PVA/PVAc 입자의 계면 전기적 성질

이하나 · 이재웅¹ · 김지영 · 이원철² · 김삼수[†]

영남대학교 섬유패션학부, ¹(주)코오롱, ²경일대학교 섬유패션학과

Interfacial Electric Property of PVA/PVAc Particles

Ha Na Lee, Jaewoong Lee¹, Ji Young Kim, Won Chul Lee² and Sam Soo Kim[†]

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea, ¹Kolon Industries, Inc.

²Department of Textile & Fashion Technology, Kyungil University, Gyeongsan, Korea

(Received: April 22, 2008/Revised: May 27, 2008/Accepted: September 3, 2008)

Abstract— Poly (vinyl acetate) (PVAc) was used as a precursor of PVA/PVAc (skin/core) bicomponent. In order to investigate the possibility of PVA particles for electrical applications, PVA/PVAc particles were produced with an emulsifier, SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) and an initiator, V-50 (2,2'-azobis(2-amidinopropane)digydrochloride). In this study, we investigated the electrical property of PVA/PVAc (skin/core) particles. The hydroxyl group of the PVA/PVAc (skin./core) was confirmed by the analysis of PVAc and PVA/PVAc (skin/core) using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The zeta-potential of the PVA/PVAc (skin/core) and PVAc has similarity; however, charge control agent (CCA) treated PVA/PVAc (skin/core) particles has lower zeta-potential than untreated PVA/PVAc particles. The zeta-potential (negative values) of the PVA/PVAc (skin/core) were enhanced in proportion to the increased concentration of CCA.

Keywords: PVA, Zeta-potential, PVA/PVAc, skin/core, charge control agent, toner

1. 서 론

최근, 현대 사회에서 IT기술의 급격한 발전과 함께 컴퓨터와 주변기기들인 프린터기, 복사기 등은 우리 생활에 없어서는 안 되는 기기가 되었으며 사용량도 특히 증가하게 되었다. 그에 따라 이들 기기에 소모품으로 쓰이게 되는 토너 등의 사용량 또한 증가하게 되었고, 이러한 증가된 사용량에 걸 맞는 토너의 발전이 필요한 상황이다.

일반적으로 사용되고 있는 각종 토너는 가소제와 수지에 분말의 안료를 일정 비율로 배합한 후 고속으로 회전하는 분쇄기로 겔 형태를 만들어 분산성을 높여 작업편의성을 부여한 가공안료이며, 토너에 사용되는 염료나 안료는 단순히 색상을 부여하는 기능뿐만 아니라 토너 입자의 정전기적 charge를 결정해주는 CCA(Charge Control Agent, 전하제어제)로서 사용되기도 한다¹⁾. 토너는 electrophotography 분야에 있어 매우 중요한 연구과제의 하나이며, 개념적으로 볼 때, 토너는 종이 위에 최종적으로 시각적 이미지

를 나타내는 물질을 말한다.

현재 대부분의 토너는 분쇄법에 의해 제조되고 있다. 이 방법은 미리 제조된 스테렌-아크릴 공중합체 또는 폴리에스테르계 고분자에 카본블랙으로 대표되는 안료를 필두로 대전제 등 각종 약제를 혼입, 냉각하여 고화한 작은 덩어리로 분쇄하고, 크고 작은 가루를 분급, 제거하여 입경을 맞추어 토너를 얻고 있는 것이다. 이러한 분쇄법의 대안으로 제조공정이 간단하고 저가로 만들어지며, 미세한 입자를 용이하게 만들 수 있고, 또한 제조된 각 입자의 입경 및 조성이 균일하여 인자성능이 우수한 토너를 만들 수 있는 중합형 토너의 개발이 크게 요구되고 있다²⁾.

Fig. 1에 기존의 분쇄법에 의해 제조되어진 토너와 중합법에 의해 제조되어진 토너의 표면을 나타내었다. 기존의 분쇄법에 의해 제조되어진 토너는 표면이 불규칙하고 불균일한 분포를 보이고 있는 반면, 중합법에 의해 제조되어진 토너는 구형의 거의 균일한 분포를 보여주고 있다.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-810-2784; Fax.: +82-53-810-4684; e-mail: sskim@ynu.ac.kr

Fig. 1. Toner particles of (a)shattering method and (b)polymerization method.

이러한 중합형 토너의 개발을 목표로 폴리비닐알코올 고분자의 이용이 가능할 것으로 판단된다.

폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol, PVA)은 1924년에 Herrmann과 Haehnel이 폴리아세트산비닐(poly vinyl acetate, PVAc)의 비누화 실험 도중 처음 합성되었으며³⁾, 2차 세계대전 이후 일본에서 비닐론 섬유용 수지로 상업화되기 시작했다.

폴리비닐알코올은 분자구조의 반복단위가 비닐알코올(vinyl alcohol)로 되어있는 대표적인 수용성 합성 고분자이지만 비닐알코올 단량체(monomer)의 불안정성 때문에 안정한 형태인 아세트산비닐(vinyl acetate)을 제조하여, 이것을 단량체로 라디칼 중합하여 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc)를 얻은 다음 비누화(saponification) 반응을 통해 알칼리로 가수분해하는 간접적인 방법에 의해서 제조되어 지는 화합물이다^{4,5)}. 이 과정에서 제조된 입자상의 PVAc는 불균일계 표면비누화를 통해 skin/core 구조를 가지는 PVA/PVAc 입자가 만들어지게 된다. PVAc의 비누화로부터 제조되는 PVA는 흰색의 분말상 고분자로 필름 및 섬유의 형성이 용이하고 표면활성도가 높다. 폴리비닐알코올은 유연한 분자 사슬을 가지는 선형 고분자로서, 독성이 없고, 생체 적합성과 생분해성을 가지며 높은 인장강도, 압축강도, 인장탄성률 및 내마모성, 유연성 등의 뛰어난 역학적 성질을 가지고 있으므로 효소, heparin 등을 고정화하는 매트릭스로의 응용이 연구되고 있다.

또한, 내알칼리성, 내용제성, 내유성 및 산소 차단성 등의 내화학성이 우수하며, 표면활성도 및 용해도가 높고, 분자구조 내 수산기(hydroxyl group)를 함유하고 있어 타 고분자와 블렌드 시 혼화성(miscibility)

이 비교적 우수하다고 알려져 있다. 초기에는 저분자량의 것이 이용되었는데, 주로 재생섬유의 경사호제 및 에멀전중합의 유화제 등으로 사용되었다. 그리고 분자량에 따라 의류용 섬유, 산업용 섬유 등의 제조에 이용되어 왔다^{4,6-8)}. 폴리비닐알코올은 그 응용범위가 매우 광범위하며, 고기능성 산업자재로서는 석면대체용 고탄성률 유기섬유, 편광필름, 포장지, 분리용 필터, 접착제, 호제, 코팅제, 유화제, 현탁안정제, 콘크리트 및 시멘트 강화제, 그리고 해양수산물 양식용 어망 등에 이용될 수 있는 최적의 합성고분자로 널리 알려져 있으며, 의료용 소재로는 약물전달시스템(drug delivery system), 항암제, 지혈제, 인체장기 대체용 하이드로겔, 생체반응기(bioreactor), 암질환 및 색전재료 등의 의료용 고분자 재료로도 널리 적용되는 기능성 고분자 물질이다⁹⁻¹⁵⁾.

PVA를 제조하기 위해 일반적으로 사용되는 비닐에스테르계열 단량체의 중합방법으로는 벌크중합, 용액중합, 유화중합 및 현탁중합의 네 가지가 있다¹⁶⁻¹⁹⁾. 유화중합은 현탁중합과는 달리 단량체를 콜로이드 상태로 물속에서 중합하게 되어있어, 분산입자의 크기가 훨씬 작고 안정적이며 반응속도와 분자량을 동시에 상승시킬 수 있을 뿐만 아니라 높은 전환율을 얻을 수 있다.

PVA는 다양한 분야에서 응용되고 있지만, PVA 입자를 제조한 것은 아직 연구가 미진한 상태이며 현재 활발히 연구 진행 중인 것으로 알려져 있다. 유화중합을 통해 제조된 입자상의 PVAc는 불균일계 표면비누화를 통해 skin/core 구조를 가지는 PVA/PVAc 입자로 만들 수 있다. Fig. 2는 PVAc로부터 불균일계 표면 비누화를 통해 PVA/PVAc의 skin/core 입자가 제조되는 모형을 나타낸 것이다.

