

## 수산화칼슘/인산 현탁제가 스티리렌 기반 현탁중합토너의 특성에 미치는 영향

유재광\*\*\* · 김대수\*,†

\*충북대학교 화학공학과  
361-763 충북 청주시 흥덕구 내수동로 52  
\*\*(주)파켄오피씨  
363-911 충북 청원군 옥산면 1108-3  
(2012년 3월 4일 접수, 2012년 7월 27일 채택)

## Effects of Calcium Hydroxide/Phosphoric Acid Suspending Agents on the Characteristics of Styrene-Based Suspension Polymerized Toners

Jae Goang Yu\*\*\* and Dae Su Kim\*,†

\*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 52 Naesudong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

\*\*Park & OPC Co. Ltd., 1108-3 Oksan-myeon, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-911, Korea

(Received 4 March 2012; accepted 27 July 2012)

### 요 약

고품질의 현탁중합토너를 제조하기 위해서는 수상 현탁제의 최적화가 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 무기현탁제로 사용한 수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )/인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )(Ca/P)의 몰비 및 수상의 pH가 스티리렌 기반 현탁중합토너의 특성에 미치는 영향을 중점적으로 조사하였다. 먼저 수상을 중성조건(pH=7.5)으로 고정하고 Ca/P의 몰비를 1.5:1부터 1.76:1까지 변화시켰다. 그 결과 Ca/P의 몰비를 1.73:1로 하였을 때 이상적인 인산칼슘염(하이드록시아파타이트)이 만들어졌으며 이 조건에서 제조된 중합토너는 입도분포, 원형화도 및 대전특성이 우수하였다. 이 결과를 바탕으로 Ca/P의 몰비를 1.73:1로 고정하고 수상을 약산성(pH=5.5) 및 약염기성(pH=9.5) 조건으로 변화시켰다. 그 결과 약산성 조건에서 제조된 중합토너는 더욱 더 우수한 입도분포, 원형화도 및 대전특성을 나타냈으며 인쇄품질도 매우 우수하였다. Ca/P의 몰비와 수상의 pH 조건을 최적화하여 고품질의 현탁중합토너를 제조할 수 있었다.

**Abstract** – Optimizing a water-phase suspending system is very important to manufacture high-quality suspension polymerized toners. Therefore, in this study, the effects of the molar ratio of calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )/phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )(Ca/P), which were used as inorganic suspending agents, and pH of the water-phase on the characteristics of styrene-based suspension polymerized toners were mainly investigated. At first, the water-phase was fixed to neutral condition (pH=7.5) and Ca/P molar ratio was changed from 1.5:1 to 1.76:1. As a result, an ideal calcium phosphate (hydroxyapatite) was prepared at the Ca/P molar ratio of 1.73:1 and polymerized toners prepared at this condition showed good particle size distribution, circularity and charging characteristic. Based on this result, Ca/P molar ratio was fixed to 1.73:1 and pH of the water-phase was changed to weak acidic (pH=5.5) and weak basic (pH=9.5) conditions. As a result, polymerized toners prepared under the weak acidic condition showed very good particle size distribution, circularity and charging characteristic along with excellent printing quality. High-quality suspension polymerized toners could be prepared via optimizing Ca/P molar ratio and pH of the water-phase.

Key words: Styrene-based Polymerized Toner, Suspension Polymerization, Calcium Phosphate Suspending Agent

### 1. 서 론

토너는 제조방법에 따라 크게 두 가지로 분류된다. 첫째는 분쇄법 토너로 중합된 고분자 수지에 안료, 전하제어제, 왁스 등을 용융혼합하여 냉각한 후 기계적인 충격을 가하여 잘게 분쇄한 다음 원하는 입도의 입자들을 선별하여 제조하는 방법이고, 둘째는 중합법 토너로

고분자 수지를 중합하는 단계에서 안료, 전하제어제, 왁스 등을 혼합하여 단일공정으로 토너 입자를 중합한 후 회수, 건조하는 방법이다 [1-3].

분쇄법 토너는 중합된 수지를 사용함으로 인해 단가가 높을 뿐만 아니라 수지와 안료 등의 토너 성분들을 용융혼합하는 과정에서 수지의 점도가 높기 때문에 각 성분을 균일하게 분산시키기 어렵고 용융혼합한 후 냉각하여 분쇄하게 되므로 안료 및 왁스가 토너 표면에 노출되어 토너의 성능이 떨어지게 된다[4,5]. 분쇄법 토너의 이러한

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: dskim@cbnu.ac.kr

단점들을 해결하기 위해 중합법 토너의 개발이 본격화되고 있으며, 중합법 토너는 작은 입자크기 및 좁은 입도분포, 입자형상제어의 용이성, 높은 전사효율 등의 장점을 갖고 있어 고속, 고화질 컬러인쇄를 가능하게 해준다[6-8].

