

key words

Electrophotographic toner

Carbon black

In-situ emulsion polymer-
ization

Polymerization tempera-
ture

Stirrer speed

Color properties

Toner production by in situ emulsion polymerization: Investigation of the effect of reaction temperature and stirrer speed

Marzieh Afshari¹, Mohsen Najafi^{2*}, Maryam Ataefard³

1 Master student, Department of Polymer Engineering, Faculty of Technical
Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran,

2 Assistant Professor, Department of Polymer Engineering, Faculty of Technical
Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran,

3 Associate Professor, Department of Printing Science and Technology, Institute
for Color Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: In recent years, toner-based printers have found many applications for ease of use, economical, high speed and quality. Therefore, many attempts have been made to produce toner by various methods such as suspension polymerization and emulsion aggregation. But in all these methods, despite the proper color properties and particle size, the reaction conversion is low.

Research approach: In the present study, in situ emulsion polymerization method based on styrene and butyl acrylate monomers in the presence of carbon black has been used to produce toner with a conversion above 75%. In this regard, the effect of polymerization reaction temperature and stirrer speed on conversion at different times, particle size and particle size distribution, thermal and color properties of the final product were investigated. Color measurement was performed to evaluate the color characteristics. Also, the microstructure of the synthesized toners was evaluated using scanning electron microscopy.

Main results: The results show that in situ emulsion polymerization method while having the proper conversion of the reaction in the range of 75-90% is well able to create the suitable color characteristics and particle size distribution for the toner. All toners produced had a particle size distribution and a spherical shape that was unaffected by the reaction temperature and stirrer speed. By increasing the polymerization temperature from 70°C to 80°C, resulted in a higher conversion, but the increase in stirrer speed had a dual effect on the conversion. Sticking of spherical particles with each other was observed by increasing the temperature to 90°C. The sudden addition of a monomers to the reaction media and using batch process resulted in the observation of two glass transition temperatures. This type of toner synthesis can be a guide for future research to produce toner with the highest conversion.

*To whom correspondence should be addressed:

پژوهش‌های کاربردی مهندسی پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال ششم، شماره ۱، نسخه ۱
بهار ۱۴۰۱، صفحه ۱۴-۳

تولید تونر به روش پلیمری شدن امولسیون درجا: بررسی تأثیر دمای واکنش و سرعت همزن

مرضیه افشاری^۱، محسن نجفی^{۲*}، مریم عطایی فرد^۳

^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، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

چکیده

عنوان تحقیق: در سال‌های اخیر چاپگرهای بر پایه تونر به جهت کاربری آسان، صرفه اقتصادی، سرعت و کیفیت بالا کاربردهای فراوانی یافته‌اند. از این رو تلاش‌های زیادی جهت تولید تونر با روش‌های متفاوتی از جمله پلیمری شدن تعلیقی و تجمع امولسیونی صورت گرفته است؛ اما در تمامی این روش‌ها علی‌رغم خواص رنگی و اندازه ذرات مطلوب، درصد تبدیل واکنش کم است.

هدف تحقیق: در مطالعه جاری از روش پلیمری شدن امولسیونی درجا بر پایه مونومرهای استایرن و بوتیل اکریلات در حضور دوده برای تولید تونر با درصد تبدیل بالای ۷۵٪ استفاده شده است. در این راستا تأثیر دمای واکنش پلیمری شدن و سرعت همزن بر درصد تبدیل در زمان‌های مختلف، اندازه و توزیع اندازه ذرات، خواص حرارتی و رنگی محصول نهایی بررسی شد. آزمون رنگ‌سنجی برای بررسی خواص رنگی انجام شد. همچنین ریزساختار تونرهای سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی ارزیابی شد.

نتایج اصلی: نتایج بیانگر این است که روش پلیمری شدن امولسیونی درجا ضمن دارا بودن درصد تبدیل مطلوب واکنش در محدوده ۷۵-۹۰٪، به‌خوبی قادر است خواص رنگی و توزیع اندازه ذرات مناسب را برای تونر ایجاد کند. تمامی تونرهای تولید شده توزیع اندازه ذرات باریک و شکلی کروی داشتند که دمای واکنش و سرعت همزن بر آن بی‌تأثیر بوده است. با افزایش دمای پلیمری شدن از ۷۰°C به ۸۰°C، درصد تبدیل بالاتری حاصل شده، ولی افزایش سرعت همزن تأثیر دوگانه‌ای بر درصد تبدیل داشته است. با افزایش دما به ۹۰°C، چسبندگی ذرات کروی به یکدیگر مشاهده شد. افزودن یک‌بار مونومرها به محیط واکنش و استفاده از فرایند ناپیوسته (batch process) سبب مشاهده دو دمای انتقال شیشه‌ای شد. این نوع شیوه سنتز تونر می‌تواند راهنمایی برای پژوهش‌های آینده جهت تولید تونر با بالاترین درصد تبدیل باشد.

کلمات کلیدی

تونر الکتروفتوگرافی

دوده

پلیمری شدن امولسیونی درجا

دمای واکنش

سرعت همزن

خواص رنگی

*مسئول مکاتبات:

