

# トナー定着シミュレーション

Simulation of Toner fixing Phenomena

加藤 弘一\*

Koichi Kato

## 要 旨

高分子の分子構造とミクロな分子挙動に基づく分子シミュレーションによりトナーの定着特性予測を実施した。トナーを構成する高分子は、その複雑な絡み合いを多くすることで、ホットオフセットを抑制することができる一方、トナーの定着温度を下げるためには高分子の分子量を小さくする必要があり、両者は相反するものである。自己拡散係数から高分子の絡み合いを考察し、トナーホットオフセット現象を予測した。また、ガラス転移温度の予想も可能になり、耐熱保存安定特性を正確に推測できる

## ABSTRACT

Simulation of analyzing toner properties is performed using the discussions on the molecular structures of polymer and the micro molecular dynamics. Higher degree of the entanglement of polymer suppresses the toner hot off-set phenomena, while the toner fusing temperature is lowered by reducing the molecular weight. The state of the entanglement of polymer is calculated from self diffusion coefficient and thus the toner hot off-set properties is conjectured. Glass transition temperature is also predicted by simulation, and toner blocking properties is estimated.

## 1. 背景と目的

電子写真方式の複写機およびプリンターに使用されるトナーの開発は、多大な労力と時間が必要であり、ほとんどが実験により行われてきた。トナーに要求される特性としては、帯電特性、流動特性、転写特性、定着特性等の多くの特性が上げられる。定着特性に着目してみると、そこには、定着温度、ホットオフセット、離型性、耐熱保存性等が要求される。これらは、ほとんどが高分子物性に支配されていて、いかに高分子物性を制御するかが重要な課題となる。従来より、定着特性は粘弾性が影響を与えていることが指摘されており、定着温度は粘性が、ホットオフセットは弾性が支配的であるとされている。この粘弾性特性を制御するために、高分子の平均分子量と分子量分布を適当な値にすることでトナーが設計されてきている。近年の省エネルギー化の観点からトナーの定着温度は低下傾向にある。そのため、トナーを構成する高分子の分子量も低分子化し、ガラス転移温度

( $T_g$ )も低くなってきて、耐熱保存性が悪化するという問題も見られるようになった。

ホットオフセットは、トナーが溶融状態において定着ローラに固着し、紙が定着ローラに巻く付く現象である。そのため、定着ローラにオイルが塗られていたり、トナーにワックスを混在させることで定着ローラへの紙の巻き付きを抑制している。しかし、現実にはオイルやワックスだけで巻き付きを抑制するのは不十分で、トナーの構成成分である高分子の分子量を大きくすることでホットオフセットを抑制している。

以上述べてきたように、定着温度を下げるためには高分子の分子量を下げる必要があり、ホットオフセットを抑制するためには分子量を上げる必要がある。また、高分子を低分子量化しすぎると、耐熱保存性が悪化する問題もあり、これまでの高分子の平均分子量と分子量分布だけでは、低温定着化には限界が見え始めている。この問題をクリアするには、新しい考えによる高分子設計が必要になってきている。そのためには、多くの合成実験やトナー設計が必要になり開発期間が長期化することが予想される。

\* 化成事業本部 化成技術研究所

Chemical Products R&D Center, Chemical Products Group

近年計算機能力の飛躍的な向上により、多くのシミュレーションが行われるようになってきている。特に材料関係の計算では、これまで小さな系でしか計算できなかったものが、実際の系に近い分子モデルで計算ができるようになった。材料の挙動を解析したり材料物性を予測する計算手法には、分子軌道法、密度汎関数法、第一原理分子動力学法、分子動力学法、そしてモンテカルロ法等いくつかある。分子軌道法、密度汎関数法は分子を電子レベルから解析する手法である。第一原理分子動力学法、分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)、モンテカルロ法は、分子の動きを解析する手法である。分子軌道法は精度の良い計算手法である反面、計算量が非常に多くなるため高分子そのものの解析に用いることは少ない。