한편 이렇게 제조된 PVA/PVAc(skin/core) 입자가 유용한 토너로 사용되기 위해서는 다양한 색상의 색소재료에 의해 쉽게 착색이 이루어져야 하고, 이러한 착색은 내구성 있게 유지되는 것이 필요하다. 따라서 PVA/PVAc 입자의 착색은 중요한 요소이다.

반응성염료는 염료 분자와 섬유가 공유결합을 형성하여 색을 나타내는 화합물을 말한다²⁰⁾.

Fig. 2. (PVA/PVAc)skin/core particle from PVAc by surface saponification.

반응성염료는 직접염료나 산성염료와 같이 비교적 간단한 염색법으로 염색이 가능하면서 색상, 농도 및 선명도를 쉽게 표현할 수 있고, 그 염색 견뢰도가 비교적 우수하여 사용이 계속 증가하고 있는 추세이다. 셀룰로오스섬유용 반응성염료는 1956년 ICI로부터 Procion염료가 발표된 이후 눈부신 발전을 하였다²¹⁾. 반응성염료가 셀룰로오스 섬유와 공유결합 한다는 것은 Stamm등에 의해 입증되었다²²⁾. 반응성염료는 섬유와 화학적 결합을 하기 때문에 세탁, 마찰 등의 견뢰도가 매우 높은 것으로 알려져 있다. 반응성염료는 염색온도에 따라 상온에서 염색되는 저온 염색형과 고온에서 염색되는 고온 염색형으로 분류된다.

본 연구에서는 VAc를 단량체로 하여 유화중합을 통해 고분자량 폴리비닐알코올을 합성한 선행 연구를²³⁻²⁶⁾ 바탕으로 VAc를 유화중합하여, 기존 분쇄법보다 간단한 제조공정을 가지며 스티렌의 현탁중합에 의해 제조되어진 토너보다는 낮은 헤드온도와 우수한 접착력을 가지는 미세구형의 PVA입자를 제조하여 토너로서의 응용성을 검토하고자 한다.

2. 실험 및 방법

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; $C_{12}H_{25}OSO_3Na$)를 사용하였으며, 개시제로는 2,2'-Azo bis(2-amidinopropane)dihydrochloride(V-50) (Fig. 3)를 사용하였다.

전하제어제(CCA)는 T-77(the negative type, Fe-containing azodyestuff complex, Hodogaya Chemical)을 사용하였으며 PVA/PVAc(skin/core) 입자의 염색을 위해 사용한 염료는 시판 염료를 정제 없이 사용하였다. 그리고 기타 실험에 사용한 시약으로는 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

Fig. 3. Chemical structures of initiator : 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride(V-50).

2.2 VAc의 에멀전중합

2.2.1 질소 기류하에서의 중합

250ml 용량의 4구 플라스크에 물과 유화제를 넣고 100 rpm으로 교반하면서 피로가롤-알칼리 수용액 트랩을 통과시켜 산소를 제거한 질소를 30분 동안 통과시킨 뒤 VAc를 단량체 적하관을 통하여 서서히 첨가한 후 다시 질소를 통과시키며, 170 rpm으로 30분 동안 교반한 후 개시제인 V-50을 넣고 50 및 60℃에서 각각 30분, 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간 동안 중합한 후, 황산나트륨 수용액으로 에멀전 액을 응집시켜 분말상의 중합체를 얻어낸 뒤 온수로 철저히 세척하고, 진공하 60℃에서 24시간 건조하였다. 중합조건은 Table 1에 나타내었다. 그리고 질소기류하에서의 VAc의 에멀전 중합 장치를 Fig. 4에 나타내었다.

2.2.2 에멀전중합의 전환율 측정

알루미늄 용기에 에멀전중합액 2~3g을 정확히 취하여 진공건조기에서 건조시킨 후 다음의 식으로 전환율을 계산하였다.

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

2.3 PVAc의 불균일계 표면 비누화

중합 후 세척과정 등을 거쳐 완전히 건조된 PVAc 입자 0.5g과 제전제로 사용될 Na_2SO_4 0.5g을 막자사발에 넣어 분쇄한 후, 여러 크기의 표준망체에 넣고 입자가 잘 분리될 수 있도록 적당한 시간동안 흔들어 일정 크기의 PVAc 입자들을 분리하였다.

콘텐서가 장착된 2구 500ml 용량의 플라스크에 10% NaOH 수용액을 가하고 마그네틱 교반기를 이용하여 교반하면서 0.5g의 PVAc입자를 서서히 투입하였다. 그리고 상온에서 48시간동안 반응한 후, 냉각된 과량의 증류수에 부은 후 여과하고 과량의 증류수로 수차례 세척한 후 여과하여 40℃, 진공하에서 건조하였다.

