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

(Tg)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.

化成品事業本部 化成品技術研究所
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、最近は非平衡状態の分 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1),2),3),4)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5,6,0,7),8), ^{9),10)}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 ズバネモデルを行い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.¹¹⁾

原子iに作用する力Fiに基づき,第2法則から加速度 ai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.

$$\frac{dV_i}{dt} = a_i = \frac{F_i}{m_i} L \dots (1)$$
$$\frac{dx_i}{dt} = V_i L \dots (2)$$

ここで, V i: 原子iの速度ベクトル, m i: 原子iの 質量, X i: 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.

$$V_{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = V_{i}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{F_{i}(t) \cdot \Delta t}{m_{i}}L \dots (3)$$
$$X_{i}(t + \Delta t) = X_{i}(t) + V_{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta tL \dots (4)$$
$$X_{i}(t) = X_{i}(t - \Delta t) + V_{i}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot \Delta tL \dots (4')$$

(4)-(4')式に(3)式を代入して次に示す(5)式でXiを算出する.

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

(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 べてわかっていれば,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Fiはこの時刻における原子位置から計算 される.

2-1-2. 平均二乗变位 (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,分子および原子の動きを数値化するものである.

時刻 t_oに (t_o)にいた粒子が拡散しながら時間 t 経過後、 (t_o+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_o+t) - (t_o))²を用いる。この二乗変位を時間 t_oに対し て平均した(6)式を平均二乗変位とよぶ。

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

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¹²⁾(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/cm³)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 -,ねじれ角エネルギー,ファンデルワールスエネルギ -, 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2 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 るようになると考えらる.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以 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.





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⁹.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ので,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,分子のミクロブラウン運動を再現 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 diffractionpattern of polystyrene50mer 6 molecules (Red line:simulation, green line:experimrnt).

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 い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.高分子学動

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の部分である.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,分子量部分布が広が 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.¹³⁾

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

Ge^o: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 Mel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と,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 いう問題があった.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¹³⁾.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¹³⁾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 ープを破る挙動)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 えからだと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
- Xu Z., de Pablo Juan J., and Kim S., J.Chem.Phs. Vol.102, No.14, (1995), pp.5836-5844
- S. W. Smith, C.K. Hall, and B. D. Freeman, J.Chem.Phs. 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)
- 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
- 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