
トナー付着力の研究　－　外添剤の効果

Study of Toner Adhesion - Effect of an External Additive

飯村　治雄*
Haruo IIMURA

要　　旨

電子写真プロセスにおける重要な特性値であるトナー付着力に対する外添剤の効果を検討するため、種々の外添剤被覆率のトナーについて、未帯電及び帯電したトナーと感光体間の付着力を遠心分離法によって測定した。トナーの非静電的及び静電的付着力と外添剤被覆率の関係を明らかにし、外添剤による付着力変化のメカニズムについて考察した。

ABSTRACT

Studies on the effects of an external additive for toner adhesion are carried out, as it plays an important role in electrophotographic process. The adhesion to a photoconductor of non-tribocharged or tribocharged toner with various concentrations of the external additive was measured by the centrifugal method. The dependences of the non-electrostatic and the electrostatic adhesion of the toner on the surface coverage were obtained experimentally, and the mechanism for the change of toner adhesion by the external additive was discussed.

* 画像技術本部 ES開発室
Electro-Photography Supply Development
Imaging Technology Division

1. 背景と目的

電子写真の現像プロセスは磁気ブラシや現像ローラに付着したトナーを感光体に移動するプロセスであり、また、転写プロセスは感光体に付着したトナーを転写体に移動するプロセスである。トナーを移動させるには、トナーが付着している部材との付着力よりも大きな力(クーロン力や機械的な力等)でトナーを部材から分離する必要がある、トナー付着力の大きさによって現像能力や転写特性が左右される。このように、トナー付着力は電子写真プロセスの重要な特性値であり、その制御は電子写真サプライの研究開発にとって重要な課題である。また、近年、電子写真プロセスを解析するためにモデル計算を実施する例が増えているが、現像や転写におけるトナーの動きを計算するにはトナー付着力を設定する必要がある。このため、精密なモデル計算を実施するためには、トナー付着力の研究が必要である。

トナー付着力を制御するには、付着力に影響を及ぼす様々な要因と付着力との関係を明らかにすることが必要である。付着力に影響を及ぼす要因の中で、特にトナーの表面構造は、トナーと部材との接触状態を決める重要な要因である。トナーの表面構造を変化させる手段としては、シリカ等の微粒子(外添剤)をトナー表面に付着させる方法が広く用いられている。トナー付着力に対する外添剤の効果については様々な報告^{1)・4)}がなされているが、測定方法や測定試料の違い等によって得られる結果が異なっており、また、そのメカニズムについても十分解明されているとは言えない。

また、電子写真プロセスで使用されるトナーは、キャリア等との摩擦によって帯電しているが、帯電したトナーと部材間に働く付着力は、トナーの帯電に依存しない非静電的付着力とトナーの帯電に起因する静電的付着力から構成される。トナー付着力については様々な研究が行われてきたが、トナー付着力は非静電的付着力が支配的であるとする論文^{4)・5)}と静電的付着力が支配的とする論文^{1)・6)・7)}があり、トナー付着力に対する非静電的及び静電的付着力の寄与に関する議論は収束されていない。

本報の目的は、トナー付着力に対する外添剤の効果、及びトナー付着力に対する非静電的及び静電的付着力の寄与の大きさを明らかにすることである。このために、様々な外添剤被覆率のトナーを作製し、各トナーについて未帯電及び帯

電したトナーと感光体間の付着力を測定し、外添剤被覆率と静電的付着力及び非静電的付着力の関係を明らかにした。

2. 技術

2-1 実験方法

2-1-1 測定試料

本実験では、外添剤を添加するトナー母粒子として、レジジン、カーボンブラック、電荷制御剤、ワックスを混合・粉碎・分級して得られた平均粒径 $9\mu\text{m}$ の粒子を使用した。外添剤は、一次粒子径の平均値が 14nm の疎水化処理したシリカを用い、外添剤添加量を $0.1\text{wt}\%$ から $3.0\text{wt}\%$ まで変化させたトナーを作製した。

2-1-2 外添剤被覆率測定方法

外添剤被覆率は、トナー表面積に対して外添剤が占める面積の割合を表し、外添剤添加量や外添剤粒径及びトナー粒径等のパラメータによって変化する。外添剤被覆率は上記のようなパラメータを理論式に代入して計算されることが多いが、本報ではトナー表面を実際に観察して外添剤被覆率を実験的に求めた。

まず、トナーを金でコーティングし、SEM(査型電子顕微鏡)でトナー表面を観察し、画像をパソコンに取り込む。画像処理ソフトを用いてトナー表面の画像を処理し、画像中の各外添剤の面積及び粒径を測定し、画像面積に対する外添剤面積の比から外添剤被覆率を求めた。

