

## تولید تونر الکتروفتوگرافی با استفاده از کوپلیمریزاسیون امولسیون در جای استایرن-بوتیل‌اکریلات

بهاره بابایی<sup>۱</sup>، محسن نجفی<sup>۲</sup>، مریم عطایی فرد<sup>۳</sup>

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

۲ استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

۳ دانشیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران



چکیده

ذرات کامپوزیتی رنگ‌دانه کربن سیاه و کوپلیمر استایرن بوتیل‌اکریلات طی فرآیند پلیمریزاسیون در جای امولسیون تولید شدند. خواص ذرات تونر تولید شده به کمک آزمون‌های تفرق نور دینامیکی برای بررسی اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات، گرماسنجی پویایی تفاضلی و تجزیه گرما وزن سنجی با هدف بررسی رفتار حرارتی، آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی به هدف بررسی ریز ساختار، آزمون وزن سنجی برای بررسی درصد تبدیل واکنش و آزمون‌های رنگ سنجی و میکروسکوپ نوری برای بررسی خواص رنگی و یکنواختی نمونه، مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاکی از آن است که تونر تولید شده دارای میانگین اندازه ذرات ۰/۰۷ میکرومتر با توزیع اندازه ذرات ۱/۳۳۲ است، دمای انتقال شیشه‌ای در حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد است و درصد تبدیل واکنش برابر با ۹۷٪ است. با توجه به رفتار حرارتی نمونه می‌توان گفت که واکنش کوپلیمریزاسیون انجام شده است. از طرف دیگر با مقایسه نتایج حاصل از آزمون اسپکتروفتومتری نمونه تولید شده با نمونه‌های تونر موجود در بازار، مشاهده شد که نمونه تولید شده خواص رنگی مشابهی با نمونه‌های موجود در بازار دارد. اغلب ویژگی‌های ذرات کامپوزیتی تولید شده برای کاربرد به‌عنوان تونر چاپگرهای الکتروفتوگرافی مناسب و کارآمد هستند.

تاریخ دریافت:

۱۳۹۹/۱۲/۱۵

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۳/۳۰

تونر الکتروفتوگرافی، پلیمریزاسیون امولسیون درجا، استایرن، بوتیل‌اکریلات

واژگان کلیدی

## Production of Electrophotographic Toner using in situ Emulsion Copolymerization of Styrene-Butyl acrylate

B. Babaei<sup>1</sup>, M. Najafi<sup>2\*</sup>, M. Ataefard<sup>3</sup>

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran
2. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran
3. Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

### Abstract

Composite particles of carbon black pigment and styrene butyl acrylate copolymer were produced by emulsion polymerization process. The properties of produced toner particles were evaluated using Dynamic Light Scattering test to measure particle size and particle size distribution, Differential Calorimetry and thermal Gravimetry analyzes to investigate thermal behavior, Scanning electron microscopy test to detect microstructure, Gravimetric test to evaluate reaction conversion and Colorimetric test and Light microscope to check color properties and its uniformity. The results show that the produced toner has an average particle size of 0.07 micrometers with a particle size distribution of 1.332, the glass transition temperature is about 70 ° C and the reaction conversion is 97%. According to the thermal behavior of the sample, it can be said that the copolymerization reaction has been performed. On the other hand, by comparing the results of spectrophotometric test of the sample produced with the toner samples available in the market, it was observed that the produced sample has similar color properties to the samples available in the market. Most of the properties of the composite particles produced are suitable and efficient for use as toner in electrographic printers.

### Keywords

Electrographic Toner, In Situ Emulsion polymerization, Styrene, Butyl acrylate

## ۱- مقدمه

ذرات کامپوزیتی پلیمر و رنگ‌دانه به دلیل مصارف بالقوه‌ای که در رنگ‌ها، تونر چاپگرهای الکتروفوتوگرافی [۱، ۲]، جوهر برای چاپ جوهر افشان [۳، ۴] و در جوهر الکترونیکی برای نمایشگرهای الکتروفورزی رنگی دارند، بسیار مورد توجه هستند [۵، ۶]. تونر پودر بارداری است که از پلیمر، رنگ‌دانه و سایر افزودنی‌ها تشکیل شده است. تونر به روش‌های متعددی تولید می‌شود که به‌طور کلی به دو دسته‌ی فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند [۷]. قابل ذکر است که تولید ذرات کامپوزیتی باید به گونه‌ای انجام شود که خواص رنگی رنگ‌دانه‌های مورد استفاده به میزان زیادی تحت تأثیر قرار نگیرد [۸]. امروزه تونرهای تولید شده به روش پلیمریزاسیونی توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند، زیرا از زمان معرفی دستگاه‌های فتوکپی و چاپگرهای رنگی که از فرآیند الکتروفوتوگرافی استفاده می‌کنند، تقاضا برای تصاویر چاپی با کیفیت و وضوح بالا با یکنواختی قابل قبول، افزایش یافته است. برای دستیابی به تصاویر با وضوح بالا در چاپ الکتروفوتوگرافی، فرایندها و مواد مورد استفاده در آن باید توسعه و بهبود یابند [۹]. افزایش کیفیت تصویر چاپی مستلزم این است که تونرها دارای اندازه ذرات کوچک با توزیع اندازه ذرات یکنواخت و مورفولوژی نیمه کروی باشند. اندازه‌های کوچک‌تر ذرات به همراه توزیع یکنواخت اندازه ذرات باعث می‌شود که بار الکتریکی بیش‌تری به واحد جرمی ذرات تونر وارد شود که حین انتقال آن‌ها بر روی کاغذ، کنترل آن‌ها در داخل دستگاه چاپگر آسان‌تر می‌شود. بنابراین، اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات پارامترهای مهمی هستند که به شدت بر کیفیت تصاویر چاپی تأثیر می‌گذارند [۱۰-۱۲].