今回、トナーの新しい高分子設計を目的に、定着特性をシミュレーションすることを考え、分子の挙動を計算できるMDを用いて分子挙動解析および物性予測の検討を行った。MDでは、平衡状態の挙動解析および物性を予測するもの、非平衡状態の挙動解析および物性を予測するものがある。これまでは、多くの計算が平衡状態の物性を予測するものであったが、最近是非平衡状態の分子挙動を解析する研究も見られるようになってきた。平衡状態を解析または予測するものとしては、緩和時間やガラス転移温度について報告<sup>1), 2), 3), 4)</sup>が多い。これは、高分子の物性としてガラス転移温度が重要な物性の1つであるためと考えられる。また、非平衡状態<sup>5), 6), 7), 8), 9), 10)</sup>としては、引っ張り強度や、分子の挙動解析について多く見られる。平衡状態の計算では原子モデルによるシミュレーションが多く見られ、非平衡状態ではビーズバネモデルを行なった計算モデルを簡略化したタイプが見られる。これらの計算は、非常に長い計算時間を必要としたりして、実用的ではない場合もある。また、ビーズバネモデルのようにモデルを簡略化すると、マクロなスケールでの長時間なシミュレーションが可能になる長所がある反面、モデルに普遍性がなかったり新規な構造に応用できないという問題もある。

ここでは、トナーの定着特性の予測を目的にして、原子モデルを用いたMDにて、高分子の平衡状態および非平衡状態の挙動解析および物性のシミュレーションを行った内容を報告する。平衡状態の計算では耐熱保存安定性を考慮したガラス転移温度の計算を行った。また非平衡状態の計算では、粘性および弾性を求めるシミュレーションを実施した。

## 2. 技術

### 2-1 計算及び方法

#### 2-1-1. 分子動力学法 (Molecular Dynamics : MD)

MDは原子または原子団が古典力学の運動方程式にし

たがって動くというモデルを用いる。原子間に働く力を予めポテンシャル関数として与えるため、電子状態の計算が省略でき高分子や分子集合体への適用が可能となる。以下には分子動力学法の基本原理を説明する。<sup>11)</sup>

原子*i*に作用する力*F<sub>i</sub>*に基づき、第2法則から加速度*a<sub>i</sub>*を求め、以下の微分方程式の時間発展を求めるのが分子動力学法の原理である。

$$\frac{dV_i}{dt} = a_i = \frac{F_i}{m_i} \mathbf{L} \dots(1)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = v_i \mathbf{L} \dots(2)$$

ここで、*V<sub>i</sub>* : 原子*i*の速度ベクトル、*m<sub>i</sub>* : 原子*i*の質量、*X<sub>i</sub>* : 原子*i*の位置座標ベクトル、*t*は時間を表している。具体的には、原子の振動周期の100分の1程度、すなわち10fsec (フェムト秒) 程度の時間刻み *t* を用いてleap-frog法 (蛙飛び法) と呼ばれる方法で以下の式を用いて、速度と位置が更新される。

$$V_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = V_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F_i(t) \cdot \Delta t}{m_i} \mathbf{L} \dots(3)$$

$$X_i(t + \Delta t) = X_i(t) + V_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta t \mathbf{L} \dots(4)$$

$$X_i(t) = X_i(t - \Delta t) + V_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta t \mathbf{L} \dots(4')$$

(4)-(4')式に(3)式を代入して次に示す(5)式で*X<sub>i</sub>*を算出する。

$$X_i(t + \Delta t) = 2X_i(t) - X_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t) \cdot \Delta t^2}{m_i} \mathbf{L} \dots(5)$$

(5)式にて位置ベクトルを算出し、必要に応じて(4)式から速度を求める。

以上の式において、変数の値はその後のカッコ内に示した時刻における値を用いる。時刻*t*までの変数値がすべてわかっているならば、時刻*t*以降の変数値はこれらの式を繰り返し用いることにより、順次計算されていく。時刻*t*における*F<sub>i</sub>*はこの時刻における原子位置から計算される。

#### 2-1-2. 平均二乗変位 (Mean Square Displacement : MSD)

MDから計算される値としてはいくつかあり、その中に平均二乗変位 (MSD) がある。これは、以下のようになり、分子および原子の動きを数値化するものである。

時刻*t<sub>0</sub>*に (*t<sub>0</sub>*) にいた粒子が拡散しながら時間*t* 経過後、 (*t<sub>0</sub>* + *t*) に達したとする。時間*t*の間に元の位置からどれだけ移動したか、その目安になる量として移動した距離、つまり変位の二乗 ( (*t<sub>0</sub>* + *t*) - (*t<sub>0</sub>*) )<sup>2</sup> を用いる。この二乗変位を時間*t<sub>0</sub>* に対し