Table 1. Parameters for emulsion polymerization of VAc

Monomer/Water(Volume ratio)	1/2
Concentration of emulsifying agent ; SDS	$1.15 \times 10^{-2} \text{ mol/ } \ell_{\text{H}_2\text{O}}$
	$2.42 \times 10^{-2} \text{ mol/ } \ell_{\text{H}_2\text{O}}$
	$3.23 \times 10^{-2} \text{ mol/ } \ell_{\text{H}_2\text{O}}$
Concentration of initiator;V-50	$1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/ } \ell_{\text{H}_2\text{O}}$
	$2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/ } \ell_{\text{H}_2\text{O}}$
Polymerization time	1h, 2h, 3h, 4h
Polymerization temperature	60°C
Agitation speeds	100 rpm, 170rpm, 300rpm

Fig. 4. Emulsion polymerization apparatus.

2.4 염료의 착색

염료는 C. I. Reactive Red 4, Blue 4 및 Yellow 135를 사용하였으며, 착색조건에 사용된 PVAc/PVA 입자의 양은 각 조건별 0.5g이다. Na_2SO_4 3g/100ml, 염색온도 40°C, 염료의 농도는 0.5g/100ml, 염색시간 60min 그리고, NaOH 2g/l를 사용하였다. 착색된 PVA/PVAc 입자의 수세는 상온의 0.5% 비누수 용액에 넣어 5분간 유지 후 증류수로 수세하였다.

2.5 특성해석

2.5.1 점성도법에 의한 분자량 측정

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

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

단, P_n : PVAc의 수평균 중합도

2.5.2 주사전자 및 광학현미경 관찰

중합된 PVA/PVAc(skin/core) 입자의 외관을 주사전자현미경(Cambridge사, S-360)을 사용하여 시료를 이온 코터로써 금으로 증착시킨 후, 15kV의 가속 전압 하에서 관찰하였다. 비누화된 PVA/PVAc 입자의 skin/core 구조와 염료의 착색상태를 확인하기 위하여 광학현미경(일본, Olympus사, BH-2)을 사용하였다.

2.5.3 적외선 분광분석

중합된 PVAc 입자 및 제조된 PVA/PVAc(skin/core) 입자의 적절한 제조 확인을 위해서 FT-IR 분광분석기(독일, Bruker Co. IFS-66V/Spectrometer)를 사용하여 분광분석을 실시하였다.

2.5.4 흡착률 측정

UV-spectrophotometer(미국, Milton Roy사, Spectromic GENESYS5)를 사용하여 PVA/PVAc입자를 염색한 후 잔류의 흡광도를 구하여 흡착률을 측정하였다.

2.5.5 계면전기적 성질 측정

비누화된 PVA/PVAc(skin/core) 입자 표면의 제타 전위를 측정하기 위해 Zeta-potential(일본, Otuka사, ELS-8000)을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VAc의 에멀전 중합 및 분자량

통상적으로 에멀전 중합에서는 개시 방법, 물과 단량체의 비, 개시제의 종류 및 양, 유화제의 종류 및 양, 단량체 투입속도, 산소의 양, 교반 방법 및 속도, 중합온도 및 중합시간등이 영향을 주는 변수로 알려져 있다. 따라서, 각 중합계마다 그 상황에 맞는 적합한 조건을 찾아내는 것이 중요하다. 일반적으로 큰 분자량을 얻기 위해서는 물에 대한 단량체의 비와 개시제의 양이 적어야 하며, 개시속도는 느리게, 중합온도는 낮게, 산소의 양은 적게 유지하여야 한다고 알려져 있다²⁶⁻²⁸⁾.