중합토너 제조방법들은 현탁중합법 또는 유화중합법을 기반으로 한다[9,10]. 두 가지 중합방법 중 상대적으로 공정이 간단하여 보다 널리 이용되는 현탁중합법에 대해 간단히 설명하면, 모노머 및 안료 등의 토너 성분을 모두 함유하고 있는 유상(oil-phase)을 현탁제가 포함된 수상에 넣고 기계적으로 높은 전단력을 부여하여 원하는 수준의 유상 토너입자를 형성한 후 중합하여 중합토너를 얻는 방법이다[11-16]. 현탁제는 크게 유기현탁제와 무기현탁제로 나뉘어지는데 대표적인 유기현탁제로는 폴리염화비닐(PVA) 등의 수용성 고분자를 들 수 있으며 대표적인 무기현탁제로는 탄산마그네슘 등을 들 수 있다[12,13,17,18].

적당한 입경 및 입도분포는 고품질의 중합토너가 갖추어야 할 가장 중요한 특성 중에 하나로 현탁중합 시 안료의 양, 입자제조 및 중합 시 교반속도와 교반시간 및 온도, 현탁제의 종류 및 양 등 여러 공정변수에 의해 영향을 받지만 그 중에서도 수상 현탁제의 구성조건이 가장 큰 영향을 미친다[9,19]. 본 연구자들은 유기현탁제인 PVA를 사용한 스타이렌 기반 현탁중합토너의 제조 시 최적의 현탁중합 조건(현탁제 농도, 중합온도, 교반속도 등)을 결정하였으며 그 조건에서 제조된 흑색중합토너는 입경 및 형상이 우수하였으며 유리전이 온도도 53.6 °C인 것으로 나타나 열적 특성 및 인쇄특성도 우수한 것으로 관찰되었음을 보고한 바 있다[18]. 하지만, 유기현탁제는 유해성이 작고 사용이 간편하다는 장점이 있지만 중합 후 완전히 제거하기가 어려워 중합토너의 최종 인쇄품질을 저하시킬 수 있다는 단점이 있기 때문에 상업적인 중합토너의 제조 시에는 무기현탁제를 사용하는 것이 일반적이다[9].

따라서 본 연구에서는 선행연구[18]의 현탁중합 공정조건을 바탕으로 수산화칼슘/인산 무기현탁제를 사용한 수상 현탁제 조건이 스타이렌 기반 현탁중합토너의 특성에 미치는 영향을 중점적으로 조사하였다. 무기현탁제로 사용한 수산화칼슘과 인산은 반응에 의해 현탁액 제조에 이상적인 인산칼슘염인 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ))를 만들어 현탁액을 안정화시키며 온도를 변화시켜도 현탁안정성이 유지되고 중합 후 세척도 용이한 것으로 알려져 있다[20-24]. 먼저 수상의 pH를 고정하고 수산화칼슘/인산(Ca/P)의 몰비를 변화시키면서 각각 제조한 중합토너의 특성을 분석하여 Ca/P의 몰비를 최적화한 다음 수상의 pH를 변화시키면서 각각 제조한 중합토너의 특성을 분석하여 수상의 pH를 최적화하였다. Ca/P의 몰비 및 수상의 pH가 스타이렌 기반 현탁중합토너의 특성 및 인쇄품질에 미치는 영향을 조사하여 수상 현탁제를 최적화함으로써 고품질의 현탁중합토너를 제조하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

모노머는 Junsei Chem. Co. (Kyoto, Japan)에서 구입한 스타이렌(styrene)과 n-부틸아크릴레이트(n-butyl acrylate)를 사용하였고 가교제는 Sigma-Aldrich Chem. Co. (New York, USA)에서 구입한 divinylbenzene을 사용하였다. 개시제는 Wako Chem. Co. (Osaka, Japan)의 2,2'-azobisisobutyronitrile (ADVN)을 사용하였고 안료는 DIC Co. (Tokyo,

Japan)의 파란색(cyan) 안료인 copper phthalocyanine (FASTOGEN Blue GCTF)을 사용하였다. 전하제어제는 Orient Chem. Co. (Tokyo, Japan)의 zinc salicylate complex (Bontron E-84)를 사용하였고 왁스는 Phonix Chem. Co. (New York, USA)의 behenyl behenate (PELEMOL BB, 융점: 64~74 °C)를 사용하였으며 토너입자의 최종 표면처리제로 Degussa Co. (Frankfurt, Germany)의 소수성 실리카인 AEROSIL® R972를 사용하였다. 수산화칼슘(calcium hydroxide)과 인산(phosphoric acid)은 Junsei Chem. Co. (Kyoto, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

### 2-2. 수상의 제조

먼저 혼합용기에 증류수를 넣고 수산화칼슘을 넣은 다음 교반기(homogenizer)를 이용하여 분산시킨 후, 인산을 천천히 투입하였다. 인산의 투입이 완료된 후 60 °C에서 12,000 rpm으로 1시간 동안 교반한 다음 염산을 이용하여 pH를 중성조건(7.5)으로 맞춘 후 5분간 더 교반하여 고형의 인산칼슘염이 잘 분산된 슬러리(slurry) 상태의 수상을 제조하였다. 수산화칼슘/인산(Ca/P)의 몰비가 1.5:1, 1.67:1, 1.7:1, 1.73:1, 1.76:1인 조건에서 수상을 각각 제조하고 현탁중합토너 제조실험을 진행하였으며 각각의 Ca/P 몰비 조건에서의 수상의 조성을 Table 1에 나타내었다.