در حال حاضر اغلب تونرهای صنعتی به روش فیزیکی یا سنتی تولید می‌شوند که در این روش رنگ‌دانه، عوامل کنترل کننده بار الکتریکی و سایر مواد افزودنی در ماتریس رزین مذاب پخش می‌شوند و پس از آن خنک‌سازی، خرد کردن، پودرسازی و طبقه‌بندی آن به‌منظور جدا کردن ذرات تونر با اندازه ذرات مطلوب انجام می‌شود. این روش منجر به تولید تونرهایی با اندازه ذرات بزرگ و پراکندگی اندازه ذرات نسبتاً گسترده با مورفولوژی نامنظم می‌شود. پخش یکنواخت ذرات ریز جامد مانند پودرهای مغناطیسی یا رنگ‌دانه، در رزین بسیار دشوار است و منجر به پراکندگی نامناسب و در نتیجه باعث افزایش غبار آلودگی تصویر و شفافیت پایین‌تر آن و تراکم کمتر تونر شود. همچنین، انرژی زیادی برای پودر کردن محصول تولید شده نیاز هست و در طبقه‌بندی ذرات تونر، برخی از ذراتی که فاقد اندازه مطلوب هستند به فرآیند تولید بازگردانده نمی‌شوند که این مسئله باعث افزایش ضایعات و هزینه تولید می‌شود. برای غلبه بر این مشکلات و همچنین دستیابی به فرایندهای چاپ با سرعت بالا، تولید تونر با روش پلیمریزاسیونی مورد توجه قرار گرفته است [۲، ۱۲، ۱۳]. انتخاب روش پلیمریزاسیون به عملکرد مورد انتظار برای ذرات تونر بستگی دارد. با روش پلیمریزاسیون پراکنشی، سنتز ذراتی با اندازه ذرات متوسط ۷

میکرومتر یا کمتر و توزیع باریک اندازه ذرات ممکن است، اما نگهداری مواد افزودنی در داخل هر ذره دشوار است. روش‌های پلیمریزاسیون درجا مانند پلیمریزاسیون امولسیونی، پلیمریزاسیون مینی امولسیونی و پلیمریزاسیون سوسپانسیونی در تولید ذرات کامپوزیت رنگ‌دانه و پلیمر برای کاربردهای گسترده موفق بوده‌اند [۱۴]. پلیمریزاسیون امولسیونی و پلیمریزاسیون مینی امولسیونی روش‌های کلی تولید لاتکس پایدار با اندازه ذرات در مقیاس زیر میکرومتر هستند [۱۵]. درحالی‌که از پلیمریزاسیون سوسپانسیونی به‌طور گسترده‌ای برای تولید ذرات کامپوزیت پلیمری در اندازه‌های ۱۰ تا ۱۰۰۰ میکرومتر استفاده می‌شود. در مقایسه با پلیمریزاسیون سوسپانسیونی، پلیمریزاسیون امولسیونی دارای مزیت تولید ذرات پلیمر کامپوزیت کاملاً کروی با اندازه ذرات کوچک‌تر است و قادر به دستیابی هم‌زمان به هر دو مزیت سرعت واکنش بالا و وزن مولکولی بالا است. پلیمریزاسیون امولسیونی فرایندی است که به دلیل سادگی فرایند واکنش و تجهیزات بر مشکلات پیش گفته غلبه می‌کند [۱۶]. با استفاده از این روش، ذرات تونر به‌طور مستقیم با پلیمریزاسیون و عمدتاً به‌صورت هسته‌گذاری مایسلی در محیط آبی تشکیل می‌شوند که خواص تونر حاصل را می‌توان با تغییر در انواع مونومر و شرایط پلیمریزاسیون کنترل کرد. میزان مواد فعال در سطح، نوع و میزان شروع‌کننده، خواص مونومرها، دمای واکنش همگی نقش مهمی را در هسته‌گذاری پلیمریزاسیون ایفا می‌کنند. از طرفی فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونی این امکان را فراهم می‌کند که ذرات رنگ‌دانه و سایر افزودنی‌های تونر با ایجاد ساختار کامپوزیتی کپسول مانند، به‌خوبی درون بستر پلیمری قرار بگیرند به‌طوری‌که جداسازی آن‌ها غیرممکن باشد [۸، ۱۷-۱۹].

در تولید ذرات کامپوزیت که ذرات آلی یا معدنی درون یک ذره پلیمر قرار می‌گیرند، اندازه و مورفولوژی ذراتی که وارد بستر پلیمری می‌شوند، ویژگی‌های هندسی و فیزیکی ذرات کامپوزیت را تعیین می‌کنند [۲۰]. برای تولید کامپوزیت رنگ‌دانه و پلیمر با کیفیت بالا، رنگ‌دانه با کیفیت بالا مورد نیاز است. خواص رنگی رنگ‌دانه‌ها، مانند ثبات رنگی، شفافیت و ویژگی‌های جریان، با اندازه و شکل ذرات رنگ‌دانه ارتباط خوبی دارند [۲۱]. ذرات رنگ‌دانه نانومتری عملکرد فوق‌العاده‌ای به دلیل اندازه بسیار کوچکشان دارند، زیرا نانو رنگ‌دانه‌ها برای استفاده در جوهرها، پلاستیک‌ها، پوشش دهی و غیره به صورت نامحلول در محمل پخش می‌شوند و به وسیله جذب و پراکندگی نور رنگ را آشکار می‌کنند. وقتی اندازه ذرات رنگ‌دانه‌ها به مراتب کوچکتر از طول موج های مرئی باشد، به دلیل جلوگیری از پراکندگی نور و توانایی آن‌ها در عبور از هرگونه انسداد در نتیجه رفتار شبه محلول یا حل شونده‌ی شان، برای فرایندهای چاپ مفید هستند [۲۲]. عطایی فرد و همکارانش [۲۳] با مقایسه اثر سه نوع کربن سیاه در تولید تونر نشان دادند که رنگ‌دانه کربن سیاه با نام تجاری Printex U و اندازه ذرات ۲۳-۲۴ نانومتر منجر به تولید تونری مطلوب با بیش‌ترین شباهت به تونرهای تجاری موجود در بازار می‌شود. مونومرهای اکریلیک به دلیل

اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات، رفتار حرارتی، ریز ساختار و خواص رنگی نمونه و نیز درصد تبدیل واکنش انجام شده مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌های پژوهش حاکی از آن است که ذرات تولید شده خواص فیزیکی و رنگی مطلوبی دارند و ویژگی‌های رنگی آن‌ها بسیار شبیه به تونرهای تجاری است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

