하이드록시아파타이트를 분산제로 사용하여 제조한 현탁중합 토너

유재광[2] · 김덕응[2] · 박솔몬[1] · 김대수[1] †
[1]충북대학교 화학공학과, [2](주)파캔오피씨
e-mail: dskim@cbnu.ac.kr

Suspension polymerized toner prepared using hydroxyapatite as a suspending agent

Jae Goang Yu[2], Duk Eung Kim[2], Solmon Park[1], Dae Su Kim[1] †
[1]Department of Chemical Engineering, Chunbuk National University, 410 Sungbongro, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
[2]Park & OPC Co. Ltd., 1108-3, Oksan-myeon, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-911, Korea

요 약

최근 디지털 장비의 발전에 발맞추어 고속, 고화질의 컬러 문서가 요구됨에 따라 레이저 프린터의 보급 또한 급속도로 성장하고 있는 실정이다. 토너는 고속, 고화질의 컬러 문서 인쇄에 가장 중요한 역할을 하는 것으로, 크게 분쇄법과 중합법에 의해 제조 되고 있다. 그러나 그 중 분쇄법 토너는 근본적으로 해결되지 않는 문제점들이 있다. 즉, 중합된 수지를 사용함으로 인한 단가상승과 수지와 내첨제를 용융혼합하는 과정에서의 분산의 한계성, 그리고 인쇄 품질의 좋지 않은 것이 그 대표적인 예이다.

이에 본 실험에서는 고속, 고화질의 컬러 프린터에 적합한 중합법에 의한 토너 제조시 하이드록시아파타이트가 토너 제조에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. Ca/P의 몰비에 따라 제조된 하이드록시아파타이트가 토너의 입자형성에 크게 영향을 주었으며, 이에 따라 토너의 물성에도 영향을 주는 것으로 나타났다. 또한 pH에 따라서도 토너중합에 많은 영향을 주는 것으로 나타났다. 토너 입자 형성에 적절한 Ca/P의 몰비 및 pH가 존재 하며, 이를 최적으로 조절하면 양질의 토너를 제조 할 수 있을 것으로 판단된다.

1. 서론

토너는 제조되는 방법에 따라 부정형의 분쇄법 토너와 구형 내지 포테이토 형태의 중합법 토너로 나누어진다. 분쇄법 토너는 근본적으로 해결되지 않는 문제점들이 있다. 즉, 중합된 수지를 사용함으로 인한 단가상승과 수지와 내첨제를 용융혼합하는 과정에서의 분산의 한계성, 용융혼련, 분쇄 등의 많은 기계적 공정이 필요 하게 된다.[1-2]

최근 이러한 분쇄토너의 문제를 해결하고자 중합법 토너의 개발이 본격화 되고 있으며, 이미 20~30년전부터 연구되어 왔다.[3] 이러한 중합법 토너의 제조는 비닐계 단량체를 중합하여 만들어진 중합생성물이 구형의 미세입자로 회수되는 현탁중합법 또는 유화응집중합법을 이용, 단량체에 내첨제를 첨가하여 중합함으로써, 단일공정에 의해 토너를 제조하는 방법으로,[4-5] 이 방법에 의한 토너의 제조는 앞서 기술한 분쇄법 토너의 단점을 보완할 수 있는 방법이다.[6-7]

그러므로 본 연구의 목적은 수상의 비수용성 분산안정제인 고순도의 하이드록시아파타이트를 이용하여 현탁중합법 토너를 제조하는 데 있어서, 원하는 입경과 좁은 입도분포로 조절이 가능하고, 하이드록시아파타이트 제조시 Ca와 P의 몰분율을 변화하여 고순도의 하이드록시아파타이트의 제조 메카니즘을 규명하고, 하이드록시아파타이트가 포함된 수상의 pH조건에 따른 중합된 토너입자와의 상관관계를 밝히는 데 있다.

