

解 説

粒子の表面改質とその効果

松坂 修二*

(2015.2.16 受理)

Surface Modification of Particles and Its Effects

Shuji MATSUSAKA*

There are many methods to modify the surface of particles, e.g., chemical, physical, and mechanical treatments; in addition, according to the different properties of materials (organic/inorganic) and the processes used (wet/dry), these methods become more diversified. Among these methods, surface modification based on externally adding ultrafine particles to resin particles—i.e. forming toner composites—is carried out mainly by mechanical treatment. The external additives are used to control particle adhesion, flowability, and so forth. It is known that these properties strongly depend on the type of the external additives and its treatment conditions. The techniques for surface modification and the formation of composite particles are summarized in this article. Then, experimental methods to detect slight differences in the aforementioned properties and to allow a multifaceted evaluation are described, where statistical distributions or profiles of the data are used for the evaluation instead of average or representative values. The airflow method is specifically introduced to evaluate the adhesive properties. The effects of the state of the external additives, the initial charge of the particles, and the external electric field on particle adhesion are demonstrated; in addition, the results of the distribution of adhesive strength between the toner and carrier are provided. The vibrating tube method is introduced to evaluate flowability, showing that the flowability profile varies according to the size of the external additives, their amount, the treatment condition, and the shape of the resin particles.

Keywords: Surface modification, Composite particle, External additive, Adhesion, Flowability

粒子の表面改質には化学的、物理的、あるいは機械的方法があり、さらに材料特性（有機/無機）や処理工程（湿式/乾式）の違いによって、その手法は多様化している。これらの中で、樹脂粒子への超微粒子の外添、すなわちトナー粒子の複合化は、主に機械的方法が採用されている。外添剤は、粒子の付着、流動性などの制御のために使用されており、これらの特性は外添剤の種類と添加条件に大きく依存することが知られている。本稿では、粒子の表面改質および複合化技術の概要を記したのち、特性の僅かな違いを検出して多面的に評価する方法、すなわち、平均値あるいは代表値ではなく、データの統計分布やプロファイルを用いる方法を解説する。付着性の評価では気流法を取りあげ、外添状態、粒子の初期電荷、外部電場の影響を説明するとともに、トナー・キャリア間の付着強度分布も紹介する。流動性の評価では振動細管法を取りあげ、外添剤の大きさ、添加量、添加状態、樹脂粒子の形状によって流動性プロファイルが変化することを示す。

キーワード: 表面改質, 複合粒子, 外添剤, 付着, 流動性

1. はじめに

電子写真プロセスの中で、トナーに求められる特性は、画像

形成におけるトナー粒子の挙動に関係するものと、画像の品質に関係するものとに分けられる。また、トナーを工業製品として捉えると、製造、流通、保存、取り扱いに関係する特性も考慮する必要がある¹⁾。トナーは、樹脂、顔料、電荷制御剤、ワックスなどから構成される複合粒子であり、流動性を高めるために外添剤も加えられる。外添剤は一次粒子径が10~500 nmの超微粒子であり、帯電制御性、転写効率、クリーニング効率を向上させる機能も併せもつ。なお、外添剤は樹脂粒子の表面に必ずしも強固に固着させているわけではないので、他の粒子

* 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

* Department of Chemical Engineering, Katsura Campus,
Kyoto University
Kyoto 615-8510, Japan

(トナー、キャリア)あるいは壁(ローラ)に付着することもあり、トナー粒子を構成する物質の中では特殊な存在といえよう。トナーの製造方法は様々であるが、品質や生産性のさらなる向上と製造コストの低減には、これまで以上に革新的な技術が必用である。粒子の複合化による表面改質およびその特性評価においても、粉体工学・粒子工学を基礎として開発されてきた技術の応用が期待される。

本稿では、粒子の表面改質および複合化技術の概要を総括するとともに、複合粒子の付着性、流動性に関する効果的な測定法および測定例を紹介する。

2. 表面改質および複合化技術

表面改質および複合化技術は、化学的方法、物理化学的方法、物理的方法、機械的方法に加えて、材料(有機/無機)や処理工程(湿式/乾式)の違いがあり²⁾、すべてを系統的に分類することは難しいが、ここでは、化学的改質と物理的改質の2つに大別し、改質層の種類およびプロセスの違いなどに着目して解説する。

2.1 化学的改質

2.1.1 無機改質層の形成

一般に、金属水酸化物の被覆は液相で行われる。Al, Si, Ti, Zr, Sb, Sn, Zn, Fe, Crなどの塩類を加えると、無機改質層が得られる。改質層の厚さは塩類の添加量に依存するが、数nmであれば安定した緻密な層になる。また、液相のpHを変えると、改質層を水酸化物から酸化物に変更できる。添加する材料は、改質の目的に応じて変える必用があり、親油性や耐候性の向上にはアルミナが使用され、親水性の向上にはシリカが用いられる。緻密なシリカ層は耐候性の向上にも効果があり、多孔質で低密度のシリカ層は塗料などの隠蔽効果に利用される。アルミナとシリカの量により、親油性・親水性の制御や媒質中の分散安定性の調整が可能である。耐候性や耐変色性の改善を目的として、チタニア、ジルコニア、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化亜鉛なども使用されている。また、改質操作を繰り返すと多重改質層を形成させることも可能である。