مونومرهای استایرن و بوتیل اکریلات به ترتیب از پتروشیمی بندر امام و شرکت چینی ستلک تهیه شدند و به منظور حذف مواد بازدارنده موجود در آن‌ها از محلول سود با غلظت ۵٪ وزنی استفاده شد. مونومرها طی دو مرحله با محلول سود و یک مرحله با آب دیونیزه، به کمک یک قیف جداکننده شست‌شو داده شدند. شروع کننده آمونیوم پرسولفات، عامل فعال در سطح سدیم دودسیل سولفات، بافر سدیم بی‌کربنات، سدیم هیدروکسید مورد نیاز برای تهیه محلول سود و بازدارنده هیدروکینون از شرکت آلمانی مرک تهیه شدند. رنگ‌دانه کربن سیاه با نام تجاری Printex U از شرکت آلمانی دگوسا تهیه شد. آب دیونیزه و آب مقطر به مقدار لازم از دانشگاه صنعتی قم تهیه شد. سایر مواد اولیه مورد استفاده به‌جز مونومرها بدون هیچ تغییری مورد استفاده قرار گرفتند. سایر مواد مورد استفاده جهت تولید نمونه تونر به همراه نقش و میزان مصرف آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. ماده فعال در سطح مورد نیاز برای ایجاد مایسل‌ها و در نتیجه هسته‌گذاری مایسلی ذرات، باید به مقدار کافی بیش‌تر از غلظت بحرانی تشکیل مایسل‌ها برای ماده فعال در سطح مورد نظر باشد. غلظت بحرانی برای ماده فعال در سطح سدیم دودسیل سولفات برابر با ۰٫۵ است [۲۷]. از این رو، مقدار ۱٫۲ گرم برای هسته‌گذاری سدیم دودسیل سولفات مناسب خواهد بود. در اثر تجزیه شروع کننده آمونیوم پرسولفات، سولفوریک اسید وارد محیط واکنش می‌شود که باعث می‌شود محیط واکنش اسیدی شود [۲۸]. از این رو لازم است که PH واکنش همواره مقداری بین ۸ تا ۱۰ باشد

شفافیت بالا، ثبات شیمیایی مطلوب و خاصیت چسبندگی که ایجاد می‌کنند و مونومرهای استایرن به دلیل خواص الکترواستاتیکی مناسبی که دارند، در تهیه تونرها مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مونومرها امکان دستیابی به پلیمریزاسیون با بازده بالا، تولید تونر با محدوده وسیعی از نقطه ذوب و خواص مکانیکی و رئولوژیکی مناسب و توزیع جرم مولکولی باریک را فراهم می‌کنند [۲۴].

اندامی و همکارانش [۱۴] تونر را به روش پلیمریزاسیون امولسیونیه تهیه کردند. ذرات تولید شده اگرچه خواص رنگی و حرارتی مطلوبی داشتند، اندازه ذرات بزرگی داشتند و فاقد مورفولوژی کروی بودند. جیانگ و همکارانش [۲۵] ذرات نانو کامپوزیتی رزین استایرن بوتیل‌اکریلات در حضور کربن سیاه و افزودنی وکس پلی‌اتیلن را به روش پلیمریزاسیون امولسیونیه تولید کردند. ذرات محصول مورفولوژی و اندازه ذرات مطلوبی داشتند اما آزمون‌های رنگ سنجی تونر انجام نشدند. واتانوک و همکارانش [۲۶] تحقیقی را به هدف تولید تونر حاوی ذرات مغناطیسی با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیونیه انجام داده‌اند ولی توضیح دقیقی از مواد اولیه مورد استفاده و شرایط فرآیندی واکنش ارائه ندهاند. کویاما و همکارانش [۱۸] پژوهشی را در زمینه‌ی تولید تونر الکتروفوتوگرافی به روش پلیمریزاسیون امولسیونیه برای دستیابی به کیفیت چاپ تصاویر با وضوح بالا انجام دادند. در این مقاله نیز اطلاعات دقیقی از مواد و روش واکنش وجود ندارد. میاتی و همکارانش [۱۶] ذرات کربن سیاه را با استفاده از مونومرهای استایرن بوتیل‌اکریلات کپسول سازی کردند. در این تحقیق به‌جای ماده فعال در سطح از مونومر فعال سطحی سدیم‌استایرن سولفونات و پایدار کننده پلی‌اتیلن گلاکول استفاده شده است. ذرات تولید شده اندازه بسیار کوچکی دارند و آزمون رنگ سنجی نمونه انجام نشده است.

در این پژوهش، تولید ذرات کامپوزیتی تونر مورد نیاز فرآیند چاپ الکتروفوتوگرافی به کمک مونومرهای استایرن و بوتیل‌اکریلات و رنگ‌دانه کربن سیاه توسط فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونیه انجام شده است. برای ارزیابی کامپوزیت تولید شده جهت استفاده به‌عنوان تونر،

جدول ۱: مواد مورد استفاده برای تولید تونر و نقش آن‌ها در واکنش و میزان مصرف آن‌ها

مواد اولیه	استایرن	بوتیل‌اکریلات	کربن سیاه	آمونیم پرسولفات	سدیم بی‌کربنات	سدیم دودسیل سولفات	آب بدون یون
نقش	مونومر	مونومر	رنگدانه	آغازگر	بافر	عامل فعال سطح	فاز پیوسته
مقدار (گرم)	۷۵	۲۵	۵	۰٫۴	۰٫۴	۲٫۴	۳۰۰



شکل ۱: تصاویر گرفته شده از مراحل انجام واکنش

تا از تضعیف خواص مورفولوژیکی و اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات و همین طور کاهش پایداری واکنش جلوگیری به عمل آید. با افزودن مقداری بافر به سیستم، می توان PH را طی زمان واکنش در محدوده قلیایی نگه داشت [۲۹].

