Korean Chem. Eng. Res., Vol. 48, No. 2, April, 2010, pp. 212-217

PVA를 현탁제로 사용하여 제조한 스타이렌-부틸아크릴레이트 기반 현탁중합토너

박솔몬 · 김덕응 · 변지현 · 유재광* · 김대수†

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
*(주)파캔오피씨
363-911 충북 청원군 옥산면 1108-3
(2009년 11월 30일 접수, 2010년 1월 31일 채택)

Styrene-Butylacrylate Based Suspension Polymerized Toner Prepared Using PVA as a Suspending Agent

Solmon Park, Duk Eung Kim, Jihyun Byun, Jae Goang Yu* and Dae Su Kim†

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 410 Sungbongro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
**Park & OPC Co. Ltd., 1108-3, Oksan-myeon, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-911, Korea*
(Received 30 November 2009; accepted 31 January 2010)

요 약

본 연구에서는 유기현탁제로 폴리비닐알콜(PVA: Poly(vinyl alcohol)을 사용하여 현탁중합토너를 제조하였다. 스타이렌과 부틸아크릴레이트 모노머를 동시에 사용하고 카본블랙을 첨가하여, 좁은 입경분포를 갖는 미세 구형 중합토너를 제조하였다. 최적의 현탁중합조건을 설정하기 위하여 카본블랙이 배제된 예비입자 중합실험을 먼저 수행하였다. 예비입자는 다양한 중합조건에서 제조하였으며, 각각의 특징을 비교 분석하여 최적의 중합조건을 결정하였다. 최적화된 중합조건을 선택하여 제조된 흑색중합토너는 입경 및 형상이 우수하였으며 유리전이온도도 53.6 ºC인 것으로 나타나 열적 특성 및 인쇄특성도 우수한 것으로 관찰되었다.

Abstract – In this study, suspension polymerized toners were prepared by using poly(vinyl alcohol)(PVA) as an organic suspending agent. Styrene and butylacrylate monomers were used simultaneously with carbon black to prepare microspherical polymerized toners with a narrow-particle size distribution. Preliminary particles without carbon black were polymerized first to optimize suspension polymerization conditions. The preliminary particles were prepared at various polymerization conditions and their characteristics were compared to each other to determine an optimized polymerization condition. The black polymerized toner prepared at the optimized polymerization condition showed reasonable particle size and shape, and good thermal and printing characteristics by showing its glass transition temperature at 53.6 ºC.

Key words: Polymerized Toner, Suspension Polymerization, Poly(Vinyl Alcohol), Styrene-Butylacrylate, Particle Size

1. 서 론

토너는 제조되는 방법에 따라 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째는 분쇄토너법으로 중합된 수지와 토너입자 내에 분포하는 왁스, 안료, 전하제어제 등을 모두 건식혼합한 후 용융혼합하여 냉각한 다음 분쇄하여 입자의 크기 별로 분류하여 제조하는 방법이고, 두 번째는 중합법으로 수지를 중합하는 단계에서 왁스, 안료, 전하제어제 등을 첨가하여 단일공정으로 토너를 중합한 후 입자를 회수, 건조하여 제조하는 방법이다[1-4].

Fig. 1은 중합법토너와 분쇄법토너 샘플에 대한 SEM 사진을 보여준다[5]. 중합법토너의 경우 진구형에 가까운 입자모습을 나타내지만, 분쇄법토너는 기계적 분쇄법을 사용하기 때문에 입도분포가 넓고, 원형을 이루지 못한다. 또한 분쇄법토너는 중합된 수지를 사용함으로 인한 단가상승 문제와 수지와 안료 등의 첨가제를 혼합하는 과정에서 수지의 높은 점도에 기인한 분산성 문제가 있으며, 수율이 낮고 왁스가 분쇄과정에서 표면에 침출되어 토너의 성능이 저하될 수도 있다[6,7].

분쇄법토너의 이러한 단점을 해결하고자 현탁중합법 혹은 유화중합법을 이용하며, 모노머에 안료 및 여러 가지 첨가제를 첨가하여 중합함으로써, 단일공정에 의하여 구형의 토너를 제조할 수 있다[8-10].