2.1.2 有機改質層の形成

有機改質層の形成には、高分子を改質剤として物理吸着させる方法と官能基を利用して化学吸着させる方法とに分けられる。有機改質層の例は多く、アルコール、脂肪酸、カップリング剤が用いられる。シランカップリング剤は、有機物と無機物(ケイ素)から構成される化合物であり、有機材料と化学結合する反応基と無機材料と化学結合する反応基の両方をもつので、有機と無機の接合に利用される。有機物と結合する官能基はビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基などがあり、炭素鎖長や構造が違えるものを選択できる。無機物と結合する官能基には、塩素などのハロゲンやエトキシなどがある。シランカップリング剤は、材料の機械的強度や耐水性を向上させる目的でも使用される。

2.1.3 化学的手法

化学的改質の手法には湿式法と乾式法があり、前者はさらに、有機溶媒を用いる非水系湿式法と水溶液を用いる水系湿式法に分けられる。

代表的な非水系湿式法は還流法であり、比較的均質な表面改質層が得られる。ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に粉体を加えてスラリー状にし、一定量の改質剤を加えて沸点付近で還流させる。オートクレーブ法は、圧力容器で臨海温度まで加温する方法であり、改質効率は高い。

水系湿式法は、有機溶媒を使用しないので環境に対して好ましいが、有機溶媒と比較すると改質剤の種類が少なく、改質層構造が反応条件によって変化しやすいという短所も指摘されている。

高分子材料のコア-シェル型マイクロカプセルの調製には、連続水相による懸濁重合法が利用されている。疎水性と親水性の混合モノマーが連続水相中で小滴化すると、親水性ポリマーが外周に移行するので、疎水性ポリマーがコア層、親水性ポリマーがシェル層になる³⁾。

乾式法は、改質剤を気相中で反応させる方法であり、機械的混合操作との組み合わせも含める。例えば、高速で攪拌される粉体に改質剤(液体あるいはコロイド溶液)を加えると、攪拌熱によって改質速度が増加したり、固体改質剤の液化が進んだりすることがある。湿式法に比べると均一な処理が難しいという短所が指摘されるが、液体の処理が不要なので、工業的には広く用いられている。粉碎と化学反応を組み合わせたメカノケミカル法も行われており、粉碎によって生じた粒子の新生表面で化学反応を効率的に進められる。

2.2 物理的改質

粒子の物理的改質には、乾式法として機械的改質法やレーザーアブレーション法があり、乾式・湿式併用法として気中懸濁被覆法や噴霧乾燥法がある。

2.2.1 機械的改質法

機械的改質法は、粒子径および組成の異なる2種類の粉体に対して、圧縮、せん断、衝撃等を繰り返すことにより、核となる粒子(母粒子)の表面に微粒子(子粒子)を固定化あるいは成膜化する技術であり、粒子の複合化あるいはメカノケミカル・ボンディング(MCB)とも呼ばれる。また、化学的改質のところで紹介したメカノケミカル法も機械的操作を伴うので機械的改質法に含められる。市販の装置としては、メカノフュージョン[®]、ノビルタ[®]、ナノキュラ[®]、シート・コンポーザ[®]、ハイブリダイザー[®]などがあるが⁴⁻⁶⁾、化学的改質法に比べて装置依存性が大きい。回転容器や回転翼を単独あるいは組み合わせる用いることにより、粒子に圧縮力やせん断力を加えたり、高速気流中に粒子を分散させて衝撃力を加えたりする。また、材料を適正温度に保つために制御装置を加えたものや、粒子の表面状態を変えるためにプラズマ処理装置を追加したものもある⁴⁾。

2.2.2 レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法は、固体ターゲットにパルスレーザーを照射し、容器内の雰囲気と圧力に応じてクラスター化させて得られた数nmから数10nmの粒子をコーティングする方法であり、基板表面への成膜やナノドットの形成にも応用できる。

2.2.3 気中懸濁被覆法

気中懸濁被覆法は、粉粒体を転動、流動化、あるいは噴射して、膜剤となる物質を溶かした液をスプレーすることによりコーティングする技術である。被覆剤の結合力によって造粒を伴う可能性があり、単核カプセルを得るには適度な分離力が必要である。転動作用だけでは十分な分離力が得られないので、数ミリ前後の比較的大きい粒子になるが、転動流動層を用いると100 μm 程度になり、ドラフトチューブ付噴流層では数十 μm 、ジェット噴射を利用すると、さらに小粒子化が可能になる。なお、転動や壁面への衝突などの機械的外力は膜の緻密化にも有効であり、適切な粒子コーティングを行うには、スプレー液の物性、液滴径、投入量、熱的・機械的操作因子の設定と制御が重要になる。