2-1-3 トナー付着力測定方法

粉体の付着力を測定する方法は、粉体が付着している部材から粉体を分離するのに必要な力を見積もる方法が一般的である。粉体を分離させる方法としては、遠心力、振動、衝撃、空気圧、電界、磁界等を用いた方法が知られているが、遠心力を利用した方法は定量化が容易で、かつ測定精度が高い。本報では、遠心分離法⁸⁾を用いてトナーと感光体間の付着力を測定した。

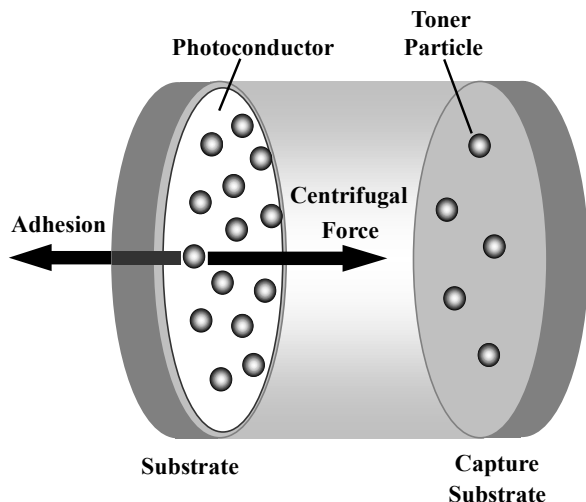


Fig.1 Schematic illustration of the centrifugal method.

遠心分離法の説明図をFig.1に示す。まず、アルミニウムを蒸着したポリマーフィルム上に有機感光体を形成し、アルミニウム製の基板(測定基板)にこのフィルムを貼り付ける。未帯電のトナー又は帯電したトナーを、この有機感光体上に散布する。感光体から遠心力によって分離したトナーが付着する受け基板、測定基板と受け基板を隔てるスペーサー及び測定基板をアルミニウム製のホルダーに設置し、このホルダーを遠心分離装置のローターに設置する。遠心分離装置は日立工機製の超遠心機CP100α(最高回転数が100000rpm, 最大遠心加速度が800000g)を使用した。ローターを回転させるとトナーに遠心力が作用し、遠心力がトナーと感光体間の付着力よりも大きくなると、トナーは感光体から分離して受け基板に移動する。ローターの回転数を低速から高速に変えながらトナーの遠心分離を行なう。一連の遠心分離操作を終了後、各回転数において受け基板に付着したトナーの粒径を光学顕微鏡及び画像処理装置を用いて計測する。(1)式により、回転数 f_j においてトナーに作用する遠心力 F_j を計算する。

$$F_j = \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{D_t}{2}\right)^3 \cdot \rho_t \cdot r \cdot \left(\frac{2\pi f_j}{60}\right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 D_t はトナー粒径、 ρ_t はトナー真比重、 r はローターの回転中心からトナー付着面までの距離である。トナーの付着力は、分離した回転数における遠心力 F_j よりも小さく、一段階低速の回転数 f_{j-1} における遠心力 F_{j-1} よりも大きいので、 F_j と F_{j-1} の平均値をトナー付着力とした。各トナーの付

着力を求め、統計処理により付着力分布及び平均値が得られる。

2-2 結果及び考察

2-2-1 外添剤被覆率

トナー表面のSEM画像の一例をFig.2に示す。Fig.2のように、外添剤微粒子はトナー表面上で凝集体を形成していることがわかる。凝集体の平均粒径は50～60nmで、外添剤添加量によって異なる。

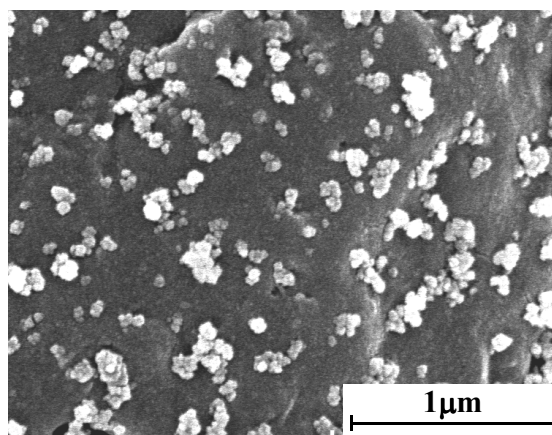


Fig.2 SEM image of toner surface.