현탁중합에서 일반적으로 사용되는 현탁제는 크게 무기현탁제와 유기현탁제로 구분할 수 있다. 무기현탁제로는 탄산염 및 인산염 등이 사용되며 유기현탁제로는 PVA 등의 수용성고분자가 사용된다. 안정된 현탁계를 이룬 상태에서 모노머 액체 방울이 중합이 되어 중

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

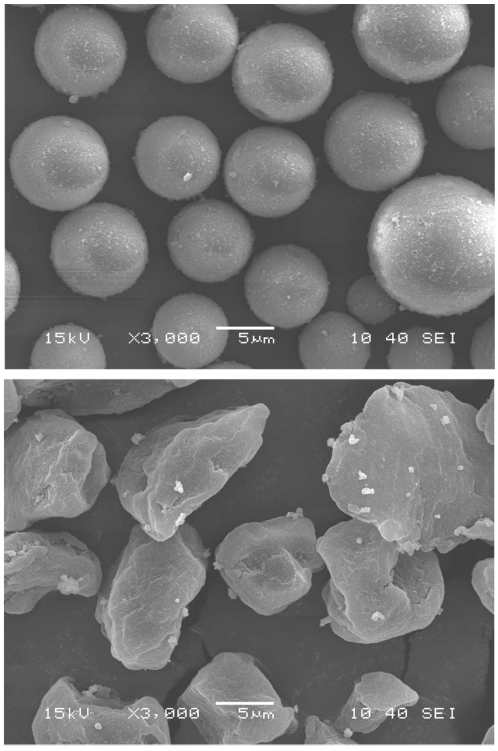

Fig. 1. SEM images of polymerized (top) and pulverized (bottom) toner particles.

합체 고체 방울이 된다[11-16].

현재 세계적으로는 현탁중합토너를 제조하기 위하여 대부분 무기현탁제를 사용하고 있으며 유기현탁제를 사용하는 경우는 거의 없는 것으로 파악되고 있는데 그 이유는 유기현탁제의 경우 공정조건을 잡기가 더 어렵기 때문이다. 무기현탁제를 사용하여 토너를 중합할 경우, 수율이 다소 높다는 장점은 있지만, 토너중합 단계에서 무기현탁제를 별도로 넣어 주는 공정 및 장치를 필요로 하게 되는 단점도 있다. 그러므로 공정 면에서 이점이 있는 유기현탁제를 사용하여 현탁중합토너를 제조하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 유기현탁제를 사용한 현탁중합토너의 제조에 대해 연구하였다. 유기현탁제로 수용성 고분자인 PVA를 사용하였으며, 안료만을 배제하여 현탁중합된 예비입자의 크기 및 원형도와 현탁중합 조건(성분, 농도, 교반속도 및 온도 등)과의 상관관계를 조사하였으며 이를 통해 최적의 중합조건을 도출하였고, 이 최적 중합조건에서 PVA를 유기현탁제로 사용하여 현탁중합토너를 제조하여 입경, 형상, 열적 특성 및 인쇄특성을 관찰하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 재료

유기현탁제로 Sigma-Aldrich Chemicals사(New York, USA)의 PVA(M_w=124,000~186,000 g/mol)를 사용하였다. 모노머로 Junsei Chemicals사(Kyoto, Japan)에서 구입한 스타이렌과 부틸아크릴레이트를 사용하였고, 전하제어제로 Orient Chemical사(Osaka, Japan)의 살리실산 알루미늄화합물, 가교제로 Sigma-Aldrich Chemicals사(New York, USA)의 DVB (Divinylbenzene), 왁스는 Kyoyang Moolsan사(Seoul, Korea)의 에스터계 왁스(융점=72 ºC), 개시제로 Wako Chemical사(Osaka, Japan)의 ADVN(2,2'-azobis-(2-methybutyronitrile)), 흑색 안료와 외첨제로는 Degussa사(Seoul, Korea)의 카본 블랙과 소수성 실리카를 각각 사용하였다.