### 2-3. 유상의 제조

스타이렌과 n-부틸아크릴레이트의 모노머 혼합액에 안료 및 전하제어제 등을 넣고 볼밀(ball mill)을 이용하여 분산시킨 후, 60 °C로 승온하여 왁스와 중합개시제를 투입, 용해시켜서 유상을 제조하였다. 유상의 각 성분 조성을 Table 2에 나타내었다.

### 2-4. 현탁중합토너의 제조

유기현탁제를 사용하여 수행한 선행연구[18]를 통해 결정된 최적의 현탁중합 공정조건을 바탕으로 현탁중합토너를 제조하였다. 먼저 60 °C의 물이 들어 있는 수조에 담겨 있는 반응기에 위에서 제조한 수상과 유상을 차례대로 넣은 다음 교반기를 이용하여 60 °C에서 12,000 rpm으로 5분 동안 교반하여 유상 토너입자 형성이 완료된 현탁액을 제조하였다. 유상 토너입자 형성이 완료된 후 질소 분위기 하에서 500 rpm의 속도로 교반하면서 8시간 동안 중합하였다. 중합이

Table 1. Water-phase ingredients and composition at different Ca/P molar ratios

Ingredients	Ca/P Molar Ratio & Composition (wt%)				
	1.5:1	1.67:1	1.7:1	1.73:1	1.76:1
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	6	6	6	6
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5.278	4.762	4.667	4.587	4.508
H <sub>2</sub> O	88.722	89.238	89.333	89.413	89.492
Total	100	100	100	100	100

Table 2. Oil-phase ingredients and composition

Ingredients	Composition (wt%)
Styrene/n-Butylacrylate (75/25 wt%)	82.5
Pigment	5
Initiator	3
CCA	1.5
Wax	8
Total	100

완료된 후 실온까지 냉각하고 중합토너입자 표면에 부착되어 있는 무기헤파크제를 1N 염산용액을 이용하여 충분히 제거한 후 중합토너입자를 회수하였으며 증류수를 이용하여 여액이 중성이 될 때까지 세정을 수회 반복하고 여과하여 최종 회수된 중합토너입자를 40 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 감압하여 건조하였다. 건조된 중합토너입자 100 g 당 소수성 실리카 1 g의 비율로, Mitsukakouki Co.의 다목적 고속건식혼합장치(MP5B, Tokyo, Japan)를 이용하여 8,000 rpm의 회전속도로 10분간 건식 혼합하여 인쇄특성시험이 가능한 중합토너 제품을 얻었다.

## 2-5. 헤파크중합토너의 특성 분석

위에서 제조한 수상에 분산된 고품의 인산칼슘염의 결정구조를 관찰하기 위하여 Bruker AXS Co. (Frankfurt, Germany)의 X선회절분광기(XRD-D8)를 이용하였다. 슬러리 상태의 수상을 여과하여 얻은 고품의 인산칼슘염을 900 °C에서 3시간 동안 소성하여 만들어진 분말시편을 분석하였다.

중합토너의 입도분포(particle size distribution) 및 원형화도(circularity)를 측정하기 위하여 Sysmex Co. (Osaka, Japan)의 분체 입경 및 원형화도 측정기(FPIA-3000)를 이용하였다. 계면활성제가 용해된 증류수에 중합토너를 넣고 초음파분산기로 약 3분간 분산시킨 후 측정하였다. 원형화도는 입자의 투영면적과 동일한 면적을 갖는 원의 둘레를 입자의 투영상의 둘레로 나눈 값으로 측정되며 완벽한 구형 입자의 경우 1.000을 나타낸다.

중합토너의 대전량(toner charging)은 상온상습(23 °C, 60%)의 조건하에서 폴리에틸렌 샘플병에 중합토너 및 표준캐리어를 5:95의 중량비율로 넣고 터블러 믹서를 이용하여 5분간 혼합하면서 마찰대전시킨 후 흡입식 대전량 측정기로 250 mmHg의 진공조건에서 2분간 흡입하는 과정에서 측정되는 전압수치와 콘텐츠의 정전용량수치로부터 산출되는 전하량( $\mu\text{C}$ )을 흡입에 의해 제거된 중합토너의 양(g)으로 나눈 값을 마찰대전량( $\mu\text{C/g}$ )으로 취하였다.