て平均した(6)式を平均二乗変位とよぶ。

$$\langle |\gamma(t_0 + t) - \gamma(t_0)|^2 \rangle \equiv \langle |\gamma(t) - \gamma(t_0)|^2 \rangle \quad \dots(6)$$

### 2-1-3. 計算ツール

計算ツールとしては、MSI (Molecular Simulations Inc.) 社製のCERIUS2を使用した。MD計算は力場にDreiding2.21を使用し、計算対象原子は全原子とした。周期境界条件下でのクーロン力の計算には、Ewaldの方法とBook keeping法<sup>12)</sup>(クーロン力の考慮をcut off距離設定)の方法を採用した。計算機にはSGI製Indigo2とHP社製HP9000 735/100そして、IBM製RS/6000SPを用いた。

## 2.2 結果

### 2-2-1. 計算モデル作成方法

計算機で分子の挙動を解析したり物性を予測するためには、最初に計算機上で分子を構築する必要がある。これは、以下の方法により作成した。まず真空中にて50単量体からなる高分子を作成してポテンシャルエネルギーが一定になるまでMD計算を行い、次にその構造を密度0.1(g/cm<sup>3</sup>)の周期境界条件下のセルに入れてNPT-MD(圧力、温度一定、0.1GPa圧力下)にて密度一定まで計算を実行した。分子力学法(Molecular Mechanics: MM)で構造緩和を行い、引き続き、系のエネルギーが安定(密度が一定)になるまでMD計算を行って、物性を予測するモデルを作成した。

分子動力学法においては、原子間に働く力をすべて計算している。それらは、結合エネルギー、角度エネルギー、ねじれ角エネルギー、ファンデルワールスエネルギー、クーロンエネルギー、水素結合エネルギー等からなる。これらの中で計算時間が最もかかるファクターは、非結合力(クーロンエネルギーおよびファンデルワールスエネルギー)の計算部分である。そこで、これまで多くの研究者らがこの計算時間の短縮化のために、計算に考慮する原子の距離をカットオフ距離として設定して行ってきた。筆者もこの方法を用いてスチレン50単量体からなるポリスチレンを対象として初期構造の作製を行った。ここでは、非結合力の計算方法として、1)Ewald sum(カットオフなし)、2)Book keeping方法(カットオフあり)を用いた。それぞれの初期構造を用いてX線散乱測定結果と実験結果をX軸に2θをとったときの比較結果をFig.1,2に示した。1)の方法の場合は(Fig.1)、ピーク位置は若干ずれているものの実験と計算はほぼ対応しているといえるが、一方、2)の方法の場合(Fig.2)、ピーク値における強度比が逆転しており作製した分子構造の計算結果が妥当でないといえる。したがって、今後の計算においてはEwald sum(カットオフなし)の方法を用いて解析および物性予測を実施した。

非結合力の計算でカットオフ距離を設定するということは、遠距離における原子間相互作用を小さくすることになる。つまり、カットオフ距離以遠にある原子との引力は無視することになり、局所的な安定構造のみ得られるようになると思われる。その結果、大局的には不十分な安定化状態にとどまっているのであろう。これが、カットオフ距離を設定した場合は、実験値を再現する構造が得られなかった理由と考えられる。

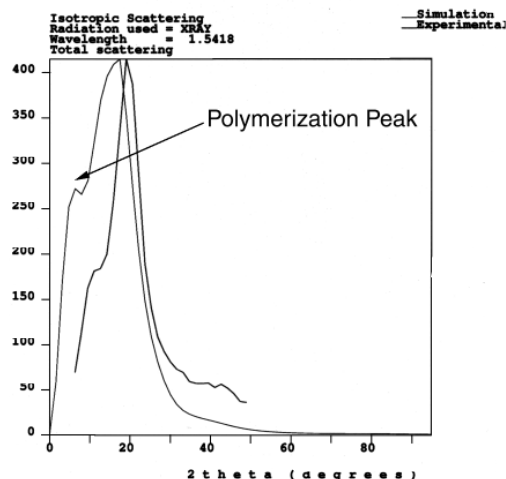


Fig.1 X ray diffraction pattern of polystyrene using Ewald Sum method (Red line: simulation, green line : experiment).

