ml of C.I. Acid Yellow 235 at 60°C for 10min.

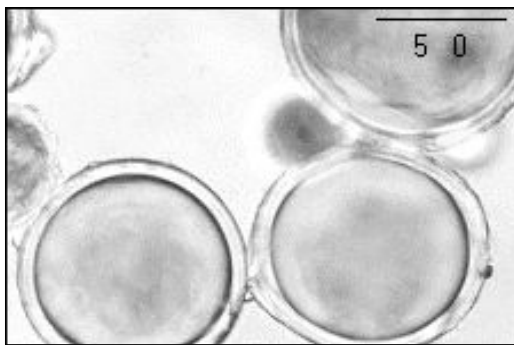


Photo 6. Optical micrograph of atactic PVA/PVAc skin/core microsphere dyed with 0.1g/100 ml of C.I. Acid Yellow 235 at 40°C for 1hr.

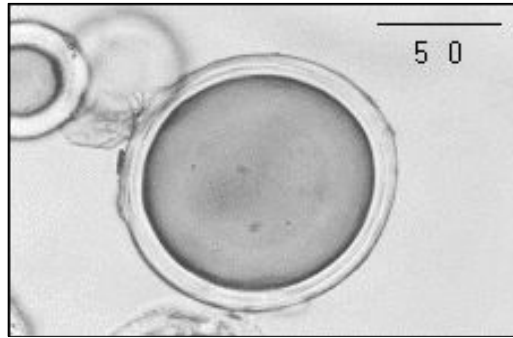


Photo 7. Optical micrograph of atactic PVA/PVAc skin/core microsphere dyed with 0.1g/100 ml of C.I. Acid Yellow 235 at 40°C for 4hr.

4. 결 론

여러가지 중합조건으로 VAc를 에멀전중합하여 고수율의 PVAc를 제조하고 이를 비누화하여 혼성 배열 고분자량의 PVA를 합성하였다. 이렇게 제조한 PVA를 여러 가지 착색 조건에서 1:2 metal-complex 염료를 사용하여 염착한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SDS 1.62×10^{-2} mol/L_{H₂O}, V-50 3.7×10^{-3} mol/L_{H₂O} 및 중합온도 50°C의 반응조건에서 수평균 중합도가 13,900인 PVAc를 얻었고, 이를 비누화하여 수평균 중합도 3,400의 PVA를 합성하였다.
2. 60°C에서 중합한 결과 전환율 95%이상의 고수율의 PVAc가 제조되었으나 이 조건에서 PVAc의 수평균 중합도는 11,200으로 낮게 나타났다. PVA의 수평균 중합도는 전환율의 증가에 관계없이 거의 일정하였다.
3. 합성된 PVA들은 전환율이 증가함에 따라 가지화도가 증가하였고, 60°C에 비해 50°C가 상대적으로 낮은 가지화도 값을 보였으며, 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 농도는 0.05g/100ml, 염착시간은 4시간 동안 염착한 것이 skin/core 모두 균일하면서 진하게 염착되었고, 동일 조건에서 온도의 증가는 core부분만 진하게 염착이 되는 결과를 보였으며, 착색온도 60°C에서는 skin부분이

파괴되는 현상을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 영남대학교 지역협력연구센터와 산업자원부 중기거점과제의 연구비 지원으로 이루어졌음을 밝혀두며, 이에 감사드립니다.

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. M. S. Park, Electrical charge of Toner Particles, *J. of Inst. of Industrial Technology The Univ. of Suwon*, **12**, 239(1997).
5. M. S. Park, Variation of Flow properties in Composites of Styrene/BMA containing Carbon Black and CCA, *J. of Inst. of Industrial Technology The Univ. of Suwon*, **11**, 105(1996).
6. Ichiro Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker, NY, pp.405 ~407(1985).
7. W. S. Lyoo and W. S. Ha, Synthesis of High Molecular Weight Poly(vinyl Alcohol) (1)-Effect of Emulsion Polymerization Conditions of Vinyl Acetate on the Molecular Weight of Poly(vinyl Alcohol), *J. Korean Fiber Society*, **33**, 2, 156 (1996).
8. W. S. Lyoo, Y. J. Kwark and W. S. Ha, Transactions : Synthesis of High Molecular Weight Poly(vinyl Alcohol) (3) - Synthesis of High Molecular Weight Atactic Poly(vinyl Alcohol) by the Low Temperature - Redox Emulsion Polymerization of vinyl Acetate and Its Characterization, *J. Korean Fiber Society*, **33**, 4, 321(1996).
9. Thomas Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", Oliver and Boyd, London, pp.5 ~ 7,(1954).
10. W. S. Lyoo *et al.*, Water Stability of Syndiotactic Poly(vinyl alcohol)/Iodine Complex Film, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 108(2001).

K C I