중합토너를 사용하여 인쇄한 샘플의 인쇄밀도를 측정하기 위하여 Grete Macbeth Co. (New York, USA)의 densitometer (Spectroeye Spectrometer)를 사용하였다. 인쇄밀도는 ISO 규격 패턴을 이용하여 먼저 Hewlett-Packard Co.의 HP-CP1215 컬러레이저프린터를 이용하여 복사기용 보통지(75 g/m<sup>2</sup>)에 한 면이 20 mm인 정사각형을 파란색(cyan) 100% 농도로 인쇄한 후 spectroeye를 이용하여 화상농도가 0인 백지부분과 100% 농도로 인쇄된 화상에 대한 상대농도를 측정하여 기준을 정하고 이를 바탕으로 본 연구에서 제조한 파란색 중합토너 100%로 인쇄한 샘플의 화상농도를 비교하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. Ca/P의 몰비가 헤파크중합토너의 특성에 미치는 영향

먼저 Ca/P의 몰비에 따른 수상의 pH 변화를 조사하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Ca/P의 몰비가 커질수록, 즉 염기성인 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 많을수록 수상의 pH 값이 높아지는 것을 알 수 있다.

Ca/P의 몰비에 따라 수상에 만들어진 고품의 인산칼슘염을 여과하여 각각 900 °C에서 3시간 동안 소성하여 만들어진 분말에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ca/P의 몰비가 1.67:1이나 1.70:1의 경우에는  $\alpha$ -TCP에 기인한 피크가 관찰되지만 1.73:1이나 1.76:1의 몰비에서는  $\alpha$ -TCP에 기인한 피크가 관찰되지 않는 것을 알

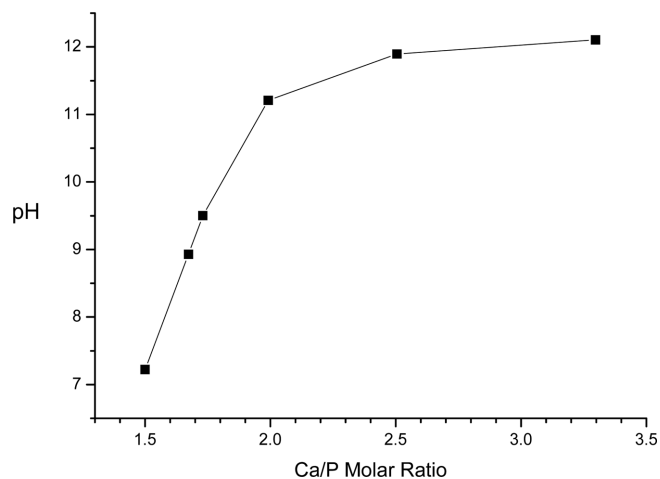


Fig. 1. pH change of the water-phase as a function of Ca(OH)<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> molar ratio.

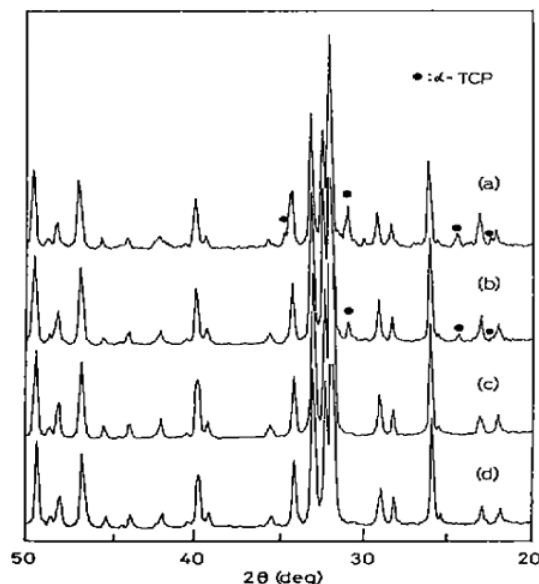


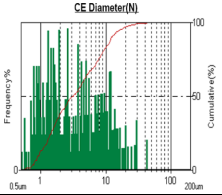
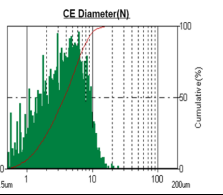
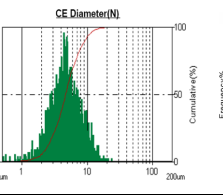
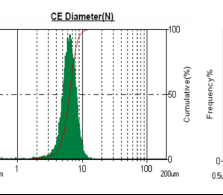
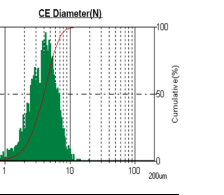
Fig. 2. XRD patterns of solid powder samples obtained from the water-phases prepared at different Ca/P mole ratios ((a)1.67:1, (b)1.70:1, (c)1.73:1, (d)1.76:1).