## ۲-۲- تهیه فاز آبی

این مرحله به منظور ایجاد پراکنش بهتر ذرات کربن سیاه در محیط واکنش انجام شد. مخلوطی از ذرات کربن سیاه، ماده فعال در سطح و بافر در آب بدون یون تهیه شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مکانیکی با دور همزن ۲۵۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. پراکنش حاصل بلافاصله به یک بالن چهار دهانه مجهز به یک همزن مکانیکی مدل IKA RW 20 digital قرار گرفته در یک حمام آب ۷۰ درجه سانتی گراد، منتقل شد. گاز نیتروژن به منظور تخلیه گاز اکسیژن موجود، با جریانی آرام به درون بالن تزریق شد تا اکسیژن باعث کاهش کارایی شروع کننده نشود [۳۰]. سرعت اختلاط نقش مهمی را در فرآیند پلیمریزاسیون ایفا می کند، زیرا با افزایش گرانی و نرخ برش کاهش می یابد و باعث انتقال جرم بین قطرات و ذرات و همچنین انتقال حرارت در راکتور و هسته گذاری و امولسیون سازی و پایداری کلوئیدی سیستم می شود. افزایش سرعت اختلاط درصد تبدیل واکنش را افزایش نمی دهد اما با افزایش آن میزان انبوهه در سیستم کاهش می یابد [۲۹]. از این رو سرعت اختلاط ۳۵۰ دور بر دقیقه برای این آزمایش در نظر گرفته شد.

## ۲-۳- فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونی

به منظور افزایش اندازه ذرات واکنش به صورت نیمه پیوسته انجام شد. پس از اینکه سیستم هم‌دما شد، ۲۰ میلی لیتر از مخلوط مونومرها به واکنش اضافه شد و متعاقباً شروع کننده در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و به محیط واکنش اضافه شد تا هسته گذاری ذرات شروع شود. پس از گذشت مدت زمان ۲۰ دقیقه از شروع واکنش، مابقی مونومرها با سرعت حدود ۰٫۸ میلی لیتر بر دقیقه وارد واکنش شدند تا زنجیره‌های پلیمری بیش تر رشد کنند و طولی تر شوند، زیرا اگر در شروع واکنش پلیمریزاسیون همه‌ی مونومرها در سامانه حضور داشته باشند، ذرات پلیمری با ابعاد کوچک تری تولید خواهند شد. واکنش طی ۴ ساعت انجام شد و سپس لاتکس حاصل تا دمای اتاق خنک شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد. مقدار انبوهه حاصل از واکنش بسیار ناچیز بوده که قبل از خشک کردن لاتکس از آن جدا شد.

## ۲-۴- شست‌وشو و خشک کردن محصول نهایی

لاتکس خشک شده به کمک یک دستگاه آسیاب کوچک خرد شد. قابل توجه است که این روش بر خلاف روش‌های فیزیکی تولید تونر، به آسیاب‌های صنعتی بزرگ نیازی ندارد. پودر تولید شده به منظور

حذف سورفکتانت اضافی و مونومرهای باقی مانده [۱۸] به کمک یک قیف بوخنر، با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. محصول نهایی به وسیله یک الک آزمایشگاهی با مش ۵۰۰ فیلتر شد. در شکل ۱ تصاویری از مراحل انجام آزمایش و تونر تولید شده دیده می شود.

## ۲-۵- مشخصه یابی تونر

### ۲-۵-۱- آزمون تفرق نور دینامیکی

در این پژوهش از دستگاه تفرق نور دینامیکی مدل Malvern Mas- tersizer 2000 ساخت کشور انگلستان با محدوده اندازه‌گیری ۰٫۰۲ تا ۲۰۰۰ میکرون، برای اندازه‌گیری اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات نمونه استفاده شده است. یکی از روش‌های متداول برای تعیین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات محلول‌های پلیمری و تعلیق‌های کلوئیدی با اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا چند میکرومتر، روش تفرق نور دینامیکی است. اساس عملکرد این روش، حرکت براونی ذرات معلق در فاز مایع است، پس از برهمکنش نور لیزر با ذرات، پراکنندگی و تغییرات شدت نور برحسب حرکات براونی آن‌ها ارزیابی شده و بر اساس آن اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات محاسبه می‌شود [۳۱]. پارامتر دیگری که از این آزمون به‌عنوان معیاری از پراکنندگی اندازه ذرات حاصل می‌شود، پارامتر اسپن است که بر اساس معادله ۱ محاسبه می‌شود [۳۲].

$$span = \frac{d(x, 0.9) - d(x, 0.1)}{d(x, 0.5)} \quad (1)$$

در این رابطه  $(x, 0.5)$  اندازه‌ای را نشان می‌دهد که نیمی از ذرات نمونه کوچک‌تر از آن و نیمی دیگر از ذرات بزرگ‌تر از آن هستند و عموماً به‌عنوان میانگین اندازه ذرات گزارش می‌شود.  $(x, 0.9)$  و  $(x, 0.1)$  اندازه‌ای را نشان می‌دهد که ۹۰٪ از ذرات کوچک‌تر از آن هستند و ۱۰٪ از ذرات کوچک‌تر از آن هستند.

### ۲-۵-۲- آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی

برای بررسی خواص حرارتی تونر تولید شده از آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی مدل SDOM محصول شرکت ایرانی SANAFF استفاده شده است. در این آزمون که برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای نمونه تونر تولید شده انجام شده است، مقدار ۵ میلی گرم از نمونه پودری در ظرف مخصوص نمونه قرار داده شد و به همراه ظرف مخصوص نمونه مرجع درون دستگاه قرار داده شد. دما از دمای محیط تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه افزایش یافت. سپس نمونه تا دمای محیط خنک شد و مجدداً گرمادهی با شرایط قبل انجام شد. داده‌های عددی حاصل از آزمون برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای نمونه مورد بررسی قرار گرفتند.

### ۲-۵-۳-آزمون تجزیه گرما وزن سنجی

آزمون تجزیه گرما وزن سنجی یا ترموگراویمتری روشی برای بررسی و تحلیل نحوه‌ی رفتار یک ماده در مقابل حرارت است. در این پژوهش از دستگاه تجزیه گرما وزن سنجی محصول شرکت ایرانی SANAFF استفاده شده است. وزن مشخصی از نمونه به درون ظرف مخصوص قرار داده و فشرده‌سازی شد و به همراه یک ظرف نمونه دیگر درون دستگاه قرار داده شدند. این آزمون تحت شرایط گاز نیتروژن با سرعت گرمادهی ۸ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، از دمای محیط تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، به هدف سوختن همگی ترکیبات نمونه انجام شد. داده‌های حاصل از این آزمون برای بررسی ترکیب درصد مواد نمونه و رفتار حرارتی آن و همین‌طور اطمینان از انجام واکنش پلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفتند.