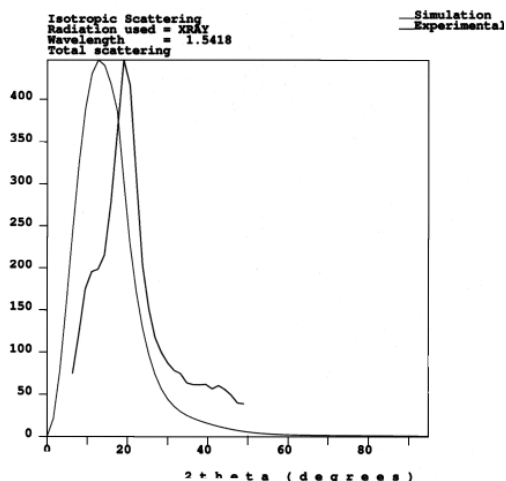


Fig.2 X ray diffraction pattern of polystyrene using book keeping method.

### 2-2-2. ガラス転移温度

トナーの低温定着化にともないガラス転移温度は低下傾向(Fig.3)にあり、耐熱保存性や現像特性等に影響を与えることがある。耐熱保存性は、室温での保存性を保持させるため、保存時にはトナーの粉体同士が固着しないようにする特性であり、トナー設計ではこの問題を解決しなければならない。この特性は、高分子のガラス転移温度に影響され、モノクロコピーにおいては70℃

上のガラス転移温度が必要といわれている。したがって、定着特性を満足させるためには粘弾性特性と共にガラス転移温度も重要な特性になる。そこでまず、ガラス転移温度のシミュレーションを行った。

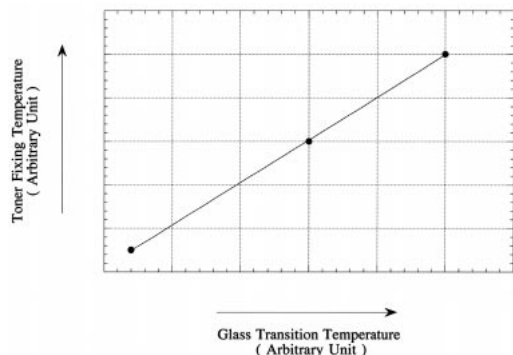


Fig.3 Plot of the glass transition temperature versus toner fixing temperature (Arbitrary unit).

前述した方法によってポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリプロピレンのホモポリマーの高分子モデルを作成し、高温から15K毎に温度を下げ各温度では3,000ステップMD計算（タイムステップ：1fs）を行った。一般的には、エネルギーが安定するまでに、10,000～500,000ステップの計算が行われている<sup>1)</sup>。今回は、各温度にて10,000ステップまでの計算も実施したが3,000ステップの計算と大きな違いがなかったため、計算時間の短縮化の問題もあり3,000ステップとした。

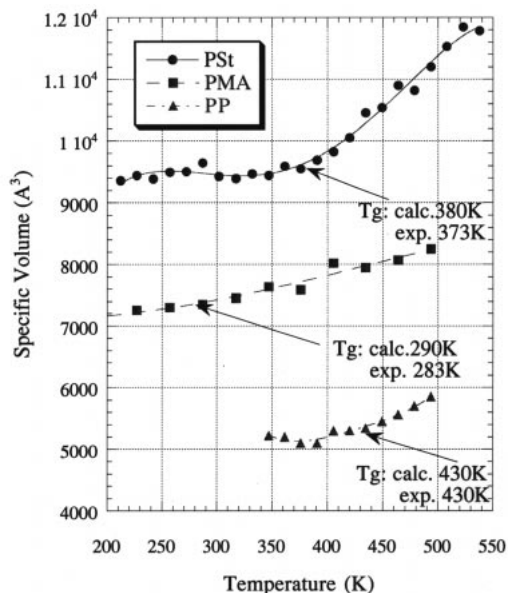


Fig.4 Temperature dependence of the specific volume of polystyrene, polymethacrylate, and polypropylene, derived from by molecular dynamics simulations.