Table 2. Results of emulsion polymerization of VAc under vacuum at 50, 60°C

	Time (h)	Conversion (%)	$\overline{P}_n \times 10^{-4}$	
			PVAc	PVA
50°C	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°C	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

Table 2는 산소 제거를 위한 질소 분위기(Nitrogen purge)하에서, 50 및 60°C에서 시간에 따른 전환율 및 수평균 중합도를 나타낸 것이다. 중합시간의 증가에 따라, 전환율과 수평균중합도가 커지는 것을 알 수 있으며, 80% 이상의 전환율과 10,000 이상의 수평균 중합도를 얻기 위해서는 소정조건에서 4시간 정도의 반응시간이 소요됨을 알 수 있다. 수평균 중합도 측면에서는 60°C의 온도조건보다 50°C에서 상대적으로 큰 수평균 중합도의 PVAc와 PVA를 얻을 수 있었으나, 전환율은 60°C인 경우가 50°C 일 때 보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 상대적으로 낮은 중합온도(낮은 에너지)상에서는 모노머가 폴리머로 중합되는 정도(전환율)는 낮으나, 중합된 폴리머 체인은 안정적으로 더 길어진다는 것을 알 수 있다.

3.2 PVAc 입자의 표면비누화

Fig. 5는 VAc를 에멀전 중합한 후, 표면비누화를 거쳐 얻어진 PVA/PVAc (skin/core) microspheres의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 구의 형태를 띠고 있는 것을 알 수 있으며, 이러한 구의 형태는 비슷한 크기의 불규칙한 형태의 입자에 비해, 토너입자로 적용될 경우 인쇄면의 단위면적당 상대적으로 고른 입자밀도를 유지할 것으로 기대된다.

Fig. 6는 여러 크기의 표준망체로 PVAc 입자를 분리한 후의 분포도를 나타낸 것으로, 대략 60 μ m와 100 μ m대에서 높은 분포를 나타내는 것을 볼 수 있다. 실제 상용화된 토너입자의 경우 그 크기(입경)가 대략 5~20 μ m이며, 크기로 볼 때, 상용화된 토너입자에 비해 상대적으로 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 5. SEM image of PVA/PVAc particle surface.

Fig. 6. Particle size distribution of PVAc particles.

Fig. 7. FT-IR spectrum of PVAc particles.

중합된 PVAc 입자를 확인하기 위해 FT-IR을 사용하여 분석하였다. 카보닐기(C=O)의 경우 FT-IR 스펙트라에서 비교적 식별이 용이한 밴드중 하나이며, 실제 PVAc의 스펙트라를 나타낸 Fig. 7을 보면 1720 cm⁻¹ 근처에 PVAc의 에스터기 내의 카보닐기의 밴드가 나타나는 것을 알 수 있다. PVAc를 표면 비누화 시켜 PVA/PVAc의 구조로 만든 후 FT-IR 스펙트라 분석하여 나타낸 Fig. 8를 보면, 3400 cm⁻¹ 근처에 하이드록실기(-OH)의 밴드가 나타나는 것을 알 수 있으며, 동시에 1700 cm⁻¹ 부근에

카보닐기의 밴드가 같이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이를 통해, PVAc의 표면 비누화를 통해 PVA/PVAc 구조가 되었다는 것을 확인할 수 있다.

3.3 PVA/PVAc (skin/core) 입자의 염색 및 제타전위 측정

PVA/PVAc 입자의 표면층인 PVA에 존재하는 하이드록실기 (-OH)는 2차 알코올 (secondary alcohol)이다. 1차 및 2차 알코올이 혼재된 셀룰로우스 섬유보다 염색성은 우수하지 않으나, 구조적으로 풍부한 하이드록실기를 가지고 있으므로, 반응성 염료와 염색이 가능함이 확인되었다²⁹⁾. 또한, 반응성 염료는 염착사이트와 화학적 결합을 하여 상대적으로 마찰 견뢰도가 우수하므로, 토너의 요구 특성중의 하나인 마찰 견뢰도 측면에서 유리하다 할 수 있겠다. 반응성 염료의 염색 가능성 및 마찰 견뢰도 등을 고려하여, 주로 면섬유의 염색에 사용되는 반응성 염료를 사용하여 PVA/PVAc 입자의 염색을 실시하였다.

