

카본블랙의 표면개질이 중합토너의 특성에 미치는 영향

이은호 · 김대수[†]

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 내수동로 52
(2013년 1월 15일 접수, 2013년 7월 4일 수정본 접수, 2013년 8월 27일 채택)

Effects of Surface-modification of Carbon Black on the Characteristics of Polymerized Toner

Eun Ho Lee and Dae Su Kim[†]

Department of Chemical Engineering, School of Engineering, Chungbuk National University,
52 Naesudong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju-si, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 15 January 2013; Received in revised form 4 July 2013; accepted 27 August 2013)

요 약

토너 입자 내부의 카본블랙의 분산성이 우수한 스타이렌 기반 현탁중합토너를 제조하기 위하여 카본블랙의 표면을 개질하였다. 산화반응을 통해 카본블랙 표면에 도입된 히드록시기와 유기산(올레산, 팔미트산, 아크릴산)의 카르복시기 사이의 에스터화 반응을 통해 표면이 유기화 개질된 카본블랙을 제조하였다. 카본블랙의 표면개질을 확인하기 위하여 FTIR을 이용하였다. 바인더 수지 모노머 혼합물에 대한 카본블랙의 가시적인 분산성 실험을 진행하였으며 입도분석기를 이용해 분산된 카본블랙의 입자 크기를 측정하였다. 광학현미경 사진을 분석한 결과 표면이 올레산으로 개질된 카본블랙을 사용할 경우 토너 입자 내부의 카본블랙의 분산성이 크게 향상되었다. 올레산으로 개질된 카본블랙을 이용해 제조한 중합토너는 입경 및 입경분포도 토너로서 이상적이었다.

Abstract – Carbon black was surface-modified to prepare styrene-based suspension polymerized toner with excellent carbon black dispersibility inside toner particles. Carbon black was oxidized first to introduce hydroxyl groups on the surfaces, then esterification between the hydroxyl groups and carboxyl groups of organic acids (oleic acid, palmitic acid, acrylic acid) was followed to obtain organically surface-modified carbon black. The surface-modification of carbon black was confirmed by FTIR. Apparent carbon black dispersibility in the monomer mixture of the binder resin was tested and the particle size of dispersed carbon black was measured by particle size analyzer. Optical micrographs showed that carbon black dispersibility inside toner particles was improved considerably when the carbon black surface-modified with oleic acid was used. The polymerized toner prepared with the carbon black surface-modified with oleic acid showed ideal particle size and size distribution as a toner.

Key words: Carbon Black, Surface-modification, Styrene, Polymerized Toner, Suspension Polymerization

1. 서 론

현재 프린터 시장은 컬러화, 소형화, 고속화, 고해상도화를 지향하고 있다. 시대적인 변화에 발 빠른 대처를 하기 위해서 기존에 가정용으로 쓰이던 잉크젯 프린터 보다는 고속 레이저 프린터의 보급이 급속도로 증가하고 있는 추세이며 이와 발맞춰 중합토너의 기술개발도 이루어지고 있다. 토너는 정전기적 특성을 이용하여 레이저 프린터에서 문서를 인쇄하기 위한 가장 중요한 물질로써 각 색별로 4가지 컬러(black, yellow, cyan, magenta)로 구성되어 있으며 잉크와 같은 번짐이 없고 인쇄 후 장기간 보존이 가능하다는 장점을 갖고 있다[1]. 그 중 블랙중합토너는 안료로 사용되는 카본블랙의 표면특성

때문에 4가지 컬러 중 가장 고난이도의 기술력을 필요로 한다. 중합토너입자 제조 시 카본블랙의 분산이 나쁠 경우 시간이 지남에 따라 초기화상에 비해 화질이 급격히 떨어지며 진한 검정색이 아닌 탁한 회색을 띤다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서 중합토너 입자 내에서의 카본블랙의 분산성을 향상시키기 위해 다양한 방법으로 표면을 개질하여 카본블랙의 특성을 바꾸는 연구들이 진행되고 있다.

카본블랙의 표면을 화학적으로 개질하는 방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째로는 잘 알려진 산화방법인 질산과 황산을 이용한 화학적 산화방법이고 두 번째로는 상전이 촉매(phase transfer catalyst)를 이용한 표면개질이다[2]. 상전이 촉매에 의한 표면개질은 전통적인 화학적 산화방법보다 몇 가지 이점을 가지고 있어서 최근 연구가 많이 진행되고 있다. 대표적인 이점으로는 산화의 효율이 극대화되면서 히드록시기와 카르복시기 사이의 선택도가 향상된다는

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

점이다. 또한, 반응조건이 매우 안정하고 탄소 구조의 손상이 최소화된다는 장점을 갖고 있다[3,4].