2.2.4 噴霧乾燥法

噴霧乾燥法は、スプレードライまたはスプレードライニングとも呼ばれており、膜剤となる物質を溶かした液体と核となる粒子（母粒子）を混合し、熱風中で噴霧状にして、溶媒を蒸発させることによりマイクロカプセル化する方法である。

3. 粒子の挙動に関する特性の評価

粒子の挙動に関する主要な特性は、付着性と流動性である。これらの評価手法の種類は多いが、近年の機能性材料の評価で特に重視しなければならないのは、特性の微小な違いを検出するための感度を持ち合わせていることである。粒子群のマクロ挙動を捉える測定法は、個々の粒子の挙動が平均化されるので、粉体粒子特有の離散的な不均一性の特徴が現れにくい。一方、センシングゾーンを小さくして粒子のミクロ挙動に焦点を当てると、粒子の離散性に基づく分布の影響が顕著に現れるようになり、微小な差異を検出できるようになる。ここでは、センシングゾーンが小さい、言い換えれば、少量のサンプルで測定が可能な方法で、しかも平均値や代表値だけで評価するのではなく、分布やプロファイルの特性評価が可能な応用範囲の広い評価試験法を解説する。

3.1 付着性の評価

3.1.1 気流法

Fig. 1 に、粒子の付着強度分布の評価試験法として、気流法の装置構成を示す。壁面近傍の剪断流れ場における流体抵抗を利用して粒子を分離する方法であり、気流を一定の割合で増加させて得られる粒子分離率が付着強度分布に対応する。気流はマスフローコントローラで制御され、分離した粒子はオンラインで計測される。なお、気流の速度を変えても2次空気の導入によって、検出器に流入する気体の流量は一定に保たれる。測定時間は、気流の増加速度と最大速度に依存するが、一般には5~10分程度である。

3.1.2 複合粒子の調製と付着強度分布の測定⁸⁾

Fig. 2 (a) は、10 μm 程度の PMMA 粒子に十数 nm の TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 粒子をそれぞれ混合して機械的処理により調製した複合粒子の SEM 画像である。ナノ粒子の質量分率は0.5%~10% まで広く変化させており、ナノ粒子が凝集状態で PMMA 粒子に付着していることが分かる。Fig. 2 (b) は、容器内に2種類の粉体を入れて単純に振り混ぜたものであり、機械的処理に比べて、ナノ粒子の被覆量は明らかに少ない。

Fig. 3 (a) に、機械的処理で調製した複合粒子の付着強度分布の測定結果を示す。グラフの下側には空気流速を、上側には一般性をもたせるために壁面気流剪断応力が示してある。ナノ粒子の質量分率を大きくすると、粒子は低流速で分離されており、付着強度が低下していることが分かる。なお、 SiO_2 を外添した粒子は、 TiO_2 や Al_2O_3 を外添した粒子に比べて付着強度の低下が小さい。これは、 SiO_2 粒子の表面被覆率が小さかったためである。Fig. 3 (b) は、単純混合で調製した複合粒子の付着強度分布を示したものである。Fig. 2 の SEM 画像から分かるように、単純混合によるナノ粒子の外添状態は、機械的処理の場合と大きく異なるが、ナノ粒子の添加量の増加とともに付着強度が低下することは共通している。ただし、 SiO_2 粒子の単純混合では、ナノ粒子の被覆量が非常に少ないので、付着強度を下げる効果が小さい。当然のことながら、粒子の付着強度は表面状態に大きく依存する。Fig. 4 に、(a) PMMA 粒子、(b) 機械的処理で調製した PMMA 粒子、(c) 単純混合で

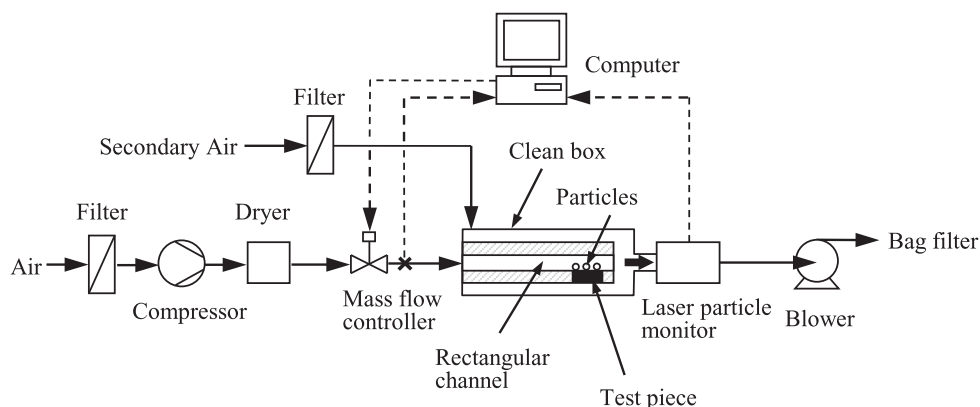


Fig. 1 Setup for measuring adhesive strength distribution using the airflow method (IMP Co., Ltd.).