۱ مقدمه

نگاه اجمالی بر زمینه‌های کاربردی چاپ بر سطوح مختلف، گواه بر این مدعا است که صنعت چاپ به سرعت در عرصه جهانی در حال رشد است [۱]. امروزه محدوده وسیعی از انواع دستگاه‌های چاپ برای ثبت اطلاعات نوشتاری و تصویری وجود دارند. چاپ به معنای انتقال و تکثیر حروف، عکس، طرح و نقش بر روی سطح چاپ‌شونده است [۲ و ۳]. چاپگرهایی که بر پایه تونر کار می‌کنند، جایگاه خاصی از بازار چاپ را به خود اختصاص داده و توانسته‌اند به سرعت کمبودهای ناشی از عدم وجود این سامانه‌ها را در صنعت چاپ پر کنند [۴]. کاربری آسان، سرعت بسیار بالا، عدم نیاز به تولید صفحات حامل تصویر، کیفیت بسیار بالا و مقرون به صرفه بودن منجر به استفاده گسترده از این چاپگرها در بسیاری از موارد صنعتی شده است [۵]. چاپگرهای بر پایه تونر بسته به نوع فرایندی که سبب ایجاد تصویر مخفی روی یک غلتک واسطه می‌شود، به سه دسته الکتروفوتوگرافی (Electrophotography)، آیونوگرافی (Ionography) و مگنتوگرافی (Magnetography) تقسیم می‌شوند. الکتروفوتوگرافی متداول‌ترین روش چاپ غیرتماسی است که در سامانه چاپگرهای لیزری و دستگاه‌های کپی استفاده می‌شود. استفاده از الکتریسیته ساکن در این روش، یکی از اصول مهم و اولیه است که سبب جذب و انتقال تونر می‌شود. از جمله مزایای چاپگرهای بر پایه تونر، امکان جایگزینی آن با پودرهای فلزی، سرمایی و گرمانرم است [۳]. اندازه و ریزساختار ذرات تونر دو عامل کلیدی جهت تعیین کیفیت تصاویر چاپ‌شده است [۶]. تونری که امروزه در صنایع چاپ مورد استفاده قرار می‌گیرد، پودری است متشکل از رنگ‌دانه، عامل کنترل بار الکتریکی و بسته به نوع سامانه چاپگر و رنگ تونر، مقادیر متغیری از ماده‌ی مغناطیسی نظیر اکسید آهن است [۷]. مواد افزودنی جهت بهبود خواص جریان‌پذیری و تسهیل در جداسازی تونر از غلتک حامل تصویر مورد استفاده قرار می‌گیرند. تمامی این اجزا در بستری از پلیمر با خواص حرارتی و شیمیایی خاص در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند [۸-۱۰]. پلیمرهای مورد استفاده در تونر، پلیمرهایی گرمانرم با جرم مولکولی مشخص هستند که لازم است در مرحله تثبیت تونر بر روی سطح چاپی ذوب شوند تا چسبندگی مطلوبی با سطح چاپی ایجاد کنند [۱۱]. گرانیروی (Viscosity) و خواص رئولوژیکی تونر در مرحله ذوب به شدت تحت تأثیر مشخصه‌های پلیمر است و جهت جلوگیری از تضعیف کیفیت چاپ نهایی لازم است کنترل شود [۱۲]. این پلیمرها، پلیمرهایی بی‌شکل بوده و بسته به جرم مولکولی، ساختار پلیمر و ترکیب شیمیایی آن دارای دمای انتقال شیشه‌ای (Glass Transition Temperature)

یا T_g) در محدوده 50°C تا 70°C هستند [۱۱]. از جمله پلیمرهای مورد استفاده در تولید تونر می‌توان به کوپلیمر استایرن با مونومرهای اکریلیک و بوتادی‌ان و پلی‌استرها اشاره کرد. کوپلیمرهای استایرن/اکریلات به لحاظ مواد اولیه مصرفی قیمت پایینی دارند و فرایند تولید تونر با آن‌ها بازده بالایی خواهد داشت. بنابراین استفاده از آن‌ها به لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است. علاوه بر این حساسیت این کوپلیمرها به رطوبت پایین بوده و در طیف گسترده‌ای از شرایط محیطی قابل استفاده هستند [۱۳]. متداول‌ترین رنگ‌دانه‌ای که در تولید تونر سیاه مورد استفاده قرار می‌گیرد، کربن سیاه یا دوده است و در مقایسه با سایر رنگ‌دانه‌های سیاه ثبات نوری و حرارتی و قیمت بسیار مناسب‌تری دارند [۹].

تونر به دو روش فیزیکی و شیمیایی تولید می‌شود. در روش‌های فیزیکی اجزای مختلف، جداگانه تهیه شده و با یکدیگر مخلوط می‌شوند. تونر تولیدشده به روش‌های فیزیکی شکل هندسی نامنظم با توزیع پهنی از اندازه ذرات خواهد داشت و پراکنده کردن یکنواخت اجزا، خرد کردن و جداسازی ذرات با اندازه مطلوب فرایندهای دشواری هستند که تولیدکنندگان تونر به روش‌های سنتی با آن‌ها مواجه هستند [۱۴]. در روش‌های شیمیایی عموماً واکنش پلیمری شدن در حضور دیگر اجزای تونر انجام می‌گیرد. در تونر تولیدشده با روش‌های شیمیایی امکان کنترل شکل هندسی و اندازه ذرات، جرم مولکولی، توزیع یکنواخت رنگ‌دانه و عامل کنترل بار الکتریکی وجود دارد. سادگی فرایند تولید از دیگر مزایای تولید تونر به روش شیمیایی است. متداول‌ترین روش‌های شیمیایی جهت تولید تونر روش‌های پلیمری شدن درجا، تجمع امولسیونی، افزایش طول زنجیر پلی‌استر و آسیاب شیمیایی هستند [۱۵-۱۸]. علی‌رغم اینکه اندامی و همکارانش [۱۹] توانستند درصد تبدیل کوپلیمر استایرن/اکریلات را به روش پلیمری شدن تعلیقی درجا در حضور آغازگر ریداکس (Redox) به ۷۵٪ برسانند اما این میزان تبدیل مطلوب نیست. آن‌ها [۲۰] در پژوهشی دیگر نشان دادند که تونرهای تولیدشده به روش پلیمری شدن امولسیونی و مینی‌امولسیونی درصد تبدیل بالاتر و خواص رنگی بهتری دارند. درحالی‌که اندازه ذرات و میزان کروی بودن آن‌ها به روش پلیمری شدن تعلیقی مناسب‌تر بوده است. عطائی‌فرد و همکاران [۲۱] اثر زمان و نرخ همزدن را بر کیفیت تونر حاصل از روش تجمع امولسیونی مورد بررسی قرار دادند. بر این اساس، افزایش زمان و نرخ همزدن موجب تولید تونر با اندازه ذرات کوچک‌تر، خواص رنگی و توزیع اندازه ذرات مناسب‌تر شده است. مطابق تحقیقات زنگ و همکارانش [۲۲] شکل و اندازه ذرات با تغییر نسبت