이와 같은 표면 개질 방법을 이용하여 카본블랙의 분산성을 높이기 위한 연구들은 다양하게 연구되고 있는데 그 중 하나는 고분자 사슬을 카본블랙 표면에 그래프팅 하는 방법으로 고분자의 종류에 따라 다양한 기저 내에서 안정적인 분산성을 확보할 수 있다[5]. 카본블랙 표면에 그래프팅 되어 분산성을 향상시킬 수 있는 고분자 종류로는 polystyrene, poly(ethylene oxide), poly(amido-amine), poly(ethylene imine), polyacrylate 등이 보고되어 있다[6,7]. 또한, silane coupling agent 및 유기산을 이용해서 카본블랙의 표면을 개질하는 연구도 보고되어 있다. 이들을 사용하게 되면 카본블랙의 표면에 이중결합의 수가 많아지게 되어 분산성이 향상되기 때문에 좀 더 균일한 토너 입자를 형성할 수 있다고 보고되었다[2,8].

토너는 제조방법에 따라 크게 두 가지로 분류할 수 있는데 원료를 혼합한 후 분쇄해서 만드는 분쇄토너와 화학적인 합성으로 작고 균일한 입자를 만드는 중합토너다[9-14]. 중합토너 제조방법은 다시 현탁중합법 토너와 유화중합 응집법 토너로 이분할 수 있다[15-17]. 중합토너는 주로 현탁중합법에 의해 제조되는데 이 방법은 모노머와 여러 첨가제를 포함한 유상을 현탁안정제가 포함된 수상에 기계적으로 높은 전단력을 부여하여 원하는 수준의 입자를 제조한 후 중합하여 만든다. 비교적 공정이 간단하고 진구형의 작은 토너입자들이 만들어지는 장점을 갖고 있다[18-24]. 이렇게 만들어진 토너의 적당한 입경 및 입도분포는 고품질의 중합토너가 갖추어야 할 가장 중요한 특성 중에 하나이다. 이러한 조건은 첨가제의 종류 및 공정조건에 의해 영향을 받는다. 또한, 전하제어제 및 왁스 등의 첨가제로 인해 높은 전하효율과 입자형상 제어가 용이하다는 장점을 갖고 있다[25]. 유화중합 응집법에 의해 중합토너가 제조되는 경우에는 수중에서 착색제 등을 유화시킨 후 마이크로 이하의 바인더 수지 입자를 응집공정을 통해 응집시켜 제조하며 응집 시의 온도, 시간 등의 조건에 따라 여러 형태가 가능하고 원하는 구상의 입자형상까지도 제어가 가능하다는 장점을 갖고 있다[26,27].

본 연구에서는 표면개질을 통해 카본블랙의 분산성을 향상시킨 뒤 공정이 간단한 현탁중합법을 이용하여 균일하게 분산된 진구형의 작은 현탁중합 블랙토너 입자를 제조하였다. 상전이촉매 및 산화제를 사용하여 카본블랙의 표면을 일차적으로 산화처리한 다음 각각의 유기산과의 반응을 통해 카본블랙의 표면을 이차적으로 유기화 개질하여 바인더 수지 내에서의 분산성을 검토하였으며 현탁중합 기술을 이용해 제조한 블랙중합토너 입자 내부의 카본블랙의 분산성과 중합토너 입자의 입경 및 입경분포를 조사하여 인쇄특성이 우수한 블랙중합토너를 제조하기 위한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

미국의 Cabot사에서 구입한 카본블랙(Mogul-L)을 안료로 사용하였다. 카본블랙의 표면을 개질하기 위한 상전이 촉매로 Junsei Chemical (Japan)사의 tetrabutyl ammonium bromide (TBABr)를 사용하였고, 산화제로서 삼천화학사의 과망간산칼륨(KMnO_4)을 사용하였으며 덕산화학사의 올레산(oleic acid, $\text{H}_{17}\text{C}_8\text{CH}=\text{CHC}_7\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{H}$), 팔미트산(palmitic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$), 아크릴산(acrylic acid, $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$)을 표면개질용 유기산으로 사용하였다. 모노머로 대정화학

사의 스타이렌과 Junsei Chemical사의 n-부틸 아크릴레이트를 사용하였으며, 미국의 Phenix Chemical사의 behenyl behenate (PELEMOL BB)를 이형제로 사용하였다. 또한 중합 개시제로는 미국의 Dupont사에서 구입한 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)(ADVN)을 사용하였으며, 아세트산, 메탄올, 에탄올, n-헥산 및 메틸렌 클로라이드는 삼천화학사에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 카본블랙의 표면개질

카본블랙의 표면개질은 이단계로 진행하였다. 일단계에서는 상전이촉매 및 산화제를 사용하여 산화반응에 의해 카본블랙의 표면에 히드록시기(-OH)를 도입하는 것이고 이단계는 카본블랙의 표면에 도입된 히드록시기와 유기산의 카르복시기(-COOH) 사이의 에스테르화 반응에 의해 카본블랙 표면에 유기사슬을 도입하는 것이다.

