

PVA 토너 입자에 관한 연구

이하나 · 김삼수 · 허만우* · 윤남식**

영남대학교 섬유공학과 염색화학실험실, *경일대학교 섬유패션학과, **경북대학교 섬유시스템공학과

1. 서 론

PVAc(Polyvinylacetate)는 무색투명한 열가소성 수지로 비중이 1.19(20)로 내광성이 좋으며 열에 의해 착색되지 않고 노화되지 않는다. 흡수성은 2~3%(24시간)이다. 60-70부터 경화되며 200 정도부터 분해한다. 항장력은 약 330/kg·cm² 정도이다. 초산비닐수지의 대부분의 용도는 한 번 더 공정을 거쳐서 PVA(Polyvinyl Alcohol)이 되어 비닐론섬유의 원료가 된다. 또한 에멀전으로의 이용이 늘어나고 있고 초산비닐 단독이 아닌 에틸렌, 스티렌, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등과의 공중합 초산비닐 에멀전이 섬유가공제, 도료, 접착제로 사용된다.

PVA(Poly vinyl alcohol)는 섬유, 호제, 접착제 등으로 이용되는 중요한 고분자로서, 오늘날 PVA는 분자량과 가수분해도에 따라 다양한 종류로 시판되고 있다. 초기 PVA는 독일을 비롯하여 미국, 프랑스 및 영국에서 제조되었으며, 개발 초기에는 호제 및 유화제로서 대부분 적용되었다. 1931년 Herrmann은 습식 및 건습식을 이용하여 PVA섬유를 개발하였으며 물리·화학적 후처리에 의해서 직물용 PVA섬유를 개발하였다.

PVA의 단량체인 비닐알코올은 불안정하기 때문에 이것으로 부터는 제조할 수 없고, 대신 비닐아세테이트로부터 Emulsion 중합을 통해 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 제조하고 이를 다시 가수분해하여 PVA를 제조한다.

PVAc에서 PVA로 전환되는 반응은 가수분해 반응이다. PVA는 합성고분자 중에서 수용성이라는 특이한 성질을 갖고 있다. 백색분말로 비중은 0.3~0.7이고 열안정성 및 열가소성은 100~140, 단시간의 가열로는 외관의 변화가 없으나 150 전후에서 구조변화가 일어나기 시작해 그 이상에서는 서서히 착색된다. 300 부근에서 분해된다.

PVA의 단량체인 비닐알코올은 불안정하기 때문에 이것으로 부터는 제조할 수 없고, 대신 vinyl acetate로부터 Emulsion중합을 통해 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 제조하고 이를 다시 가수분해하여 폴리비닐알콜(PVA)을 제조한다.

PVAc에서 PVA로 전환되는 반응은 가수분해 반응이다. PVAc의 비누화로부터 제조되는 PVA는 흰색의 분말 고분자로 필름 및 섬유의 형성이 용이하고 기계적 성질 및 접착 강도가 높고 용해도와 화학적 반응이 우수하며 표면 활성도가 높다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

물은 전체 실험과정에서 증류수를 사용했고 VAc는 아황산나트륨수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리해 감압증류에 의하여 정제하여 사용하였다. 유화제는 Sodium dodecyl sulfate를 사용했고, 개시제는 V-50(2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride)를 사용하였다.

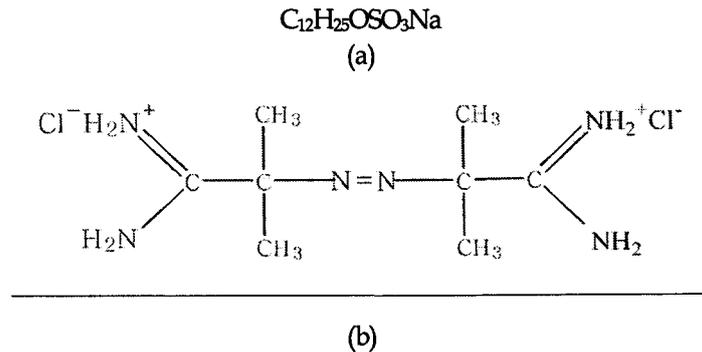


Fig. 1. Chemical structures of emulsifier and initiator used for emulsion polymerization of VAc : (a) SDS, (b) V-50

2.2 내구성 테스트

PVA입자에 착색된 염료의 내구성을 테스트하기 위해 80°C 온도에서 소정의 시간동안 교반 후 광학현미경으로 관찰하였다.