アンサンブルにはNPTを採用した。結果をFig. 4に示した。横軸は温度、縦軸は体積であり、温度に対する体

積変化の閾値をガラス転移温度と定義し、実験値と計算値の比較をグラフ内に示した。実験値の正確な再現はできていないが、かなり良い一致を示していることがわかる。分子の挙動を現すアニメーションからも、体積変化の閾値近傍で分子の動きが緩やかになっていることがわかった。この現象は、分子のミクログラウン運動を再現していると考えられ、分子の任意の温度での動き易さをMDでは計算できることを示している。

次に計算モデルの分子量依存性の検討を行った。ここでは計算モデルとして、スチレン20,30,40,50量体、スチレン20量体3分子について計算を実施した。

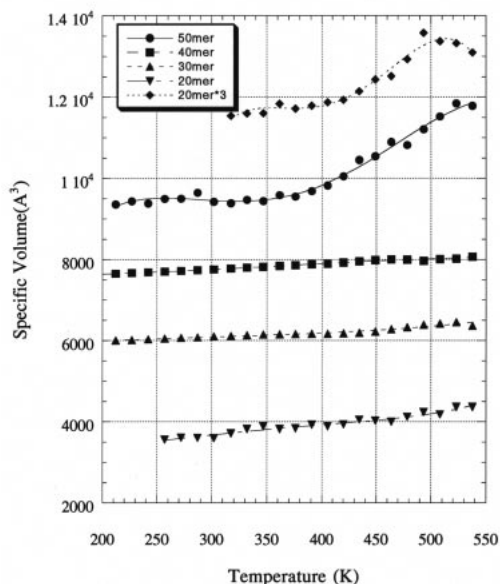


Fig.5 Specific volume change as a function of temperature and molecular weight.

計算結果をFig.5に示した。スチレン50量体、スチレン20量体3分子については体積変化に閾値が現れ、ガラス転移温度の算出が可能であった。一方、スチレン20,30,40量体では温度に対する体積変化は直線的となり、温度に対する閾値は算出できなかった。このことから高分子モデルとしては50単量体以上の分子量が必要と思われる。

次に、トナーを想定した、共重合高分子についての計算を実施した。スチレンにアクリルの共重合比を増やして、ガラス転移温度がどのように変化するかを調べた。計算モデルには50量体（スチレン100%、スチレン/メチルアクリル=80/20、スチレン/メチルアクリル=55/45）を用いた。Fig.6に示したようにガラス転移温度の低いメチルアクリレートの共重合比を増やすにつれて、矢印の方向にガラス転移温度と見られる体積変化の閾値が低下する結果が得られた。この計算結果も実験値をほぼ再現している。この結果、MD計算により高分子の平衡状態の解析および物性予測が可能であることがわ

かった。

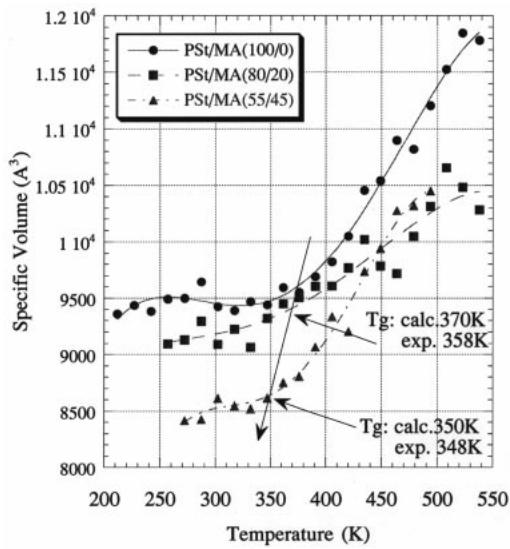


Fig.6 Glass transition temperature of copolymer derived from specific volume change.

### 2-2-3. 剪断力下での高分子挙動

スチレンモノマーを50量体連結させ、電荷計算後真空中にて6分子発生させ計算モデルを作成した。その時の分子間距離と配置を変えて構造を作製した。次に、真空中にてMD計算を100ps行い、MMにてエネルギー緩和した後、密度0.1(g/cm³)になるような周期境界条件を設定した。NPT-MD(0.1GPa圧縮下)後に構造緩和した構造は、X線散乱乱パターンの計算から実験値を再現する Polymerization Peakが見られる(Fig.7)ことからバルク構造を再現する構造ができていることが確認できた。

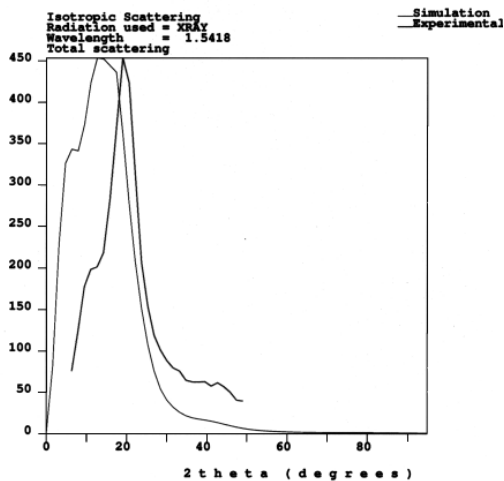


Fig.7 X ray diffraction pattern of polystyrene 50mer 6 molecules (Red line:simulation, green line:experiment).