먼저 카본블랙 1.0 g을 300 mL 메틸렌 클로라이드에 넣어 분산시킨 후, 상전이 촉매인 TBABr 3.0 g과 산화제인 KMnO_4 0.75 g, 그리고 30 mL 아세트산을 섞어 교반기를 이용하여 상온에서 24시간 동안 400 rpm으로 교반시켰다. 교반이 끝나면 남아있는 촉매 및 기타 불순물을 제거하기 위해 1 N 농도의 500 mL HCl과 200 mL 메탄올을 이용하여 4번의 세정과정을 진행하였다. 세정이 끝난 뒤 50 °C에서 24시간 동안 진공건조를 통해 표면에 히드록시기가 도입된 카본블랙을 일차적으로 제조하였다. 표면에 히드록시기가 도입된 카본블랙에 유기산을 첨가해서 60 °C에서 4시간 동안 400 rpm으로 교반시켜 에스테르화 반응을 진행시킨 뒤 실온으로 냉각 후 에탄올과 증류수를 3:7의 부피비로 섞어 300 mL의 혼합용액으로 세정과정을 거쳤다[2]. 미반응 유기산을 제거하기 위해서 여러 번의 세정과정을 거친 후 진공건조를 통해 여러 종류의 유기산으로 각각 표면이 개질된 카본블랙을 제조하였다.

2-3. 중합토너 제조

현탁중합법으로 중합토너를 제조하는 공정은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 수상과 유상을 먼저 준비한 후 토너입자 형성 과정을 거쳐 중합단계로 이루어진다.

첫 번째로 500 mL 수상저장기에 증류수 178.8 g, 무기현탁안정제로서 수산화칼슘 12 g과 인산 9.2 g을 넣고 인산칼슘 슬러리가 만들어지도록 하였으며 pH를 6으로 조절하기 위해 1N 농도 HCl 1.2 g

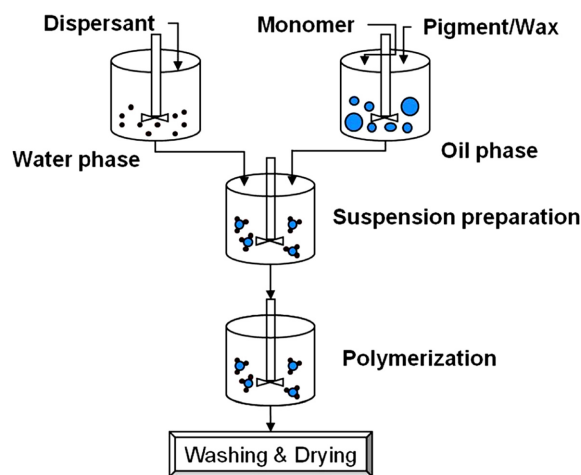


Fig. 1. A typical suspension polymerization process to prepare a polymerized toner.

을 투입하여 수상을 제조하였다[25].

두 번째로는 유상을 준비하는 과정으로서 스타이렌 80.0 g, n-부틸 아크릴레이트 20.0 g, 표면이 유기화 처리된 카본블랙 5.0 g, 에스터 수지(Ajinomoto Co., Japan) 5.0 g, 전하제어제(zinc salicylate complex, Orient Chem. Co, Japan) 2.0 g, 분산안정제(아민계, Ajinomoto Co., Japan) 2.0 g을 혼합한 후 볼밀을 이용하여 상온에서 50 rpm의 속도로 5시간 동안 분산 및 혼합하여 1차 유상혼합물을 만들었다. 이 1차 유상혼합물에 이형제 2.0 g을 첨가한 후 60 °C 물중탕에서 15분 동안 교반한 뒤 이형제를 완전히 녹여 유상을 준비하였다.

다음은 앞서 준비한 수상과 유상을 혼합해 토너입자를 형성시키는 조립과정이다. 스타이렌 10.0 g과 중합개시제 4.4 g을 혼합하여 개시제 용액을 별도로 준비한 다음 토너입자(유상 액적) 형성기에 위의 수상 및 유상과 함께 투입한 후 homogenizer를 사용하여 60 °C에서 12,000 rpm의 고속으로 5분 동안 교반하면서 교반전단력에 의해 초 미세현탁입자들이 만들어지게 한 후 다시 현탁응집되고 회합되는 과정에 의해 개시제가 함유된 토너입자가 제조되도록 하여 평균입경이 수 μm 인 최종 토너입자 현탁액을 제조하였다.