### ۲-۵-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای مشاهده و بررسی ریز ساختار ذرات تولید شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\\TESCAN-XMU ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. نمونه‌هایی که با این روش مورد بررسی قرار می‌گیرند لازم است که رسانای الکتریکی باشند. از این‌رو، قبل از انجام آزمون به‌منظور افزایش رسانایی الکتریکی سطح نمونه، با استفاده از دستگاه خاصی با لایه نازکی

از طلا پوشش دهی شد و برای درک بهتر ریز ساختار آن، تصویر برداری با بزرگ‌نمایی تا دو مقیاس ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر انجام شد.

### ۲-۵-۵-آزمون درصد تبدیل واکنش

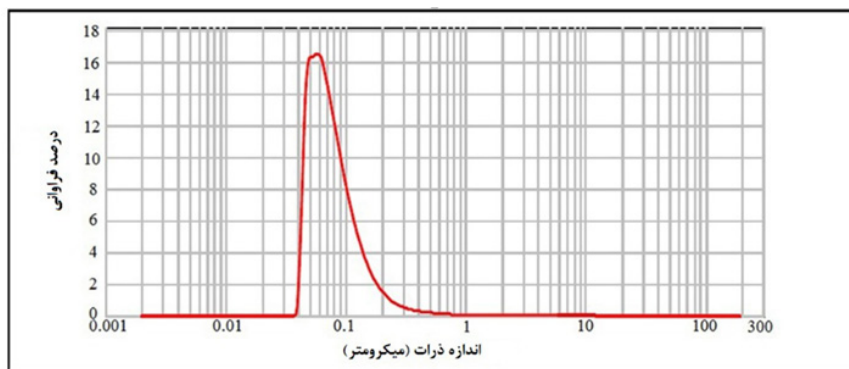
در این پژوهش درصد تبدیل واکنش به روش وزن سنجی محاسبه شد. در زمان‌های مختلف واکنش حدود ۵ میلی‌لیتر از لاتکس درون ظرف مخصوص نمونه ریخته شد و ۱ سی‌سی از محلول هیدروکینون ۱٪ به‌منظور توقف کامل پیشرفت واکنش، به آن افزوده شد. نمونه به مدت ۵ ساعت تا خشک شدن کامل آن و ثابت شدن وزن نمونه درون کوره آزمایشگاهی با دمای ۱۲۰°C قرار داده شد. درصد تبدیل واکنش با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد [۱۶].

$$\text{Conversion \%} = \frac{\left(\frac{D_L}{L} * T_L\right) - T_{NV}}{T_M} * 100 \quad (2)$$

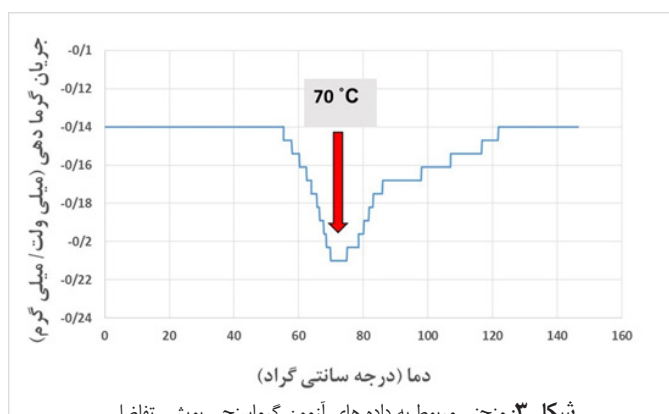
$D_L$  وزن لاتکس خشک شده در ظرف نمونه،  $L$  وزن لاتکس نمونه‌گیری شده،  $T_L$  وزن کل لاتکس تولید شده،  $T_{NV}$  وزن مواد غیر فرار موجود در واکنش به‌جز مونومرها و  $T_M$  وزن کل مونومرهای موجود در واکنش است.

### ۲-۵-۶-آزمون رنگ سنجی

برای انجام این آزمون، از دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی Ihara Spectrocam مدل SP64 ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. این دستگاه نور منعکس شده از سطح نمونه را به مختصات رنگی



شکل ۲: منحنی و داده‌های مربوط به آزمون تفرق نور دینامیکی نمونه توئر تولید شده



شکل ۳: منحنی مربوط به داده‌های آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی

## ۳- بررسی نتایج

## ۳-۱- بررسی اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات

متحنی توزیع اندازه ذرات و داده‌های مربوط به اندازه ذرات حاصل از آزمون تفرق نور دینامیکی در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات تونر با توزیع اندازه ذرات باریکی تولید شده‌اند. اندازه نیمی از ذرات تولید شده برابر با ۰,۰۷ میکرومتر است که عدد مناسبی است و با افزایش میزان کربن سیاه و یا افزودن سایر افزودنی‌های تولید تونر می‌توان به مقادیر بزرگ‌تری از اندازه ذرات دست یافت [۱۶]. با محاسبه پارامتر اسپین به کمک معادله ۲، دیده شد که توزیع اندازه ذرات برابر با ۱/۳۳۲ است که نشان از توزیع یکنواخت ذرات کامپوزیتی تولید شده دارد.