۲ تجربی

۲-۱ مواد اولیه و دستگاهها

در این پژوهش از مونومرهای استایرن تهیه شده از پتروشیمی پارس و بوتیل اکریلات تهیه شده از شرکت (Korea) LG با گرید صنعتی استفاده شد که قبل از استفاده جهت عاری سازی عوامل بازدارنده آن با محلول سود شستشو داده شد. از دوده، آمونیوم پرسولفات، سدیم دودسیل سولفات، سدیم بی کربنات و هیدروکینون محصول شرکت (Germany) Merc به ترتیب به عنوان رنگ دانه شروع کننده، ماده فعال سطحی، بافر و متوقف کننده واکنش استفاده شد. از آب مقطر یون زدوده نیز به عنوان بستر واکنش استفاده شد. در این بررسی به منظور تعیین اندازه ذرات تونر و توزیع آن ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی FEI Nova NanoSEM 450 ساخت کشور آمریکا و جهت بررسی مشخصات رنگی نمونه ها از دستگاه طیف سنج نوری انعکاسی مدل IHARA S900 ساخت کشور ژاپن استفاده شد. آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی نیز به منظور بررسی خواص حرارتی تونرهای تولید شده به کار برده شد. به این منظور از دستگاه Sanaf ساخت شرکت فکرآور ایران در محدوده دمایی 0°C تا 200°C بعد از حذف تاریخچه حرارتی با سرعت گرمادهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محیط نیتروژن استفاده شد.

۲-۲ روش تهیه

واکنش ها در بالن چهاردهانه تحت رفلاکس و جریان پیوسته نیتروژن انجام شدند. برای مخلوط کردن اجزا در طول واکنش نیز از همزن مکانیکی استفاده شد. در ابتدا پیش اختلاط 150 g آب، 1 g ماده فعال سطح و 2 g دوده با استفاده از مخلوط کن مکانیکی با سرعت 2500 دور بر دقیقه انجام گرفت، سپس مخلوط به دست آمده به بالن اضافه شد. در ادامه 40 g مونومر استایرن و 10 g مونومر بوتیل اکریلات با یکدیگر مخلوط شده و 20% مخلوط مونومرها به همراه 0.2 g بافر و 0.2 g

استایرن به بوتیل اکریلات در کوپلیمر تغییر زیادی را نشان نمی دهد ولی خواص حرارتی به طرز قابل توجهی به علت تغییر دمای انتقال شیشه ای، تحت تأثیر قرار گرفته است. علاوه بر این در مطالعه ای دیگر، اثر میزان عامل فعال سطحی و نسبت استایرن به بوتیل اکریلات بررسی شد. بر این اساس، خواص رنگی تحت تأثیر نسبت استایرن به بوتیل اکریلات نبوده ولی با افزایش ظرفیت عامل فعال سطحی، توزیع ذرات دوده را بهبود داده و موجب افزایش خواص رنگی می شود [۱۱]. در پژوهشی که توسط لیائو و همکارانش [۶] صورت گرفت اثر دما بر ریز ساختار و اندازه ذرات تونر تولید شده به روش پلیمری شدن تجمع امولسیوني بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که تونرهای سنتز شده در دمای 65°C اندازه ذرات مناسب، توزیع اندازه باریک و شکلی منظم داشتند و با افزایش دما به 75°C ، تونرهای حاصل شده دارای شکل کاملاً کروی و بدون هیچ حفره و ترکی روی سطحشان بودند. در دمای بالاتر حرکت براونی ذرات تسریع می شود و ذرات به آسانی به یکدیگر متصل شده و ساختار متراکم تری را تشکیل می دهند.

از آنجاکه در روش پلیمری شدن امولسیوني قابلیت رسیدن به درصد تبدیل های بالا، کنترل ترکیب درصدها در کوپلیمر و همچنین دستیابی به اندازه و توزیع اندازه ذرات مناسب به راحتی امکان پذیر است. در این پژوهش با استفاده از روش پلیمری شدن امولسیوني در جای استایرن/بوتیل اکریلات سعی در تولید تونر شده است [۲۳]. در پژوهش های پیشین اثر میزان ماده فعال سطحی، رنگ دانه و نسبت استایرن به بوتیل اکریلات مطالعه شد و مقادیر بهینه در پژوهش حاضر مورد استفاده قرار گرفت [۲۴]. سپس نحوه تأثیر دمای واکنش و سرعت اختلاط بر درصد تبدیل در زمان های مختلف، اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، خواص رنگی و حرارتی محصول مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱ شرایط واکنش پلیمری شدن
Table 1 Recipe for polymerization reaction

Samples	Stirrer Speed (rpm)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
A ₁	200	70
A ₂	300	70
A ₃	400	70
B ₁	200	80
B ₂	300	80
B ₃	400	80
C	300	90

واکنش مقداری از لاتکس، درون ظرف مخصوص نمونه ریخته شد و حدود یک سی سی محلول هیدروکینون ۱٪ به منظور توقف پیشرفت واکنش، به آن افزوده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت تا خشک شدن کامل آن و ثابت شدن وزن، درون آون آزمایشگاهی با دمای ۱۰۰°C قرار داده شد. درصد تبدیل واکنش با استفاده از رابطه ذیل محاسبه شد [۲۵]:

$$\text{Conversion\%} = \frac{\left(\frac{D_L}{L} \times T_L\right) - T_{NV}}{T_M} \quad (1)$$

وزن لاتکس خشک‌شده در ظرف نمونه، L وزن لاتکس نمونه‌گیری شده، وزن کل لاتکس تولیدشده، وزن مواد غیرفرار موجود در واکنش به جز مونومرها و وزن کل مونومرهای موجود در واکنش است.