各外添剤添加量のトナーに対する外添剤被覆率の測定値をFig.3に示す。外添剤被覆率が外添剤添加量と共に増加していることがわかる。トナー及び外添剤が球形とした場合の外添剤被覆率 P は(2)式のように表される⁹⁾。

$$P = \frac{D_t \rho_t W_a}{4D_a \rho_a} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 W_a はトナー重量に対する外添剤添加量の比、 D_a は外添剤粒径、 ρ_a は外添剤真比重である。外添剤粒径として一次粒径の平均値(14nm)を用いて外添剤被覆率を計算すると、Fig.3に示すように測定値よりも3～5倍も大きくなる。一方、凝集体粒径の平均値を用いて計算した場合は測定値と良く一致しており、外添剤被覆率の計算には外添剤の凝集を考慮する必要がある。

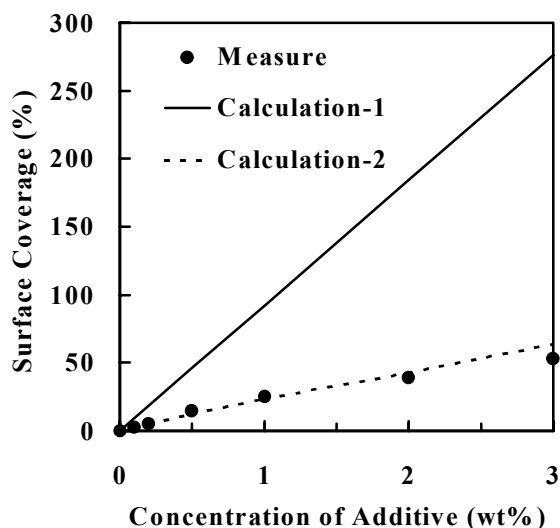


Fig.3 Relationship between the toner surface additive coverage and the concentration of the additive. Calculation-1: $D_a=14\text{nm}$, Calculation-2: D_a =the average diameter of the aggregates.

2-2-2 非静電的付着力

各トナーサンプルについて、未帯電トナーと感光体間の付着力分布を測定した結果をFig.4に示す。

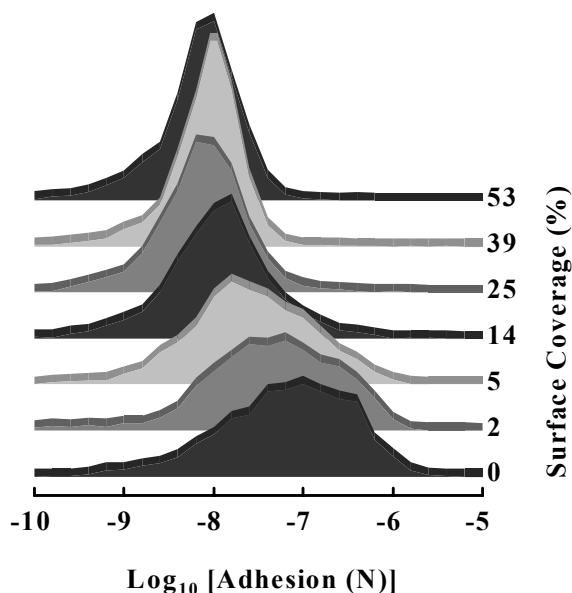


Fig.4 Adhesion distributions for non-tribocharged toners with various toner surface coverage.

未帯電トナーの付着力分布が外添剤被覆率の増加と共に低付着力側にシフトしていることがわかる。また、トナー母粒子の付着力は 10^{-10}N から 10^{-5}N まで広い範囲に分布している

のに対して、外添剤被覆率が25%以上のトナーでは付着力が 10^{-10}N から 10^{-7}N までの範囲に分布し、トナー母粒子に比べて分布が狭くなっていることがわかる。

未帯電トナー付着力の平均値と外添剤被覆率の関係をFig.5に示す。付着力の平均値は外添剤被覆率の増加と共に急激に減少し、約25%以上ではほぼ一定になることがわかる。

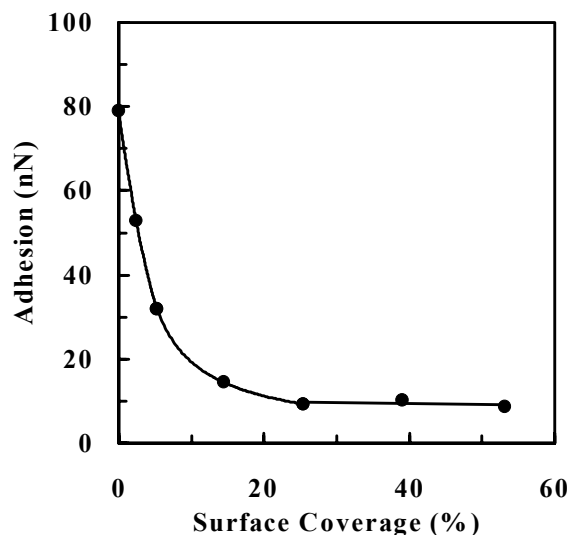


Fig.5 Dependence of the average adhesion on the toner surface coverage for the non-tribocharged toner.

