

## تولید تونر چاپگرهای لیزر جت به روش پلیمریزاسیون امولسیون در جا

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

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران، صندوق پستی: ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

۲- استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران، صندوق پستی: ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

۳- دانشیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۰۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۶/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۳۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۷/۱۶

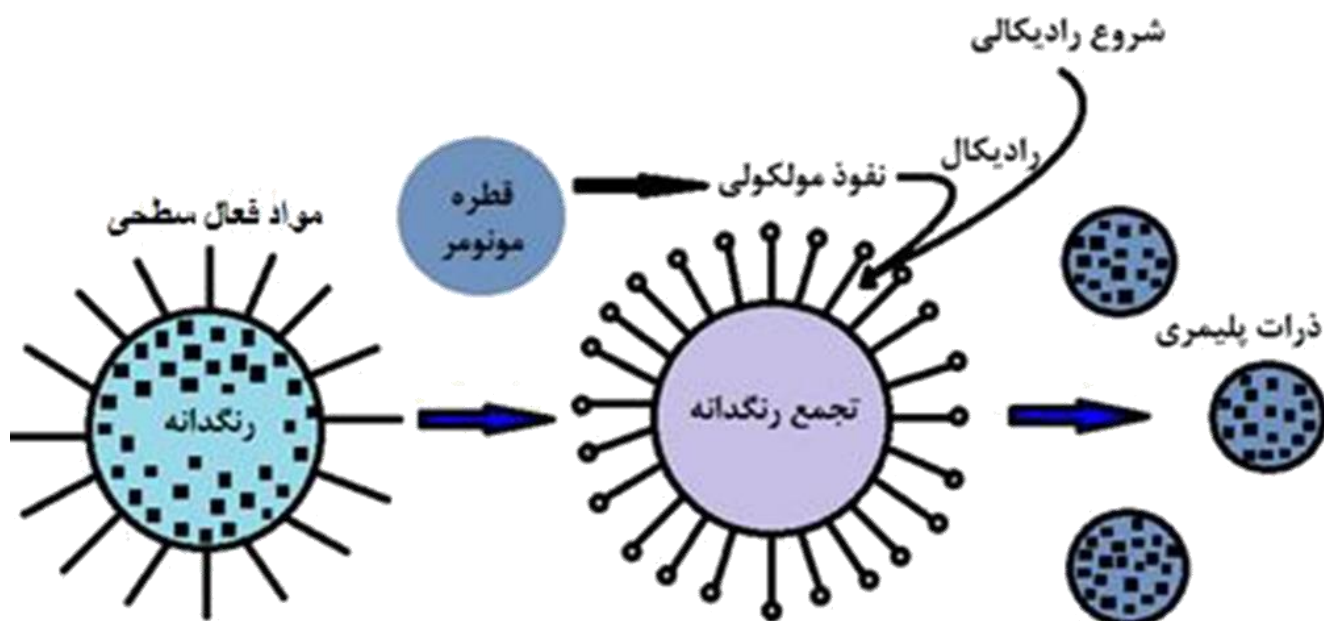
### چکیده

از گذشته تا به امروز روش‌های مختلفی از چاپ برحسب کاربرد مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله پرکاربردترین این روش‌ها می‌توان روش چاپ الکتروفوتوگرافی را نام برد. تقاضای روزافزون این روش چاپ اهمیت دست‌یابی به تصاویر مطلوب با وضوح بالا را در الکتروفوتوگرافی افزایش می‌دهد. از این رو فرآیند و موادی که در آن مورد استفاده قرار می‌گیرند پیوسته در حال بهبود و پیشرفت هستند. در این مقاله در ابتدا تونر و اجزا سازنده آن معرفی، سپس ویژگی‌های تأثیرگذار بر کیفیت تونر بیان شده است. در ادامه روش‌های مختلف تولید تونر، به‌طور خاص تولید تونر به روش پلیمریزاسیون امولسیون مورد بررسی قرار گرفته است. روش پلیمریزاسیون امولسیون به دلیل قابلیت ایجاد کامپوزیتی با ساختار کپسول شده و ذرات کروی و همچنین درصد تبدیل بالای واکنش می‌تواند در تولید تونر بسیار مورد توجه قرار گیرد. در این راستا، ضمن معرفی و بررسی تأثیر عوامل مختلف این روش بر خواص تونر به دست آمده، مزایای آن نسبت به سایر روش‌های تولید تونر تشریح می‌گردد.

### واژه‌های کلیدی

تونر، چاپگر لیزر جت، پلیمریزاسیون امولسیون، کپسول‌سازی.

### چکیده تصویری



## Production of Laser Jet Printer Toner by in Situ Emulsion Polymerization Method

Bahareh Babaei<sup>1</sup>, Mohsen Najafi<sup>\*1</sup>, Maryam Ataefard<sup>2</sup>

1-Department of Polymer Engineering, Qom University of Technology, P. O. Box: 1519-37195, Qom, Iran.

2-Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

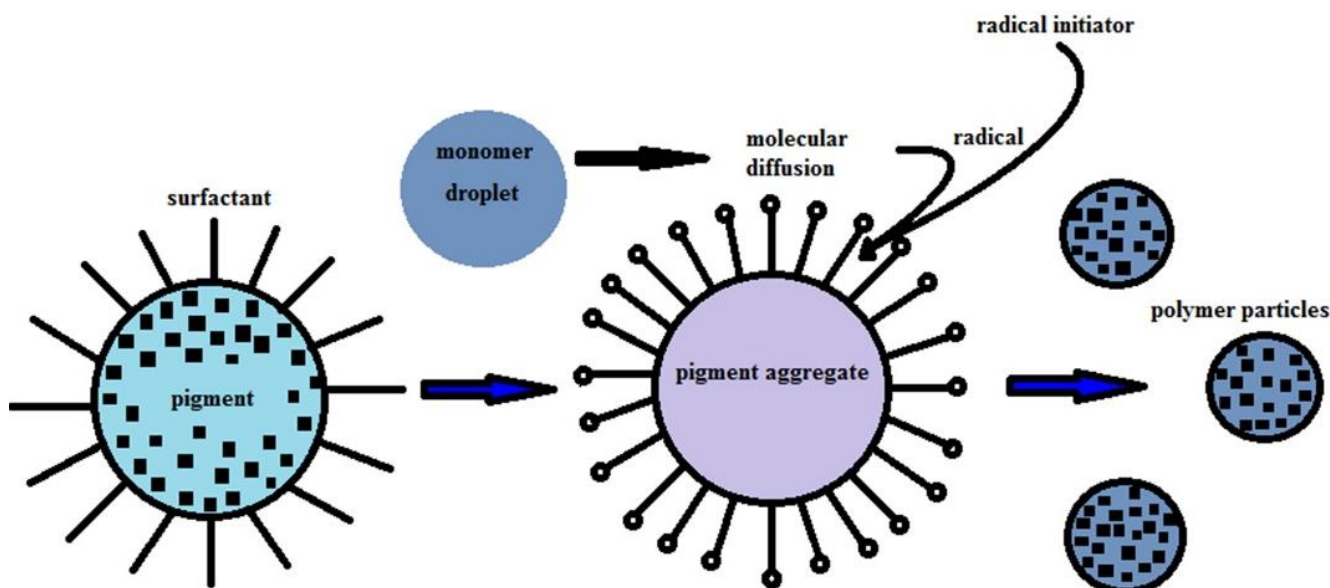
### Abstract

From the past to the present day, various methods of printing have been used in terms of application, among which the most widely used method of them is electrophotography. The increasing demand for this technique increases the importance of obtaining high-resolution images in electrophotography. Therefore, the processes and the materials that are used are continuously improving and progressing. In this paper, at the first the toner and its components are introduced, then the properties of toner that effect on its quality is expressed. Followed by, different methods of toner production, especially the in situ emulsion polymerization method are described. The emulsion polymerization can be of great interest in toner production because of its ability to form composite particles with encapsulated structure and spherical shape as well as high reaction conversion. In this regard, different effective parameters and components of this method to produce of toner are introduced. Finally, the benefits of this method are expressed in comparison to other production methods of toner.

### Keywords

Toner, Laser jet printer, Emulsion polymerization, Encapsulation.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

مشخصات رنگی بر میزان شارژپذیری نیز مؤثرند. رزین‌هایی که نقش بستر را در تونر ایفا می‌کنند بخش اعظم حجم تونر را شامل می‌شوند و معمولاً از کopolymerهای استایرن-نرمال بوتیل اکریلات<sup>۶</sup> می‌باشند.

از آنجایی که در سیستم چاپی، دمای انتقال شیشه‌ای<sup>۷</sup>، گرانی و شارژپذیری ذرات نقش مهمی را ایفا می‌کنند، انتخاب مونومرها یا کومونومرها مناسب بسیار حائز اهمیت است. قرار گرفتن دمای انتقال شیشه‌ای تونر در محدوده بهینه بین ۵۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد ضروری است زیرا اگر دمای انتقال شیشه‌ای کمتر از ۵۰°C باشد در حین فرآیند چاپ موجب پدیده چسبیدن ذرات تونر به یکدیگر و نیز مسدود شدن مسیرهای حرکت در دستگاه چاپ می‌شود، از طرفی اگر دمای انتقال شیشه‌ای بیش از ۷۰°C باشد، در حین فرآیند چاپ حالت چسبندگی مطلوب ذرات به سطح به دلیل عدم انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمری وجود نخواهد داشت [۳].