2-2. 예비입자 제조 시스템 구성

먼저 현탁중합조건을 최적화하기 위하여 안료인 카본블랙을 배제하고 예비입자를 제조하는 실험을 진행하였다. 수상 제조에는 증류수와 유기현탁제인 PVA를 사용하였고, 왁스는 응집력이 강하기 때문에 따로 분리하여 두 개의 유상(유상I 및 II)으로 각각 제조하였다. 유상I은 스타이렌, 부틸아크릴레이트, 전하제어제, DVB를 혼합하여 제조하였고, 유상II는 스타이렌, 부틸아크릴레이트, 왁스를 혼합하여 제조하였다.

수상에 포함되는 PVA의 양 및 유상에 포함되는 스타이렌 모노머의

Table 1. Effect of reacting medium composition on the particle characteristics

Sample	Water medium		Styrene in monomer mixtures (g/1.33 g)	Temp. (°C)	Speed (rpm)	Diameter (μm)	Circularity
	H_2O (g)	PVA (g)					
Exp#1	300	2	20	70/70	6500/100	2.316 + lump	0.960
Exp#2	300	4	20	70/70	6500/100	2.772 + lump	0.974
Exp#3	300	6	20	60/60	6500/100	3.070	0.981
Exp#4	300	6	20	70/70	3000/100	3.849	0.981
Exp#5	300	12	20	60/60	6500/100	2.516	0.960
Exp#6	300	6	10	70/70	6500/100	2.140	0.950

Table 2. Effects of processing condition on the particle characteristics

Sample	Water medium		Styrene in monomer mixtures (g/1.33 g)	Temp. (°C)	Speed (rpm)	Diameter (μm)	Circularity
	H_2O (g)	PVA (g)					
Exp#3	300	6	20	60/60	6500/100	3.070	0.981
Exp#7	300	6	20	60/70	7500/100	2.316	0.977
Exp#8	300	6	20	65/65	6500/100	2.469	0.979
Exp#9	300	6	20	70/70	1000/100	4.049	0.933
Exp#4	300	6	20	70/70	3000/100	3.849	0.981
Exp#10	300	6	20	70/70	6500/100	3.003	0.974
Exp#11	300	6	20	70/70	7500/100	2.482	0.951

양, 그리고 중합온도와 교반속도를 변화시키면서 실험하였으며 그 결과를 Table 1과 2에 정리하였다.

2-3. 토너입자 제조 시스템 구성

예비입자 제조 실험을 통해 최적화된 현탁중합조건에서 토너를 제조하였다. 수상 제조에는 증류수와 유기현탁제인 PVA를 사용하였고, 왁스는 응집력이 강하기 때문에 따로 분리하여 두 개의 유상(유상I 및 II)으로 각각 제조하였다. 유상I은 스타이렌, 부틸아크릴레이트, 전하제어제, 카본블랙, DVB를 혼합하여 제조하였고, 유상II는 스타이렌, 부틸아크릴레이트, 왁스를 혼합하여 제조하였다.

2-4. 현탁제의 분산 및 입자형성

증류수에 유기현탁제인 PVA를 혼합한 다음 호모믹서를 사용하여 65 물 중탕으로 PVA가 완전히 녹아 투명해질 때까지 교반하였다. 수상에 유상I, 유상II, 개시제를 혼합하여 호모믹서를 사용하여 65 ºC 물 중탕에서 고속으로 5분간 교반시켜 현탁입자를 형성시켰다.

2-5. 현탁중합

현탁입자를 형성시킨 다음 교반기를 사용하여 65 ºC 물 중탕에서 질소 퍼지 하에서 3시간을 저속(100 rpm)으로 교반하면서 현탁중합한 후, 중합 전환율을 더 높이기 위하여 80 ºC 물 중탕으로 1시간을 저속으로 교반(100 rpm)시켰다.