2.3 분자량 측정

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

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

※Pn : PVAc의 수평균 중합도

2.4 현미경 관찰

비누화된 PVA입자의 skin/core 구조와 염료의 착색을 확인하기 위해 광학현미경을 사용하였고, 중합된 PVAc 입자의 외관을 주사전자현미경을 사용하여 시료를 이온 코터로써 금으로 증착한 후, 15kV의 가압 전압 하에서 관찰하였다.

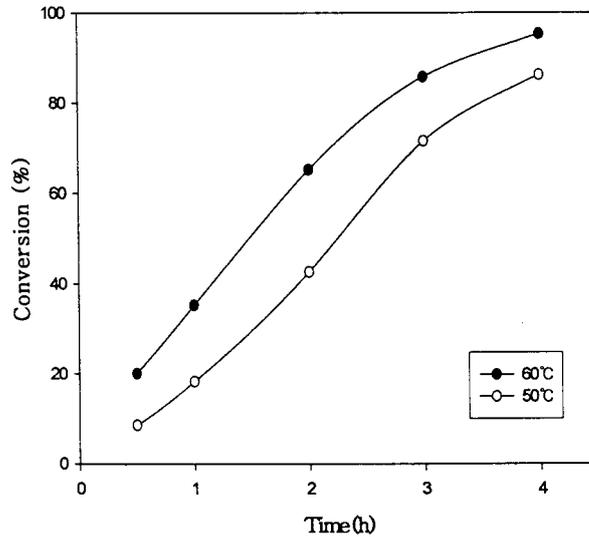
3. 결과 및 고찰

3.1 전환율과 분자에 미치는 시간과 온도의 영향

효과적으로 산소를 제거할 수 있는 질소기류 하에서 50°C, 60°C에서 VAc를 에멀전중합한 결과를 보면 (Table.1) 60°C보다 50°C에서 상대적으로 큰 수평균 중합도를 갖는 PVAc와 PVA가 얻어졌다. Fig. 2는 50°C, 60°C에서 SDS를 이용해 VAc를 에멀전중합 하였을 때 중합시간에 따른 전환율을 나타낸 것으로, 4시간 이내에 80-90%정도의 전환율을 보였고, 50°C보다 60°C에서 중합한 것이 전환율이 높게 나타났다.

Table.1 Results of emulsion polymerization of VAc under vacuum at 50, 60°C

	Time(h)	Conversion(%)	$P_n \times 10^4$	
			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

**Fig. 2.** Plots of conversion of VAc into PVAc obtained by emulsion polymerization of VAc at 50, 60°C vs. polymerization time.

4. 결 론

1. PVAc 중합과 PVA/PVAc 제조 및 전하제어제를 첨가하였을 경우에 이들이 토너 입자로서의 사용 가능한지에 대해서 알아보았다. 그 결과로 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 이 PVAc를 비누화하여 수평균 중합도 3,400의 PVA를 합성하였으며, 전하제어제를 처리함으로써 최대 -3 $\mu\text{C/g min}$ 의 마찰정전기 값을 얻었다. PVA 수평균 중합도는 전환율의 증가에 관계없이 거의 변화가 없었다.
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 PVA는 전환율이 증가함에 따라 가지화도가 증가하였고, 60°C에 비해 50°C가 상대적으로 낮은 가지화도 값을 보였다.

4. 전구체인 PVAc의 입자크기는 60-100 μ m대에서 높은 분포를 나타내었고, 이를 불균일계 표면 비누화를 하여 PVA/PVAc skin/core 구조의 입자를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. P. Gregory, High-Technology Applications of Organic Colorants, New York : Plenum Press, 87-102 (1991)
2. W. O. Herrmann and W. Haehnel, German Patent, 450, 286 (1924)
3. D. L. Wilson, U.S. Patent, 2, 370, 399 (1941)
4. M. Masuda, "polyvinyl Alcohol-Development" John Wiley and Sons, NY, 403-422, 711 (1991)
5. W. S. Lyoo and W. S. Ha, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 35, 55 (1997)
6. W. S. Lyoo and H. D. Ghim, Polymer (Korea), 20, 860 (1996)
7. W. S. Lyoo et al., Polymer J., 28, 851 (1996)
8. W. S. Lyoo et al., Colloid Polym.
9. K. Toyoshima in "Polyvinyl alcohol" (C. A. Finish Ed.), 339-388, John Wiley and Sons, N.Y (1985)
10. I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", 3-9, 361-386, Marcel Dekker, N.Y (1985)
11. H. Zolonger ; Review of Textile Progress, 11, 215 (1960)
12. Park, M. S., J. of Inst. of Industrial Technology, The Univ. of Suwon, 12, 239 (1997)