رزین‌های استایرن-بوتیل‌اکریلات به دلیل خواص مطلوبی که از خود نشان می‌دهند؛ نظیر قیمت مناسب، بازده واکنش بالا، حساسیت اندک به رطوبت و قابلیت کنترل جرم مولکولی و شارژ الکتریکی آسان، در تولید بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴]. همان‌طور که ذکر شد دمای انتقال شیشه‌ای یکی از خواص بسیار مهم تونرهاست که کنترل آن با انتخاب سامانه کومونومر مناسب قابل انجام است. در این راستا روابط ریاضی مختلفی برای پیش‌بینی خواص کopolymer نهایی وجود دارد که در خصوص دمای انتقال شیشه‌ای برای یک سیستم دو جزئی می‌توان به رابطه فوکس<sup>۸</sup> (رابطه ۱) اشاره کرد.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

که  $w_1$ ،  $w_2$  جز وزنی مونومر در کopolymer و  $T_{g1}$ ،  $T_{g2}$  دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به همopolymerها هستند [۵].

چاپگرهای لیزر جت<sup>۱</sup> بر پایه فناوری الکتروفوتوگرافی<sup>۲</sup> عمل می‌کنند و مرکب مورد استفاده در آن‌ها تونر<sup>۳</sup> است. سازوکار عملکرد این چاپگرها بدین صورت است که ابتدا یک تصویر مخفی توسط لیزر یا نور ساطع شده از یک منبع نوری بر روی درام حساس به نور<sup>۴</sup> آن‌ها ایجاد می‌شود و تونر به سبب اختلاف پتانسیل الکتریکی از مخزن مرکب به نقاط تصویری انتقال می‌یابد. سطح چاپی توسط منبع بار الکتریکی دارای بار مخالف شده و تونر با نیروی الکترواستاتیکی و به سبب تماس غلتک و سطح چاپی بر روی سطح چاپی قرار می‌گیرد. به‌منظور ایجاد چاپی پایدار، حرارت و فشار توسط غلتک ذوب به سطح چاپی اعمال شده و تونر بر سطح چاپ شونده ذوب و تثبیت می‌شود. در نهایت نشانه‌های باقی‌مانده بر سطح درام هم به روش الکتریکی و هم به روش مکانیکی پاک‌سازی می‌شوند تا منجر به ایجاد خش در تصاویر نشوند. در شکل ۱ تصویر شمایی از فرآیند الکتروفوتوگرافی نشان داده شده است [۱].

## ۲- تونر

تونر مورد استفاده در روش الکتروفوتوگرافی پودری بوده و متشکل از رنگ‌دانه، رزین پلیمری و افزودنی‌هاست و در دو نوع تک‌جزئی و دوجزئی تولید می‌شود. تونرهای تک‌جزئی به سبب وجود یا عدم وجود اکسید آهن در آن‌ها به دو دسته مغناطیسی و غیرمغناطیسی تقسیم می‌شوند که نوع غیر مغناطیسی آن‌ها عمدتاً در سامانه‌های چاپ با سرعت پایین کاربرد دارند. تونرهای دوجزئی معمولاً در دستگاه‌های فتوکپی استفاده می‌شوند [۲]. رنگ‌دانه‌های مورد استفاده در تولید تونر سیاه عموماً کربن سیاه<sup>۵</sup> یا دوده هستند که ثبات نوری و حرارتی و قیمت مناسبی دارند و علاوه بر تعیین

<sup>6</sup> Styrene-n-Butyl acrylate

<sup>7</sup> Glass transition temperature ( $T_g$ )

<sup>8</sup> Fox

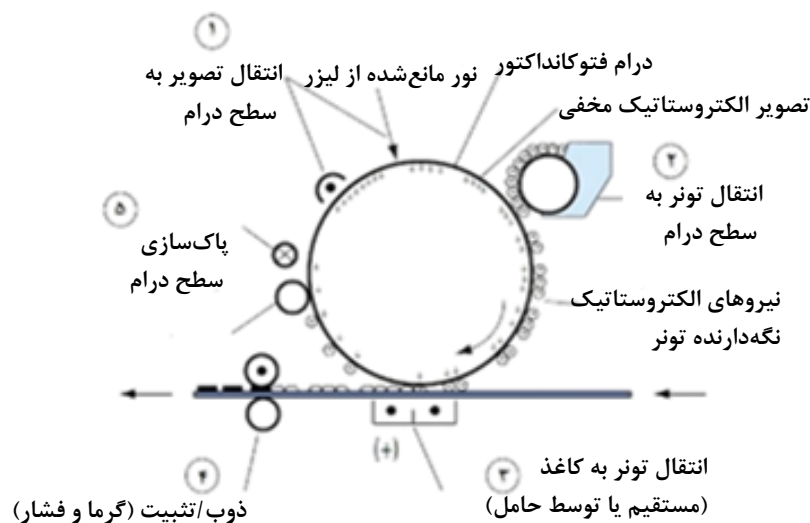
<sup>1</sup> Laser jet printer

<sup>2</sup> Electrophotography

<sup>3</sup> Toner

<sup>4</sup> Photoconductor

<sup>5</sup> Carbon black



شکل ۱- فرآیند چاپ به روش الکتروفوتوگرافی [۱].

## مقاله

گرم نشود و زیر دمای  $T_g$  باشد، بین ذرات آن انسجام ایجاد نشده و به خوبی به سطح چاپی نمی چسبد و مقداری از آن روی غلتک ذوب باقی می ماند که به این پدیده آفست سرد<sup>۵</sup> می گویند. از طرفی اگر تونر بیش از مقدار کافی گرم شود ذرات آن به هم چسبیده و روی کاغذ جریان پیدا می کند که به آن آفست گرم<sup>۶</sup> می گویند [۹].

## ۴- روش های تولید تونر

به طور کلی روش های تولید تونر به دو دسته ی فیزیکی<sup>۷</sup> و شیمیایی تقسیم می شوند. هر کدام از این روش ها مزایا و معایبی دارند که انتخاب آن ها به عملکرد مورد انتظار برای ذرات تونر بستگی دارد. در عمده روش های فیزیکی ابتدا مونومرها را پلیمریزه کرده، شسته و خشک می کنند. سپس آن را با دیگر اجزاء تونر به صورت خشک مخلوط کرده و آن ها را گرم می کنند. در ادامه مخلوط خمیری شکل حاصل را سرد کرده و پراکنش حاصل را آسیاب می کنند. در نهایت ذرات تونر با اندازه مطلوب را جداسازی کرده و با افزودنی های سطحی مخلوط می کنند. تولید تونر به روش تجمع امولسیونی<sup>۸</sup> یکی دیگر از روش های فیزیکی بوده که در آن مخلوطی از پراکنش رزین سنتز شده به روش امولسیونی به همراه رنگ دانه و دیگر اجزاء تونر در آب تهیه می شود و آن را به کمک همزن یکنواخت می کنند و سپس در دمایی نزدیک به دمای انتقال شیشه ای پلیمر ماده ای منعقدکننده به آن افزوده می شود. با افزایش مجدد دمای سیستم، پلیمر اجزاء تونر را در بر گرفته و ذراتی با ویژگی های نسبتاً مطلوب ایجاد می شود [۲].

مهم ترین روش های شیمیایی روش های پلیمریزاسیون درجا<sup>۹</sup> می باشند. از کاربردی ترین روش های پلیمریزاسیون درجا و تولید تونر سیاه می توان روش های امولسیونی<sup>۱۰</sup> و مینی امولسیونی<sup>۱۱</sup> و سوسپانسیونی<sup>۱۲</sup> را نام برد [۶]. در روش های پلیمریزاسیونی درجا فرآیند پلیمریزاسیون و تشکیل رزین در حضور سایر افزودنی های تونر نظیر رنگ دانه و عامل کنترل بار الکتریکی انجام می شود که این اجزاء عمل هسته گذاری در پلیمریزاسیون را انجام می دهند. سازوکار روش سوسپانسیونی به این صورت است که ابتدا اجزاء تونر در مونومر در حضور آب به عنوان فاز پیوسته و عامل پراکنش دهنده<sup>۱۳</sup> پخش می شوند و پلیمریزاسیون درون قطرات مونومر انجام می شود که پس از جداسازی عامل پراکنش کننده و شستن و خشک کردن، محصول با افزودنی های سطحی مخلوط می شود [۱۰]. تونرهای تولید شده به روش های پلیمریزاسیونی درجا ذراتی کروی با اندازه ذرات کوچک تر و توزیع اندازه ذرات یکنواخت تری را نسبت به

از مهم ترین افزودنی های مورد استفاده در تونر عامل کنترل بار الکتریکی<sup>۱</sup>، واکس<sup>۲</sup>ها از جمله واکس های پلی الفینی و ذرات ریز معدنی مانند سیلیکا را می توان نام برد. عامل کنترل بار الکتریکی، میزان بار الکتریکی و پایداری آن در تونر را کنترل می کند. میزان شارژ تونر عموماً با نسبت شارژ به وزن (q/m) تعریف می شود. واکس ها به سبب کاهش کشش سطحی در تونر منجر به سهولت جدایی آن از غلتک حرارتی شده و مقاومت در برابر رطوبت و سایش تصاویر چاپی را افزایش می دهند. ذرات سیلیکا که از افزودنی های سطحی می باشند، باعث انتقال بهتر تونر به سطح چاپی، کنترل بار و پایداری آن بر سطح تونر و جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات تونر می شوند [۶].