調製した PMMA 粒子が、それぞれ平板と接触する様子を模式的に示す。10 μm 程度の PMMA 粒子は、重力よりも付着力の影響を強く受けるので、粒子は平板と接触すると姿勢を変えることなく、そのまま状態で保持される。単純混合の場合、ナノ粒子によって平板との有効接触面積が大幅に低下するので、被

覆量が少なくても付着強度の低減に効果があることが Fig. 4 の模式図からも分かる。すなわち、付着強度に与える外添剤の効果は、ナノ粒子の付着量だけでなく、付着状態に大きく依存する。

粒子の付着強度は粒子毎に異なるので、少量の粒子の付着強

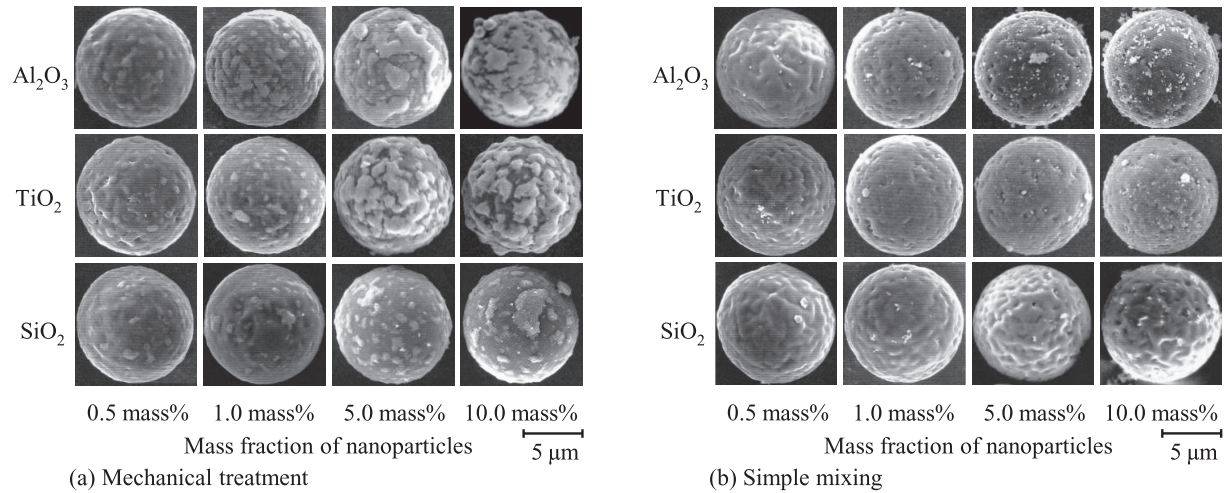


Fig. 2 SEM images of particles prepared with mechanical treatment and simple mixing.