計算はセルの一面(今回の計算ではセル上面)に0.1GPaの剪断力をかけた。Fig.8にあるように境界近傍にある分子は(黄色分子)剪断力を大きく受けているた

め、初期の丸くなった構造から時間と共に分子が伸びている様子が分かる。一方、セル境界から最も離れた緑色分子では境界の影響を受けていないため、初期から最後まで丸くなった状態のままである。水色分子も境界近傍分子であるため時間と共に分子は伸びている。

剪断応力下の高分子の挙動は、MSDから解析することができる(Fig.9)。セル内分子を上部/中部/下部に分けてそれぞれの場所に存在する分子のMSDを計算すると、各時間までの動きをとらえられ、今回の計算ではセル上面に剪断をかけたことから、上部の分子が最もMSDが大きくなり逆に固定された下部の分子は小さくなっている。中部の分子は上部の分子に引きずられた状態が、Fig.9から読みとることができ、上部と同じような曲線を描いている。

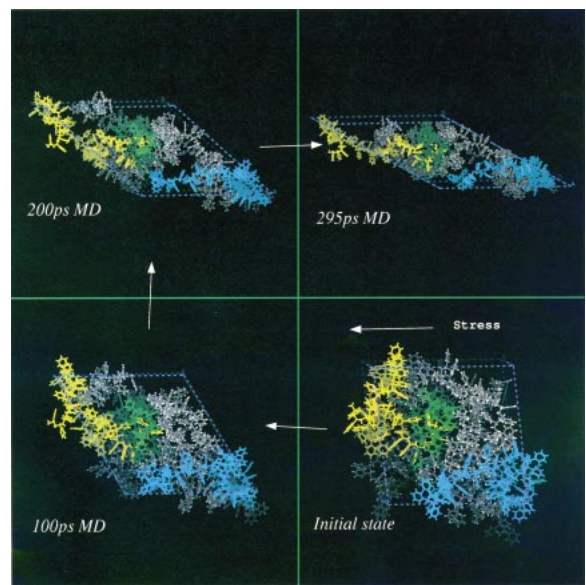


Fig.8 The snapshots of polystyrene chains. The simulations on polystyrene was carried out at 400K, 0.1GPa shear stress.

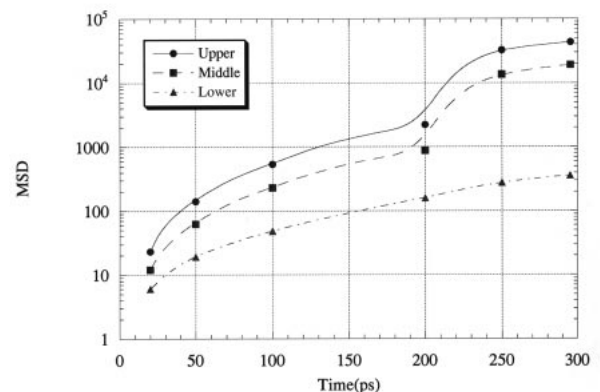


Fig.9 The Effect of molecular arrangement for MSD calculation under periodic boundary condition

Fig.10はセル内各部に存在する分子の分子末端間距離（1本の高分子のheadからtailまでの距離）と時間の関係である。これにより、分子がどのような振る舞いをしてるかを明らかにすることができる。上部と下部の分子は時間とともに分子末端間距離が広がっていて、初期の丸くなった状態から次第に分子が広がっていく様子をうかがうことができる（Fig.8も参照）。

一方、中部の分子は初期から最後まで末端間距離に変化がなく、初期の丸くなった状態を最後まで維持している事がわかった。このことは、分子が周期境界条件セル面に近い場合には境界面を影響を非常に大きく受けている証明である。このように境界を無視できる分子を対象に解析を行えば、粘性係数を算出することが可能になると考えられる。計算と実験を比較した結果をTable 1に示した。この結果はゼロ剪断粘度であり、分子の動きが非常に小さい領域である。結果は、オーダーとしてはほぼ同等の値を示していることがわかる。