また、本測定ではトナーの粒径と付着力を測定しているため、各トナー粒径毎の付着力の平均値を求めることができる。未帯電トナー付着力のトナー粒径依存性をFig.6に示す。未帯電トナー付着力はトナー粒径に比例して増加し、外添剤被覆率の増加と共にその傾きが減少していることがわかる。

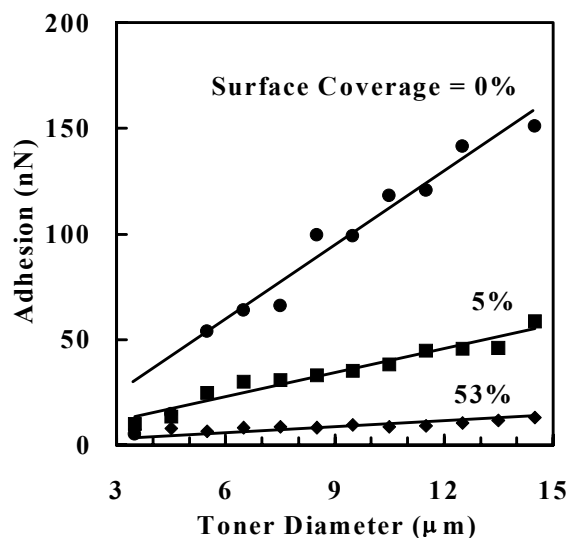


Fig.6 Size dependence of the adhesion for the non-tribocharged toner with various toner surface coverage.

これらの結果を説明するために、粒径が数 μm 程度の粉体に対する作用が大きいといわれている液架橋力とvan der Waals力について検討する。液架橋力は、高温環境において、接触部に水分が凝集してできる液架橋によって生じる力である。球形粒子と平面間の液架橋力 F_L は(3)式で表される¹⁰⁾。

$$F_L = 2\pi\sigma D \cos \theta \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

ここで、 σ は水の表面張力、 D は球形粒子の粒径、 θ は接触角である。 $\sigma=0.0728\text{N/m}$ 、 $D=9\mu\text{m}$ 、 $\theta=0^\circ$ として、(3)式から F_L の大きさを見積もると約4000nNとなり、トナー母粒子の測定値(100nN)よりも一桁大きな値となる。このため、液架橋力では測定された非静電的付着力の大きさを説明できない。Van der Waals力は分子内の電荷ゆらぎによって生じる電気双極子間の相互作用に起因した力で、近接する物体間に作用する。球形粒子と平面間のvan der Waals力 F_v は(4)式で表わされる¹¹⁾。

$$F_v = \frac{HD}{12Z^2} \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

ここで、 H はHamaker定数(粒子と平面の構成物質に依存する定数)、 Z は粒子と平面の分離距離である。(4)式のように F_v は粒径に比例し、Fig.6の結果と対応している。 $H=7 \times 10^{-20}\text{J}$ 、 $D=9\mu\text{m}$ 、 $Z=0.4\text{nm}$ ¹²⁾として、(4)式から F_v の大きさを見積もると約330nNとなり、トナー母粒子の測定値よりも大きくなるが、オーダーは一致する。本実験に使用したトナーは不定形で表面には凹凸があり、感光体との接触点における曲率半径がトナーの平均半径よりも小さい。このため、トナー母粒子のvan der Waals力は球形粒子の計算値よりも小さく、測定値に近い値になると推定される。以上のように、測定されたトナーの非静電的付着力の大きさは、van der Waals力の大きさに対応している。

次に、トナーの非静電的付着力に対する外添剤の効果について考察する。外添剤粒径は1~100nmであり、母体の粒径(1~10 μm)に比べて十分小さい。Van der Waals力は粒径に比例するため、外添剤と感光体間のvan der Waals力は、トナー母粒子と感光体間のvan der Waals力よりも十分小さい。Fig.7に、感光体との接触状態が異なる二つのトナーを示す。Fig.7(a)のトナーは、トナー母粒子が感光体に接触しているためvan der Waals力が大きい。Fig.7(b)のトナーは、トナー母粒子が感光体に接触していないためvan der Waals力が小さい。