## ۳-۲- بررسی رفتار حرارتی تونر تولید شده

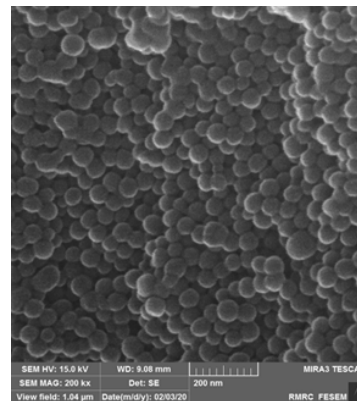
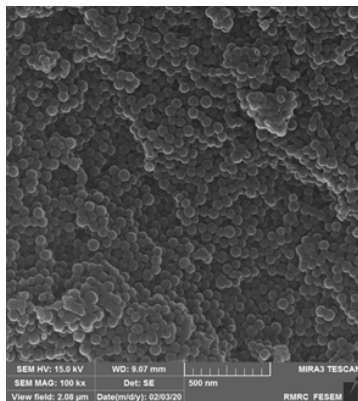
سرفتار حرارتی تونر یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آن است. از آنجا که برای تثبیت تونر بر روی بستر چاپی گرما و فشار لازم است، دمای انتقال شیشه‌ای تونر شاخص تعیین‌کننده دمای ذوب شدن آن است. اگر دمای انتقال شیشه‌ای تونر خیلی کم باشد،

( $b^*, a^*, L^*$ ) منتقل می‌کند.  $L^*$  نشان‌دهنده‌ی روشنایی نمونه است و هرچه مقدار آن کم‌تر باشد به‌منزله سیاهی بیش‌تر نمونه خواهد بود. پارامتر  $a^*$  نشان‌دهنده طیف رنگی سبز تا قرمز نمونه است و  $b^*$  به‌منزله طیف رنگی آبی تا زرد نمونه است [۳۳]. آزمون سه مرتبه تکرار شد و میانگین داده‌های به‌دست‌آمده به‌عنوان مشخصات رنگی تونر گزارش شد. برای محاسبه اختلاف رنگ نمونه‌ی تولید شده با نمونه تونر مرجع، از فرمول اختلاف رنگ در معادله ۳ آورده شده است، استفاده شد [۳۴].

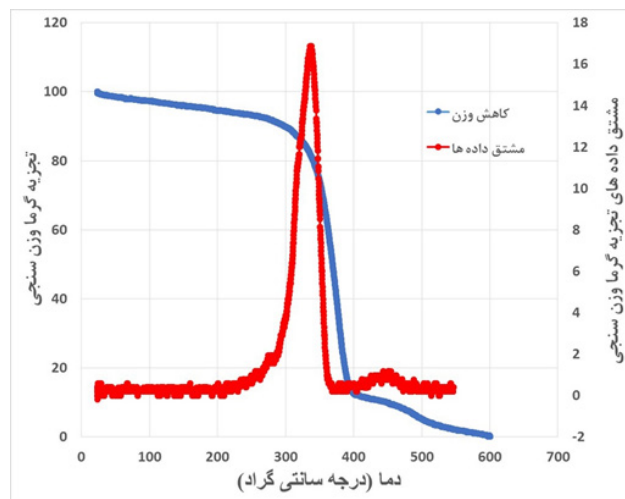
$$\Delta E_{L^*a^*b^*} = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}} \quad (3)$$

## ۲-۵-۷- آزمون میکروسکوپ نوری

برای بررسی یکنواختی نمونه تونر تولید شده، ذرات آن به کمک یک میکروسکوپ نوری دیجیتال با وضوح ۱۰۰ برابر تصویربرداری شد. مقدار اندکی از پودر تونر روی لام آزمایشگاهی قرار داده شد و با تنظیم بزرگ‌نمایی عدسی و موقعیت آن سطح نمونه بررسی شد.



شکل ۵: تصاویر حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی تا ابعاد ۲۰۰ نانومتر (تصویر سمت راست) و ۵۰۰ نانومتر (تصویر سمت چپ)

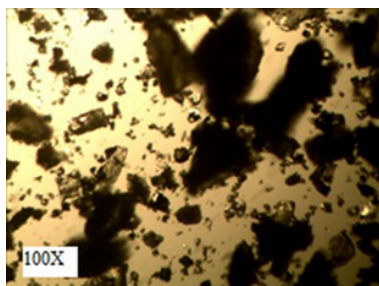


شکل ۴: متحنی مربوط به داده‌های آزمون تجزیه گرما وزن سنجی

است. پس می‌توان نتیجه گرفت که واکنش کوپلیمریزاسیون انجام شده است. منحنی قرمز رنگ اطلاعات دقیقی از دمای شروع و پایان تخریب حرارتی و همچنین دمای بیش‌ترین تخریب را به ما می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین تخریب در دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاده است که مربوط به تخریب پلیمر به‌عنوان بیش‌ترین ماده موجود در نمونه است. پیک دوم در محدوده دمایی بیش‌تر نشان از تخریب ماده‌ای معدنی دارد که حجم کم‌تری از نمونه به آن اختصاص دارد که مشخصاً مربوط به کربن سیاه است.

### ۳-۳- بررسی ریز ساختار تونر تولید شده

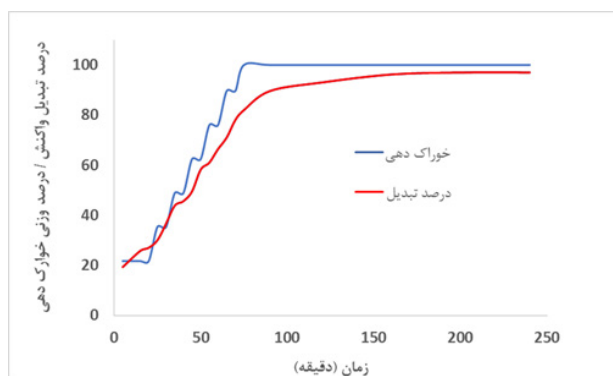
نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی تا ابعاد ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات تولید شده مورفولوژی کروی و توزیع اندازه ذرات باریکی دارند. میانگین اندازه ذرات به کمک نرم افزار Image J محاسبه شد که عدد حاصل برابر با ۰,۰۶۶ میکرومتر است. از طرفی عدم وجود تجمعات بزرگ در نمونه می‌تواند به دلیل پراکنش مناسب ذرات دوده و در نتیجه ایجاد ساختار کپسول مانند باشد، زیرا پراکنش نامناسب دوده منجر به ایجاد تجمعات و تولید ذرات پلیمری عاری از رنگدانه می‌شود. اندازه ذرات محاسبه شده با این روش با روش تفرق نور دینامیکی کمی متفاوت است که احتمالاً این تفاوت ناشی از کشش سطحی ایجاد شده بین ذرات تونر و مولکول‌های آب و یا جمع شونده‌گی پوسته هیدرودینامیکی دور ذرات تونر در حالت خشک شده و خارج از آب است.