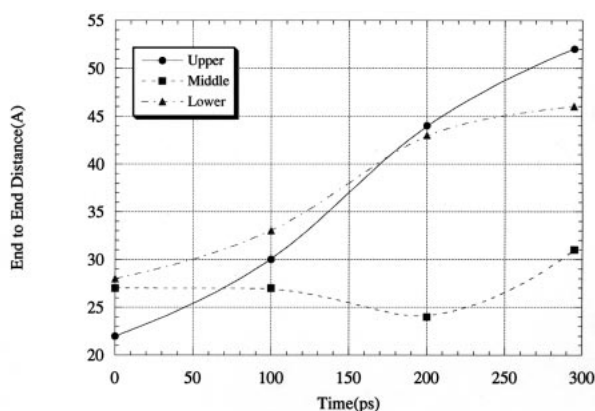


Fig.10 Changes in polymer end to end distance versus time during drawing along the x-axis under shear stress

Table 1 The result of zero shear viscosity, comparison of experimental data to molecular dynamics simulation data.

	実験値	計算値
粘性率(Pasec)	9.8E+09	7.3E+10

#### 2-2-4 . 高分子挙動

トナーのホットオフセットは高分子の弾性成分と離型剤に支配されている。ここでは、弾性成分の現象を解析するために、高分子の弾性についてシミュレーションを行った。高分子の特性は、Fig.11に示すような緩和スペクトルで全体を表現することができる。

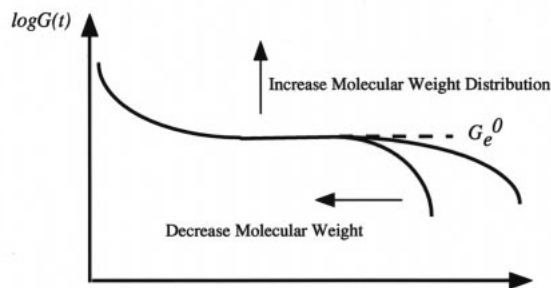


Fig.11 Typical model of polymer relaxation spectrum on time

Fig.11は横軸が緩和時間、縦軸が緩和弾性率である。定着温度に支配的であるのは高分子の低分子量成分であり、Fig.11のカーブでは右肩下がり部分である。分子量が低下するとカーブは左側にシフトするといわれている。またホットオフセットに影響している弾性成分は、Fig.11のプラトー領域部分に現れ、分子量分布が広がると上に凸のカーブになる。このプラトー領域の弾性率は擬平衡弾性率と呼ばれ古典的なゴム弾性の理論式(7)で表される。<sup>13)</sup>

$$Me = \frac{rRT}{Ge^0} \dots(7)$$

$Ge^0$  : 擬平衡弾性率 (ゴム状平坦部の弾性率:Pa)

$r$  : 密度,  $R$  : 気体定数,  $T$  : 温度

$Me$ は絡み点間分子量であり、汎用高分子での絡み点間の主鎖原子の数は200-400程度の数である。絡み合い相互作用は幾何学的なものであり、 $Me$ を決定する他の因子は、側鎖などによる主鎖周りのかさ高さ、主鎖の屈曲性である。

ホットオフセットは弾性成分に影響される実験結果から、ホットオフセットを抑制するためには弾性率を上げる必要がある。(7)式からわかることは、この擬平衡弾性率を上げるためには、 $Me$ を下げればよいことになる。つまり、高分子同士の絡み合いを増やすことで弾性率を上げることが期待できる。これまでは、この絡み合いを増加させるために、架橋成分を導入することで対応してきた。しかし、この方法では、 $Me$ は小さくなるが平均分子量が大きくなり、その結果定着温度を上昇させるといった問題があった。したがって、物理的な絡み合いを発生させる $Me$ の低下が重要と考えられる。

高分子の絡み合いは、実際の観察やゼロ剪断粘度の分子量依存性の閾値からその存在は確認されている<sup>13)</sup>。高分子は、エントロピー的には1分子内で凝集し、丸まりやすい。したがって、複数の分子で絡むのはポテンシャルエネルギー的に安定になるからと考えられる。