い。外添剤被覆率が小さい場合は、Fig.7(a)のようなトナーが多数存在するためvan der Waals力の平均値が大きい。外添剤被覆率の増加と共にFig.7(a)のようなトナーが減少し、van der Waals力の平均値が小さくなると考えられる。また、外添剤被覆率がさらに増加してFig.7(a)のようなトナーが無くなると、van der Waals力の平均値はそれ以上小さくならず、外添剤被覆率に依存しなくなると考えられる。

次に、外添剤による非静電的付着力分布の変化について考察する。トナー母粒子のvan der Waals力は、トナー母粒子の粒径及び形状に依存する。トナー母粒子が不定形の場合、粒径及び形状の分布は広く、van der Waals力の分布も広くなると考えられる。一方、外添剤で被覆されたトナーのvan der Waals力は、外添剤粒子と感光体間のvan der Waals力によって決まるため、トナー母粒子の粒径及び形状の影響が小さく、van der Waals力の分布が狭くなると考えられる。

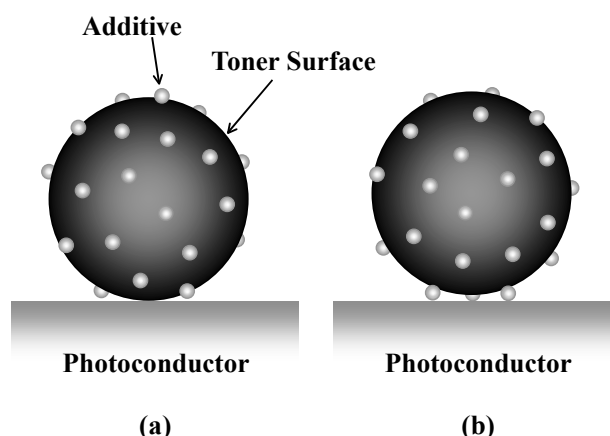


Fig.7 Contact models between a toner particle with additives and a photoconductor: (a) toner surface contacts photoconductor, (b) additives contact photoconductor.

2-2-3 静電的付着力

各トナーサンプルについて、帯電したトナーと感光体間の付着力を測定した。トナーの帯電は、樹脂コートキャリアとの混合・攪拌によっておこった。本実験では、一つのトナーサンプルについて帯電量を変えて付着力測定を実施したが、トナーの帯電量はキャリアに対するトナー濃度によって調整した。なお、単位重量当たりのトナー帯電量 Q/M は、ブローオフ法¹³⁾によって測定した。

トナー付着力の平均値と $(Q/M)^2$ の関係をFig.8に示す。

Fig.8のように、付着力の平均値が $(Q/M)^2$ に比例して増加していることがわかる。したがって、帯電トナーの付着力の平均値 F は(5)式のように表わすことができる。

$$F = F_{ne} + \gamma \left(\frac{Q}{M} \right)^2 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 F_{ne} は非静電的付着力の平均値、 γ は F に対する $(Q/M)^2$ の傾きである。静電的付着力は、傾き γ と Q/M から(5)式により求めることができる。

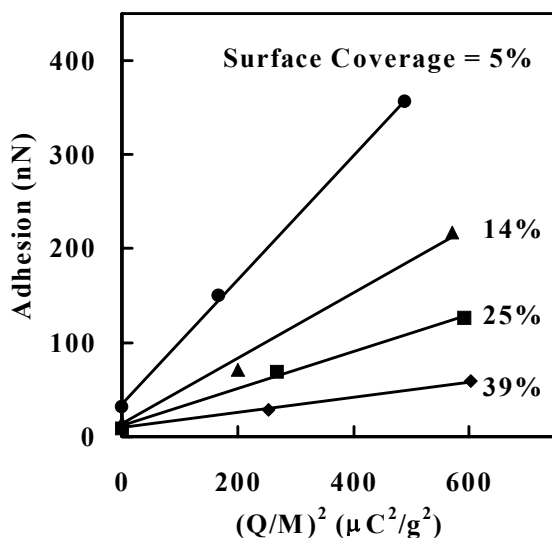


Fig.8 Dependence of the average adhesion on the square of toner charge to mass ratio, $(Q/M)^2$.