수 있다. 이것은 아래 반응식(1)의 당량비에 따른 이론적인 Ca/P의 몰비인 1.67:1에서 보다 1.73:1에서 하이드록시아파타이트가 고순도로 함유된 고품의 인산칼슘염이 만들어진다는 것을 나타낸다. 하이드록시아파타이트(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)는 다음 반응식에 의해 제조된다.



하이드록시아파타이트는 무색 결정으로 그 분자골격에 기인한 분자내 분극이 크고 흡착점을 가지는 원자수가 많다[20]. 게다가 흡착점의 하나가 되는 인(P) 원자는 전자수용적인 특성을 가지며 원자반경이 비교적 크기 때문에 약한 염기성을 띠게 되고, 그로 인해 모노머 주성분의 유상 액적과의 친화성이 좋아 유상 액적과 적절한 상호작용을 통해 헤파크액에 분산된 유상 액적을 효과적으로 보호할 수 있다. 더욱이 하이드록시아파타이트는 헤파크액 내부에 슬러리 상태의 콜로이드입자로 있기 때문에 입자의 질량대비 표면적이 커서 유상 액적의 보호층을 효과적으로 형성할 수 있다.

**Table 3. Particle size distribution of polymerized toners at different Ca/P molar ratios**

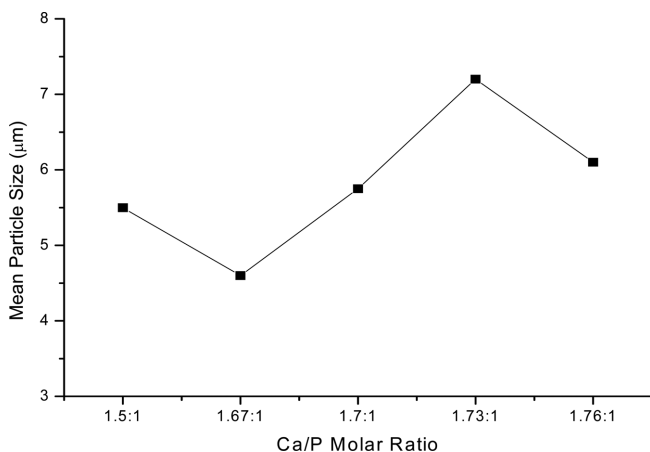
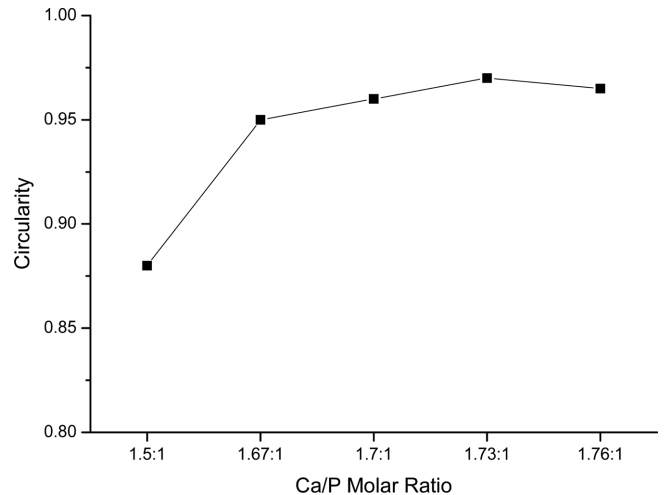
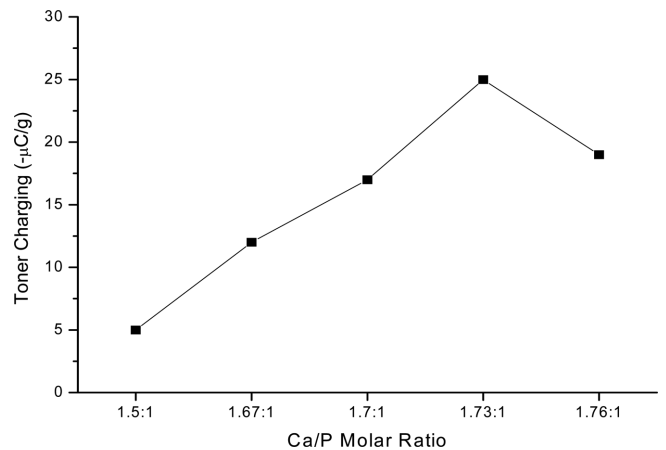
Water-Phase Condition	Ca/P Molar Ratio				
	Ca/P=1.5:1	Ca/P=1.67:1	Ca/P=1.7:1	Ca/P=1.73:1	Ca/P=1.76:1
Toner Particles Size Distribution					

수상을 중성조건(pH=7.5)으로 고정하고 Ca/P의 몰비에 따라 각각 수상을 제조한 다음 중합토너를 제조하여 Ca/P의 몰비가 중합토너의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Table 3에 Ca/P의 몰비에 따른 중합토너입자의 입도분포를 정리하여 나타내었다.