2-6. 입자회수 및 표면처리

중합 반응 종료 후 제조된 생성물을 자연냉각으로 30분간 냉각시킨 후 침전시켰다. 감압장치에 거름종이를 사용하여 침전된 입자를 회수하였다. 회수된 입자를 감압건조로 40 ºC로 24시간 건조시킨 후, 중합된 입자를 얻었다. 토너의 경우, 입자 표면을 소수성 실리카로 처리한 다음 특성을 분석하였다.

2-7. 특성 분석

입경 및 입경분포는 Malvern Instrument사(Malvern, UK)의 입도분석기(Sysmex FPIA-3000)를 이용하였고, 열적 특성분석은 TA Instrument사(New Castle, USA)의 시차주사열분석기(DSC, DSC 2910)를 이용하였으며, 토너입자의 유동성은 Dong-il Shimadzu사(Seoul, Korea)의 유동성 측정기(Flow Tester CFT-500D)를 이용하여 측정하였다. Carl Zeiss사(Welwyn garden, UK)의 주사전자현미경(FE-SEM, Leo-1530)을 이용하여 토너입자 모양 및 표면형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 예비입자 제조 및 특성

최적의 현탁중합 공정조건을 찾기 위해 흑색안료인 카본블랙만 배제한 상태에서 예비입자를 현탁중합에 의해 제조하는 실험을 실시하였다. 토너의 인쇄특성 중 저온정착특성에 커다란 영향을 미치는 열적 특성인 유리전이온도(Tg)[17]를 50~70 ºC 정도로 조절하기 위하여 모노머는 스타이렌과 부틸아크릴레이트를 3:1의 비율로 사용하였다. 이 모노머 혼합 비율은 폴리스타이렌의 유리전이온도(100 ºC) 및 폴리부틸아크릴레이트의 유리전이온도(–49 ºC)를 고려하여 설정하였다[18]. 토너를 중합하기 위한 현탁중합조건을 최적화하기 위하여 중합계의 조성 및 중합온도와 교반속도 등의 중합공정조건이 생성되는 예비입자의 입경 및 입경분포, 그리고 원형도에 미치는 영향을 살펴보았다.

Table 1은 수상에 포함되는 PVA의 양, 그리고 유상에 포함되는 스타이렌 모노머의 양을 변화시켰을 때 제조된 예비입자의 크기와 원형도의 상관 관계를 나타내고 있다. 중합온도 및 호모믹서의 교반속도와 같은 중합공정조건을 일정하게 고정한 후, 수상에 포함되는 PVA의 양을 2, 4, 6 g으로 증가시켰을 때, PVA의 양이 증가할수록 예비입자의 크기와 원형도는 증가했다. 그렇지만 이보다 더 많은 양인 12 g의 PVA 첨가 시, 예비입자의 크기와 원형도는 감소했다. 또한, 유상에 포함되는 스타이렌 모노머의 양을 각각 10 g과 20 g을 넣어 실험한 결과, 20 g의 스타이렌 모노머 첨가 시에 더 큰 입자크기와 원형도를 얻었다.

이러한 결과는 주로 모노머로 구성되어 있는 유상의 현탁입자가 중합될 때, 수상의 PVA가 중합되는 입자를 얼마나 안정적으로 유지시키는가에 기인하는 것으로, PVA의 양이 적은 경우, 현탁안정효과가 떨어져 중합입자가 안정적으로 유지되지 못하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, PVA의 양이 과량으로 첨가된 경우, 열역학적으로 안정화되기 위해 아주 작은 입자들이 자발적으로 회합하는 과정을 통한 중합입자의 크기 성장이 과량의 PVA에 의해 방해를 받았기 때문에 평균 입경이 상대적으로 감소하였으며, 수상의 유동성 감소로 인해 중합 초기 액상의 유상 입자의 유동성도 저해를 받아 열역학적으로 안정한 형상인 완전 구형으로 되는 것이 자유롭지 않기 때문에 입자의 원형도도 감소했을 것으로 판단된다. 결과적으로 수상에 녹아 있는 PVA의 양이 6 g, 그리고 유상 내의 스타이렌 모노머의 양이 20 g, 그리고 이때 중합온도가 60 ºC, 현탁액 제조 시 교반속도가 6500 rpm, 중합 시 교반속도가 100 rpm인 조건(Exp#3) 하에서 토너입자로 사용되기에 적절한 입자 크기와 원형도를 갖는 예비입자를 만들 수 있었다.