색상강도는 파장별 K/S로 Fig. 9에 나타내었고, PVA/PVAc 입자를 염색한 후 잔류의 흡광도를 UV-Spectrophotometer를 이용하여 측정한 후 그 흡착률을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9에 따르면 염료자체의 색상강도에는 미치지 못하나, PVA/PVAc 입자에 비교적 안정된 염착성이 이루어 졌음을 알 수 있다. 만약, 표면층이 치환되지 않은 PVAc로 존재한다면, 반응성 염료에 의한 염착은 이루어 지지 않았을 것이다. 따라서, Fig. 9는 표면층이 PVAc에서 PVA로 치환되었음을 확인시켜주는 동시에, 색상을 가지는 토너입자로서의 적용이 충분히 가능함을 보여주는 것이라 할 수 있겠다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 전하제어제 처리의 유무에 따라 흡착률은 미세한 차이가 있음을 알 수 있다. 흡착률로 볼 때 Reactive Blue 4와 Yellow 135는 PVA/PVAc 입자상에 충분한 흡착이 가능하다는 것을 확인 할 수 있었다. 이에 반해 Reactive Red 4는 상대적으로 낮은 흡착률을 보이는데, 이러한 결과로 볼 때 PVA/PVAc 입자가 반응성 염료에 대해 뚜렷한 염착 경향성을 가진다고 여겨지지는 않는다.

Fig. 8. FT-IR spectrum of PVA/PVAc particles.

Fig. 9. Color strength(K/S) of PVA/PVAc particles dyed with C. I. Reactive Blue 4.

Fig. 10. Exhaustion rate of dyed PVA/PVAc particles treated with CCA and untreated.

Fig. 11. Optical micrograph of dyed PVA/PVAc microspheres(C. I. Reactive Red 4 (a), Blue 4 (b), Yellow 135 (c)).

Fig. 12. Zeta Potential of PVAc particles.

Fig. 13. Zeta Potential of PVA/PVAc particles.

Fig. 14. Zeta Potential of PVA/PVAc particles with Charge Control Agent.

비누화된 PVA/PVAc 입자의 염료 착색상태의 이미지를 확인하기 위하여 광학현미경을 사용하여 그 이미지를 Fig. 11에 나타내었다. 염료 착색후 외층(skin)인 PVA와 내층(core)인 PVAc의 층이 확연히 구분됨을 알 수 있고, skin층에 염색(염착)이 이루어 졌음을 확인할 수 있었다.

표면비누화가 이루어진 PVA/PVAc 입자가 토너 용 입자로 사용되어지기 위해서는 표면의 전기적 특성이 중요하다.

특히, 각 입자간의 상호척력(mutual repulsion)이 충분해야 입자간의 응집이 잘 일어나지 않을 것이며, 복사기에서 토너입자로서 효과적 제어가 가능할 것이다. 따라서, 입자의 전기적 성질은 토너용 입자로서 가능성을 확인하는데 중요한 요소 중의 하나이다. PVA/PVAc (skin/core) 입자 간의 상호척력을 확인하기 위해, 제타 전위 (zeta potential)를 측정하였다. 제타 전위값이 낮으면 낮을수록 더 큰 상호척력이 발현되며, 통상 -45 mV 이하인 경우 충분한 상호척력이 있다고 알려져 있다³⁰⁾. 제타 전위값을 제어하기 위해 PVAc의 비누화 과정에서 전하제어제를 첨가하였으며, 사용된 전하제어제인 T-77은 negative형 전하제어제이다. Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이, 전하제어제를 사용하지 않은 PVAc의 경우, -4에서 -9 mV 사이의 제타 전위 값을 나타내었고, 유화제 (SDS)의 몰 농도가 클수록 더 낮은 제타 전위 값을 가지는 것을 알 수 있다. PVAc를 표면 비누화 시킨 후 측정한 PVA/PVAc 입자의 제타 전위값을 Fig. 13에 나타내었다. 전하제어제를 첨가하지 않은 PVA/PVAc 입자의 경우 제타 전위 값은 표면 비누화 전의 PVAc 보다 미세하게 (-) 방향으로 증가하여 -4에서 -10 mV 사이의 값이 나타났다. 이에 반해 Fig. 14는 전하제어제인 T-77을 methyl alcohol로 녹인 다음에 비누화 과정에 넣은 경우의 제타 전위 값이다. T-77을 사용한 경우에는, 제타전위 수치가 -26에서 -46 mV 정도로 전하제어제를 첨가하지 않은 시료에 비해 제타 전위 값이 현저히 (-) 방향으로 증가하는 것을 알 수 있다. PVAc의 표면비누화 과정에서 첨가된 전하제어제(T-77)가 표면 비누화후 생성된 표면층인 PVA층에 물리적 결합력으로 존재한다고 여겨진다. 그것이 가능하리라 판단되는 이유는 PVA/PVAc의 표면층인 PVA층이 알칼리수용액내에서 팽윤(swelling)이 일어날 것이며, 이러한 팽윤된 공간내로 전하제어제의 침투가 용이해 질것으로 추정되기 때문이다.