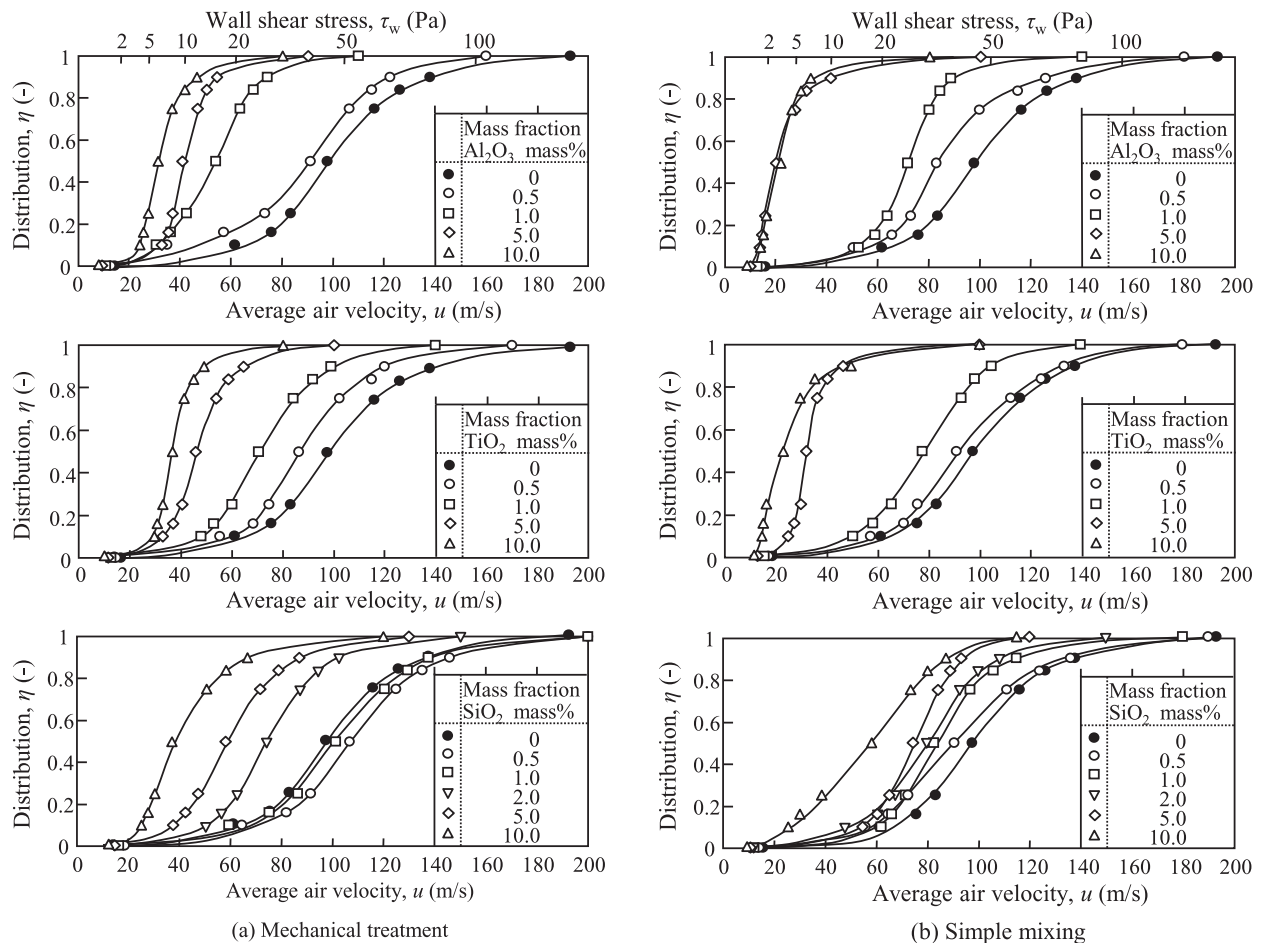


Fig. 3 Adhesive strength distributions of particles prepared with mechanical treatment and simple mixing.

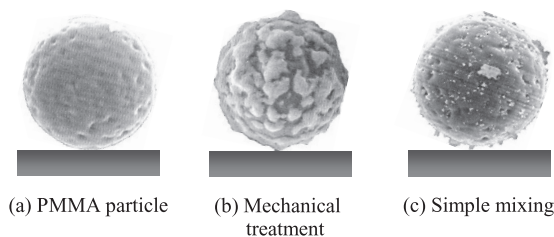


Fig. 4 States of particle-plate contact.

度を測定しても、正確な情報が得られたとはいえない。また、付着強度に関係する因子は非常に多く、付着強度分布を理論的に予測することも難しいので、統計的評価が可能な適切な特性評価試験を行うことが重要である。

3.1.3 粒子の付着に及ぼす静電気力の影響⁹⁾

粒子が帯電すると、粒子と平板の付着力に対して静電気力の影響が現れる。帯電粒子が金属平板と接触すると電気影像力が作用し、帯電粒子に外部電場を印加するとクーロン力がはたらく。さらに、粒子と平板との接触面において電荷が移動すると、移動した電荷によって静電気力の大きさが変化する。静電気力に関係する因子は多く、複雑に思えるが、適切に要因を抽

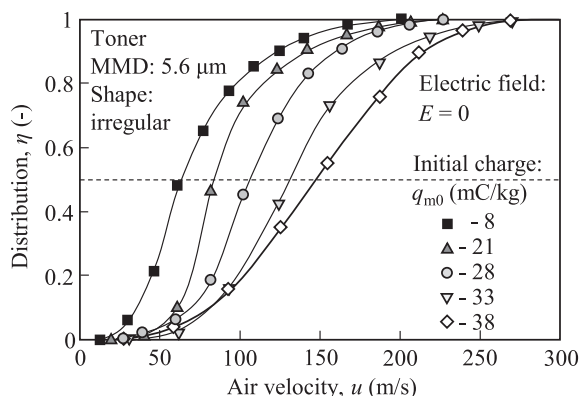


Fig. 5 Effect of initial charge of particles on adhesive strength distribution.

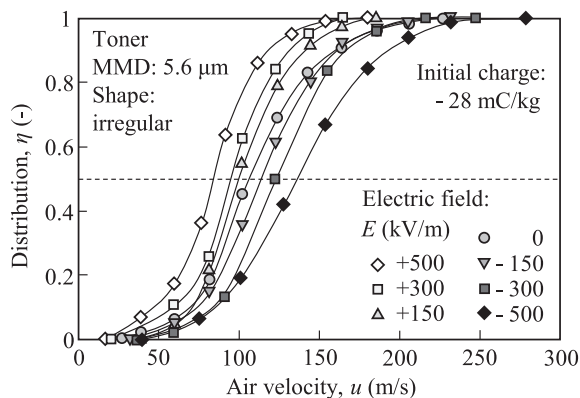


Fig. 6 Effect of external electric field on adhesive strength distribution.