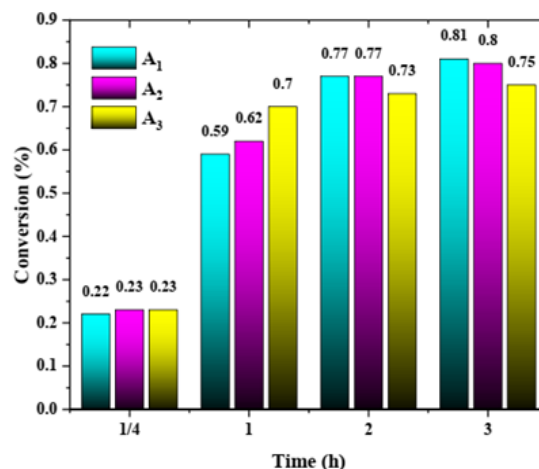
شکل ۱ نتایج درصد تبدیل نمونه‌های A را که دمای مشابه (۷۰°C) و سرعت اختلاط متفاوت دارند را برحسب زمان نشان می‌دهد. در هر سه نمونه با افزایش زمان سنتز درصد تبدیل افزایش پیدا کرده است. با افزایش زمان واکنش، حسب انتظار میزان تبدیل مونومر افزایش می‌یابد. میزان افزایش درصد تبدیل در یک ساعت ابتدایی واکنش به علت فراوانی مونومرها بیشتر بوده است که با گذشت زمان به دلیل کاهش غلظت مونومرها، سرعت پیشرفت واکنش کم‌تر می‌شود. با افزایش سرعت همزن از نمونه A_۱ تا A_۳ در یک ساعت ابتدایی واکنش، به علت افزایش تعداد برخوردهای ناشی از افزایش سرعت همزن، میزان واکنش پلیمری شدن و در نتیجه درصد تبدیل واکنش افزایش یافته است. اما در زمان‌های انتهایی واکنش به جهت اینکه تعداد مونومرها به شدت کم شده است، افزایش سرعت همزن موجب کاهش تعداد برخوردها و درصد تبدیل

شروع‌کننده به بالن اضافه شد. سرعت همزن ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ rpm در نظر گرفته شد. ۸۰٪ باقی‌مانده مونومرها ۲۰ دقیقه بعد از شروع واکنش افزوده شد. از مبرد نیز جهت رفلاکس سامانه استفاده شد. در نهایت واکنش بعد از ۳ ساعت از شروع، متوقف شد. کنترل دمایی در تمام مدت واکنش به کمک حمام آب و حسگر دمایی که دما را ثابت نگه می‌دارد انجام گرفت. آزمایش در سه دمای متفاوت (۷۰، ۸۰ و ۹۰°C) برای بررسی اثر دما بر خواص تونر انجام شد. در جهت تعیین میزان پیشرفت در طول واکنش نمونه‌گیری‌هایی صورت گرفته و با افزودن بازدارنده به نمونه‌ها و خشک کردن آن‌ها درصد تبدیل مونومرها تعیین شد. در انتها لاتکس به دست آمده بر روی سینی و در دمای محیط خشک و با استفاده از دستگاه آسیاب کوچک خرد شد. به منظور حذف سورفکتانت اضافی و مونومرهای واکنش نداد، با استفاده از قیف بوخنر، پودر حاصل با محلول آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شد و برای ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. محصول نهایی بعد از خشک شدن، با استفاده از الک با مش ۵۰۰ سرند شد. در نهایت ۷ نمونه تونر در دمای واکنش ۷۰°C-۹۰°C و با سرعت همزن ۲۰۰-۴۰۰ دور بر دقیقه تولید شدند تا اثر دمای واکنش و سرعت همزن بر درصد تبدیل واکنش، اندازه و توزیع اندازه ذرات، خواص رنگی و حرارتی بررسی شود. جدول ۱ شرایط فرایندی و کدگذاری نمونه‌ها را بر اساس دمای واکنش و دور همزن نشان می‌دهد.

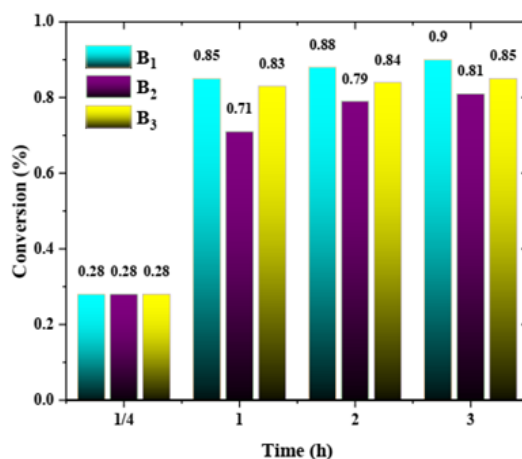
۳ نتایج و بحث

۳-۱ بررسی درصد تبدیل نمونه‌ها

برای محاسبه درصد تبدیل واکنش از روش وزن‌سنجی استفاده شد؛ بدین ترتیب که در زمان‌های مختلف



شکل ۱ درصد تبدیل نمونه‌های A برحسب زمان
Fig 1 Conversion of A samples versus time



شکل ۲ درصد تبدیل نمونه های B برحسب زمان
Fig 2 Conversion of B samples versus time

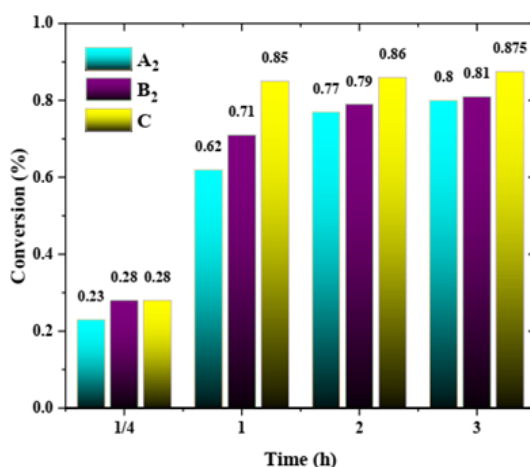
با افزایش زمان واکنش پلیمری شدن، درصد تبدیل زیاد می شود (شکل ۳). این میزان افزایش درصد تبدیل برای نمونه C در یک ساعت ابتدایی واکنش بیشینه است و پس از یک ساعت تغییر چندانی از خود نشان نمی دهد. علت بروز این پدیده این است که به سبب دمای بالاتر واکنش پلیمری شدن در نمونه C، تعداد برخوردها و سرعت واکنش به طرز چشمگیری افزایش می یابد. در نتیجه اکثر مونومرها در یک ساعت اول واکنش مصرف شده و تعداد اندکی مونومر باقی می ماند که موجب تغییر ناچیز درصد تبدیل پس از گذشت ۲ و ۳ ساعت از واکنش پلیمری شدن می شود. همچنین با افزایش دمای واکنش پلیمری شدن به علت افزایش سینتیک واکنش، درصد تبدیل به طور قابل توجهی در تمامی زمان های واکنش برای نمونه های با سرعت همزن یکسان، افزایش می یابد.