토너입자 현탁액 제조가 완료되면 승온이 가능하고 교반기가 장착된 500 ml 중합반응기에 최종 토너입자 현탁액을 넣은 후 일정한 교반속도(120 rpm)를 유지하면서 질소분위기 하에서 반응온도 60 °C에서 12시간 동안 중합하여 토너입자를 제조하였다. 이 최종 토너입자를 물과 에탄올의 혼합액으로 세정 및 여과하는 과정을 충분히 반복하여 무기현탁안정제를 제거하였으며, 40 °C 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 블랙중합토너를 제조하였다.

2-4. 분석

카본블랙의 표면에 유기사슬의 도입여부를 확인하기 위해서 FTIR (Nicolet IR 200, Thermo Electron Co.)를 이용하였다. 카본블랙과 KBr 파우더로 디스크 형태의 시편을 만들어 FTIR 분석을 진행하였으며 4,000~400 cm^{-1} 영역에 대해 분석하였다.

바인더 수지와 카본블랙 사이의 계면특성이 카본블랙의 분산성에 가장 큰 영향을 주므로 유기산의 종류에 따라 각각 표면개질된 카본블랙과 중합토너의 바인더 수지인 스타이렌/n-부틸 아크릴레이트(9/2) 모노머 혼합물과의 분산성을 가시적으로 확인하기 위해 각각의 유기산으로 개질된 카본블랙 0.03 g을 스타이렌/n-부틸 아크릴레이트(9/2) 모노머 혼합물 3.0 g에 넣고 10분 동안 분산시킨 뒤 24시간 경과 후 카본블랙 분산용액의 형상을 관찰하여 카본블랙의 분산성을 비교 분석하였다.

유기화 개질된 카본블랙을 안료로 사용하여 제조한 블랙중합토너의 입경 및 입경분포 등의 특성을 측정하기 위해 Sysmex사의 입도분석기(FPIA-3000)를 사용하였다. 이 입도분석기의 측정 범위는 0.8~300 μm 이고, 유화제나 현탁액 상태의 시료 측정에 적합하며 sheath 시약을 사용해 입자가 잘 분리되므로 정확한 측정을 할 수 있었다.

블랙중합토너 입자 내부의 카본블랙 분산정도 및 검정색 채도를 실질적으로 확인하기 위하여 디지털 현미경(Dimis-M, Siwon Optical Tech. Co.)을 사용하여 1200배의 배율로 중합토너의 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

카본블랙의 표면 유기화 개질 여부를 확인하기 위하여 실시한

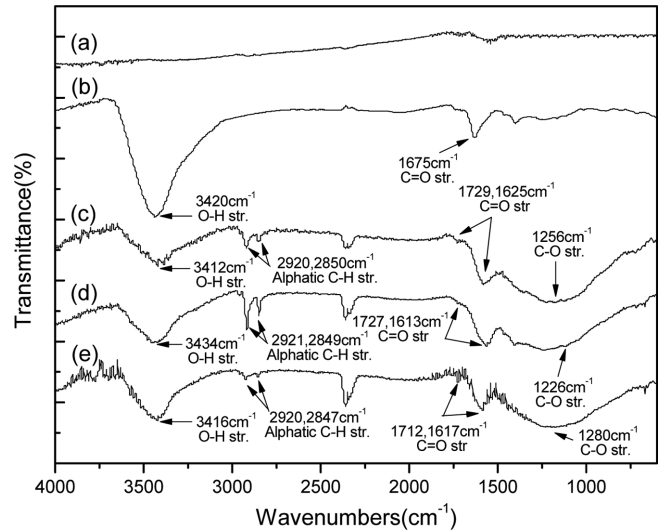


Fig. 2. FTIR spectra of (a) neat carbon black; (b) oxidized carbon black; (c) oleic acid-modified carbon black; (d) palmitic acid-modified carbon black; (e) acrylic acid-modified carbon black.