## ۳- اثر ویژگی های تونر بر کیفیت تصاویر

از جمله عواملی که بر کیفیت تصاویر حاصل شده از چاپ تونر تأثیر زیادی دارند می توان اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات<sup>۳</sup>، شکل هندسی ذرات و دمای انتقال شیشه ای رزین را نام برد. هر چه میانگین اندازه ذرات تونر کوچک تر باشد، چگالی نقاط رنگی و به دنبال آن وضوح تصاویر چاپ شده بیشتر خواهد بود و از طرفی چون ذرات با حداقل فضای خالی به صورت لایه ای نازک بر روی سطح چاپی قرار می گیرند سطح چاپی هموارتر بوده و تونر مصرفی کمتر خواهد شد.

توزیع باریک اندازه ذرات تونر منجر به یکنواختی سطح چاپی و توزیع یکنواخت بار الکتریکی در سطح آن و در نتیجه بهبود کیفیت چاپ می شود. هر چه شکل ذرات تونر کروی تر و منظم تر باشد، جریان پذیری بهتر شده و توزیع یکنواختی از بار الکتریکی در سطح آن ایجاد می شود. از طرفی به دلیل کاهش اصطکاک تونر با تیغه پاک کننده، پاک کردن درام حساس به نور به خوبی صورت نمی گیرد. پس باید حالتی بهینه برای ریخت ذرات در نظر گرفته شود که ذرات کاملاً کروی یا کاملاً بی شکل نباشند [۷]. محدوده توزیع اندازه ذرات را می توان با استفاده از عامل طول (رابطه ۲) بررسی کرد.

$$\text{Span} = \frac{d(90) - d(10)}{d(50)} \quad (2)$$

$d(50)$  قطر  $(\mu_m)$  را نشان می دهد که در آن نیمی از ذرات دارای اندازه زیر این مقدار هستند و به همین ترتیب  $d(90)$  و  $d(10)$  تعریف می شوند. برای بررسی ریخت نیز تابع شکل<sup>۴</sup> (SF) (رابطه ۳) تونر را معیاری برای فاصله شکل ذرات از حالت ایده آل کروی در نظر گرفته اند.

$$\text{SF} = 0.9 \text{PM}^2 / 4\pi(A - \text{PM}/2) \quad (3)$$

که PM محیط تصویر ذرات  $(\mu_m)$  و A مساحت تصویر ذرات  $(\mu_m)$  می باشند [۸].

ذوب آخرین مرحله در فرآیند چاپ الکتروگرافی است که کیفیت نوری و فیزیکی چاپ را تحت تأثیر قرار می دهد. اگر تونر به اندازه کافی

<sup>5</sup> Cold offset

<sup>6</sup> Hot offset

<sup>7</sup> Pulverized

<sup>8</sup> Emulsion aggregation (EA)

<sup>9</sup> In situ polymerization

<sup>10</sup> Emulsion polymerization

<sup>11</sup> Mini emulsion polymerization

<sup>12</sup> Suspension polymerization

<sup>13</sup> Dispersant agent

<sup>1</sup> Charge control agent (CCA)

<sup>2</sup> Wax

<sup>3</sup> Particle size distribution (PDI)

<sup>4</sup> Shape function

می‌شوند برخوردارند؛ پس امکان کنترل بهتر دمای سیستم و توزیع وزن مولکولی در آن‌ها وجود دارد. شروع‌کننده‌های AIBN قابلیت حل شدن در آب را ندارند و در مونومری مثل استایرن حل می‌شوند پس در برخی موارد نمی‌توانند عملکرد مطلوبی داشته باشند. در برخی از سامانه‌های امولسیون‌ی از بافرها برای کنترل pH استفاده می‌شود زیرا کاهش pH می‌تواند منجر به تجزیه سریع شروع‌کننده شود. از جمله بافرها می‌توان سدیم بی‌کربنات<sup>۹</sup> را نام برد [۱۲].

#### ۴-۱-۲- نظریه هارکینز

تاکنون نظریه‌های گوناگونی برای فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون مطرح شده‌اند که از میان آن‌ها نظریه هارکینز به‌عنوان مدلی ایده‌آل در نظر گرفته شده است؛ با این فرض که مونومر کاملاً در آب نامحلول و با پلیمر امترج‌پذیر است. این فرآیند طی سه مرحله انجام می‌شود.

در مرحله اول تشکیل ذرات یا هسته‌زایی مایسلی اتفاق می‌افتد؛ در حالتی که غلظت مواد فعال سطحی موجود در سامانه‌ها بالاتر از CMC باشد؛ یعنی در نقطه‌ای که با افزایش غلظت مواد فعال سطحی آزاد در فاز آبی، دیگر مواد فعال سطحی اضافی محلول در آب وجود نداشته باشد. رادیکال‌های آزاد ناشی از تجزیه شروع‌کننده با ورود به مایسل‌های دربرگیرنده مونومرها پلیمریزاسیون را شروع می‌کنند. در این بخش به دلیل هسته‌زایی ذرات افزایش سرعت واکنش اتفاق می‌افتد [۱۲].

در مرحله دوم رشد ذرات با سرعت واکنش ثابت اتفاق می‌افتد. ذرات پلیمری در حال رشد رادیکال‌های آزاد را جذب کرده و با پیشرفت واکنش رشد می‌کنند. مونومرها نیز پیوسته از قطرات مونومری توسط فاز آبی به ذرات پلیمری نفوذ می‌کنند تا آنجا که قطرات تمام شوند و واکنش اختتام یابد [۱۲].

در مرحله سوم تعداد ذرات پلیمری ثابت است و با کاهش غلظت مونومر در ذرات پلیمری سرعت واکنش کاهش می‌یابد و رفته‌رفته اختتام واکنش صورت می‌گیرد. در طی این مرحله گرانیروی داخل ذرات افزایش می‌یابد که به دنبال آن کاهش غلظت رادیکال و سرعت پلیمریزاسیون اتفاق می‌افتد [۱۲].

#### ۵- تولید تونر به روش پلیمریزاسیون امولسیون

مونومرهای استایرن-بوتیل‌اکریلات در فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون در حضور رنگ‌دانه به‌خوبی توانایی ایجاد شکل هسته‌پوسته<sup>۱۰</sup> را دارند، زیرا شباهت حلقه‌های بنزن استایرن به ساختار آروماتیک رنگ‌دانه نیروهای جاذب بین رنگ‌دانه و استایرن را بهبود می‌بخشد و از طرفی کوپلیمرهای حاوی بوتیل‌اکریلات دمای انتقال شیشه‌ای پایینی دارند که منجر به چسبیدن بهتر آن‌ها به هم می‌شود [۱۳]. این مسئله در تولید تونر بسیار حائز اهمیت است زیرا در پلیمریزاسیون امولسیون متداول افزودنی‌های داخلی نظیر رنگ‌دانه و واکنش‌دهنده می‌توانند وارد مایسل‌ها شوند

تونرهای تولید شده با روش‌های دیگر دارا می‌باشند. این در حالی است که ذرات در روش‌های فیزیکی نسبت به سایر روش‌های شیمیایی شکل هندسی نامنظم‌تر، اندازه بزرگ‌تر و توزیع اندازه ذرات پهن‌تری دارند که این امر دلیل وضوح و کیفیت پایین تصویر و مصرف بیش‌تر تونر در تصاویر چاپ‌شده از این تونرهاست [۶].