دستآورد مهم این پژوهش دستیابی به بالاترین میزان درصد تبدیل (۷۵-۹۰٪) نسبت به پژوهش های

واکنش می شود. به عبارتی دیگر به دلیل کاهش کشش سطحی و جلوگیری از تجمع بین ذرات مونومر آب گریز، درصد تبدیل کاهش می یابد.

به علاوه، نتایج درصد تبدیل نمونه های B که دمای مشابه (۸۰°C) و سرعت اختلاط متفاوت دارند برحسب زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. در نمونه های B نیز با افزایش زمان سنتز به علت افزایش زمان در اختیار برای واکنش پلیمری شدن، درصد تبدیل افزایش می یابد. با افزایش سرعت همزن از نمونه B_۱ تا B_۴ درصد تبدیل ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. بر اساس نتایج، بالاترین درصد تبدیل برای نمونه های A و B در کمترین سرعت همزن (۲۰۰ rpm) حاصل شده است. بنابراین سرعت همزن ۲۰۰ rpm می تواند به عنوان بهترین سرعت اختلاط برای تولید تونر در نظر گرفته شود.

همان طور که نمودار درصد تبدیل نمونه های A_۴، B_۴ و C (با سرعت همزن یکسان ۳۰۰ rpm) نشان می دهد



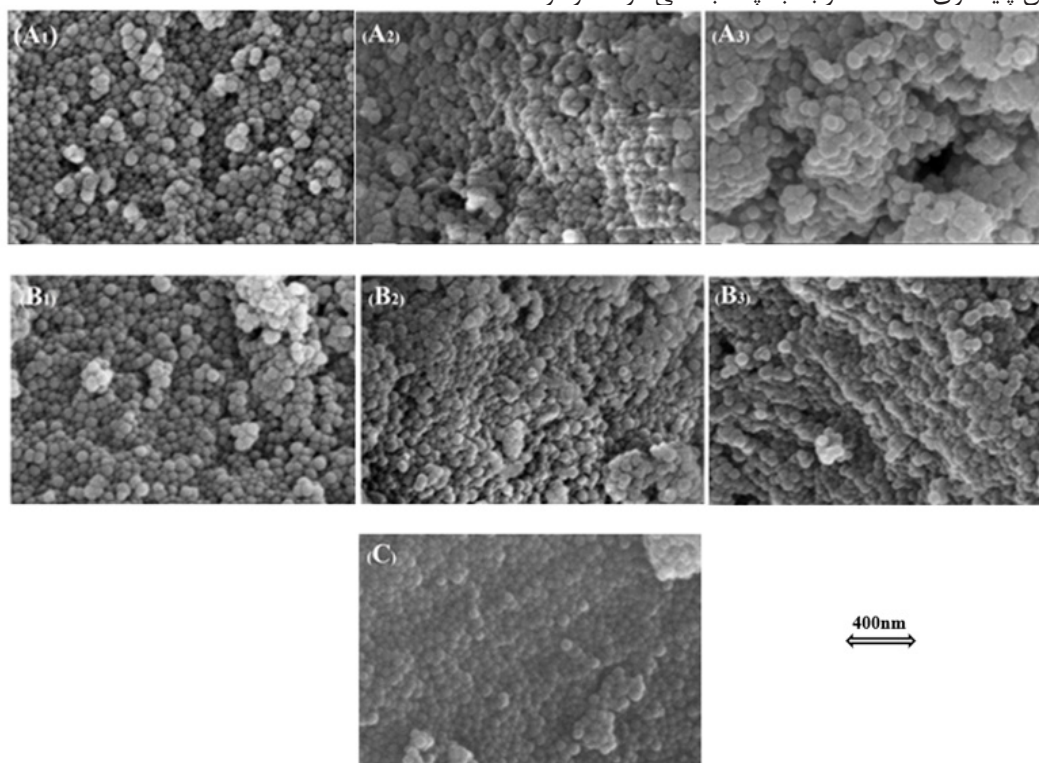
شکل ۳ درصد تبدیل نمونه های A_۴، B_۴ و C برحسب زمان
Fig 3 Conversion of A₂, B₂ and C samples versus time

به یکدیگر شده است. همچنین، سرعت همزن بر میزان کروی بودن ذرات بی تأثیر بوده است. به علاوه، میانگین اندازه ذرات محاسبه و در جدول ۲ گزارش شده است. در دمای بالا، ذرات به هم متصل شده و شروع به جمع شدگی می-کنند. در نتیجه سطح انرژی و سطح ویژه ذرات کاهش می-یابد که این منجر به کاهش اندازه ذرات و حفرات در ساختار تونر می-شود. اندازه نهایی ذرات تونر وابسته به تعادل میان نرخ شکست و ادغام ذرات است [۲۱]. مطابق نتایج جدول ۲، با افزایش سرعت همزن اندازه ذرات ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. با افزایش سرعت همزن، نرخ شکست ذرات بیشتر از ادغام آن‌ها است که این موجب کاهش اندازه نهایی ذرات می-شود. در سرعت‌های بالاتر، نرخ ادغام بیش‌تر شده و اندازه ذرات تونر افزایش می-یابد. اندامی و همکاران [۲۱] نیز روند مشابهی را با افزایش سرعت همزن گزارش کرده‌اند. بر اساس نمودارهای توزیع اندازه ذرات در شکل ۵، با افزایش دمای واکنش، توزیع باریک‌تری از ذرات به دست می-آید. این به دلیل تحرک بیش‌تر پلیمر ناشی از افزایش دما است که

پیشین است. به‌طوری‌که در تحقیقات اندامی [۱۹]، [۲۰] و همکاران درصد تبدیل کوپلیمر استایرن/اکریلات تهیه‌شده با استفاده از پلیمری شدن تعلیقی، ۷۵٪ و در مورد کوپلیمر استایرن/بوتیل اکریلات حاصل از پلیمری شدن تعلیقی، ۴۸٪، امولسیون، ۷۶٪ و مینی امولسیون، ۷۰٪ به دست آمده است.