염색된 PVA/PVAc 입자의 제타전위값을 Fig. 15에 나타내었다. C. I. Reactive Blue 4로 염색된 PVA/PVAc의 입자는 염료의 음이온성에 의해 제타전위가 (-) 값으로 증가되어질 것으로 예측하였으나, 실제 측정에 의한 제타전위값은 PVA/PVAc 입자대비 (+) 값으로 증가되었다. 이러한 현상에 대한 심도 있는 고찰은, 관련 연구의 계속적인 진행으로 여러 염료들과의 비교평가를 통해 이루어질 수 있을 것으로 판단된다. 전하제어제(T-77) 처리와 C. I. Reactive Blue 4로 염색을 마친 PVA/PVAc 입자의 제타 전

위를 측정하여, Fig. 16에 나타내었다. 전하제어제 처리 후 염색한 PVA/PVAc 입자의 제타 전위값을 측정한 결과 PVA/PVAc의 제타전위값은 (-) 값으로 크게 증가되어, -11에서 -25 mV 사이로 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로, PVA/ PVAc가 토너 입자로서 적용될 가능성은 충분히 있다고 판단되어 지며, 추후 여러 염료를 사용하여 추가적인 연구가 진행되어 제타전위값을 (-) 방향으로 더욱 증가시키는 연구가 진행될 경우 토너입자로서 적용 가능성은 더욱 높아질것으로 사료된다.

Fig. 15. Zeta Potential of PVA/PVAc particles with Reactive Blue 4.

Fig. 16. Zeta Potential of PVA/PVAc particles with Reactive Blue 4 and CCA.

4. 결 론

여러 가지 중합 조건으로 VAc를 에멀전 중합하여 불균일계 표면비누화를 통해 PVA/PVAc (skin/core) 입자를 제조하였으며, 이들 입자의 PVA skin에 대한 전하제어제 처리 및 염색을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. VAc의 에멀전중합으로 100 μ m이하의 PVA/PVAc (skin/Core) 구형입자의 제조가 가능함을 확인하였다.

여러 가지 중합 조건을 변화시켜 중합을 한 결과 SDS 1.15×10^{-2} mol/L_{H₂O}, V-50 2.8×10^{-3} mol/L_{H₂O}, 중합 온도 60℃의 반응조건에서 수평균 중합도가 11,200인 PVAc를 얻었고 이 PVAc를 비누화하여 수평균 중합도 2,800의 PVA를 합성하였다.

2. FT-IR 분석에서 PVA/PVAc 입자의 스펙트럼 확인을 통하여 -OH 결합이 나타남을 확인하였으며, 이러한 결과를 토대로 PVA/PVAc (skin/core) 입자의 제조를 확인하였다. 또한, 염색을 통해 표면인 PVA 층에 염착이 이루어졌음을 확인하였고, 색상을 가지는 PVA/PVAc 토너입자가 제조 가능함을 보였다.
3. PVAc와 PVA/PVAc (skin/core) 입자의 제타 전위를 측정하였으며, 비누화 후 PVAc 대비 PVA/PVAc (skin/core)의 제타 전위 값이 낮아지는 것을 확인하였다. 전하제어제를 처리하지 않은 PVA/PVAc (skin/core) 입자에 비해 전하제어제를 처리한 입자는 CCA의 영향으로 훨씬 더 낮은 제타 전위값을 가짐을 확인하였고, 개시제의 농도가 높음에 따라 더 낮은 제타 전위값을 가짐을 알 수 있었다.
4. 만들어진 PVA/PVAc의 입경의 분포가 60~100 μ m였으며, 상용화된 토너입자의 크기가 5~20 μ m임을 감안할 때, 상용화를 위해서는 추가적인 연구를 통해, 입자의 크기(입경)를 더욱 작게 하는 방안을 모색하여야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었음을 밝혀두며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, M. S., Electrical charge of toner particles (2), *J. of Inst. of Industrial Technology of the Univ. of Suwon*, **12**, 239(1997).
2. Park, M. S., Electrical charge of toner particles (1), *J. of Inst. of Industrial Technology of the Univ. of Suwon*, **11**, 135(1996).
3. W. O. Herrmann and W. Haehnel, German Pat. 450,286(1924).
4. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker, New York, pp.361-386, 1985.
5. C. A. Finch, "Polyvinyl Alcohol: Development", John Wiley & Sons, New York, pp.189-203, 1992.