絡んだ状態での高分子の挙動は、Doi-Edwardsの理論<sup>13)</sup>によるとチューブ内に存在する高分子は中部内のみの動きが許されており、チューブから垂直方向(チューブを破る挙動)への移動は起こらないとした。このように考えると高分子の動き易さは絡み合いの指標になると考え、次の計算を行った。

計算モデルは、直鎖高分子を作成し周期境界条件下でMD計算を実施した。モデルの作成方法は前述した方法で実施した。結果をFig.12に示した。X軸は時間、Y軸はMSDである。時間とともに分子の動きは大きくなり、その傾向は高分子構造により大きく異なることが分かった。ポリスチレンは非常に動きが小さい反面、ポリエステルおよびポリアミドは大きな動きを示している。

このことはトナーに使用される高分子では、ポリエステルの方が動きやすいことを意味している。上述した考えからだて動きやすいと絡み具合が少ないことを現している。そうするとホットオフセットには不利であることが予想される。今後はこのような手法を応用して新規な高分子を設計・検討する必要があると考える。

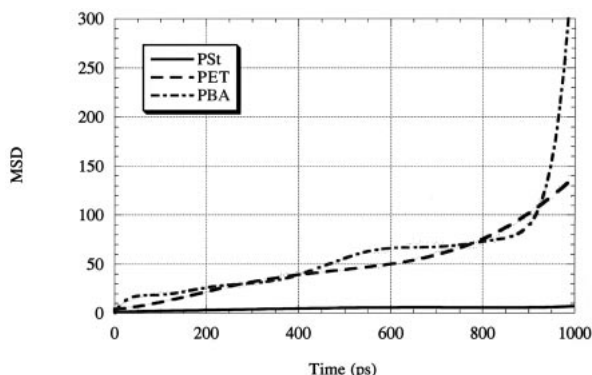


Fig.12 MSD of polystyrene, polyester, and polybenzylamide versus time at 300K using molecular dynamics.

### 3. 成果

分子動力学法を用いて、高分子の挙動解析および物性の予測を検討したところ、計算による高分子モデルの作成が重要であり、それにはクーロン力の計算が大切であることを明らかにした。その結果、高分子のガラス転移温度を予測でき、ダイナミックな高分子挙動解析に応用できることがわかった。

### 4. 今後の展開

分子動力学法による有機材料の挙動解析は、今後広く用いられるようになるであろう。今後は、新規材料の開発や現象解析に応用展開をはかっていく。

### 謝辞

本研究にあたり、有意義なご助言と議論をしてくださった、中央研究所・基盤技術研究センター、化成品技術研究所・13研究開発室の皆さんに感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 森下, 朽木, 河村, 藤田, 土岐, 高分子論文集, vol.53, No.12, (1996) pp.852-859
- 2) 山本, 松岡, 福森, 高橋, 倉内, 高分子論文集, Vol.51, No.6, (1994), pp.368-370
- 3) 古屋, 高分子論文集, Vol.53, No.10, (1996), pp.628-635
- 4) 田代, 小林, 矢吹, 高分子論文集, Vol.51, No.4, (1994), pp.265-274
- 5) 安藤, 山本, 高分子論文集, Vol.53, No.10, (1996), pp.660-664
- 6) 小倉, 山本, 高分子論文集, Vol.51, No.4, (1994), pp.259-263
- 7) 川勝, 川崎, 固体物理, Vol.29, No.2, (1994), pp.111-120
- 8) Xu Z., de Pablo Juan J., and Kim S., J.Chem.Phys. Vol.102, No.14, (1995), pp.5836-5844
- 9) S. W. Smith, C.K. Hall, and B. D. Freeman, J.Chem.Phys. Vol.104, No.14, (1996), pp.5616-5637
- 10) R.K.Bhupathiraju, S.T.Cui, S.A.Gupta, H.D.Cochran, P.T.Cummings, <http://flory.engr.utk.edu/> (1996)
- 11) 大澤, 片岡, 分子動力学法とモンテカルロ法, 講談社サイエンティフィック, (1990)
- 12) C. L. Brooks III, B. Pettitt, M. Karplus, "Structural and energetic effects of truncating long range interactions in ionic and polar fluids", J. Chem. Phys., 83, (1985), pp.5897-5908
- 13) M. Doi, S.F. Edwards, The theory of polymer dynamics, oxford university press (1986)
- 14) 渡辺, 高分子, vol.43, (1994) pp.415-420