FTIR 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 카본블랙, 산화처리한 카본블랙, 각종 유기산으로 유기화 처리된 카본블랙에 대한 FTIR의 결과를 확인할 수 있다. 기존 카본블랙(a)에서는 아무런 특성 피크를 찾을 수 없으나 산화반응을 거친 카본블랙(b)에서는 3,420 cm^{-1} 에 다량의 히드록시기(-OH)와 1,675 cm^{-1} 에 카르보닐기(-C=O) 등의 작용기가 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 올레산을 이용하여 유기화 처리된 카본블랙(c)에서는 1,256 cm^{-1} 에 에테르기(-C-O), 1,729, 1,625 cm^{-1} 에 카르보닐기(-C=O)가 증가하였고 2,920, 2,850 cm^{-1} 에 알킬기(C-H)가 신규 생성된 모습을 확인할 수 있다. 팔미트산과 아세트산을 이용하여 유기화 처리된 카본블랙(d, e)에서도 비슷한 결과를 확인할 수 있다. 올레산과 마찬가지로 1,226, 1,280 cm^{-1} 에 에테르기(-C-O)와 1,727, 1,613 cm^{-1} , 1,712, 1,617 cm^{-1} 에 카르보닐기(-C=O)가 증가하였고 2,921, 2,849 cm^{-1} , 2,920, 2,847 cm^{-1} 에 알킬기(C-H)가 신규 생성된 모습을 확인할 수 있다. 이것은 유기산의 카르복시기와 히드록시기 사이의 에스터화 반응을 통해 C=O 결합이 많아지고 C-H 결합이 생성된 것을 나타내므로 카본블랙의 표면에 유기사슬의 도입이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 산화과정만 거친 카본블랙(b)에 비해 유기산으로 최종 표면개질된 카본블랙(c, d, e)의 경우 모두 3,400 cm^{-1} 에 -OH 피크의 크기가 작아졌음을 알 수 있는데 이는 유기산의 카르복시기와 산화과정만 거친 카본블랙 표면의 히드록시기 사이의 에스터화 반응에 의해 히드록시기가 소모되어 카본블랙 표면의 히드록시기의 농도가 상대적으로 작아졌음을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

유기산의 종류에 따른 카본블랙 표면처리의 차이를 비교 분석하기 위해 중합토너의 바인더 수지 중합 모노머인 스타이렌/n-부틸 아크릴레이트(9/2) 모노머 혼합물과의 분산성을 확인하는 가시적인 실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. FTIR 스펙트럼을 통해 모든 종류의 카본블랙이 유기화 처리가 성공적으로 되었음을 확인할 수 있었으나 Fig. 3에서 보는 바와 같이 바인더 수지 모노머 혼합물과의 분산성은 올레산으로 개질된 카본블랙이 가장 좋은 것을 확인할 수 있었다. 여러 유기산 중 올레산으로 개질된 카본블랙이 다른 유기산에 비해 분산성이 가장 좋은 이유는 불포화지방산인 올

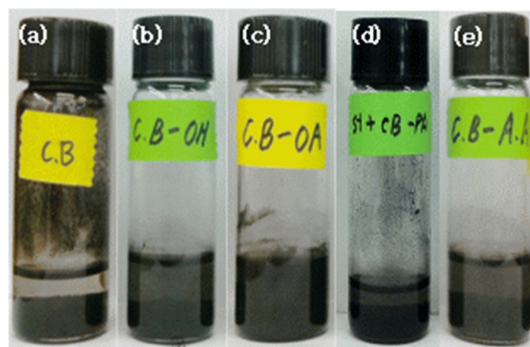


Fig. 3. The monomer mixture solution with (a) neat carbon black; (b) oxidized carbon black; (c) oleic acid-modified carbon black; (d) palmitic acid-modified carbon black; (e) acrylic acid-modified carbon black.

레산이 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있기 때문에 스타이렌과의 분산성이 가장 적합한 것으로 사료된다[8].

Fig. 4는 스타이렌/*n*-부틸 아크릴레이트(9/2) 모노머 혼합물에 표면개질된 카본블랙을 분산시켰을 때 카본블랙의 입자분포를 나타내고 있다. 먼저 Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 기존 카본블랙은 평균 직경이 192.9 nm를 나타냈지만 소량의 4000 nm의 크기를 갖는 입자들 또한 관찰되었다. 이는 모노머 혼합물 내에서 카본블랙 간에 응집 현상으로 인한 결과로서 분산이 고르지 못하다는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 산화처리만 하여 히드록시기가 다량 도입된 카본블랙은 평균 직경은 192.9 nm로 기존 카본블랙과 비슷한 입자 분포 결과를 나타내었지만 기존의 4000 nm가 아닌 1920 nm 크기의 입자들이 소량 관찰되었다. 이는 히드록시기가 카본블랙 표면에 도입됨으로 인해 모노머 혼합물 내에서 분산성이 약간 향상되어 응집 현상이 줄어들었기 때문으로 설명할 수 있다. 한편 Fig. 4(c)에서는 올레산을 이용해 유기화 처리한 카본블랙의 입자가 평균 직경이 158.9 nm이며 기존에 발생하던 소량의 응집 현상이 모두 제거되어 분산성이 향상된 고른 입자 분포를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 올레산으로 유기화 처리를 통해 표면이 개질된 카본블랙이 모노머 혼합물과의 분산성이 우수하였으며 토너 중합 시 카본블랙의 응집현상이 감소해 블랙중합토너의 검정색 채도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