۳-۲ بررسی شکل ظاهری و اندازه ذرات

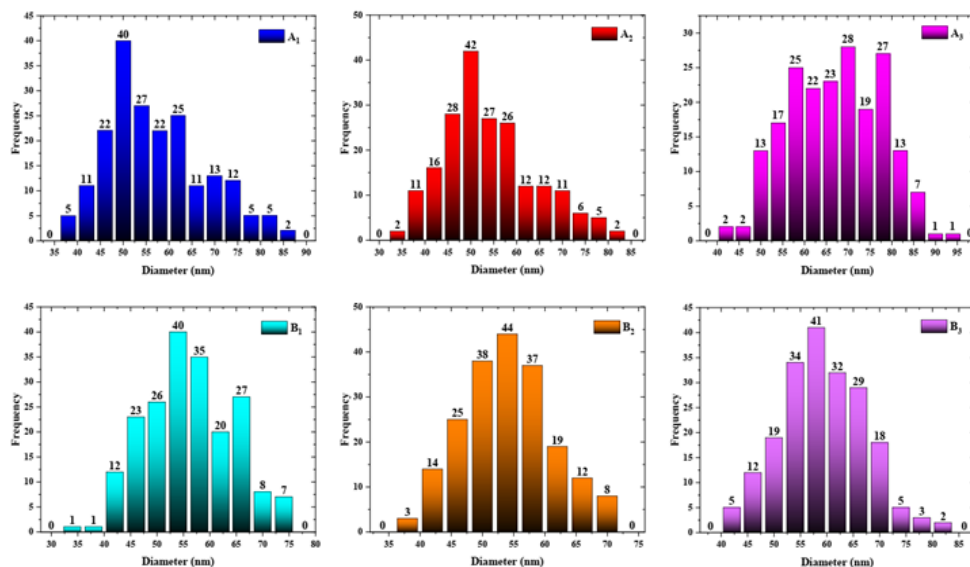
در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تونرهای سنتز شده نشان داده شده است. تمامی تونرهای تولید شده به روش امولسیون درجا ظاهری کروی شکل دارند که موجب تسهیل جریان پذیری و ارتقای کیفیت تصاویر چاپ می-شود [۲۶]. در نتیجه دمای واکنش پلیمری شدن تأثیری بر ظاهر و میزان کروی بودن ذرات تونر ندارد. دلیل مشاهده این پدیده، نزدیکی دماهای مورد بررسی پژوهش حاضر با دمای منتخب لیائو و همکاران [۶] است که نشان دادند ذرات تونر سنتز شده در دمای ۷۵°C شکلی کاملاً کروی خواهند داشت. ضمن کروی بودن ذرات، دمای بالای واکنش (نمونه C) با از بین بردن پایداری سامانه موجب چسبندگی ذرات تونر



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تونرهای سنتز شده با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ K
Fig 4 SEM images of synthesized toners with 200K magnification

جدول ۲ میانگین اندازه ذرات تونرهای سنتز شده
Table 2 Mean particle size of synthesized toner

Sample	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	C
Mean Particle Size (nm)	56.25	53.09	65.91	54.91	52.49	57.79	55.01



شکل ۵ نمودار توزیع اندازه ذرات تونرهای سنتز شده
Fig 4 Diameter distribution histograms of synthesized toner

آن‌ها مطلوب است. مطابق نتایج، مشاهده شد روند مقادیر L^* نمونه‌ها با درصد تبدیل آن‌ها رابطه عکس دارد. به‌طوری‌که در درصد تبدیل‌های کم‌تر میزان مونومرهای واکنش‌نداده زیاد است، در نتیجه احتمال خروج مونومرها به‌صورت گاز از محیط واکنش و سیاهی تونرهای سنتز شده به علت فراوانی دوده افزایش می‌یابد. نمونه A_1 و B_1 با وجود درصد تبدیل بالاتر و توزیع اندازه‌ی ذرات باریک‌تر نسبت به سایر نمونه‌ها، L^* بالاتری را نشان داده‌اند؛ اما در مقایسه با پژوهش‌های پیشین، میزان L^* مشاهده‌شده مناسب است [۲۴]. علاوه بر این، میزان a^* (سبزی-قرمزی) و b^* (آبی-زردی) نمونه‌ها با نزدیک شدن به عدد صفر سیاهی بیش‌تری را برای تونر نتیجه می‌دهد. مقادیر منفی a^* بیانگر رنگ‌های سبز و مقادیر مثبت آن به‌منزله رنگ‌های قرمز هستند. همچنین مقادیر منفی b^* نشان‌دهنده رنگ‌های آبی و مقادیر مثبت آن بیانگر رنگ‌های زرد هستند. داده‌های a^* و b^* حاکی از آن است که تمامی تونرهای تولیدشده سیاهی مطلوبی داشته‌اند [۲۰]. نمونه‌های A_1 ، B_1 و A_4 نسبت به سایر نمونه‌ها میزان a^* و b^* مناسب‌تری

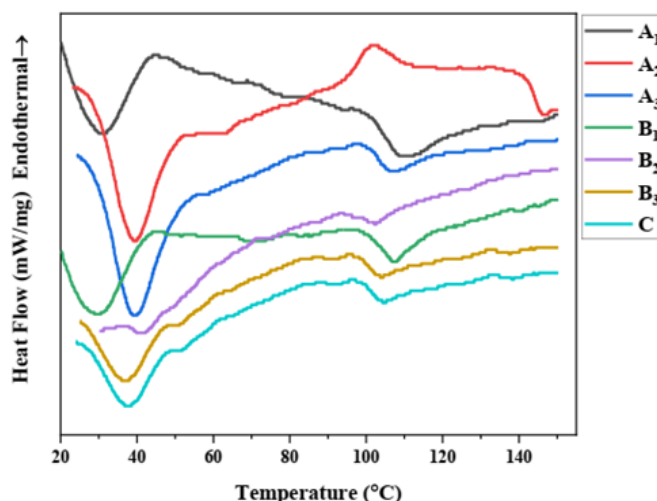
موجب شکل‌گیری ذرات منظم‌تر شده است. علاوه بر این، توزیع اندازه ذرات تقریباً مستقل از سرعت همزن است. شایان گفتن است با توجه به محدوده تغییرات اندازه ذرات در منحنی‌های شکل ۵ (۳۰-۹۰ nm) روش پلیمری‌شدن امولسیونی مورد استفاده در این پژوهش برای تولید تونر منجر به شکل‌گیری توزیع اندازه ذرات باریک شده است.