2. 실험

재료. 모노머로는 Junsei Chemicals(Kyoto, Japan)사에서 구입한 스타이렌 모노머, n-부틸 아크릴레이트 모노머를 사용하였으며, Sigma-Aldrich

Chemicals(New York, USA)사에서 구입한 DVB(Divinylbenzene)를 가교제로 사용했다. 중합개시로는 Wako Chemical (Osaka, Japan)사의 아조계 중합개시제인 AIBN (2,2′-Azobisisobutyronitrile)을 사용하여 열중합을 실시하였다. 착색제는 DIC(대일본잉크) (Tokyo, Japan)사의 Copper Phthalocyanine(PB 15:3, β Type Cu-Pc)인 상품명 FASTOGEN Blue GCTF를 이용하여 청록색 중합토너를 제조하였다. CCA(Charge Control Agent, 전하제어제)는 Orient Chemical(Tokyo, Japan)사의 Zinc Salicylate Complex인 상품명 Bontron E-84를 사용하였으며, Wax는 Phoenix Chemical(New York, USA)사의 상품명 PELEMOL BB인 Behenyl Behenate를 이용하여 이형제인 왁스로 사용하였다.

실험방법. 분산 안정제인 하이드록시아파타이트 [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]의 제조는 수산화칼슘을 증류수에 넣고 균일혼합기를 이용하여 분산시킨 후, 인산을 천천히 투입했다. 이때 Ca와 P의 이론적인 몰분율은 Table. 1과 같이 1.5:1, 1.67:1, 1.7:1, 1.73:1, 1.76:1의 조건으로 제조하였으며, 고속 균일혼합기를 이용하여 60℃에서 1시간 교반하여 슬러리 상태의 고형분이 5wt%인 하이드록시아파타이트를 합성하였다.

유상의 제조는 모노머에 Cyan 안료, 전하제어제 등의 내첨제를 Ball Mill을 사용하여 분산한 후, 60℃로 승온하여 왁스와 중합개시제를 용해시켜서 유상을 제조한다.

입자의 형성을 위해 슬러리 상태의 고형분이 5wt%인 하이드록시아파타이트 수상에 내첨제가 분산된 유상을 첨가하고, 고속 균일혼합기를 이용하여 중합전 입자를 제조하였다.[8]

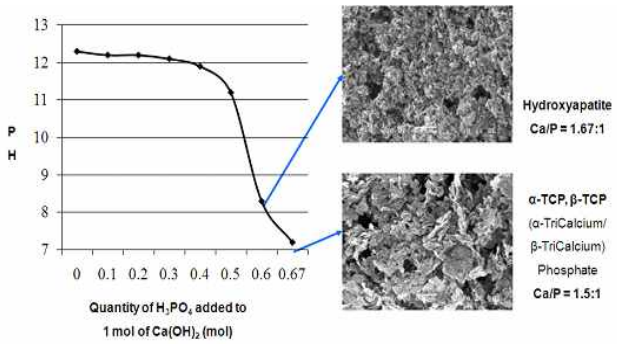
중합을 위해 수조를 이용하여 60℃의 중탕 조건에서 모든 중합재료가 혼합되어 있는 반응기를 담그고, 질소 분위기 하에서 교반기를 이용하여 300~500 rpm으로 교반하면서 8시간동안 중합하였다.

입자의 회수 시, 중합이 완료된 후 실온까지 냉각하고, 중합토너입자 표면에 부착되어 있는 분산안정제인 하이드록시아파타이트를 1N 염산을 이용하여 용해하여 제거한다. 회수된 중합토너 입자 덩어리를 증류수를 이용하여 여액이 중성이 될 때까지 세정을 수회 반복하고, 여과하여 회수된 입자를 40℃ 진공오븐에서 24시간 감압건조하였다.

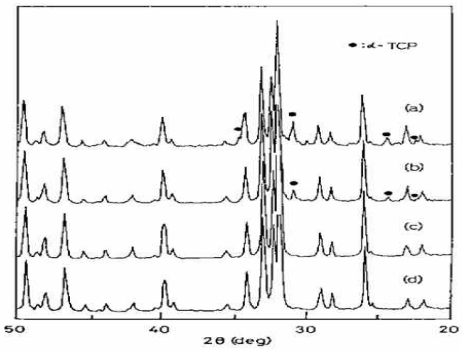
표면처리를 위해 제조된 중합토너입자 100 g에 소수성 실리카 1 g을 다목적 고속 건식혼합 장치(MP5B, Mitsui-kakouki Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 8,000 rpm의 조건으로 10분간 건식 혼합하여 최종적인 중합토너를 얻었다.