Fig. 5는 기존 카본블랙과 올레산으로 유기화 처리된 카본블랙을 사용하여 블랙중합토너를 제조하여 토너 입자 내부의 카본블랙의 분산성을 가시적으로 검토하고 토너 입자의 검정색 채도를 비교하기 위해 촬영한 디지털 현미경 사진이다. Fig. 5(a)는 기존 카본블랙을 안료로 사용하여 중합한 블랙중합토너 사진으로 토너 입자 내부에 안료인 카본블랙의 분산이 고르지 않아 검정색 채도가 좋지 않은 모습을 보였다. 그러나 Fig. 5(b)는 유기화 처리된 카본블랙을 안료로 사용하여 중합한 블랙중합토너 사진으로 토너 입자 내부에 카본블랙의 분산이 상대적으로 더 우수하기 때문에 검정색 채도 또한 더 좋은 모습을 확인할 수 있었다. 블랙중합토너입자 내부에서 카본블랙 안료가 분산이 잘된다는 것은 그만큼 검정색 채도가 우수하다는 것이므로 실제 인쇄품질도 더 우수할 것으로 판단되었다.

기존 카본블랙과 올레산으로 유기화 처리된 카본블랙을 사용하여 만든 블랙중합토너입자의 가시적인 효과의 비교뿐만 아니라 실질적으로 토너 입자가 사용될 수 있는 적합한 조건을 갖추었는지 파악하

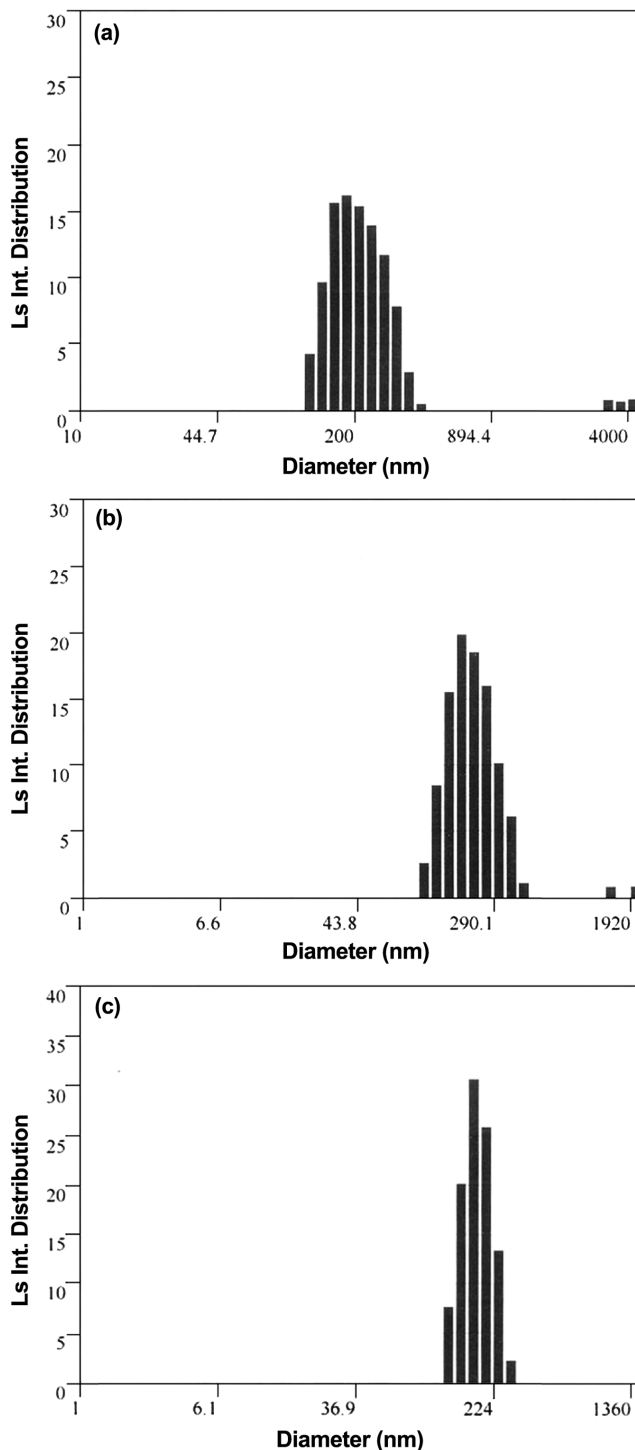


Fig. 4. Particle size distribution in the monomer mixture solution with (a) neat carbon black; (b) oxidized carbon black; (c) oleic acid-modified carbon black.