۳-۳ بررسی آزمون رنگ‌سنجی

نتایج آزمون رنگ‌سنجی تونرهای مورد آزمایش در جدول ۳ گزارش شده است. به این منظور نور منعکس‌شده از سطح نمونه توسط دستگاه طیف‌سنج نوری به مختصات رنگی (b^* , a^* , L^*) منتقل می‌شود [۲۴]. L^* نشان‌دهنده شدت روشنایی است و کاهش میزان آن، بیانگر سیاهی بیش‌تر نمونه‌ها است. به‌منظور دستیابی به رنگ‌دهی و سیاهی بیش‌تر در چاپ، لازم است اندازه‌ی ذرات کاهش یابد و از آنجایی که اندازه‌ی ذرات تمامی نمونه‌ها نانومتری بوده است، L^*

جدول ۳ مقادیر رنگ‌سنجی تونرهای تولیدشده
Table 3 Colorimetric values of synthesized toners

Sample	a^*	b^*	L^*
A_1	-1.31	-2.19	42.79
A_2	-1.18	-2.00	38.96
A_3	-2.20	-2.56	33.15
B_1	-1.41	-2.20	42.41
B_2	-1.33	-2.40	39.16
B_3	-1.15	-2.63	42.16
C	-1.19	-2.24	39.31



شکل ۶ منحنی های DSC تونرهای سنتز شده تحت اتمسفر نیتروژن
Fig 6 DSC plot of synthesized toner under N2 atmosphere

جدول ۴ دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شده برای تونرهای تولید شده
Table 4 Glass Transition temperature of synthesized toners

Sample	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
A ₁	44.8	109.1
A ₂	53.6	103.5
A ₃	58.2	109.9
B ₁	44.8	107.9
B ₂	46.3	108
B ₃	52.3	107.9
C	52.3	108.3

مونومرهای استایرن نسبت به بوتیل اکریلات موجب تشکیل زنجیرهای کوپلیمر استایرن/بوتیل اکریلات به همراه تعداد بسیار کمی از زنجیرهای هموپلیمر استایرن شده است. جدول ۴ دمای انتقال شیشه‌ای حاصل از آزمون گرماسنجی تفاضلی پوششی نمونه‌های تولید شده را نشان می‌دهد. با توجه به دمای انتقال شیشه‌ای بهینه برای تونرهای چاپگرهای الکتروفوتوگرافی [۱۱]، تمامی تونرهای تولید شده خواص حرارتی مناسبی را در طی فرایند چاپ ایجاد می‌کنند.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور دستیابی به درصد تبدیل‌های بالاتر و اندازه ذرات مناسب از پلیمری شدن امولسیونی درجا به منظور تولید تونر استفاده شد. کوپلیمر استایرن/بوتیل اکریلات با بازدهی بالا و عدم حساسیت به شرایط محیطی به عنوان پلیمر و دوده به عنوان رنگدانه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که توزیع اندازه ذرات تونر سنتز شده و میزان

دارند که این نمونه‌ها درصد تبدیل خوبی هم داشتند. نمونه A_۳ بیشترین انحراف از عدد صفر را دارد. در نتیجه نسبت به سایر نمونه‌ها مطلوبیت کمتری دارد و کمترین درصد تبدیل را هم نسبت به سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد.

۳-۴ گرماسنجی پوششی تفاضلی

منحنی‌های حاصل از داده‌های آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی در شکل ۶ بررسی شده است. تمامی نمونه‌ها قله گرماده تیزی در محدوده دمایی ۴۰°C تا ۶۰°C و قله کوچکی در محدوده دمایی ۱۰۰°C تا ۱۱۰°C نشان داده‌اند. با توجه به نوع مونومرهای استفاده شده، اولین محدوده دمایی مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای زنجیرهای کوپلیمر استایرن/بوتیل اکریلات است و محدوده دمایی دوم می‌تواند مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای زنجیرهای هموپلیمر استایرن باشد. علت مشاهده پدیده استفاده از فرایند ناپیوسته و افزودن هم‌زمان مونومرها به ظرف واکنش است. از این رو فراوانی بیش‌تر

این پژوهش دستیابی به درصد تبدیل بالا (۷۵-۹۰٪) و سیاهی مناسب (کمتر از ۴۲/۷۹) است. تمامی تونرها دمای انتقال شیشه‌ای در محدوده $44/8^{\circ}\text{C}$ تا $58/2^{\circ}\text{C}$ داشتند که این محدوده دمای انتقال شیشه‌ای برای تثبیت تونر بر روی بستر چاپی مناسب است. در نهایت نمونه B_۱ با دارا بودن بالاترین درصد تبدیل (۹۰٪)، ریزساختار مناسب و سیاهی مطلوب ($L^*=42/41$) به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

کروی بودن آن‌ها بسیار مناسب بوده است. استفاده از دماهای بالاتر واکنش موجب ارتقای درصد تبدیل از ۸۰٪ به ۸۷/۵٪ ناشی از افزایش سینتیک واکنش شد. ولی تونرهای تولیدشده در دمای 90°C دچار چسبندگی شدند. افزایش سرعت همزن تأثیر دوگانه‌ای بر درصد تبدیل تونر در دماهای متفاوت داشته است به این صورت که در نمونه‌های A درصد تبدیل کاهش و در نمونه‌های B ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. باوجود اینکه میزان سیاهی تونرهای سنتز شده رابطه عکس با درصد تبدیل داشته‌اند اما دستاورد مهم