#### ۴-۱-۱- روش پلیمریزاسیون امولسیون

##### ۴-۱-۱-۱- اجزا تشکیل‌دهنده

در این روش پلیمریزاسیون محیط واکنش یک سیستم چند فازیه بوده، که عموماً آب به عنوان نقش فاز پیوسته به دلایل زیست محیطی، در دسترس و ارزان بودن، ایمنی و ظرفیت گرمایی بالا، گرانیروی کم و ضریب انتقال حرارت کمی که دارد، انتخاب می‌شود. در این روش، واکنش پلیمریزاسیون درون ذراتی که در حین واکنش شکل می‌گیرند و بواسطه وجود مواد فعال سطحی<sup>۱</sup> پایدار می‌گردند انجام می‌شود. حلالیت جزئی مونومرها در آب در این روش ضروری بوده تا بتواند مسیر نفوذ مونومرها از قطرات مونومر که در ابتدا در محیط واکنش پراکنده می‌باشند، به سمت ذرات پلیمری شکل گرفته را تضمین کند. مواد فعال سطحی که در این سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرند عموماً سدیم‌دودسیل‌سولفات<sup>۲</sup> و ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید<sup>۳</sup> هستند که پایداری کلونیدی ذرات لاتکس را فراهم می‌کنند. اگر از مواد فعال سطحی به مقدار زیاد استفاده شود هسته‌زایی زیاد رخ داده و ذرات با اندازه کوچک‌تری در نهایت تولید می‌شوند. اما اگر مقدار مواد فعال سطحی خیلی کم باشد احتمال تجمع ذرات لاتکس در حین واکنش افزایش یافته و پایداری لاتکس کاهش می‌یابد [۱۱، ۱۲].

در این روش عموماً از شروع‌کننده‌های رادیکالی استفاده می‌شود، شروع‌کننده‌ها در فاز پراکنده تجزیه شده و در اوایل واکنش با حمله به مونومرهای آزاد در فاز پیوسته رشد کرده و هسته‌گذاری همگن را رقم می‌زنند و یا با نفوذ به درون مایسل‌ها هسته‌گذاری ناهمگن را رقم می‌زنند. در ادامه عموماً رادیکال توسط ذرات پلیمری در حال رشد شکل گرفته جذب و واکنش‌های انتشار و اختتام را در داخل ذرات باعث می‌گردند. می‌توان گفت نقش شروع‌کننده‌ها در پلیمریزاسیون‌های امولسیون‌ی هسته‌زایی ذرات و فراهم آوردن شار رادیکالی در تمام مدت پلیمریزاسیون است که از جمله آن‌ها می‌توان پرسولفات<sup>۴</sup>‌ها، هیدروپراکسید<sup>۵</sup>‌ها، بنزوئیل‌پراکساید<sup>۶</sup>، آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل<sup>۷</sup> و ریداکس<sup>۸</sup> را نام برد. سامانه‌های حاوی شروع‌کننده ریداکس از مزیت شیمی اکسایش-کاهش که منجر به ایجاد رادیکال‌ها در دمای پایین

<sup>1</sup> Surfactant

<sup>2</sup> Sodium dodecyl sulfate

<sup>3</sup> Cetyltrimethylammonium bromide

<sup>4</sup> Persulfate

<sup>5</sup> Hydroperoxide

<sup>6</sup> Benzoyl peroxide

<sup>7</sup> Azobisisobutyronitrile (AIBN)

<sup>8</sup> Redox

<sup>9</sup> Sodium bicarbonate/

<sup>10</sup> Core shell morphology



## مقاله

سیاه تولید کردند. شرح مواد مورد استفاده این واکنش در جدول ۱ آورده شده است. در این کار در ابتدا تمام اجزا واکنش به مدت ۱۵ دقیقه در سرعت ۸۰۰۰ rpm با استفاده از یک همزنایزر مکانیکی مخلوط شدند و سپس به یک بالن شیشه‌ای قرار گرفته در حمام آب ۴۰ درجه سانتی‌گراد مجهز به اتمسفر نیتروژن<sup>۱</sup> و همزن مکانیکی با دور ۴۰۰ rpm منتقل شدند. پس از گذشت ۶ ساعت، لاتکس حاصل صاف‌شده و با آب دیونیزه شسته و سپس خشک شد.

بهتر است تونر پودری حاصل به‌منظور حذف مواد فعال سطحی و مونومرهای باقی‌مانده با آب دیونیزه شستشو شود تا خواص شارژی پایدارتری را تحت شرایط دما و رطوبت بالا و همچنین در شرایط دما و رطوبت پایین از خود نشان دهد. تونر به‌دست آمده از این آزمایش ذراتی بسیار کوچک در اندازه زیر میکرون دارد. سایر مشخصات این تونر در جدول ۲ قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که تونر تولید شده شکلی نسبتاً کروی با توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریک و دمای انتقال شیشه‌ای مناسبی دارد. همچنین میزان درصد تبدیل واکنش، میزان قابل قبولی است [۸].

## ۶- اثر عوامل مختلف بر تولید تونر به روش پلیمریزاسیون امولسیونی

### ۶-۱- اثر مواد فعال سطحی

مواد فعال سطحی به پایداری واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی کمک می‌کنند و مقدار آن رابطه مستقیمی با پایداری پراکنش دارد. زانگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۵] واکس پلی‌اتیلن را به کمک مونومرهای استایرن و بوتیل‌اکریلات در جهت تولید تونر، به روش پلیمریزاسیون امولسیونی کپسول‌سازی کردند.

پس در ذرات پلیمری جای نمی‌گیرند و پایداری پراکنش پلیمریزاسیون را کاهش می‌دهند که در نتیجه آن ممکن است افزودنی‌ها بر روی درام حساس به نور باقی بمانند. پس ایجاد ساختاری هسته پوسته که افزودنی‌ها در هسته ذرات تونر و کوپلیمر در بخش پوسته قرار گیرد بسیار ضروری است.

تولید تونرها به روش پلیمریزاسیون امولسیونی و با استفاده از مونومرهای نام‌برده به این صورت است که ابتدا افزودنی‌های داخلی به کمک مواد فعال در سطح و چرخش هم‌زن در آب پراکنده می‌شوند و مایسل‌هایی به اشتباه آن‌ها را دربر می‌گیرد، سپس مونومرها به سیستم اضافه می‌شوند و رادیکال‌های آزاد ایجاد شده ناشی از تخریب شروع‌کننده به مایسل‌هایی که به اشتباه ایجاد شده‌اند نفوذ می‌کنند و واکنش پلیمریزاسیون روی سطح افزودنی‌ها انجام می‌شود. به کمک این روش که کپسول‌کردن<sup>۱</sup> نیز نامیده می‌شود می‌توان به ذراتی با اندازه در حد میکرون یا کم‌تر توسط کاهش اندازه ذرات افزودنی‌ها دست یافت. از طرفی توزیع بهتر رنگ‌دانه در پلیمر حاصل، استفاده از رنگ‌دانه بیش‌تر، کنترل متوسط جرم مولکولی و توزیع وزن آن، دمای انتقال شیشه‌ای و خواص الاستیسیته پلیمر حاصل بدون تأثیر افزودنی‌های داخلی ممکن خواهد بود [۱۶-۱۴، ۱۱]. لازم به ذکر است که فشار موردنیاز برای انجام پلیمریزاسیون امولسیونی نزدیک به فشار اتمسفر است، اما از آنجا که اکسیژن موجود در فضای راکتور رادیکال‌های آزاد ایجاد شده را مصرف می‌کند بهتر است واکنش تحت اتمسفر نیتروژن انجام گیرد. دمای واکنش مناسب باید به‌گونه‌ای باشد که شروع‌کننده بتواند در آن تجزیه شود و واکنش قابلیت انتشار داشته باشد و نیز راکتور قابلیت آزادسازی حرارت ناشی از پلیمریزاسیون گرمازا را داشته باشد [۱۲].

اندامی و همکارانش [۸] تونر سیاه را با استفاده از پلیمریزاسیون امولسیونی مونومرهای استایرن و بوتیل‌اکریلات در حضور رنگ‌دانه کربن

جدول ۱- فرمول‌بندی پلیمریزاسیون برای تولید تونر به روش پلیمریزاسیون امولسیونی [۸].

عامل اتصال عرضی <sup>۳</sup>	پایدارکننده پلی وینیل استات <sup>۴</sup>	شروع‌کننده ریداکس	سدیم دو دسیل سولفات	آب	کربن سیاه	بوتیل‌اکریلات	استایرن	مواد
۶	۵	۱	۱/۲	۶۰۰	۴	۲۰	۸۰	میزان اجزاء (گرم)

جدول ۲- ویژگی‌های تونر به‌دست‌آمده به روش پلیمریزاسیون امولسیونی [۸].

درصد تبدیل	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	تابع شکل	Uniformity	span	ویژگی
۷۶	۷۱/۷	۱/۸	۱/۸۴	۱/۸۴	میزان

<sup>۱</sup> Nitrogen purging

<sup>۲</sup> Zang

<sup>۳</sup> HDDA

<sup>۴</sup> Polyvinyl acetate

انتقال شیشه‌ای بوتیل‌اکریلات ۴۱- درجه سانتی‌گراد و استایرن ۱۰۴ درجه سانتی‌گراد و NaSS برابر با ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد است. نسبت وزنی ۱:۴ از استایرن و بوتیل‌اکریلات برای تولید تونر مناسب است و چون مقدار کمی از NaSS مورد نیاز است، تأثیر چندانی بر دمای انتقال شیشه‌ای ندارد اما باعث تغییر در اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات می‌شود، افزودن آن تا غلظت ۵ درصد وزنی باعث کاهش اندازه ذرات می‌شود که به دلیل افزایش حلالیت مونومر در آب است و با افزایش آن تا ۱۱ درصد وزنی اندازه ذرات را افزایش می‌دهد اما با افزودن مقادیر بیش‌تر از آن تغییری در اندازه ذرات مشاهده نمی‌شود. افزودن NaSS تا ۵ درصد وزنی موجب باریک شدن توزیع اندازه ذرات شده و با افزایش آن تا درصد وزنی‌های بیش‌تر توزیع اندازه ذرات پهن‌تر خواهد شد [۱۷].