기 위하여 카본블랙만 달리 하고 같은 공정조건에서 제조된 중합토너의 입경 및 입경분포 분석을 실시하여 Fig. 6에 그 결과를 나타내었다. 기존 카본블랙을 이용해 제조한 중합토너 입자는 그림에서 보듯이 0.5~1 μm 크기의 미분들이 많이 형성되어 입도분포가 고르지 못한 결과를 보이고 있다. 이는 카본블랙의 표면을 유기 바인더 수지가 효과적으로 감싸지 못하기 때문에 분산성이 떨어지게 되어 토

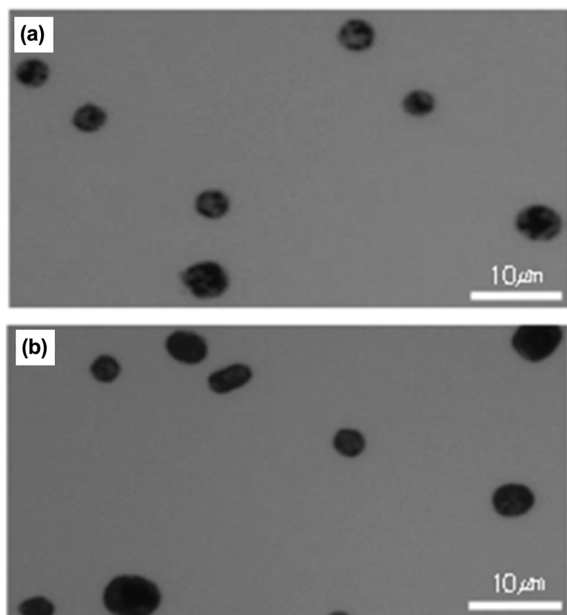


Fig. 5. Optical microscope images of polymerized toner particles prepared with (a) neat carbon black and (b) oleic acid-modified carbon black, respectively.

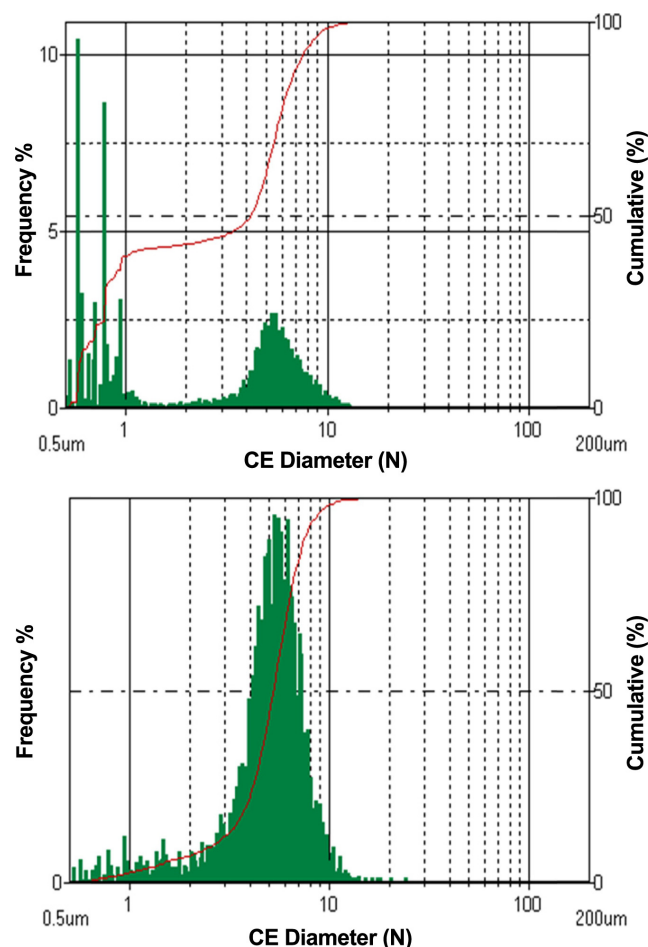


Fig. 6. Particle size distribution of polymerized toner particles prepared with neat carbon black (top) and oleic acid-modified carbon black (bottom), respectively.