Table 2는 Table 1에서 가장 좋았던 현탁중합계의 조성을 고려하여 수상 내 PVA 양을 6 g, 유상 내 스타이렌 모노머의 양을 20 g으로 고정하고 중합공정조건인 중합온도와 교반속도를 다르게 하여 입자의 크기와 원형도를 비교 분석한 데이터이다. 우선 Exp#3과 Exp#10 샘플을 비교해 보면 입자크기 및 원형도는 실험을 실시한 온도범위 내에서 중합온도의 영향이 별로 크지 않다는 사실을 알 수 있다. 또한 Exp#9부터 Exp#11까지의 예비입자를 비교함으로써 예비입자 형성 시 호모믹서의 교반속도를 높여줌에 따라 입자의 크기가 감소하는 경향을 보이며, 원형도의 경우에는 교반속도가 크게 영향을 미치지 않는다는 사실을 확인하였다. 이러한 결과는 현탁중합을 시작하기 전, 교반에 의한 유상의 액체 입자의 형성에 있어서 호모믹서의 교반속도가 빠를수록 전단력이 강해지기 때문에 입자들이 작게 부숴지게 되어 중합된 예비입자의 크기가 작아지는 결과를 낳았다고 할 수 있다.

Fig. 2는 Table 1에서 토너입자로 사용되기 가장 적절한 실험결과를 보였던 Exp#3 샘플에 대한 입도분포와 원형도를 나타내고 있다. 먼저 입도분포 그래프를 보면 가로축은 예비입자의 입경을 나타내며, 세로축은 각 크기의 예비입자가 얼마나 분포하는가를 백분율로 나타내고 있다. 제조된 예비입자의 크기는 1내지 10 μm 사이의 비교적 좁은 입도분포를 나타내고 있다. 또한 평균토너입자의 입경은 3.070 μm로 나타났다. 원형도 그래프를 보면 Exp#3의 조건을 유지하여 제조된 예비입자의 원형도가 0.981인 것으로 나

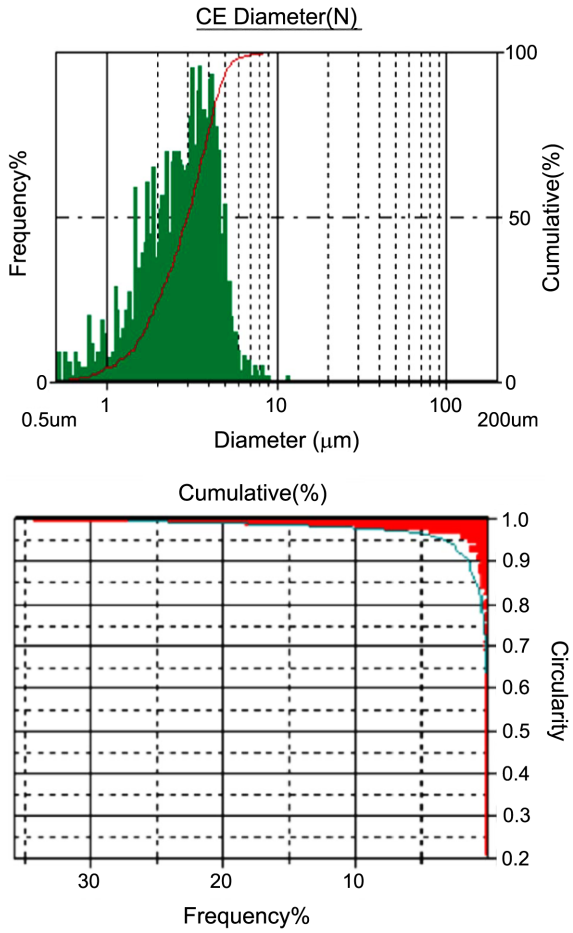

Fig. 2. The particle size distribution (top) and circularity (bottom) of the preliminary particles (Exp#3).