کاهش اندازه ذرات با افزایش میزان NaSS تا ۵ درصد وزنی و میزان ثابت کربن سیاه به این دلیل است که افزایش NaSS منجر به افزایش تجمع ذرات یونی قرارگرفته روی سطح ذرات می‌شود. این اثر دفع الکترواستاتیک را منجر می‌شود که پراکنش بهتر کربن سیاه در سیستم را ایجاد می‌کند. با ثابت شدن میزان اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات بعد از غلظت ۱۱ درصد وزنی NaSS پراکنش کربن سیاه بهبود یافته و با افزایش قدرت یونی سیستم، شارژپذیری بیش‌تر ذرات را منجر می‌شود. این موضوع باعث کاهش ضخامت لایه الکترواستاتیک سطح ذرات شده و قابلیت منعقدشدن سریع‌تر را به ذرات می‌دهد. آن‌ها در این پژوهش دریافته‌اند که میزان ۵ درصد وزنی از NaSS و ۱۵ درصد وزنی از کربن سیاه برای دستیابی به تونری با ساختار هسته‌پوسته‌ی پایدار با اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات مطلوب مناسب است [۱۷].

کاسادو<sup>۷</sup> و همکارانش [۱۸] نیز به روش پلیمریزاسیون امولسیون بدون مواد فعال سطحی، ساختاری هسته‌پوسته را از ذرات کربن سیاه و مونومرهای بوتیل‌اکریلات، متیل‌متاکریلات<sup>۸</sup> و آلیل‌متاکریلات<sup>۹</sup> به‌عنوان یک مونومر شبکه‌ای‌کننده ایجاد کردند.

جدول ۳ - مقایسه اندازه ذرات و پایداری واکس پلی‌اتیلن/پلی‌استایرن - بوتیل‌اکریلات با مقادیر مختلف مواد فعال سطحی [۱۵].

آزمایش	ماده فعال سطحی TX-100 <sup>۱۰</sup> (g)	اندازه (nm)	پایداری امولسیون
۱	۰/۴	۴۵۸	ایجاد کلوخه بعد از ۲۴ ساعت
۲	۰/۶	۳۲۱	رسوب بعد از ۲۴ ساعت
۳	۰/۸	۲۸۳	۱۰ روز
۴	۱	۱۴۷	۳ ماه

در این کار چندین آزمایش با مقادیر مختلفی از مواد فعال سطحی در حضور مقادیری ثابت از مونومرها، شروع‌کننده و واکس پلی‌اتیلن انجام شده که این نسبت‌های یکسان عبارت‌اند از: ۷/۵ گرم استایرن، ۲/۵ گرم بوتیل‌اکریلات، ۲/۵ گرم واکس پلی‌اتیلن و ۰/۲ گرم شروع‌کننده پتاسیم‌پرسولفات<sup>۱</sup> [۱۵].

جدول ۲ مقایسه اندازه ذرات و پایداری واکس پلی‌اتیلن/پلی‌استایرن-بوتیل‌اکریلات با مقادیر مختلف مواد فعال سطحی را نشان می‌دهد. در مقادیر کم مواد فعال سطحی، امولسیون ۲۴ ساعت پس از پایان واکنش رسوب کرده و کلوخه<sup>۲</sup> ایجاد می‌شود که این پدیده حاکی از پایداری بسیار کم امولسیون بوده و منجر به افزایش اندازه ذرات می‌شود. همچنین با کاهش میزان مواد فعال سطحی اندازه ذرات کاهش یافته است که این موضوع با تئوری موجود نیز تطابق دارد. مقدار ۱ گرم مواد فعال سطحی (معادل با ۰/۱۰ درصد از مونومرها) هم به لحاظ اندازه ذرات و هم به لحاظ پایداری امولسیون مقداری بهینه است [۱۵].

مواد فعال سطح علاوه بر مزایایی که دارند، در محصول نهایی مشکلاتی ایجاد می‌کنند. چون ماهیت صابونی دارند باعث می‌شوند ذرات تونر رطوبت را جذب کنند که این مسئله منجر به کاهش چسبندگی بین تونر و بستر چاپی، شارژپذیری کم‌تر و جریان‌پذیری ضعیف آن می‌شود. برای حل این مشکلات و حذف مواد فعال سطحی از سیستم دو راه‌حل وجود دارد:

حذف مواد فعال سطحی از محصول نهایی  
عدم استفاده از مواد فعال سطحی در واکنش

چون حذف مواد فعال سطح از محصول نهایی دشوار بوده و فرآیند مقرون‌به‌صرفه نیست و روش دوم مناسب‌تر است. به‌منظور حذف مواد فعال سطحی از واکنش می‌توان مقدار کمی از مونومرهای عامل‌دار فعال در سطح با حلالیت بالا در آب، مانند مونومر سدیم‌استایرن‌سولفونات<sup>۳</sup> را به‌جای مواد فعال سطحی به کار برد [۱۷، ۱۲]. میاتی<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۷] با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیونی بدون مواد فعال سطحی، ساختاری هسته‌پوسته از مونومرهای استایرن، بوتیل‌اکریلات و NaSS و رنگ‌دانه کربن سیاه در حضور پایدارکننده پلی‌اتیلن‌گلیکول<sup>۵</sup> با جرم مولی ۱۵۰۰ تا ۲۰۰۰ g/mol و شروع‌کننده پتاسیم‌پرسولفات<sup>۱</sup> ایجاد کردند که مونومر NaSS و پایدارکننده برای پراکنده شدن کربن سیاه در طی واکنش و بعد از آن مورد استفاده قرار گرفتند. چون ذرات کربن سیاه و الیگومرهای NaSS برهم‌کنش خوبی با هم دارند در ابتدای واکنش به همراه شروع‌کننده وارد واکنش می‌شوند و ساختار هسته را تشکیل می‌دهند. پس از فاصله زمانی<sup>۶</sup> ۳۰ دقیقه مونومرهای استایرن و بوتیل‌اکریلات وارد سیستم شده و بخش پوسته را ایجاد می‌کنند. خواص نهایی محصول متأثر از ترکیب درصد مونومرها است. چنانچه از رابطه فوکس برمی‌آید و با علم بر اینکه دمای

<sup>1</sup> Potassium persulfate (KPS)

<sup>2</sup> Agglomeration

<sup>3</sup> Sodium styrene sulfonate (NaSS)

<sup>4</sup> Maiti

<sup>5</sup> Polyethylene glycol (PEG)

<sup>6</sup> Time gap

<sup>7</sup> Casado

<sup>8</sup> Methyl methacrylate (MMA)

<sup>9</sup> Allyl methacrylate (ALMA)

<sup>10</sup> Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether

## ۶-۳- اثر افزودن واکس

زانگ و همکارانش [۱۵]، واکس پلی اتیلن را به کمک مونومرهای استایرن و بوتیل اکریلات در جهت تولید تونر، به روش پلیمریزاسیون امولسیون کپسول سازی کردند و اثر میزان واکس را روی اندازه ذرات و پایداری امولسیون در مقادیر ثابتی از مونومرها (۷/۵ گرم استایرن و ۲/۵ گرم بوتیل اکریلات)، مواد فعال در سطح (۱ گرم) و شروع کننده (۰/۲ گرم) بررسی کردند. با افزایش مقدار واکس اندازه ذرات افزایش می یابد و تا مقدار بحرانی ۲/۵ گرم، پایداری امولسیون تا سه ماه ثابت بوده اما با افزایش مقدار واکس از ۲/۵ تا ۵ گرم، پایداری کاهش می یابد. قبل از این مقدار بحرانی رشد اندازه ذرات روند آرامی دارد و بعد از آن افزایش زیادی پیدا می کند. با افزودن مقادیر بیشتر از ۳ گرم پایداری امولسیون کاهش می یابد و کمی پس از پایان واکنش رسوب می کند و ممکن است لایه ای شدن امولسیون و لخته شدن<sup>۲</sup> آن رخ دهد، زیرا در حضور مقدار مشخصی از مواد فعال سطحی و مونومرها، تعداد مواد فعال سطحی و مونومرهای جذب شده روی هر سطح از ذرات واکس کاهش یافته و دیگر ماده فعال سطحی کافی برای پایدار کردن لاتکس وجود ندارد و ممکن است مایسل ها تشکیل خوشه<sup>۳</sup> داده و به هم بچسبند. مقدار واکس ریخت را نیز تحت تأثیر قرار می دهد. اگر مقدار واکس خیلی زیاد باشد، ذرات کروی هسته پوسته، دیگر توزیع اندازه ذرات مناسبی نخواهند داشت و هسته آن ها بسیار بزرگتر از پوسته می شود و برخی از ذرات بدون پوشش مونومر و مواد فعال سطحی باقی می ماند.