مراجع

- [1] Yilmaz U., Analysis of the Color Properties of Papers Subjected to Different Recycling Numbers in Electrophotographic (Toner) Printing, Pigment & Resin Technology, 2022.
- [2] Helmut K., Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods, Berlin, Springer, 2001.
- [3] Zhang K., Zhang Y., Ye M., Han A. and Chen X., Preparation and Characterization of Multi-Component Composite Microspheres Used for Ceramic Toner, Ceramics International, 45, 24601-24608, 2019.
- [4] Ataefard M. and Aarabi A.M., Producing Ceramic Toner Via Emulsion Aggregation Method Based on ZrSiO₄: Pr Ceramic Pigment, Progress in Color, Colorants and Coatings, 14, 113-120, 2021.
- [5] Babaei B., Najafi M. and Ataefard M., Production of Laser Jet Printer Toner by in Situ Emulsion Polymerization Method, Journal of Studies in Color World, 9(2), 53-64, 2019.
- [6] Liao J., Ye M., Han A., Chen X., Zhang K., Guo J. and Chen C., Preparation and Reshaping of Composite Microparticles for Color Toner Based on the Encapsulated Nanoparticles, Journal of Applied Polymer Science, 137, 47, 2020.
- [7] Karlovits I., Lavri G., Kavci U., Zoric V., Electrophotography Toner Adhesion on Agro-Industrial Residue and Invasive Plant Papers, Journal of Adhesion Science and Technology, 32, 23, 2636-2651, 2021.
- [8] <http://gallifordconsulting.com/wp-content/uploads/2016/10/The-Anatomy-of-a-Toner.pdf>
- [9] Ruiz-Robles M.A., Solis-Pomar F., Gutiérrez-Lazos C.B., Fundora-Cruz A., Álvaro Mayoral and Pérez-Tijerina E., Synthesis and Characterization of Polymer/Silica/QDs Fluorescent Nanocomposites with Potential Application as Printing Toner, Materials Research Express, 2018.
- [10] Ataefard M. and Ebadi M., Effect of Carbon Black on the Properties of Emulsion Aggregation Electrophotographic Toner, Journal of Color Science and Technology, 7, 331-338, 2014.
- [11] Ataefard M., Mohammadi Y. and Saeb M.R., Intelligently Synthesized in Situ Suspension Carbon Black/Styrene/Butylacrylate Composites: Using Artificial Neural Networks towards Printing Inks with Well-Controlled Properties, Polymer Science, Series A, 61(6), 667-680, 2019.
- [12] Kinsyo T., Nakanishi H., Hirai K., Noda H., Takikawa T. and Yahiro S., Development of Polyester Resin Particles for Toner with a Controlled Particle Size Distribution and Shape, Polymer Journal, 1-8, 2017.
- [13] Rosen M. and Ohta N., Color Desktop Printer Technology, CRC Press, 2018.
- [14] Kiatkamjornwong S. and Pomsanam P., Synthesis and Characterization of Styrenic-Based Polymerized Toner and Its Composite for Electrophotographic Printing, Journal of Applied Polymer Science, 89, 238-248, 2002.
- [15] Lovell P.A. and Schork F.J., Fundamentals of Emulsion Polymerization, Biomacromolecules, 21, 4396-4441, 2020.
- [16] Ataefard M., Production of Carbon Black Acrylic Composite as an Electrophotographic Toner Using Emulsion Aggregation Method: Investigation the Effect of Agitation, Composites Part B: Engineering, 64, 78-83, 2014.
- [17] Chern C.S., Emulsion Polymerization Mechanism and Kinetics, Progress in Polymer Science, 31, 443-486, 2006.
- [18] Widiyandari H., Iskandar F., Hagura N. and Okuyama K., Preparation and Characterization of Nanopigment Poly (Styrene-co-n-Butyl Acrylate-co-Methacrylic acid) Composite Particles by High Speed Homogenization Assisted Suspension Polymerization, Journal of Applied Polymer Science, 108, 1288-1297, 2008.
- [19] Andami F., Ataefard M., Najafi F. and Saeb M.R., Fabrication of Black Printing Toner through in situ Polymerization: An Effective Way to Increase Conversion, Progress in Color, Colorants and Coatings, 8, 115-121, 2015.
- [20] Andami F. and Ataefard M., From Suspension Toward Emulsion and Mini-Emulsion Polymerization to Control Particle Size, Particle Size Distribution and Sphericity of Printing Toner, Pigment and Resin Technology, 45(5), 363-370, 2016.
- [21] Ataefard M., Sadati Tilebon S.M. and Saeb M.R., Intelligent Modeling and Optimization of Emulsion Aggregation Method for Producing Green Printing Ink, Green Processing and Synthesis, 8(1), 703-718, 2019.
- [22] Zang Y., Ye M., Han A. and Ding Y., Preparation of Nano-Encapsulated Polyethylene Wax Particles for Color Toner by In Situ Emulsion Polymerization, Journal of Applied Polymer Science, 2019.

ence, 134(2), 44399, 2017.

[23] Fu S., Xu C., Du C., Tian A. and Zhang M., Encapsulation of CI Pigment Blue 15:3 Using a Polymerizable Dispersant via Emulsion Polymerization, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 384, 68-74, 2011.

[24] Babaei B., Najafi M. and Ataefard M., Production of Electrophotographic Toner Using in situ Emulsion Copolymerization of Styrene-Butyl Acrylate, Advanced Materials and Novel Coating, 36, 2678-2688, 2021.

[25] Maiti J. and Basfar A.A., Encapsulation of Carbon Black by Surfactant Free Emulsion Polymerization Process, Macromolecular Research, 25(2), 120-127, 2017.

[26] Mahabadi H., Stocum A., Xerox's Emulsion Aggregation Toner-An Environmentally Friendly Technology, Xerox Corporation, 1, 1-5, 2006.