出して解析すると、静電気力の影響をうまく説明できる。以下では、静電気力に関係する付着強度分布の測定結果を示しながら解説する。

Fig. 5 は、気流法で得られた測定結果、すなわち、付着強度分布に及ぼす粒子の初期電荷の影響を示したものである。ここでは、質量基準中位径が $5.6 \mu\text{m}$ のトナー粒子が使用されており、外部電場は印加されていない。また、粒子が付着している金属平板（ステンレス鋼）は接地してある。同図から、初期電荷（絶対値）の増加とともに付着強度は大きくなり、電気影像力が支配的であることが分かる。

Fig. 6 は、粒子の初期電荷を一定にして (-28 mC/kg)、付着強度分布に及ぼす外部電場の影響を示したものである。ここでは、粒子が付着している金属平板に対して法線方向に外部電場を印加している。なお、粒子が付着している平板が正電極であり、上方の対抗電極が負電極の場合を正の電場、この逆の場合を負の電場とする。正の電場では、粒子・金属平板間の付着強度は減少し、負の電場では増加している。外部電場によるクーロン力が支配的であれば、正の電場では負に帯電した粒子は金属平板に押しつけられるので付着力は増加し、負の電場では、逆に低下するはずであるが、Fig. 6 の測定結果では逆の現象がみられる。すなわち、外部電場に基づくクーロン力が支配的ではない。この現象を説明するために、外部電場によって生じるクーロン力と粒子・平板間の電気影像力の概要を Fig. 7 に示す。平板は金属製であり、電子は接触電位差に基づいて粒子・平板間を移動する。外部電場を印加すると、接触電位差に電場の影響が加わり、移動する電荷の量が変わる。外部電場が正の場合、接触面において粒子表面の負電荷は減少し、負の電場では逆に増加する。外部電場に基づくクーロン力よりも電気影像力の方が支配的であるとき、Fig. 6 の結果が得られる。なお、粒子と平板の材料を変更し、接触表面間の電荷の移動量を抑制すると、外部電場に基づくクーロン力の影響を支配的にすることも可能であり、粒子の挙動を制御するには、粒子の帯電の制御が極めて重要といえる。

3.1.4 キャリアに対するトナー粒子の付着強度分布¹⁰⁾

気流法で使用する流路底面に永久磁石を配置し、磁性 2 成分現像剤を配列させて、気流によりトナーをキャリアから分離すると、キャリアに対するトナー粒子の付着強度分布が得られ

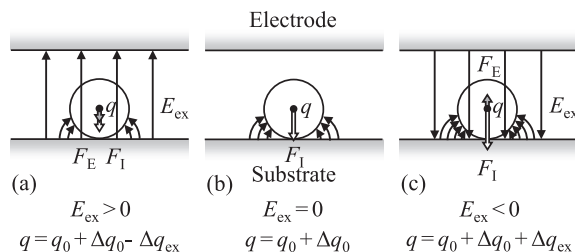


Fig. 7 Image force F_I and Coulomb force F_E in an external electric field E_{ex} (q : particle charge, q_0 : initial charge, Δq_0 : charge transferred without external electric field, Δq_{ex} : charge transferred by external electric field, $q_0 < 0$, $\Delta q_0 < 0$, $\Delta q_{\text{ex}} < 0$).

る。Fig. 8 に、磁性 2 成分現像剤の配列状態を示す。同図(b)はその拡大写真であり、キャリアの表面にトナー粒子が多数付着していることが分かる。

Fig. 9 は、キャリアに対するケミカルトナーの付着強度分布の測定結果である。ここでは、トナー粒子の初期電荷の影響を示しており、初期電荷の絶対値を大きくすると、キャリアに対するトナーの付着強度が大きくなることが分かる。気流法では、電場や磁場を印加して、粒子の初期電荷の影響を評価することが可能であり、条件を多様に変化させて、発展的に粒子の付着強度分布を評価できる。