## ۶-۴- اثر نسبت مونومرها

زانگ و همکارانش [۱۵] اثر نسبت های مختلف مونومرهای استایرن و بوتیل اکریلات بر اندازه ذرات را نشان دادند. به طور کلی اندازه ذرات در نسبت های مختلف مونومر حدود ۱۵۰ نانومتر است. با تغییر نسبت استایرن به بوتیل اکریلات از ۰:۱۰ تا ۴:۶ اندازه و ریخت ذرات تغییر چشم گیری نمی کنند. ریخت، اندازه ذرات و ساختار ذرات تولید شده عموماً متأثر از سازوکار هسته گذاری پلیمریزاسیون هستند که سازوکار هسته گذاری خود تابعی از دمای واکنش، میزان مواد فعال سطحی، نوع شروع کننده و خواص مونومرها است. اندازه ذرات وابستگی کمی به اندازه ی هسته و پوسته ذرات دارد که با تغییر نسبت مونومرها اندکی تغییر می کند.

در این سیستم شروع کننده پرسولفات به مونومرها حمله کرده و الیگومرهای رادیکالی را تولید می کند که این الیگومرها به دلیل تمایل شدید کربن سیاه به جذب شروع کننده، به جای آن که ذرات پلیمری مستقل را ایجاد کنند روی سطح ذرات کربن سیاه قرار می گیرند و پلیمریزاسیون در آنجا انجام می شود. در این پژوهش برای پراکنده کردن ذرات کربن سیاه در آب توسط گروه های فنیل سولفات سدیم<sup>۱</sup> به سطح آن ها خاصیت آب دوستی بخشیدند. پس چون سطح ذرات کربن سیاه تمایل به جذب گروه های شیمیایی حاوی اکسیژن نظیر گروه های آروماتیکی دارند باید مقدار شروع کننده مورد استفاده بیش تر از حالت پلیمریزاسیون بدون حضور کربن سیاه باشد. ظرفیت کربن سیاه برای به دام انداختن رادیکال ها به ناحیه سطح ویژه و خواص آن ها وابسته است.

## ۶-۲- اثر میزان کربن سیاه

میاتی و همکارانش [۱۷] در مطالعه ای که انجام دادند تأثیر میزان کربن سیاه را بر اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، درصد تبدیل و دمای انتقال شیشه ای بررسی کردند. از آنجا که کربن سیاه قابلیت جذب رادیکال ها را دارد، در واکنش های پلیمریزاسیون رادیکالی با جذب رادیکال ها باعث مختل شدن واکنش و در نتیجه کاهش درصد تبدیل می شود. در جدول ۴ اثر میزان کربن سیاه بر اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، دمای انتقال شیشه ای و درصد تبدیل واکنش بررسی شده است، در درصدهای وزنی کم کربن سیاه درصد تبدیل بالا است و با افزایش آن تا میزان ۷/۵ درصد وزنی، درصد تبدیل افزایش می یابد. اما با افزایش مجدد آن درصد تبدیل کاهش پیدا می کند، زیرا سرعت پلیمریزاسیون کاهش می یابد. در مورد اندازه ذرات در ابتدا با افزایش کربن سیاه اندازه ذرات کمی افزایش پیدا می کند ولی با افزایش مجدد آن از ترکیب درصد ۵ تا ۱۰ درصد، اندازه ذرات افزایش زیادی پیدا می کند. توزیع اندازه ذرات در ۵ درصد وزنی از کربن سیاه کم ترین مقدار خود را دارد که ممکن است به دلیل پایداری بیشتر در این ترکیب درصد باشد. مشاهده می شود که مقادیر مختلف کربن سیاه تأثیر چندانی بر دمای انتقال شیشه ای ندارند. به علاوه در ترکیب درصدهای ۱ و ۲/۵، ذرات پلیمری شکلی نامنظم و توده مانند دارند، در حالی که در ترکیب درصد ۷/۵ ذرات کربن سیاهی که کپسول سازی نشده اند دیده می شوند که به علت کافی نبودن میزان مونومر نسبت به آن ها است [۱۷].

<sup>2</sup> Aggregate  
<sup>3</sup> Agglomerate

<sup>1</sup> Sodium phenylene sulfate

جدول ۴- بررسی اثر میزان کربن سیاه بر اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، دمای انتقال شیشه ای و درصد تبدیل واکنش [۱۷].

درصد جامد	دمای انتقال شیشه ای	درصد تبدیل	PDI	اندازه ذرات (nm)	کربن سیاه (wt%)
۱۵	۷۰	۹۱	۰/۰۱	۱۲۲	۰
۱۵	۶۷	۸۹	۰/۲	۱۱۷	۱
۱۵	۶۷	۸۹	۰/۲	۱۲۲	۲/۵
۱۵	۶۳	۸۶	۰/۰۴	۱۵۵	۵
۱۶	۷۰	۹۰	۰/۲	۲۵۸	۷/۵
۱۶	۷۰	۸۳	۰/۱	۲۴۸	۱۰



## ۶-۵- اثر دما

کمتر از ۱۰۰ نانومتر باقی بماند بررسی شده است. نتایج حاکی از آن است که اگر اتانل در شروع واکنش به سیستم افزوده شود، به دلیل کاهش قطبیت محیط واکنش و در نتیجه کاهش ذرات در مرحله هسته‌زایی به دنبال حلال ماندن تعداد زیادی از زنجیره‌های در حال رشد در محیط واکنش، اندازه ذرات افزایش خواهد یافت. از طرفی با افزایش میزان اتانل در شروع واکنش اتصال رنگ‌دانه‌های با قطبیت کمتر به ذرات پلیمری تا حد زیادی بهبود پیدا می‌کند. برای رنگ‌دانه‌های با قطبیت زیاد، افزودن متانل در ابتدای واکنش فقط می‌تواند از این جنبه مؤثر باشد که رنگ‌دانه در محیط محلول می‌ماند. افزودن اتانل به میزان زیادی به ماهیت رنگ‌دانه مورد استفاده وابسته است.

## ۶-۷- اثر pH

pH محیط واکنش متأثر از کربن سیاه است که با کپسول‌سازی پلیمر روی آن، pH سیستم به مقدار زیادی پایدار خواهد شد. پایداری pH به معنی ایجاد محیطی قلیایی است، زیرا تخریب شروع‌کننده‌های پرسولفات در pH کم یا محیط‌های اسیدی به سرعت اتفاق می‌افتد و از طرفی بهتر است که پلیمریزاسیون استایرن در محیط قلیایی ضعیف انجام شود. میاتی و همکارانش [۱۷] نشان دادند که اندازه ذرات لاتکس و ریخت آن‌ها با افزایش pH در شروع واکنش تغییر نمی‌کند، در حالی که توزیع اندازه ذرات لاتکس با افزایش pH کاهش می‌یابد. جیانگ<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۱] نشان دادند که زتا پتانسیل<sup>۶</sup> تابعی از pH است که با کاهش pH و پایداری آن افزایش می‌یابد (شکل ۲). در این راستا کمیتی به نام CCP تعریف می‌شود که نقطه بحرانی همگن‌سازی است؛ یعنی pH درجایی که قدر مطلق زتا پتانسیل به ۳۰ mV کاهش می‌یابد. با استفاده از کپسول کردن پلیمر روی کربن سیاه و استفاده از مواد فعال سطحی آنیونی با زنجیره‌های غیر یونی می‌توان مقدار آن را از ۵ به ۱/۸ کاهش داد که نشان‌دهنده پراکنشی مطلوب است. در شکل ۲ اثر pH بر زتا پتانسیل مربوط به سه نمونه پراکنش با مقادیر CCP برابر با ۱/۸، ۲ و ۲/۲ مورد مقایسه قرار گرفته است.

زانگ و همکارانش [۱۵] همچنین اثر دمای واکنش بر اندازه ذرات و پایداری امولسیون بررسی کردند. نتایج حاکی از آن است که با افزایش دمای واکنش اندازه ذرات لاتکس کاهش می‌یابد و پایداری آن ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. چون شروع‌کننده‌های مورد استفاده با تخریب حرارتی، واکنش را شروع می‌کنند، با افزایش دمای واکنش تشکیل رادیکال‌های آزاد سریع‌تر صورت می‌گیرد و تعداد رادیکال‌های آزاد در فاز آبی زیاد می‌شود. در نتیجه سرعت هسته‌گذاری زیاد شده و ذرات با اندازه کوچک‌تر تولید می‌شوند. سرعت هسته‌گذاری به سرعت ایجاد رادیکال‌های آزاد وابسته است. پس اگر دمای واکنش پایین‌تر باشد سرعت هسته‌گذاری کمتر منجر به ایجاد ذرات بزرگ‌تر می‌شود و پایداری امولسیون کاهش می‌یابد. اگر دمای واکنش خیلی زیاد باشد حرکت‌های براونی ذرات لاتکس شدید شده و احتمال هم‌چسبی<sup>۱</sup> آن‌ها زیاد می‌شود. در نتیجه دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد دمایی بهینه برای انجام این واکنش خواهد بود.