6. F. L. Marten, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley and Sons, New York, pp.167-180, 1985.
7. K. Toyoshima, "Polyvinyl Alcohol", John Wiley and Sons, New York, pp.339-388, 1973.
8. M. Masuda, "Polyvinyl Alcohol-Development", John Wiley and Sons, New York, pp.31-56, 1991.
9. M. Tsukada, G. Freddi and J. S. Crighton, Structure and compatibility of poly(vinyl alcohol)- silk fibroin (PVA/ SF) blend films, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. Ed.*, **32**, 243-248(1994).
10. C. M. Hassan and N. A. Peppas, Cellular PVA hydrogels produced by freeze/thawing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2075-2079(2000).
11. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee and K. Y. Kim, Controlled release of riboflavin and insulin through crosslinked poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1823-1828(1992).
12. T. Chandy and C. P. Shkurai, Prostaglandin E1-immobilized poly(vinyl alcohol)-blended chitosan membranes: Blood compatibility and permeability properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2145-2156 (1992).
13. Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai and Y. Inoue, Thermal behaviour and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl alcohol) blends, *Polymer*, **33**, 4763-4767(1992).
14. A. Breitenbach, and T. Kissel, Biodegradable comb polyesters: Part 1 Synthesis, characterization and structural analysis of poly(lactide) and poly(lactide-co-glycolide) grafted onto water-soluble poly(vinyl alcohol) as backbone, *Polymer*, **39**, 3261-3271(1998).
15. T. Koyano, Attachment and growth of cultured fibroblast cells on PVA/chitosan-blended hydrogels, *J. Biomed. Mat. Res.*, **39**, 486-490(1998).
16. W. S. Lyoo and W. S. Ha, Preparation of syndiotacticity-rich high molecular weight poly(vinyl alcohol) microfibrillar fiber by photo-initiated bulk polymerization and saponification, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 55-67 (1997).
17. W. S. Lyoo and H. D. Ghim, Preparation of Poly(vinyl alcohol) Having Various Molecular Weights by the Low Temperature Solution Polymerization of Vinyl Acetate in Methanol, *Polymer (Korea)*, **20**(5), 860-869(1996).
18. W. S. Lyoo, Kinetics of Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Vinyl Pivalate, *Polymer Journal*, **28**(10), 851-859(1996).
19. W. S. Lyoo, Low temperature suspension polymerization of vinyl acetate using 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) for the preparation of high molecular weight poly(vinyl alcohol) with high yield, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 951-959 (1998).
20. A. Johnson, "The Theory of Coloration of Textiles", Society of Dyers and Colourists, England, pp. 345-362, 1975.
21. H. Zollinger, Cold Reactive Dyes, *Review of Textile Progress*, **11**, 215-219(1960).
22. P. Rys, H. Zollinger, "The Theory of Coloration of Textile", Society of Dyers and Colourists, England, pp.185-193, 1975.
23. 전재우, 중합형 미세토너 개발을 위한 PVA입자의 제조에 관한 연구, 영남대학교 석사학위논문, 2002.
24. 손아름, 미세토너용 PVA입자 제조와 염색성에 관한 연구, 영남대학교 석사학위논문, 2005.
25. W. S. Lyoo and W. S. Ha, Synthesis of High Molecular Weight Poly(vinyl Alcohol)(I)-Effect of Emulsion Polymerization Conditions of Vinyl Acetate on the Molecular Weight of Poly(vinyl Alcohol), *Journal of the Korea textile science and engineering*, **33**(2), 156-165(1996).
26. P. Bataille, B. T. Van, and Q. B. Pham, On semicontinuous polymerization of vinyl acetate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3145-3161(1978).
27. C. H. Lee and R. G. Mallinson, Surfactant effects in the emulsion polymerization of vinyl acetate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2205-2218 (1990).
28. M. K. Trivedi, K. R. Rajagopa and S. N. Joshi, Emulsion polymerization of vinyl acetate, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2011-2016(1983).
29. M. Rashad, S. Kim, M. Huh and N. Yoon, Dyeing of Polyvinyl Alcohol Fibers in Filament Yarn Form with Reactive and Vat Dyes, *J.*

Korean Soc. Dyers & Finishers, **19**(5), 17-23
(2007).

30. R. J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science-
Principles and Applications", Academic Press,
London, pp.102-129, 1981.