شکل ۷: تصویر گرفته شده از سطح نمونه به وسیله میکروسکوپ نوری دیجیتالی با وضوح ۱۰۰ برابر

باعث انسداد دستگاه چاپگر می‌شود و اگر دمای انتقال شیشه‌ای خیلی زیاد باشد ائتلاف گسترده‌ای در انرژی مصرفی ایجاد می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای بهینه برای تونر چاپگرهای الکتروفوتوگرافی در حدود ۵۰ ~ ۷۰ درجه سانتی‌گراد است [۱۰, ۱۳, ۳۵]. منحنی حاصل از داده‌های آزمون گرماسنجی پوشی تفاضلی در شکل ۳ آورده شده است. وجود یک پیک حرارتی گرماده در حدود دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای تونر تولید شده است. دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به همپلیمرهای استایرن و بوتیل‌اکریلات به ترتیب برابر با ۱۰۷ و ۴۳- درجه سانتی‌گراد هستند [۲۷] و همان‌طور که مشهود است، نمونه پیک حرارتی دیگری در دمای آزمون ندارد که این خود نشان‌دهنده عدم وجود همپلیمر استایرن در نمونه تولید شده است. دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شده خواص حرارتی مناسبی را برای نمونه طی فرآیند چاپ ایجاد می‌کند.

در شکل ۴ منحنی مربوط به داده‌های آزمون تجزیه گرما وزن سنجی آورده شده است. منحنی آبی رنگ مربوط به کاهش وزن نمونه تحت حرارت دهی و منحنی قرمز رنگ مربوط به مشتق داده‌های تجزیه گرما وزن سنجی است. چنانچه می‌دانیم، نمونه شامل ذرات کربن سیاه و کوپلیمر استایرن بوتیل‌اکریلات است. کاهش درصد وزنی اندکی در محدوده دمایی ۷۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل وجود اندکی آب یا رطوبت در نمونه باشد. بیش‌ترین کاهش وزن در محدوده دمایی ۳۴۰ تا ۴۰۰ دیده می‌شود که مربوط به دمای تخریب کوپلیمر



شکل ۶: منحنی‌های مربوط به درصد تبدیل واکنش و خوراک‌دهی واکنش

جدول ۲: مشخصات رنگی حاصل از آزمون اسپکتروفتومتری نمونه تونر تولید شده و نمونه تونر مرجع

نمونه	L*	a*	b*
مرجع	۳۷.۹۸	-۰.۰۱	۰.۳۶
تولید شده	۳۹.۶۴	-۰.۷۵	-۰.۳۴



### ۳-۴- درصد تبدیل واکنش

پرواضح است که درصد افزایش تبدیل واکنش قیمت محصولات را کاهش می‌دهد. از طرفی وجود مونومرهای واکنش نداده در محصول اثرات مخرب زیست‌محیطی را به دنبال خواهد داشت و حذف مونومرهای باقی‌مانده در محصول نهایی هزینه‌های جانبی زیادی را تحمیل می‌کند. از این رو استفاده از واکنشی با درصد تبدیل مونومر بالا بسیار حائز اهمیت است [۳۶]. نمودارهایی که در شکل ۶ دیده می‌شوند مربوط به درصد تبدیل واکنش و خوراک‌دهی سامانه هستند. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش میزان مونومر در سامانه، درصد تبدیل واکنش با همان سرعت افزایش می‌یابد که این مسئله ثابت می‌کند که سامانه به‌صورت نیمه‌پیوسته عمل کرده و به‌محض ورود ذرات مونومر به محیط واکنش، مورد مصرف قرار گرفته‌اند. از طرفی واکنش تا درصد تبدیل ۹۷٪ پیشرفت کرده است. درصد تبدیل بالای واکنش حاکی از قابلیت بالای روش پلیمریزاسیون امولسیونی در تولید تونر است.

رنگ است و شباهت رنگی زیادی به نمونه تونر صنعتی موجود در بازار دارد. ذرات تونر تولید شده از یکنواختی رنگی نسبتاً مطلوبی برخوردار هستند و پروژه در راستای تولید تونر با موفقیت انجام شده است.

### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله کمال سپاس و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر منوچهر خراسانی و شرکت سیماب رزین به دلیل همکاری صمیمانه‌ای که در جهت تأمین بخشی از مواد اولیه مورد نیاز پژوهش داشتند، اعلام می‌دارند.

### ۳-۵- بررسی ویژگی‌های رنگی نمونه تولید شده

در جدول ۲ داده‌های حاصل از آزمون رنگ سنجی نمونه تونر تولید شده و مشخصات رنگی نمونه مرجع [۲۳] آورده شده است. مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  بسیار کوچک و نزدیک به عدد صفر هستند که این مسئله نشانگر رنگ سیاه مطلوب نمونه است. از طرفی نمونه تونر تولید شده اختلاف رنگ زیادی با نمونه تونر مرجع ندارد و با محاسبه میزان اختلاف رنگ با معادله ۳،  $\Delta E = 1.96$  حاصل می‌شود که نشان از این دارد که نمونه تولید شده بسیار شبیه به نمونه‌های تونر موجود در بازار است.

تصویر گرفته شده از سطح ذرات به کمک میکروسکوپ نوری در شکل ۷ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه تولید شده از یکنواختی رنگ نسبتاً خوبی برخوردار است، پس احتمالاً همه ذرات کامپوزیت تولید شده حاوی ذرات کربن سیاه هستند و ذرات لاتکس عاری از کربن سیاه تولید نشده است.

### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، کوپلیمریزاسیون امولسیونی مونومرهای استایرن و بوتیل اکریلات در حضور ذرات کربن سیاه به‌منظور دستیابی به ساختار کامپوزیتی کپسول مانند انجام شد. ذرات کامپوزیتی تولید شده اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات و مورفولوژی مطلوبی داشتند. رفتار حرارتی نمونه نشان از این دارد که کوپلیمریزاسیون انجام شده است و دمای انتقال شیشه‌ای در محدوده مناسب برای کاربرد تونر است. آزمون رنگ سنجی نمونه حاکی از آن است که نمونه سیاه

۵- مراجع

[1] J. Yang, et al., Particle size distribution and morphology of in situ suspension polymerized toner. *Industrial & engineering chemistry research*. 42(22) (2003), 5568-5575.