## ۶-۶- اثر حلال

ژاو<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۴] برای تولید ذرات رنگی از مونومرهای متیل متاکریلات و اتیلن گلاکول دی‌متیل اکریلات<sup>۳</sup> و سه نوع رنگ‌دانه<sup>۴</sup> با خواص و قطبیت‌های متفاوت از روش پلیمریزاسیون امولسیون در حضور دو حلال آب و اتانل استفاده کردند. رنگ‌دانه‌های مورد استفاده با مونومرهای اکریلیک که حلالیت آبی دارند امتزاج‌پذیرند اما انحلال‌پذیری ضعیفی در آب دارند، بنابراین نمی‌توانند از فاز پیوسته‌ی آب عبور کنند و از قطرات مونومر به ذرات در حال رشد بروند. در نتیجه ماده رنگی تولید شده میزان کمی رنگ‌دانه را دربر خواهد داشت. با استفاده از اتانل حلالیت رنگ‌دانه به فاز آبی افزایش یافته و میزان زیادی رنگ‌دانه در هر ذره پلیمری قرار می‌گیرد. در این پژوهش اثر میزان و زمان افزودن اتانل به محیط واکنش بر اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات و افزایش میزان رنگ‌دانه در ذرات پلیمری در صورتی که اندازه ذرات

<sup>5</sup> Jiang

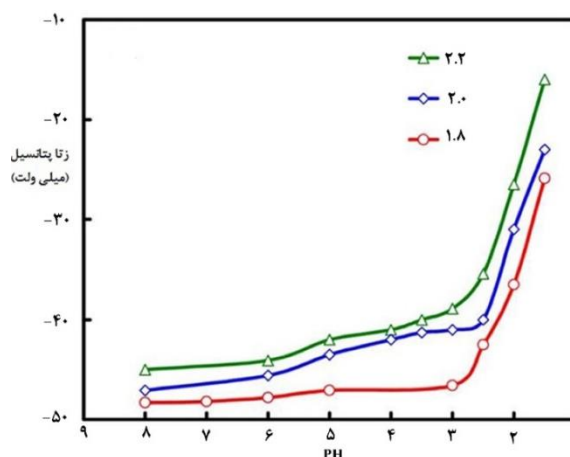
<sup>6</sup> Zeta potential

<sup>1</sup> Coalescence

<sup>2</sup> Gao

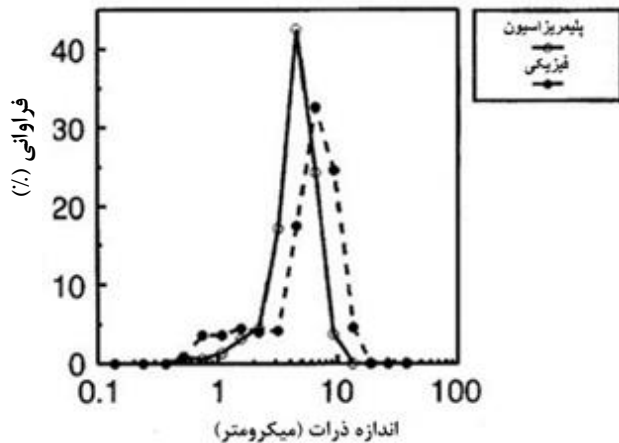
<sup>3</sup> Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)

<sup>4</sup> Sudan black, Sudan red 7B, Oil blue N

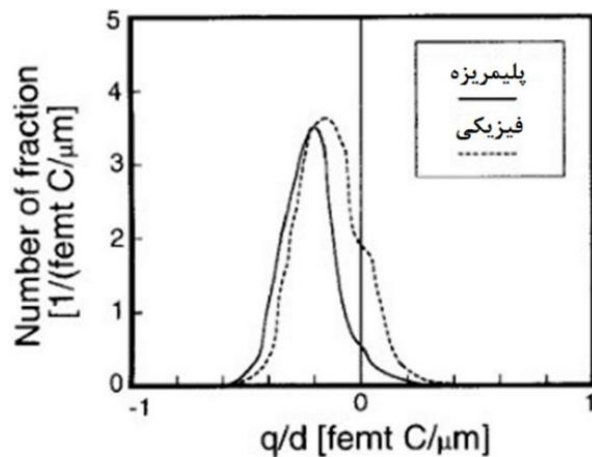


شکل ۲- بررسی اثر pH بر زتا پتانسیل [۱۱]

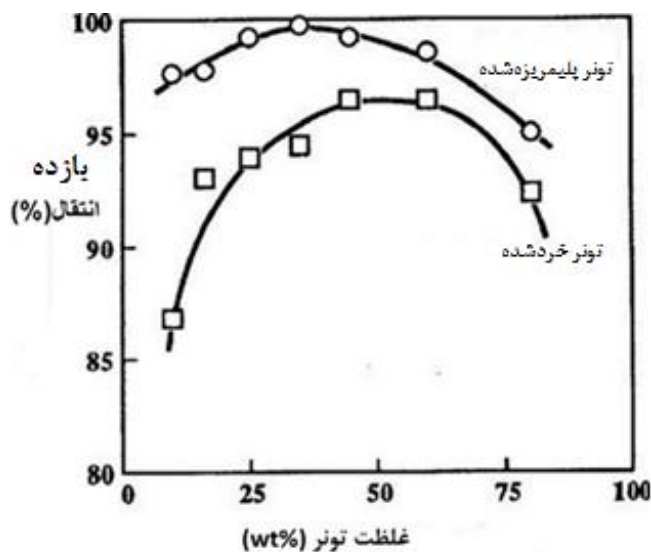
فیزیکی مقایسه شده است. تونر تولید شده به روش پلیمریزاسیونی اندازه ذرات کوچکتر و خواص مغناطیسی بهتری را دارند.



شکل ۳- مقایسه توزیع اندازه ذرات تونر در دو روش امولسیون و فیزیکی [۱۶].



شکل ۴- مقایسه توزیع شارژ ذرات تولید شده به روش امولسیون و فیزیکی [۱۶].



شکل ۵- مقایسه بازده انتقال بر حسب غلظت تونر برای تونرهای تولید شده به روش امولسیون و فیزیکی [۱۹].

۷- مقایسه پلیمریزاسیون امولسیون و دیگر روش‌های تولید تونر برای درک بهتر تفاوت روش‌های ذکر شده، برخی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر کیفیت تصاویر چاپی را برای نمونه‌های تونر تولید شده به روش پلیمریزاسیون امولسیون و دیگر روش‌ها مورد مقایسه قرار می‌دهیم. در نمودارهای زیر توزیع اندازه ذرات و رفتار شارژی تونر برای دو نمونه حاصل از پلیمریزاسیون امولسیون و روش فیزیکی نشان داده شده است. تونر امولسیونی برخلاف تونر خرد شده پس از تولید به طبقه‌بندی ذرات نیازی ندارد، پس توزیع اندازه ذرات باریک‌تری را نشان می‌دهد. در شکل ۳ توزیع اندازه ذرات دو نمونه تونر تولید شده به روش فیزیکی و تونر پلیمریزه شده دیده می‌شود، ذرات تونر پلیمریزه شده علاوه بر اینکه توزیع باریک‌تری دارند میانگین اندازه ذرات کوچک‌تری نیز دارند [۱۶].

در شکل ۴ به مقایسه توزیع شارژ ذرات تولید شده به روش امولسیونی و فیزیکی پرداخته شده است. دوره زمانی برای تونر امولسیونی برای رسیدن به یک شارژ اشباع کوتاه‌تر از این زمان برای تونر خرد شده با مونومرهای یکسان است. به علاوه توزیع شارژ triboelectric برای تولید تونر پلیمریزه شده امولسیونی باریک‌تر از تونر خرد شده است که دلیل آن یکنواختی بیش‌تر توزیع گروه شارژ‌پذیر برای هر ذره تونر پلیمریزه شده امولسیونی است [۱۶].

نمودارهای شکل ۵ مربوط به مقایسه نمونه‌های تونر مغناطیسی حاوی ذرات آهنی صفحه‌ای شکل<sup>۱</sup> تولید شده به دو روش پلیمریزاسیون امولسیونی و فیزیکی می‌باشند. در این شکل رابطه بین غلظت تونرهای مغناطیسی تولید شده ( $T_c$ ) و بازده انتقال<sup>۲</sup> ( $\eta$ ) آن‌ها از بخش درام فتوکاندکتور موجود در دستگاه‌های چاپ الکتروفوتوگرافی به سطح کاغذ نشان داده شده است. تونر مغناطیسی پلیمریزه شده در تمام غلظت‌ها، بازده بیش‌تری را نشان می‌دهد و بازده در بیشترین مقدار خود نزدیک به ۱۰۰٪ است [۱۹]. مقدار  $\eta$  را می‌توان از رابطه ۴ محاسبه نمود [۱۹].

$$\eta = \left[ \frac{OD1}{OD1 + OD2} \right] \times 100 \quad (4)$$

که OD1 چگالی نوری تصویر تونر منتقل شده به کاغذ و OD2 تونر باقی‌مانده روی درام فتوکاندکتور است.