너입자 현탁액 형성 시에도 현탁액의 안정성이 떨어지기 때문인 것으로 사료된다. 반면, 올레산으로 유기화 처리된 카본블랙을 이용해 제조한 토너 입자는 미분이 훨씬 적게 형성되며 원하는 크기인 6~7 μm 의 입자들이 많이 형성되어 입도분포가 고르게 나온 것을 확인할 수 있었다. 이는 올레산으로 표면이 개질된 카본블랙이 안료로서 중합토너 입자 내에 분산이 잘 될 뿐만 아니라 이러한 우수한 분산성으로 인해 토너입자 현탁액의 안정성이 우수하고 제조되는 중합토너 입자의 크기 또한 원하는 입경으로 조절하는 것이 용이하여 실제로 블랙중합토너 제조 시에도 이상적임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 블랙중합토너 입자 내부의 안료의 분산성을 향상시키기 위해 카본블랙의 표면을 유기화 개질하였으며 이를 사용하여 현탁중합 기술로 블랙중합토너를 제조하였다. 일차적으로 산화과정을 통해 히드록시기가 카본블랙 표면에 결합된 구조를 만들어 낸 다음 카복시기를 갖는 유기분자와의 이차적인 에스터화 반응을 통해 유기화 개질된 카본블랙을 제조하였다. 표면개질에 사용된 여러 유기산 중에 올레산이 가장 적합한 것으로 나타났으며 광학현미경 형상을 분석한 결과 표면이 올레산으로 개질된 카본블랙을 사용하여 중합토너를 제조할 경우 토너 입자 내부의 카본블랙의 분산성이 크게 향상되었다. 올레산으로 개질된 카본블랙을 사용해 제조한 블랙중합토너는 입경 및 입경분포도 토너로서 이상적이었다.

감 사

이 논문은 2012년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

References

1. Park, M. S. and Hong, S. K., "Synthesis of Black Toner Particles by Suspension Polymerization," *J. Korea Soc. Imaging Sci.*, **3**(1), 40-45(1997).
2. Han, H. K., Lee, J. W., Park, D. W. and Shim, S. E., "Surface Modification of Carbon Black by Oleic Acid for Miniemulsion Polymerization of Styrene," *Macromol. Res.*, **18**(5) 435-441(2010).
3. Xing, G., Zhang, J., Zhao, Y., Tang, J., Zhang, B., Gao, X., Yuan, H., Qu, L., Cao, W., Chai, Z. and Ibrahim, K., "Influences of Structural Properties on Stability of Fullerenols," *J. Phys. Chem. B*, **108**(31), 11473-11479(2004).
4. Zhang, N., Xie, J. and Varadan, V. K., "Functionalization of Carbon Nanotubes by Potassium Permanganate Assisted with Phase Transfer Catalyst," *Smart Mater. Struct.*, **11**(6), 962-965(2002).
5. Tsubokawa, N., Satoh, T., Murota, M., Sato, S. and Shimizu, H., "Grafting of Hyperbranched Poly(amidoamine) Onto Carbon Black Surfaces Using Dendrimer Synthesis Methodology," *Polym. Adv. Technol.*, **12**(10), 596-602(2001).
6. Takeuchi, Y., Fujiki, K. and Tsubokawa, N., "Preparation of Amphiphilic Carbon Black by Postgrafting of Polyethyleneimine to Grafted Polymer Chains on the Surface," *Poly. Bull.*, **41**(1), 85-90(1998).
7. Li, W., Xie, Z. and Li, Z., "Synthesis, Characterization of Poly-

- acrylate-g-carbon Black and Its Application to Soap-free Waterborne Coating," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(5), 1100-1106(2001).
8. Jang, H. S., Hong, J. H., Lee, J. W. and Shim, S. E., "Microencapsulation of Surface-modified Carbon Black by Miniemulsion Polymerization," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(4), 669-675(2008).
 9. Lee, J. H., Lee, S. N. and Park, M. S., "Preparation of Polystyrene Particles Based on Interfacial Stability of Suspension Polymerization," *J. Korean Printing Soc.*, **20**, 65-77(2002).
 10. 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).
 11. 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 Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **302**, 225-233(2007).
 12. 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).
 13. 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).
 14. Hasegawa, J., Yanagida, N. and Tamura, M., "Toner Prepared by the Direct Polymerization Method in Comparison with the Pulverization Method," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **153**, 215-220(1999).
 15. 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).
 16. Sawatari, N., Fukuda, M., Taguchi, Y. and Tanaka, M., "Composite Polymer Particles with a Graded Resin Composition by Suspension Polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**(2), 682-690(2005).
 17. Stevens, M. P., "Polymer Chemistry: An Introduction," *Oxford Univ. Press, New York*, 204(1999).
 18. 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).
 19. 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).
 20. 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. Polym. Sci.*, **67**, 71-77(1998).
 21. 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).
 22. 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).
 23. 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).
 24. Park, S., Kim D. E., Byun J., Yu, J. G. and Kim, D. S., "Styrene-butylacrylate Based Suspension Polymerized Toner Prepared Using PVA as a Suspending Agent," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(2), 212-217(2010).
 25. Yu, J. G. and Kim, D. S., "Effects of Calcium Hydroxide/phosphoric Acid Suspending Agents on the Characteristics of Styrene-based Suspension Polymerized Toners," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **50**(5), 923-928(2012).
 26. Kim, N. S. and Kim, D. S., "Preparation of Methyl Methacrylate-Styrene System Core-Shell Latex by Emulsion Polymerization," *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **22**(2), 96-105(2005).
 27. 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).