3. 결과 및 토론

Ca/P의 몰비에 따른 토너의 물성 변화. 우선 Ca/P의 몰비에 따라 하이드록시아파타이트를 제조하여 중합토너 제조에 미치는 영향에 대한 실험을 진행 하였다. Ca/P의 몰비율에 따른 pH의 변화와 SEM 이미지를 [Fig. 1]에 나타내었고, Ca/P의 몰비율에 따라 제조된 하이드록시아파타이트를 900 ℃에서 3시간 소성한 후 분석한 XRD 패턴을 [Fig. 2]에 나타내었다.

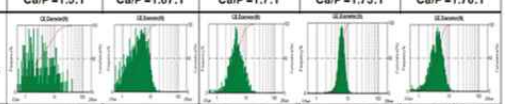
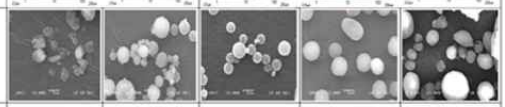


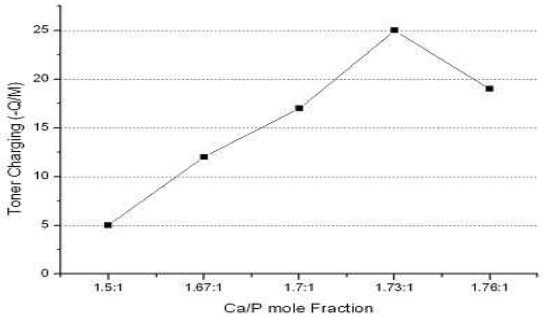
[Fig 1] Relation between pH value and quantity of H_3PO_4.



[Fig. 2] XRD Pattern of hydroxyapatite with different Ca/P molar ratio (calcined at 900℃ for 3h) (a) 1.67:1, (b) 1.70:1, (c) 1.73:1, (d) 1.76:1

[Table 1] Effect of Ca/P molar ratio on the particle size distribution of polymerized toners.

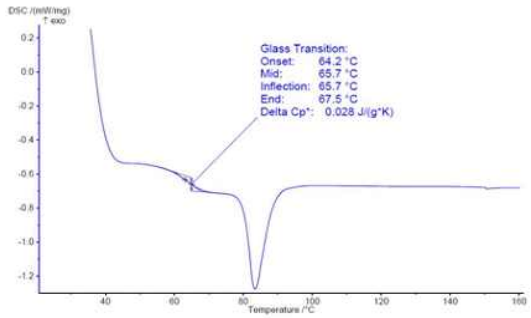
Samples	Ca/P Mole Fraction				
	Ca/P=1.5:1	Ca/P=1.67:1	Ca/P=1.7:1	Ca/P=1.73:1	Ca/P=1.76:1
Particle size distribution					
SEM image					
Particle size (μm)	5.5	4.6	5.7	7.2	6.1



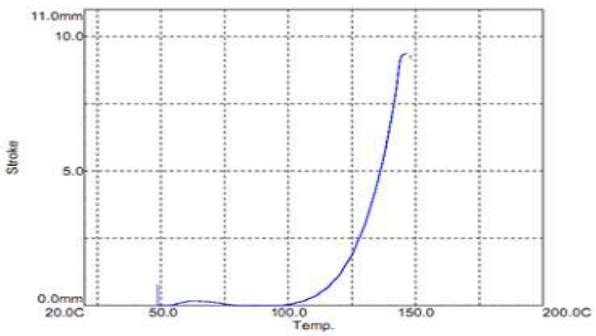
[Fig. 3] Toner charging at different Ca/P molar ratios.