در شکل ۶ که رابطه بین  $\frac{q}{M}$  و بازده بررسی شده است، مشاهده می‌شود که بازده تونر پلیمریزه شده امولسیونی بیش‌تر از تونر تولید شده به روش فیزیکی برای  $\frac{q}{M}$  یکسان است. از آنجاکه بازده عمدتاً به  $\frac{q}{M}$  و نیروی چسبندگی ذرات تونر وابسته است، پس به نظر می‌رسد که تونر پلیمریزه شده به دلیل چسبندگی ضعیف موجود بین ذرات آن و سطح درام فتوکاندکتور و نیز چسبندگی ضعیف بین ذرات آن بازده بالاتری را نشان می‌دهد.

در جدول ۵ میانگین اندازه ذرات و ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌هایی از تونرهای مغناطیسی تولید شده به روش پلیمریزاسیون امولسیونی و روش

<sup>1</sup> Plate-shaped iron carrier

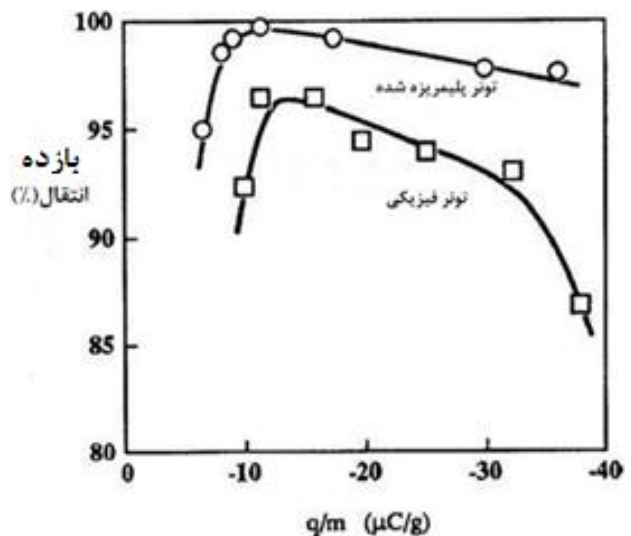
<sup>2</sup> Transfer efficiency

پلیمریزاسیون و نیز تبدیل واکنش در حد مطلوبی بود به هر سه روش، تونر را تولید کردند و جنبه‌های مفید و نامطلوب آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در هر سه روش ذرات به‌دست آمده قطر و توزیع اندازه ذرات تابع شکل مناسبی داشتند. دمای انتقال شیشه‌ای هر سه مورد نیز در محدوده مطلوبی قرار داشت. درحالی‌که نمونه به‌دست آمده از روش امولسیون در صد تبدیل و جرم مولکولی بالاتر و توزیع اندازه ذرات باریک‌تری را دارا بود. به‌علاوه نتایج حاصل از آزمون ویژگی‌های رنگی<sup>۱</sup> نشان دادند که نمونه تونر تولید شده به روش امولسیونی کیفیت چاپ مطلوبی خواهد داشت. وزن مولکولی تونر نهایی مستقیماً خواص فیزیکی و مکانیکی مانند گرانیوی مذاب، چسبندگی و مقاومت حرارتی و در نتیجه کیفیت تصاویر ایجاد شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

#### ۸- نتیجه‌گیری

برای تولید تونر مورد استفاده در دستگاه‌های چاپگر لیزر جت که با فناوری الکتروفوتوگرافی عمل می‌کنند، روش‌های مختلفی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین این روش‌ها پلیمریزاسیون امولسیونی در جا است که در نتیجه آن تونر با ذراتی کروی شکل با اندازه ذرات کوچک و توزیع باریک و یکنواختی از ذرات با ساختاری هسته‌پوسته تشکیل می‌شوند. این ویژگی‌ها منجر به بهبود جریان‌پذیری تونر، انتقال مطلوب آن به سطح کاغذ و افزایش کیفیت تصاویر چاپ شده و تمیزشوندگی مطلوب تونر از تیغه پاک‌کننده در طی فرآیند چاپ می‌شوند. از طرفی چون پلیمریزاسیون امولسیونی فرآیندی با درصد تبدیل بالای واکنش نیز می‌تواند برای تولید تونر در مقیاس صنعتی مورد توجه قرار گیرد.

<sup>۱</sup> L\*, a\*, b\*



شکل ۶- مقایسه نسبت شارژ به جرم و بازده انتقال برای دو تونر پلیمریزه و فیزیکی [۱۹].

جدول ۵- مقایسه اندازه ذرات و خواص مغناطیسی تونرهای پلیمریزه و فیزیکی [۱۹].

روش تولید	میانگین اندازه ذرات (μm)	خواص مغناطیسی	
		σ <sub>s</sub> (emu/g)	H <sub>c</sub> (O <sub>e</sub> )
پلیمریزاسیون	۷/۴	۲۰	۱۸۸
فیزیکی	۸	۲۱	۱۶۳

اندازی و همکاری‌اش [۸] با هدف بررسی اهمیت روش پلیمریزاسیون در جا یعنی امولسیونی، مینی امولسیونی و سوسپانسیونی برای تولید ذرات تونر با ریزساختار مطلوب و نیز مقایسه هر سه روش یاد شده باهم، در شرایط یکسان واکنش و درحالی‌که انرژی مورد نیاز برای

#### ۹- مراجع

- H. Kipphan, "Handbook of print media: technologies and production methods", Springer Science & Business Media, Germany, 2001.
- م. عبادی، م. عطایی‌فرد، "تولید تونر چاپگر لیزر جت به روش تجمع امولسیونی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۴۸-۴۱، ۱۳۹۱.
- L. P. DeMejo, D. J. Massa, J. Wesson, J. C. Wilson, "Influence of rheology and molecular architecture on the fusing behavior of toners", Hard Copy and Printing Materials, Media, and Processes (Vol. 1253, pp. 85-95), International Society for Optics and Photonics, 1990.
- M. Rosen, N. Ohta, "Color desktop printer technology", CRC Press, 2018.
- P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, "Emulsion polymerization and emulsion polymers", England, Jon Wiley & sons, 1997.
- 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, 215-220, 1999.
- G. Galliford, "Particle shape of toners and the advantage of using chemical toner manufacturing methods", Ventura, CA: Galliford Consulting & Marketing, 2005.
- F. Andami, M. Ataefard, F. Najafi, M. R. Saeb, "From suspension toward emulsion and mini-emulsion polymerisation to control particle size, particle size distribution, and sphericity of printing toner", Pigm. Resin. Technol. 45, 363-370, 2016.
- M. Cousoulis, "Electrophotography", Handbook of Digital Imaging, pp. 1-51, 2015.
- س. ف. اندامی، م. عطایی‌فرد، ف. نجفی، م. صائب، "روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی در جا در تولید تونر الکتروفوتوگرافی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۳۲-۲۷، ۱۳۹۱.
- L. Jiang, W. Wang, A. Guan, G. Wu, "Heterocoagulation behavior of carbon black with surface encapsulation through emulsion polymerization", J. Appl. Polym. Sci. Doi: 133, 10.1002/app.43516, 2016.
- A.R. Mahdavian, M. Abdollahi, M. Ashjari, "From Emulsion Polymerization to Nanoemulsions" (Concepts and Applications), Iran Polymer and Petrochemical Institute Publisher, Tehran, Iran, 2008.
- S. Fu, C. Xu, C. Du, A. Tian, M. Zhang, "Encapsulation of CI Pigment blue 15: 3 using a polymerizable dispersant via

- emulsion polymerization", *Colloid Surf. A.* 384, 68-74, **2011**.
14. H., Gao, S., Kim, J.H., An, "Preparation of sub-micron colored particles by controlled emulsion polymerization", *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1184-1190, **2013**.
  15. Y. Zang, M. Ye, A. Han, Y. Ding, "Preparation of nano-encapsulated polyethylene wax particles for color toner by in situ emulsion polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.* 134, Doi: 10.1002/app.44399, **2017**.
  16. M. Koyama, K. Hayashi, T. Kikuchi, K. Tsujita, "Synthesis and characteristics of non-spherical toner by polymerization method", *International Congress on advances in nonimpact printing technologies*, 185-188, **1994**.
  17. J. Maiti, A. A. Basfar, "Encapsulation of carbon black by surfactant free emulsion polymerization process", *Macromol. Res.* 25, 120-127, **2017**.
  18. R. M. Casado, P.A. Lovell, P. Navapour, J. L. Stanford, "Polymer encapsulation of surface-modified carbon blacks using surfactant-free emulsion polymerisation", *Polym.* 48, 2554-2563, **2007**.
  19. T. Watanuki, A. Nagahara, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, N. Sawatari, "Cleanerless electrophotographic process using magnetic polymerized toner", *International congress on advances in nonimpact printing technologies*, 26-29, **1994**.