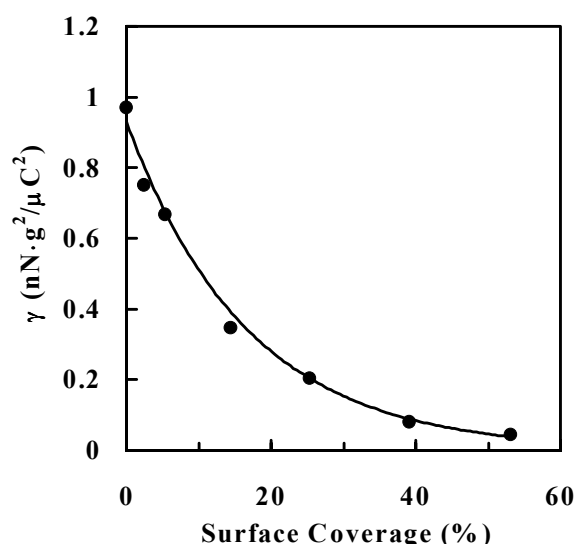


Fig.9 Slope between the average adhesion and $(Q/M)^2$, γ , plotted against the toner surface coverage.

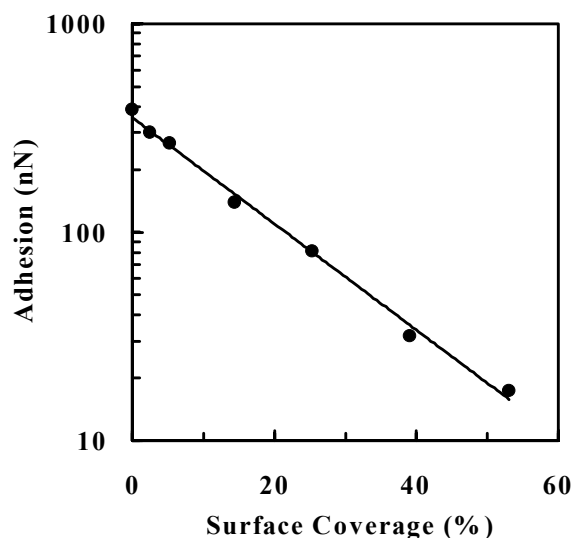


Fig.10 Dependence of the average electrostatic adhesion on the surface coverage for $Q/M = -20 \mu C/g$.

傾き γ と外添剤被覆率の関係をFig.9に示す。傾き γ が外添剤被覆率の増加と共に減少することがわかる。Fig.10に、静電的付着力($Q/M=-20 \mu C/g$)と外添剤被覆率の関係を示す。静電的付着力が外添剤被覆率の増加と共に指数関数的に減少することがわかる。

これらの結果に対する静電的付着力のモデルとして、均一帯電粒子の鏡像力について検討する。均一に帯電した球形粒子と基板間の鏡像力は(6)式のように表される¹⁴⁾。

$$F_i = \alpha \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 1} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 D^2} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 α は粒子と基板の誘電率に依存する補正係数、 ϵ' は基板の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 q は粒子の帯電量、 D は粒子径である。(6)式に、 $\alpha=1.3^{14)}$ 、 $\epsilon'=3.3$ (感光体の比誘電率)、 $D=9 \mu m$ 、 $q=-9.7 fC$ ($Q/M=-20 \mu C/g$)を代入して鏡像力を見積もると約7nNとなる。一方、Fig.10から、静電的付着力($Q/M=-20 \mu C/g$)の測定値は17~388nNとなる。したがって、均一帯電粒子の鏡像力では測定された静電的付着力の大きさ及び外添剤による変化を説明できない。

次に、表面が不均一に帯電した粒子の静電的付着力のモデルとして提案されているCharge Patch Model^{6) 7)}について検討する。Charge Patch Modelでは、粒子表面の帯電領域(Charged Patch)において、特に基板に近接した領域と基板間の鏡像力に着目し、その大きさをコンデンサー電極間に働く静電引力の表式を用いて計算している。Charge Patch

Modelでは、帯電粒子と基板間の静電的付着力 F_e は(7)式のように表される⁷⁾。

$$F_e = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 1} \frac{q^2 f}{2\varepsilon_0 A_t} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 A_t は粒子表面における帯電領域の総面積、 f は基板に近接した帯電領域の面積 A_c と A_t の比 A_c/A_t である。

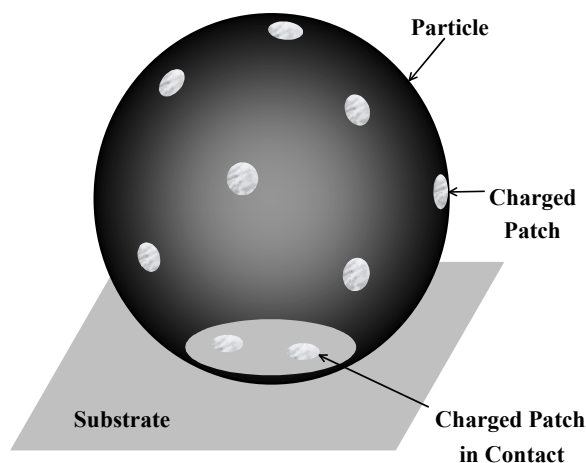


Fig.11 Schematic illustration of a particle with a non-uniform charge distribution.