[2] J. Hasegawa, N. Yanagida, M. Tamura, Toner prepared by the direct polymerization method in comparison with the pulverization method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 153(1-3)(1999), 215-220.

[3] H. J. Spinelli, Polymeric dispersants in ink jet technology. *Advanced Materials*. 10(1998), 1215-1218.

[4] C. H. Xue, et al., Preparation and application of nanoscale microemulsion as binder for fabric inkjet printing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 287(1-3)(2006), 147-152.

[5] C. Am Kim, et al., Microcapsules as an electronic ink to fabricate color electrophoretic displays. *Synthetic Metals*. 151(3)(2005), 181-185.

[6] D.G. Yu, and J.H. An, Preparation and characterization of acrylic-based black particles of poly (methyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) by dispersion polymerization for electrophoretic displays. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 42(22)(2004), 5608-5616.

[7] س. ف. اندامی، همکاران، روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی درجا در تولید تونر الکتروفوتوگرافی. نشریه مطالعات در دنیای رنگ. ۲(۱)(۲۰۱۲)، ۳۲-۲۷.

[8] S. Fu, et al., Encapsulation of CI Pigment blue 15: 3 using a polymerizable dispersant via emulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 384(1-3)(2011), 68-74.

[9] H. Kipphan, *Handbook of print media: technologies and production methods*. Springer Science & Business Media, 2001.

[10] S. Kiatkamjornwong, P. Pomsanam, Synthesis and characterization of styrenic-based polymerized toner and its composite for electrophotographic printing. *Journal of applied polymer science*. 89(1)(2003), 238-248.

[11] R. Habermann, B. Zobrist, Investigations in the Influence of rounded Toner Particles on the Image Quality Parameters. NIP & Digital Fabrication Conference, Society for Imaging Science and Technology, 2010.

[12] H. Gao, S. Kim, J.H. An, Preparation of sub-micron colored particles by controlled emulsion polymerization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19(4)(2013), 1184-1190.

[13] J. Park, et al. Effects of polymerization process variables on the properties of suspension polymerized toner. 18th International Conference on Composite Materials, Edinburgh, Scotland, 2009.

[14] F. Andami, et al., From suspension toward emulsion and mini-emulsion polymerisation to control particle size, particle size distribution, and sphericity of printing toner. *Pigment & Resin Technology*, 2016.

[15] X., Zhao, et al., Hydrophobic dye/polymer composite colorants synthesized by miniemulsion solvent evaporation technique. *Dyes and Pigments*. 100(2014), 41-49.

[16] J. Maiti, A.A. Basfar, Encapsulation of carbon black by surfactant free emulsion polymerization process. *Macromolecular Research*. 25(2)(2017), 120-127.

[17] Y. Zang, et al., Preparation of nano-encapsulated polyethylene wax particles for color toner by in situ emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 134(2)(2017).

[18] M. Koyama, et al., Synthesis and characteristics of non-spherical toner by polymerization method. *International Congress on advances in nonimpact printing technologies*, 1994.

[۱۹] چ. ش. چ. م. م. خراسانی، اصول و کاربردهای پلیمریزاسیون امولسیونی. ایران، تهران، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران). ۳۹۴(۱۳۹۸).

[20] M.V. Jose, et al., Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers: Process-morphology-property relationships. *Journal of Applied Polymer Science*. 103(6)(2007), 3844-3850.

[21] D. Horn, J. Rieger, Organic nanoparticles in the aqueous phase—theory, experiment, and use. *Angewandte Chemie International Edition*. 40(23)(2001), 4330-4361.

[22] K. Hayashi, et al., Uniformed nano-downsizing of organic pigments through core-shell structuring. *Journal of Materials Chemistry*. 17(6)(2007), 527-530.

[۲۳] م. عطایی فرد، م. عبادی، بررسی اثر انواع کربن بلک بر خواص تونر الکتروفوتوگرافی تولید شده به روش تجمع امولسیونی. نشریه علوم و فناوری رنگ. ۷(۴)(۱۳۹۲).

- [24] R. Leach, The printing ink manual. Springer Science & Business Media, 2012.
- [25] L. Jiang, et al., Heterocoagulation behavior of carbon black with surface encapsulation through emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 133(23)(2016).
- [26] T. Watanuki, et al. Cleanerless electrophotographic process using magnetic polymerized toner. *International congress on advances in nonimpact printing technologies*, 1994.
- [27] P.A., L., M.S., El-Aasser. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. England: Wiley, 1997.
- [28] A.R. Mahdavian, M.A., M. Ashjari. *From Emulsion Polymerization to Nanoemulsions (Concepts and Applications*. Tehran, Iran, Iran Polymer and Petrochemical Institute Publisher, 2008.
- [29] M. Zubitur, J. M. Asua, Factors affecting kinetics and coagulum formation during the emulsion copolymerization of styrene/butyl acrylate. *Polymer*.42(14) (2001), 5979-5985.
- [۳۰] ب. بابایی، م. نجفی، م. عطایی فرد، تولید تونر چاپگرهای لیزر جت به روش پلیمریزاسیون امولسیونی درجا. نشریه مطالعات در دنیای رنگ. (۲۰۱۹) ۹(۲)، ۵۳-۶۴
- [31] A.M. Van Herk, *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*. John Wiley & Sons, 2013.
- [32] Z. Bazrafshan, M. Ataefard, F. Nourmohammadian, Modeling the effect of pigments and processing parameters in polymeric composite for printing ink application using the response surface methodology. *Progress in Organic Coatings*. 82(2015), 68-73.
- [33] M.D. Fairchild, *Color appearance models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [34] F. Andami, et al., Understanding the interactive effects of material parameters governing the printer toner properties: a response surface study. *Journal of Polymer Engineering*. 37(6)(2017), 587-597.
- [35] Y.F. Duan, Z.X. Fu. *Preparation and Characterization of Magnetic Toner Particles by Direct Polymerization Method*. *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publ, 2011.
- [36] F. Andami, et al., Fabrication of black printing toner through in situ polymerization: an effective way to increase conversion. 2015.