Ca/P의 몰비에 따라 만들어진 중합토너입자의 입도분포가 서로 많은 차이를 나타내는 것을 알 수 있다. Ca/P의 몰비가 1.73:1일 때 가장 좋은 입도분포를 나타내었으며 이때의 평균입자크기는 7.2  $\mu\text{m}$ 였다. Table 3의 다른 Ca/P의 몰비에서 제조된 중합토너입자의 입도분포 그래프를 보면 입도분포가 넓게 나타나 있는데 이것은 수상을 제조할 때 만들어지는 고형의 인산칼슘염에 하이드록시아파타이트 이외에 일부 부산물이 포함되어 있어 이 부산물들이 중합토너 제조 시 아주 작은 입자들의 생성을 증가시키기 때문인 것으로 사료된다. 이렇게 생성된 아주 작은 입자들 때문에 중합토너의 평균입자크기 역시 1.73:1의 몰비를 사용했을 때보다 더 작은 것을 알 수 있다. Fig. 3에 Ca/P 몰비의 변화에 따라 제조된 중합토너입자의 크기 변화를 그래프로 나타내었다.

제조된 중합토너의 원형화도(circularity) 역시 입도분포와 비슷한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 가장 원형에 가까운 중합토너는 Ca/P의 몰비가 1.73:1일 때 만들어지는 것으로 나타났으며 이 때의 원형화도는 0.985로 측정되었다. Fig. 4에 Ca/P의 몰비에 따른 중합토너의 원형화도를 그래프로 나타내었다.

Fig. 5는 Ca/P의 몰비에 따라 제조된 중합토너의 대전량의 변화를 그래프로 나타내고 있다. 그래프를 보면 1.73:1의 Ca/P 몰비에서 제조된 수상을 사용해서 제조한 중합토너의 대전량이 -25  $\mu\text{C/g}$ 으로 가장 절대치가 크게 측정되었다. 이것은 입도분포가 균일할 때 각각의 토너입자가 일정한 대전량을 가지기 때문에 입도분포가 가장 좁은

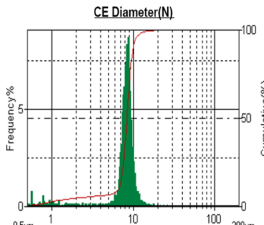
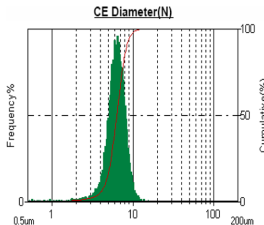
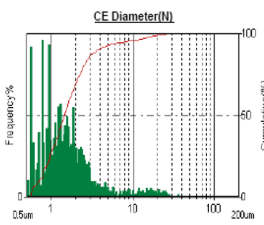


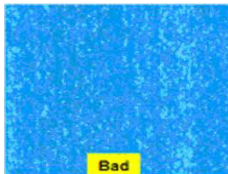
**Fig. 3. Mean particle size of toner particles vs. Ca/P molar ratio.****Fig. 4. Circularity of toner particles vs. Ca/P molar ratio.****Fig. 5. Toner charging vs. Ca/P molar ratio.**

1.73:1의 Ca/P 몰비를 사용했을 때 가장 높은 대전량을 갖는 중합토너가 만들어진다는 것을 나타낸다.

### 3-2. 수상의 pH가 현탁중합토너의 특성에 미치는 영향

Ca/P의 몰비에 따라 제조된 중합토너의 특성을 분석한 결과 1.73:1의 Ca/P 몰비에서 가장 우수한 중합토너가 제조되는 것을 알 수 있었다. Ca/P의 몰비와 더불어 토너 제조 시 수상의 pH가 중합토너의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Ca/P의 몰비를 1.73:1로 하여 제조된 수상을 약산성(pH=5.5), 중성(pH=7.5) 및 약염기성(pH=9.5)의 조건으로 각각 만들어 중합토너를 제조하였다. Fig. 1을 보면 Ca/P의

Table 4. Characteristics of polymerized toners prepared at different pH conditions

Water-Phase Condition	Ca/P Molar Ratio=1.73 : 1		
	pH=5.5	pH=7.5	pH=9.5
Toner Particles Size Distribution			
Mean Particle Size (μm)	7.4	7.2	2.5
Circularity	0.991	0.985	0.873
Toner Charging (μC/g)	-31	-25	-11
Printing Density	1.25	1.16	0.94
Printed Sample Image			

물비를 1.73:1로 하여 수상을 제조하였을 때 수상의 pH가 9.5로 약염기성임을 알 수 있다. 따라서 Ca/P의 물비가 1.73:1인 약산성(pH=5.5) 및 중성(pH=7.5)의 수상을 제조하기 위해서는 염산을 가하여 원하는 pH 값으로 조절하였다.