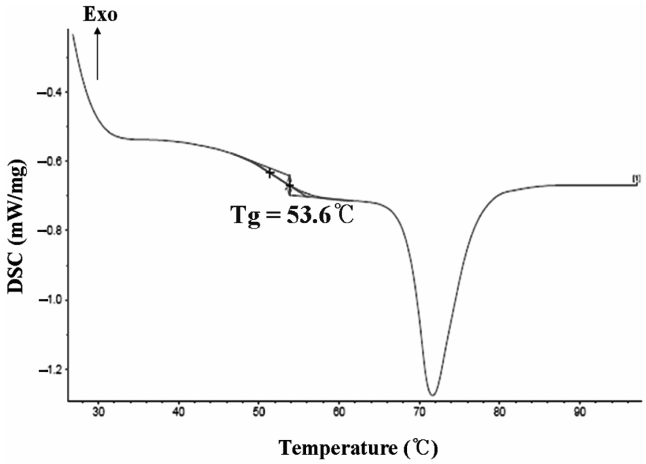

Fig. 3. A DSC thermogram of the toner particles.

타났으며, 세로축의 값이 1에 가까울수록 입자의 모양은 구형에 가까워짐을 의미한다.

3-2. 토너입자 제조 및 특성

예비입자 제조 실험결과를 바탕으로 흑색안료인 카본블랙을 첨가하여 흑색토너를 중합하는 실험을 실시하였다.

Fig. 3은 예비입자 제조 실험을 통해 가장 이상적인 중합공정조건으로 판명된 Exp#3의 중합공정조건을 이용하여 카본블랙 및 기타첨가제를 첨가하여 현탁중합에 의해 제조된 토너입자의 열 분석 결과를 나타내는 DSC 그래프이다. 프린터의 토너가 종이에 전사된 후, 정착을 시키기 위해서는 열과 압력을 필요로 하게 된다. 정착 시 온도가 너무 낮을 경우에는 프린터 토너입자가 열에 의해 녹지 않으므로 토너가 한곳에 뭉쳐 나타나거나 흐리게 나타나고, 심한 경우 더블이미지 현상이 나타나며, 반대로 정착 시 온도가 너무 높으면 에너지 효율 측면에서 큰 손실이라 할 수 있기 때문에 적절한 정착온도를 구현하는 것이 중요하다고 할 수 있다. DSC 그래프로부터 토너입자의 유리전이온도(Tg)가 53.6 ℃ 정도임을 알 수 있으며, 이 온도는 토너의 정착온도를 결정하는 지표가 된다. 53.6 ℃는 일반적으로 널리 사용되고 있는 레이저 프린터의 저온정착을 위한 토너의 유리전이온도(약 50~70 ℃)에 해당하며, 이러한 결과는 토너입자의 형성 시, 모노머로 넣어주었던 스타이렌과 부틸아크릴레이트의 3:1 비율이 주요했음을 의미한다. 72 ℃ 정도에서 나타난 커다란 흡열 피크는 왁스의 용융에 기인하는 것임을 알 수 있다.

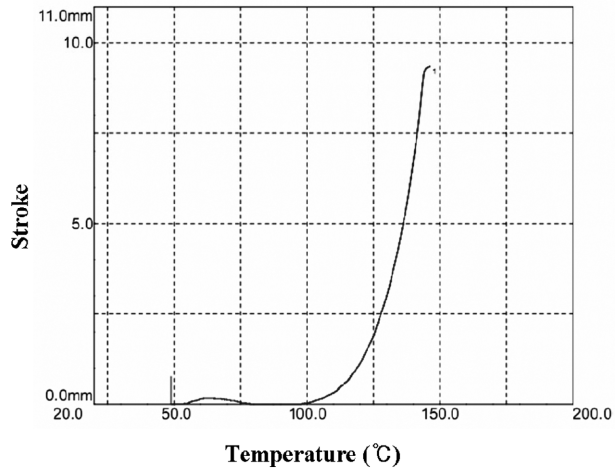

Fig. 4. The fluidity of the toner particles with temperature.