3.2 流動性の評価

流動性の評価法には、原理や手法が異なるいろいろな方法があるが¹¹⁾、本稿では、検出感度が高く、流動性プロファイルの測定結果が得られる振動細管法を解説する。

3.2.1 振動細管法

Fig. 10 に、振動細管法の装置構成を示す。振動数と振幅は、それぞれ独立して変えられように、圧電素子とコントローラが

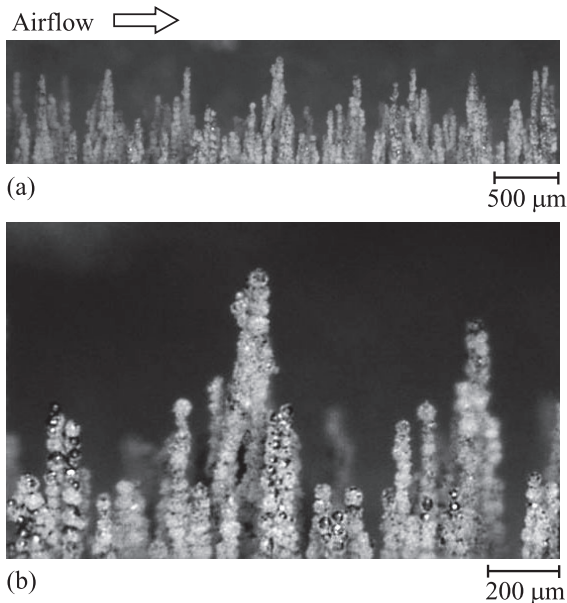


Fig. 8 Photographs of particles (two-component developer) prepared for the airflow method.

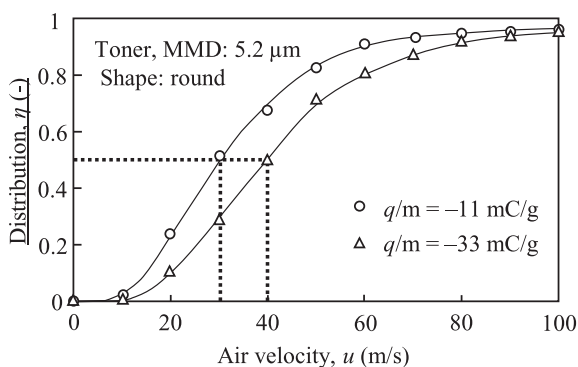


Fig. 9 Adhesive strength distributions of chemical toner.

組み込まれており、振幅を時間とともに一定の割合で増加させて、細管から排出される粒子の質量を自動計測できるようにプログラムされている。1回の測定時間は1分程度であり、細管内には粒子の接触状態を乱す駆動部がないので構造は極めて簡単である。細管内の粒子に対して特別な制御は行わず、そのままの状態で行うので、粉体粒子固有の特性が得られやすい。従来型流動性試験法は、粉体層に負荷をかけて崩壊させるものが多く、巨視的な流動性の評価に利用されてきたが、振動細管法は微小開口部から粒子を排出させるので、微視的な流動性の評価に適しており、粒子が静止状態から動の状態に変わる静止摩擦特性と流動時の粉体流量に関係する動摩擦特性を1回の測定で評価できる¹²⁾。

3.2.2 複合粒子の流動性プロファイル¹³⁾

機械的処理によって得られた複合粒子 (Fig. 2(a)参照) の流動性プロファイル (粒子流量と振動加速度の関係) を Fig. 11 に示す。ナノ粒子の質量分率を増加すると流動開始加速度は低下し、粒子流量は多くなるので、静止摩擦および動摩擦に関係する流動性がともに改善されていることが分かる。Fig. 12 は、単純混合によって調製された粒子 (Fig. 2(b)参照) の測定結果を示したものであり、 Al_2O_3 と TiO_2 ナノ粒子の表面被覆率は機械的処理に比べて小さいが、外添による流動性の改善効果は十分に認められる。なお、単純混合では、 SiO_2 ナノ粒子は PMMA 粒子の表面に極めて少量しか付着しておらず、この条件では流動性の改善効果が得られていないので、測定結果の紹介は割愛する。

3.2.3 トナー粒子の流動性プロファイル¹⁴⁾

Fig. 13(a) に、8 nm のシリカ粒子を異なる条件で外添した 2 種類のトナー粒子 (トナー D, E) の SEM 画像を示す。シリカ粒子の質量分率はともに 1.2 mass% であり、樹脂の表面は、ほぼ 1 層のシリカ粒子で覆われている。トナー D はトナー E よりも混合時間が短く、シリカ粒子は樹脂の表面に浅く埋め込まれている可能性があるが、その違いを SEM 画像から

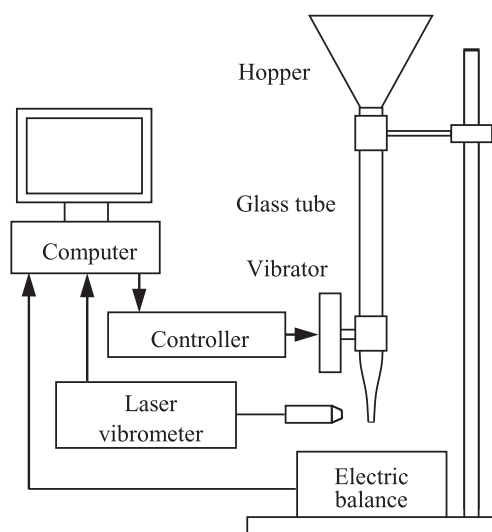


Fig. 10 Setup for measuring flowability profile using the capillary tube method (IMP Co., Ltd).