均一帯電粒子の場合は鏡像力が帯電量によって一意に決まるが、Charge Patch Modelでは、帯電量が同じでも粒子表面の帯電面積に依存して静電的付着力が変化する。このため、トナーの静電的付着力のモデルとしてCharge Patch Modelを用いると、外添剤による静電的付着力の変化が説明できる。(7)式より、静電的付着力 F_e は帯電面積 A_t に反比例するので、 A_t が小さい(粒子の帯電電荷が表面の小さな領域に集中する)ほど F_e が大きくなる。逆に、 A_t が大きい(粒子表面の帯電が均一になる)ほど F_e が小さくなる。Fig.10のように、トナーの静電的付着力は外添剤被覆率の増加と共に減少するが、この結果にCharge Patch Modelを適用すると、外添剤被覆率の増加と共にトナー表面の帯電面積が増加すると推定することができる。トナー表面の帯電面積 A_t は、静電的付着力の測定値から(7)式を用いて見積もることができる。トナーを粒径 $9\mu\text{m}$ の球形粒子としてその表面積 S を求め、 A_t と S の比 A_t/S を計算した。 $f=0.2^7)$ 、 $\varepsilon'=3.3$ 、 $q=-9.7\text{fC}(Q/M=-20\mu\text{C/g})$ の場合について計算した A_t/S と外添剤被覆率の関係をFig.12に示す。トナー母粒子の表面には帯電性の異なる様々なトナー構成物質が露出しており、トナー母粒子とキャリアを混合・攪拌すると、電荷制御剤等の帯電性の高い領域は帯電しやすく、帯

電性の低い領域は帯電しにくいと考えられる。このため、帯電したトナー母粒子の表面電荷は帯電性の高い領域に集中しやすく、帯電面積が小さいと考えられる。また、外添剤被覆トナーとキャリアを混合・攪拌すると、トナー母粒子表面と外添剤が共に帯電する。外添剤被覆率が増加すると、外添剤の帯電が増加し、トナー表面の帯電面積が増加すると考えられる。以上のように、外添剤による静電的付着力の変化がトナー表面の電荷分布の変化に起因するという推定を示したが、この推定を検証するにはトナー表面の電荷分布を計測する必要があり、微小領域の電荷分布計測方法の確立が期待される。

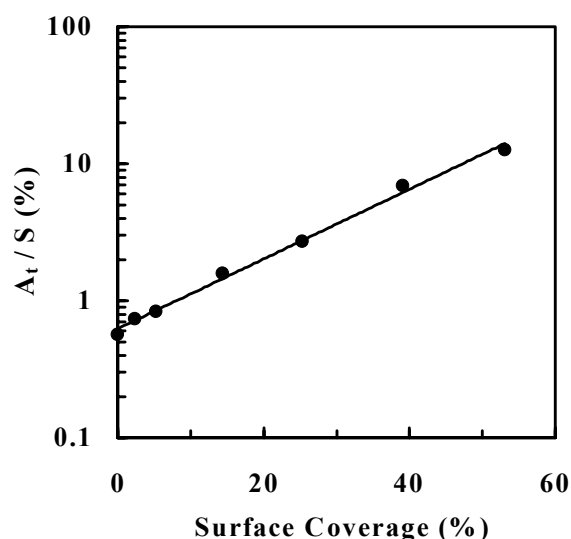


Fig.12 Ratio of the total charged area on the toner surface to the surface area of the toner, A_t/S , plotted against the toner surface coverage.

2-2-4 非静電的付着力と静電的付着力の比較

各トナーサンプルについて、帯電トナー($Q/M=-20\mu\text{C/g}$)の非静電及び静電的付着力をFig.13に示す。静電的付着力は非静電的付着力よりも2~9倍大きく、電子写真プロセスで通常使用される帯電量のトナーでは、静電的付着力の寄与が大きいことがわかる。ただし、静電的付着力はトナー帯電量に依存し、トナー帯電量が小さい場合には静電的付着力の寄与が小さくなり、相対的に非静電的付着力の寄与が大きくなる。