Fig. 4는 제조된 토너입자의 온도에 따른 유동성을 측정한 그래프이다. 앞선 DSC 데이터를 참고하여 온도를 50 ℃부터 150 ℃까지 10 ℃/min으로 승온시키면서 제조된 흑색토너의 유동성을 측정하였다. 이 실험을 통해 100 ℃까지는 유동성에 변화를 보이지 않다가 이후에 급격한 유동성을 보인다는 사실을 확인하였다. 이러한 결과는 Fig. 3에서 측정하였던 토너입자의 유리전이온도 및 왁스의 용융온도가 Fig. 4에서 측정하였던 유출개시온도(Ts)와 밀접한 관련을 가지며, 토너입자가 고분자 수지의 유리전이온도와 왁스의 용융온도를 지나면서 유동성을 갖기 시작하지만 실질적으로는 약 100 ℃를 지나면서 토너입자의 매트릭스를 형성하고 있는 고분자 수지 영역의 유동성이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 제조된 토너입자의 입도를 분석한 그래프이다. 앞선 예비입자의 입도분포인 3~4 μm와 비교했을 때, 제조된 흑색토너의 입도분포가 5~8 μm로 더 크게 나온 이유는 Exp#3과 같은 중합공정조건하에서 토너를 중합하였지만 흑색안료인 카본블랙 및 기타첨가제를 포함한 유상의 유동성이 낮아 호모믹서의 교반에 따른 전단력에 의한 액상의 유상 토너입자 형성단계에서 더 큰 입자가 만들어지는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 제조된 토너입자를 SEM으로 촬영한 이미지이다. 입도 분

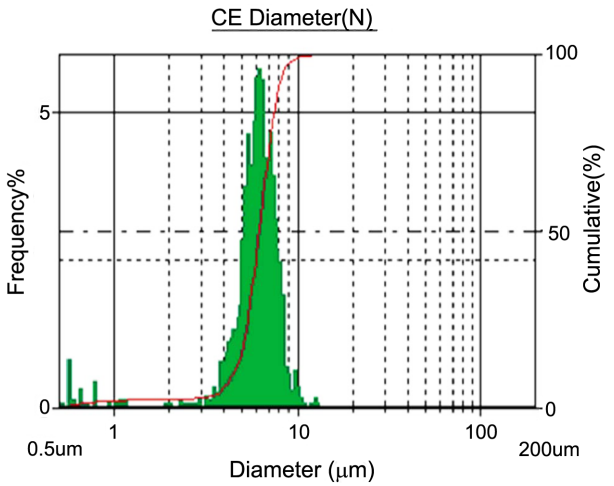

Fig. 5. The particle size distribution of the toner particles.

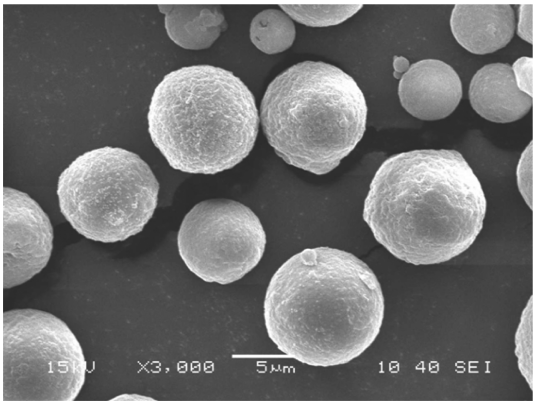

Fig. 6. A SEM image of the toner paticles.

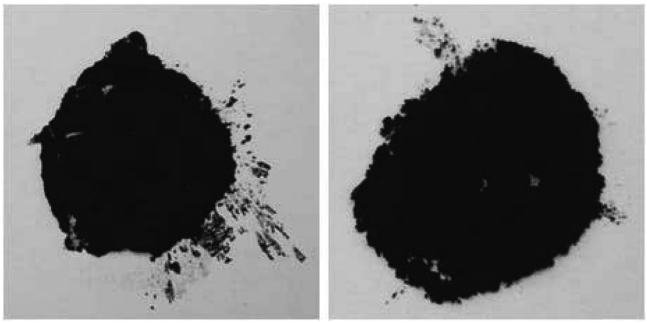

Fig. 7. Photographs of a commercial polymerized black toner(left) and the black toner prepared in this work(right).