Table 4에 Ca/P의 물비가 1.73:1일 때 수상의 pH 변화에 따른 중합토너의 특성변화를 정리하여 나타내었다. 수상의 pH가 중성인 7.5일 때 제조된 중합토너는 입자크기가 7.2 μm이고 입도분포 CV (coefficient of variation)가 35, 원형화도가 0.985, 대전량이 -25 μC/g인 것에 비해 수상의 pH가 약산성인 5.5일 때 제조된 중합토너는 입자크기가 7.4 μm이고 입도분포 CV가 28, 원형화도가 0.991, 대전량이 -31 μC/g인 것으로 나타나 전반적으로 중합토너의 특성이 훨씬 더 좋아졌다. 반면 수상의 pH가 약염기성인 9.5일 때 제조된 중합토너는 입자크기가 2.5 μm이고 입도분포 CV가 148, 원형화도가 0.873, 대전량이 -11 μC/g인 것으로 나타나 전반적으로 중합토너의 특성이 현저히 악화되었다. 이는 수상의 pH가 약산성일 때에는 수상에 만들어진 고휘의 인산칼슘염(하이드록시아파타이트)의 제타전위가 마이너스 극성을 나타내기 때문에 플러스 극성을 띠고 있는 유상 토너입자 표면과의 전기적인 극성인력이 작용하여 고휘의 인산칼슘염이 유상 토너입자의 보호 층으로서의 역할을 충분히 하여 우수한 특성의 중합토너가 제조되는 반면, 수상의 pH가 약염기성일 때는 고휘의 인산칼슘염(하이드록시아파타이트)의 제타전위가 플러스 극성을 나타내기 때문에 플러스 극성을 띠고 있는 유상 토너입자 표면과 전기적으로 서로 반발력이 작용하여 유상 토너입자의 형성 및 중합에 의한 중합토너 제조과정에서 고휘의 인산칼슘염이 유상 토너입자의 보호 층으로서의 역할을 충분히 하지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

Table 4에 나타난 입도분포 그래프를 보면 수상이 약산성(pH=5.5)일 경우에는 중성(pH=7.5)일 경우 보다 더 입도분포가 좁은 중합토너입자가 만들어지지만 수상이 약염기성(pH=9.5)일 경우에는 아주 작은 중합토너입자들이 다량 생성되어 입도분포가 넓은 것을 알 수 있다. 각각의 수상 pH 조건에서 제조된 중합토너를 사용하여 인쇄된

샘플(Table 4의 마지막 줄)을 비교해 보면 알 수 있듯이 수상이 약염기성일 때 제조된 중합토너를 사용하여 인쇄한 경우에는 화상의 인쇄농도 저하, 바탕 오염 등의 인쇄불량이 발생하였으나 수상이 약산성일 때 제조된 중합토너를 사용하여 인쇄한 경우에는 수상이 중성일 때 제조된 중합토너를 사용하여 인쇄한 샘플보다도 더욱 더 우수한 인쇄품질을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 무기현탁제로 사용한 수산화칼슘(CaOH<sub>2</sub>)/인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)(Ca/P)의 물비 및 수상의 pH가 스타이렌 기반 현탁중합토너의 특성에 미치는 영향을 조사하여 수상 현탁제를 최적화함으로써 입자크기, 입도분포, 원형화도 및 대전특성이 우수한 현탁중합토너를 제조하고자 하였다. 먼저 수상을 중성조건(pH=7.5)으로 고정하고 Ca/P의 물비를 1.5:1부터 1.76:1까지 변화시키면서 중합토너를 제조한 결과 Ca/P의 물비를 1.73:1로 하여 제조한 수상을 사용하였을 때 중합토너의 입자크기가 7.2 μm이고 입도분포 CV는 35, 원형화도는 0.985, 대전량은 -25 μC/g인 우수한 특성의 중합토너를 제조할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 Ca/P의 물비를 1.73:1로 고정하고 수상을 약산성(pH=5.5) 및 약염기성(pH=9.5) 조건으로 변화시키면서 중합토너를 제조한 결과 약산성조건에서는 입자크기가 7.4 μm이고 입도분포 CV는 28, 원형화도는 0.991, 대전량은 -31 μC/g인 더욱 더 우수한 특성의 중합토너를 제조할 수 있었으며 인쇄품질도 매우 우수하였다. 결론적으로 Ca/P의 물비를 1.73:1로, 수상의 pH 조건을 약산성(pH=5.5)으로 최적화하여 고품질의 스타이렌 기반 현탁중합토너를 제조할 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