二成分現像プロセスにおいて、キャリアに付着したトナーは感光体上の潜像領域に現像されるが、一部のトナーは潜像以外の領域にも現像されて地肌汚れ画像の原因になる。

これらのトナーはクーロン力等によってキャリアに再付着して回収されるが、感光体との付着力が大きなトナーは、感光体から分離しにくいので回収されにくい。また、転写プロセスでは、転写電界によるクーロン力等により、トナーが感光体から転写体に移動するが、感光体との付着力が大きなトナーを感光体から分離するには大きな転写電界が必要となり、感光体上に残りやすい。このため、Fig.13に示すように、外添剤被覆率が小さく付着力の大きなトナーは、地肌汚れ画像が生じやすく、転写効率も悪くなりやすいと考えられる。

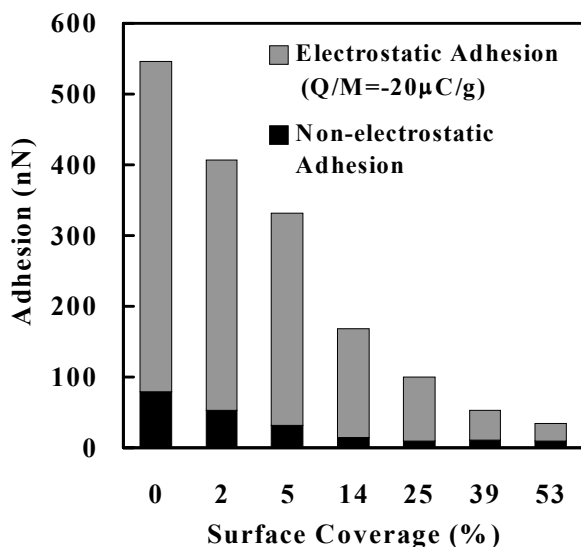


Fig.13 Dependence of the average adhesion on the toner surface coverage for the non-tribocharged and tribocharged toner ($Q/M = -20 \mu C/g$).

3. 成果

トナーと感光体間の付着力を遠心分離法によって測定し、トナー付着力と外添剤被覆率の関係、トナー付着力に対する非静電的及び静電的付着力の寄与の大きさを明らかにした。外添剤による非静電的及び静電的付着力の変化を、トナーの van der Waals 力及びトナー表面の電荷分布の変化によって説明できることを示した。

4. 今後の展開

本研究では一種類の外添剤についてのみ検討しているが、今後は粒径や材料等の異なる外添剤について検討し、トナー付着力に対する外添剤の効果をより明確にしていく。また、

外添剤以外にも、トナー付着力に影響を及ぼす様々な要因について検討し、トナー付着力制御の指針を明らかにしていく。トナー付着力の研究結果を、今後の電子写真プロセス・サプライの開発へ応用していく。

謝辞

本研究にあたり、貴重なご意見、御討論を頂いた画像技術開発本部・ES開発室の皆様に感謝します。

参考文献

- 1) H. Akagi, SPIE Conf. on Color Hard Copy and Graphic Arts, 1670 (1992) p.138.
- 2) M. Ott and H. Mizes, Colloids and Surfaces A, 87 (1994) p.245.
- 3) 寺尾, 重廣: 電子写真学会, 34, 2 (1995) p.83.
- 4) B. Gady, D. J. Quesnel, D. S. Rimai, S. Leone and P. Alexandrovich, IS&Ts NIP14: Int. Conf. on Digital Printing Tech. (1998) p.363
- 5) C. J. Mastrangelo, Photogr. Sci. Eng., 26 (1982) p.194.
- 6) M. H. Lee and J. Ayala, J. Imaging Tech., 11 (1985) p.279.
- 7) D. A. Hays, J. Adhesion, 51 (1995) p.41.
- 8) M. Takeuchi and A. Onose, M. Anzai, R. Kojima and K. Kawai, IS&Ts 7th Int. Congress on Advances Non-Impact Printing Tech. (1991) p.200.
- 9) 清水, 樋口, 石丸, 岡本, 中野, 竹下: 電子写真学会 第68回 討論会(1991)p.53.
- 10) 増田: 電子写真学会, 36, 3(1997)p.170.
- 11) H. C. Hamaker, Physica, 4 (1937) p.1058.
- 12) H. Krupp, Adv. Colloid Interface Sci., 3 (1972) p.331.
- 13) E. Lehmann and G. R. Mott, Xerography and Related Process, J. H. Dessauer and H. E. Clark, eds. Focal Press, New York, 1965, p. 289.
- 14) T. B. Jones, Electromechanics of Particles, Cambridge University Press, New York, 1995, p.197.
- 15) H. Iimura, H. Kurosu and T. Yamaguchi, J. Imaging Sci, Technol., 44(2000) p.457.