석기를 통한 예비입자의 결과와 비교했을 때, 약간 더 고른 입도분포와 더 큰 입경을 보이며 그 크기는 평균적으로 약 7 μm 정도라는 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 현탁중합에 의해 제조된 토너이기 때문에 토너의 표면이 매끈함을 알 수 있다.

Fig. 7은 본 실험결과 얻어진 현탁중합(유기현탁제로 PVA를 사용) 흑색토너를 상업적으로 시판되고 있는 현탁중합(무기현탁제 사용) 흑색토너와 비교하여 나타내고 있다. 육안으로 보기에도 거의 차이가 없는 것으로 나타났으며, 레이저 프린터를 이용한 인쇄시험에서도 거의 같은 성능을 나타내었다.

4. 결 론

유기현탁제로 PVA를 사용하여 레이저 프린터용 현탁중합 흑색토너를 제조하고 그 특성을 살펴보았다. 안료인 카본블랙이 배제된 예비입자를 현탁중합에 의해 제조했을 경우, 수상에 포함된 PVA 양이 일정량까지 증가함에 따라 입자의 크기와 원형도는 증가하는 현상을 나타내었다. 예비입자 형성 시 호모믹서의 교반속도를 높여줌에 따라 입자의 크기는 감소하는 경향을 보였으며, 원형도는 교반속도에 별로 영향을 받지 않는다는 사실을 확인하였다. 수상 내 PVA 양이 6 g, 유상 내 스타이렌 모노머의 양이 20 g이고 중합온도가 60 °C, 현탁액 제조 시 교반속도가 6,500 rpm, 중합 시 교반속도가 100 rpm인 중합조건에서 가장 적당한 예비입자가 형성되었다. 이러한 최적의 중합조건을 토대로 카본블랙을 첨가하여 만든 토너입자는 유리전이온도가 53.6 °C인 것으로 나타났으며, 이는 레이저 프린터에서 최적의 저온정착특성을 보이는 유리전이온도이다. 결론적으로 유기현탁제로 PVA를 사용하여, 적절한 중합조건을 선택하여 현탁중합에 의해 레이저 프린터용 흑색토너를 제조할 수 있었으며 토너의 입경, 형상, 열적 특성 및 인쇄특성도 우수한 것으로 나타났다.

감 사

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. Park, M. S. and Hong, S. K., "Synthesis of Black Toner Particles by Suspension Polymerization," *J. Korea Soc. Imaging Science*, **3**(1), 40-45(1997).
2. 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).
3. 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).
4. Park, M. S., "Suspension Polymerization with Hydrophobic Silica as a Stabilizer II. Preparation of Polystyrene Composite Particles Containing Carbon Black," *Polymer(Korea),* **30**(6), 505-511(2006).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).

9. Sawatari, N., Fukuda, M., Taguchi, Y. and Tanaka, M., "Composite Polymer Particles with a Gradated Resin Composition by suspension Polymerization," *J. Appl. Poly. Sci.,* **97**(2), 682-690(2005).
10. Stevens, M. P., "Polymer Chemistry : 3rd edition," *Oxford University Press, Oxford*(1999).
11. Lee, S. J., Lee, H. N. and Hu, M. O., "The Reserch for Manufacturing About PVA/PVAc Fine Particles," *Korea Soc. Dyers and Finishers,* **18**(1), 182-184(2006).
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), 579-588(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, J. S., "Evaluation for Warming-up Performance and Fusing Quality through Heat Transfer Simulations of Laser Printer Fusing System," *The Korean Society of Mechanical Engineers*, **5**, 2231-2235(2008).
18. Brandrup, J., Immerqut, E. H. and Grulke, E. A., "Polymer Handbook 4th Edition," John Wiley&Sons, New Jersey, 139-192(1999).