또한 제조된 하이드록시아파타이트를 이용하여 토너를 제조하고, 물성을 측정한 후 Ca/P에 따른 토너 물성변화에 대해 측정하였다. 토너 입경은 하이드록시아파타이트의 첨가량에 따라 토너의 입도분포에서 많은 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 최적의 조건은 1.73:1의 비율에서 가장 좋은 입도 분포를 나타내었으며, 이때의 입경은 7.2μm로 측정 되었다. [Table 1]에 Ca/P에 따른 토너 입자의 입경과 입도분포 및 SEM 사진을 나타내었다. 토너의 대전량 역시 마찬가지의 양상을 보였다. 각 Ca/P의 몰비에 따라 제조된 하이드록시아파타이트를 이용해 제조한 토너의 대전량을 측정해본 결과 1.73:1의 몰비에 의해 제조된 하이드록시아파타이트를 이용해 제조한 토너가 -25 μc/g 으로 가장 높게 측정되었다. [Fig. 3]에 Ca/P의 몰비에 따른 대전량을 그래프로 나타내었다. 종합적으로 비교해보면 토너 입자 형성에 가장 효율적인 Ca/P의 몰비가 존재하며 그때의 몰비는 1.73:1 이라는 것을 알 수 있다. 또한 토너 입경분포가 좁지 않으면 토너의 대전량 또한 각 입자마다 일정하지 않게 되는 것으로 생각 된다. 토너의 열특성과 열흐름성은 위에 나타난 결과와는 달리 Ca/P의 몰비에 따른 토너의 물성변화는 없었으며 Tg는 65.7℃로 열흐름도는 T_s:54.2℃, $T_{1/2}$:129.0℃, T_m:145.0℃ 로 거의 일정하게 측정됨을 알 수 있었다. 토너의 열특성과 열흐름성의 변화는 거의 없는 것으로 보아 Ca/P의 몰비는 토너의 분자량에는 관여하지 않는다고 판단된다. Fig. 4에서는 DSC를 이용하여 측정한 열특성을, Fig. 5에서는 흐름성 측정기를 이용하여 측정한 열흐름성을 나타내었다.

하이드록시아파타이트의 pH 변화에 따른 토너 물성 변화. Ca/P의 몰비에 따른 토너 물성변화에 대한 실험 후 1.73:1의 몰비에서 가장 우수한 토너가 제조 되는 것을 알 수 있었다. 이와 더불어 1.73:1의 몰비의 하이드록시아파타이트가 pH에 따라 어떠한 특성을 갖게 되는지에 대한 실험을 진행하였다. 이 실험에서는 하이드록시아파타이트가 pH에 따라 토너 제조에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보기 위해 각각 약산성 중성 약염기 하에서 실험을 진행하였다. [Table 2]를 보면 pH가 7.5일때는 입경이 7.2 μm 이고 CV는 35, 원형화도는 0.985, 대전량은 -25 μc/g 으로 측정된 것에 비해 pH가 5.5 즉 약산성일 때의 입경은 7.4 μm, CV는 28, 원형화도는 0.991, 대전량은 -31 μc/g으로 전체적으로 물성이 향상되었다. 반면 pH가 9.5 즉 약염기 일 때는 입경은 2.5 μm, CV는 148, 원형화도는 0.873, 대전량은 -11 μc/g 으로 현저히 악화되는 것을 볼 수 있다. 이는 pH가 약산성일 때는 하이드록시아파타이트의 제타전위가 마이너스 극성을 나타내기 때문에 유상 입자



[Fig. 4] DSC thermogram of the toner particles (Ca/P molar ration = 1.73:1)



[Fig. 5] Fluidity of the toner particles with temperature (Ca/P molar ratioo = 1.73:1)

[Table 2] Effect of pH on the physical properties of toners.

Samples		Ca/P Mole Fraction 1.73 : 1		
		PH : 5.5	PH : 7.5	PH : 9.5
Particle Size	D50(μm)	7.4	7.2	2.5
	CV	28	35	148
Circularity		0.991	0.985	0.873
Toner Charging (Q/M)		-31	-25	-11
Printing Density (by SpectroEye)		1.25	1.16	0.94