## 참고문헌

1. Hong, J., Hong, C. K. and Shim, S. E., "Synthesis of Polystyrene Microspheres by Dispersion Polymerization Using Poly(vinyl alcohol) as a Steric Stabilizer in Aqueous Alcohol Media," *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **302**, 225-233 (2007).
2. Jeon, J. W. and Kim, S. S., "A Study on the PVA Particle Manufacturing for Polymerization Type Fine Toner," *J. Korea Soc. Dyers and Finishers*, **15**(6), 8-17(2003).
3. Park, M. S., "Preparation of Polystyrene Beads by Suspension Polymerization with Hydrophobic Silica as a Stabilizer in Aqueous Solution," *Polymer(Korea)*, **30**(6), 498-504(2006).
4. Lee, J. H., Lee, S. N. and Park, M. S., "Preparation of Polystyrene Particles Based on Interfacial Stability of Suspension Polymerization," *J. Korean Printing Society*, **20**, 65-77(2002).
5. Iwata, N., Tani, K. and Watada, A., "Chemical Component Mapping of Pulverized Toner by Scanning Transmission X-ray Microscopy," *Micron: the International Research and Review Journal for Microscopy*, **37**(4), 290-295(2006).
6. Yang, J., Wang, T. J. and He, H., "Particle Size Distribution and Morphology of in Situ Suspension Polymerized Toner," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5568-5575(2003).
7. Sawatari, N., Fukuda, M., Taguchi, Y. and Tanaka, M., "Composite Polymer Particles with a Graded Resin Composition by Suspension Polymerization," *J. Appl. Poly. Sci.*, **97**(2), 682-690 (2005).
8. Stevens, M. P., "Polymer Chemistry: An Introduction," *Oxford Univ. Press, New York*, 204(1999).
9. Takeuchi, M. and Oguchi, T., "Advanced Technology and Application of Toner," *CMC Press, Tokyo*, 158(2009).
10. Pang, X., Cheng, G. and Lu, S., "Bi-seeded Emulsion Polymerization in the Presence of Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene," *React. Funct. Polym.*, **62**(1), 69-75(2005).
11. Choi, D. and Park, M., "Preparation of Positively Charged Toner Particles by Suspension Polymerization Technique," *J. Korea Soc. Imaging Science*, **6**(1), 61-68(2000).
12. Lee, S. Y. and Park, L. S., "Effect of Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl alcohol) Mono Thiol on the Stability Properties of Poly(vinyl acetate) Latex," *Polymer(Korea)*, **24**(5), 579(2000).
13. Roberto, O. and Ernesto, G., "Poly(vinyl alcohol) as a Stabilizer in the Suspension Polymerization of Styrene : The Effect of the Molecular Weight," *J. Appl. Poly. Sci.*, **67**, 71-77(1998).
14. Dating, T., "Synthesis and Properties of Super Absorbents by Inverse Suspension Polymerization Using an Amphiphilic Copolymer as Steric Stabilizer," *Chinese J. Synth. Chem.*, **11**(1), 41-46(2003).
15. Wang, P., Guo, Z. and Liu, Y., "Studies on the Suspension Polymerization of Poly-organic Silicone Resin Beads," *Ion Exchange and Adsorption*, **24**(2), 131-138(2008).
16. Chang, B. J., Oh, I. S. and Kim, J. I., "Size Control and Electrical Properties of Styrene-based Micro-particle Copolymer by Suspension Polymerization," *Polymer(Korea)*, **23**(2), 204-212(1999).
17. Lee, S. J., Lee, H. N. and Hu, O. M., "The Reserch for Manufacturing about PVA/PVAc Fine Particles," *Korea Soc. Dyers and Finishers*, **18**(1), 182-184(2006).
18. Park, S., Kim, D. E., Byun, J., Yu, J. G. and Kim, D. S., "Styrene-Butylacrylate Based Suspension Polymerized Toner Prepared Using PVC as a Suspending Agent," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**, 212-217(2010).
19. Liu, H., Wen, S., Wang, J. and Zhu, Y., "Preparation and Characterization of Carbon Black-Polystyrene Composite Particles by High-Speed Homogenization Assisted Suspension Polymerization," *J. Appl. Poly. Sci.*, **123**, 3255-3260(2012).
20. Jarcho, M., Bolen, C. H., Thomas, M. B., Bobick, J., Kay, J. F. and Doremus, R. H., "Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form," *J. Mater. Sci.*, **11**(11), 2027-2035(1976).
21. Futagami, T. and Okamoto, T., "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder from Calcium Acetate," *J. Ceram. Soc. Japan*, **95**, 775-780(1987).
22. Monma, H. and Kamiya, T., "Preparation of Hydroxyapatite by the Hydrolysis of Brushite," *J. Mater. Sci.*, **22**(12), 4247-4250 (1987).
23. Mengerot, M., Harvill, M. L. and Gilliam, O. R., "Hydrothermal Growth of Calcium Hydroxyapatite Single Crystals," *J. Crystal Growth*, **19**(3), 199-203(1973).
24. Arends, J., Schuthof, J., Van der Linden, W. H. and Bonnema, P., "Preparation of Pure Hydroxyapatite Single Crystals by Hydrothermal Recrystallization," *J. Crystal Growth*, **46**(2), 213(1979).