표면과의 반대극으로 인력이 작용하여 보호층으로서의 역할을 충분히 하여 양질의 토너가 제조되는 반면, pH가 약염기 일 때는 하이드록시아파타이트의 제타전위가 플러스 극성을 나타내기 때문에 유상 입자 표면과의 동일극으로 서로 반발력이 작용하여 보호층으로서의 역할을 못하기 때문에 토너 입자 형성에 방해를 하는 것으로 판단된다. 또한 Table 2에서 pH변화에 따른 토너 물성 중 입도분포를 보면 pH가 약염기 에서는 토너 입자형성이 현저히 안 좋아지는 것을 볼 수 있고, 약산성 에서는 토너의 입경분포가 아주 좁게 형성되는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

토너는 입자 하나하나를 정전기적 마찰력으로 조절하는 것이 가장 중요한 요소이므로 적절한 입자크기, 입도분포, 입자형상을 갖는 것이 필요했으며 이는 현탁액의 안정성을 확보해줄 수 있는 무기분산안정제인 하이드록시아파타이트의 고순도화로 해결할 수 있었다. 하이드록시아파타이트를 제조하기 위해서는 Ca/P의 몰비가 이론적으로는 1.67:1이지만, 실험적으로는 1.73:1로 미세조정을 함에 따라서 고순도의 하이드록시아파타이트를 얻을 수 있었다. 이러한 고순도 하이드록시아파타이트를 수상의 분산안정제로 사용하면 최종적으로 제조되는 토너의 입자의 분포도 및 물성이 현저하게 좋아지는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다. 하지만, 하이드록시아파타이트 이외의 부수적인 인산칼슘염이 부산물로서 생성이 되면, 토너 입자 형성이 고르게 되지 않고, 중합안정성이 나빠져서 원하는 토너입자 이외의 미분과 조분이 다량 발생하며, 이러한 미분과 조분은 토너의 대전량을 악화시키는 결과를 초래하여 결국에는 인쇄시 열세한 인쇄물을 얻을 수 밖에 없다. 또한, 합성된 고순도의 하이드록시아파타이트가 포함되어 있는 수상일지라도 pH에 따라서 제타전위의 극성이 다른 것에 착안하여, pH별로 실험한 결과, 알칼리인 경우에는 중합안정성이 나빠서 토너의 입도분포가 넓고, 인쇄시 화상농도가 흐리게 출력되었지만, 약산성인 경우에는 중합안정성이 우수하여 좁은 입도분포 및 높은 대전량(Q/M)을 실현할 수 있었으며, 인쇄시 화상농도가 진하게 잘 출력됨을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] M. S. Park, S. K. Hong, “Synthesis of Black Toner Particles by Suspension Polymerization”, *J. Korea Soc. Imaging science*, 3, 40(1997)

[2] J. Hong, C. K. Hong, S. E. Shim, “Synthesis of polystyrene micrespheres by dispersion polymerization using poly(vinyl alcohol0 as a steric stabilizer in aqueous alcohol media”, *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 302, 225(2007)

[3] J. O. Jun, S. S. Kim, “A Study on the PVA Particle Manufacturing for Polymerization Type Fine Toner”, *J. Korea Soc. Dyers and finishers*,15,8(2003)

[4] M. S. Park, “Preparation of Polystyrene Beads by Suspension Polymerization with Hydrophobic Silica as a Stabilizer in Aqueous Solution”, *Polymer(Korea)*, 30, 505(2006)

[5] J. Hasegawa, N. Yanagida, M. Tamura, “Toner prepared by the direct polymerization method in comparison with the pulverization method”, *Colloids and surfacesA : Physicochem. Eng. Aspects,* 153 ,215(1999)

[6] J. H. Lee, S. N. Lee, M. S. Park, “Preparation of Polystyrene particles based on interfacial stability of suspension polymerization”, *J. Korean printing society*, 20, 65(2002)

[7] N. Iwata, K. Tani, A. Watada, “Chemical component mapping of pulverized toner by scanning transmission X-ray microscopy”, *Micron : the international research and review journal for microscopy,* 37, 290(2006)

[8] J. Yang, T. J. Wang, H. He, “Particle size distribution and morphology of in-situ suspension polymerized toner”, *Ind. Eng. Chem. Res.,* 42, 5568(2003)

[9] N. Sawatari, M. Fukuda, Y. Taguchi, M. Tanaka, “Composite polymer particles with a gradated resin conposition by suspension polymerization”, *J. Appl. Poly. Sci.,* 97, 682(2005)