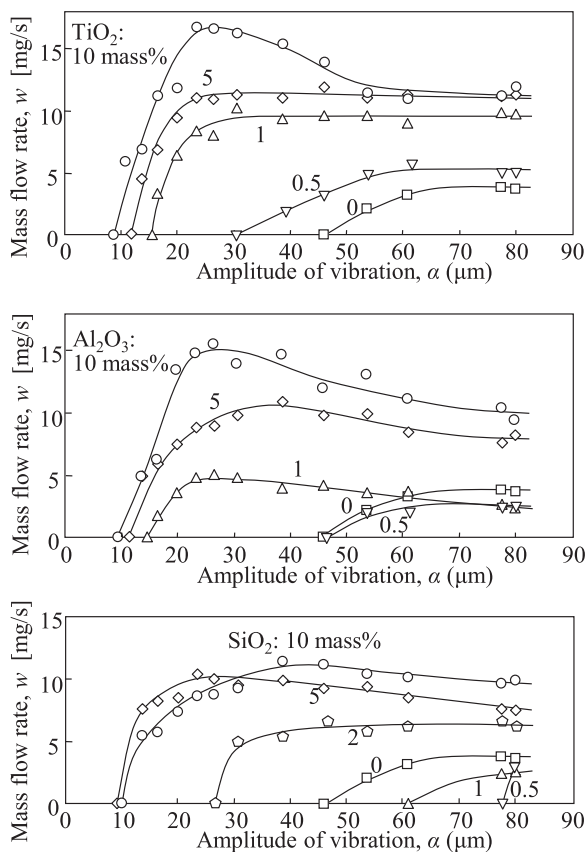


Fig. 11 Flowability profiles of particles prepared with mechanical treatment.

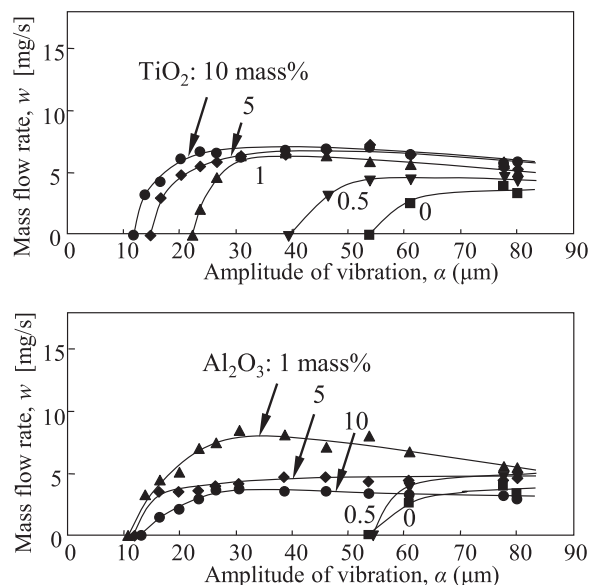
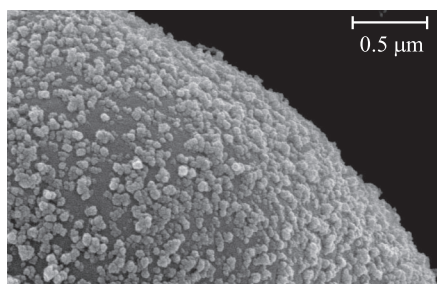
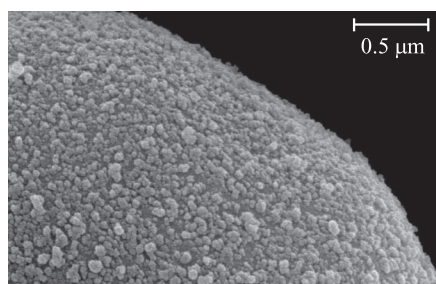


Fig. 12 Flowability profiles of particles prepared with simple mixing.

定量的に評価することはできない。Fig. 13(b)に、トナー D、E の流動性プロファイルを示す。同一条件で行われた 7 回の測定結果が示されているが、再現性は良好である。トナー D の流動開始加速度は、トナー E に比べて小さいので、トナー D の方が流動しやすい（すなわち、静止摩擦は小さい）。しかし、トナー E の方が質量流量の最大値は大きいので、流動条件を適切に選べば動摩擦は小さくなる。

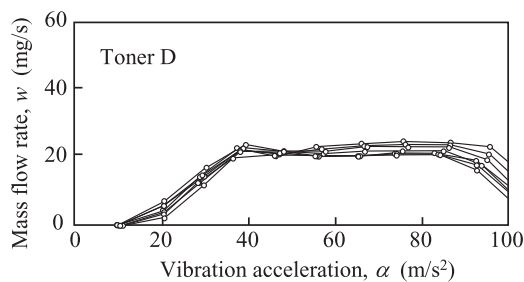


Toner D, BET: 2800 m^2/kg



Toner E, BET: 2660 m^2/kg

(a) SEM photographs of the surface of toner particles



(b) Flowability profiles of toner particles

Fig. 13 SEM images of the surface of toner particles prepared under different conditions and their flowability profiles.

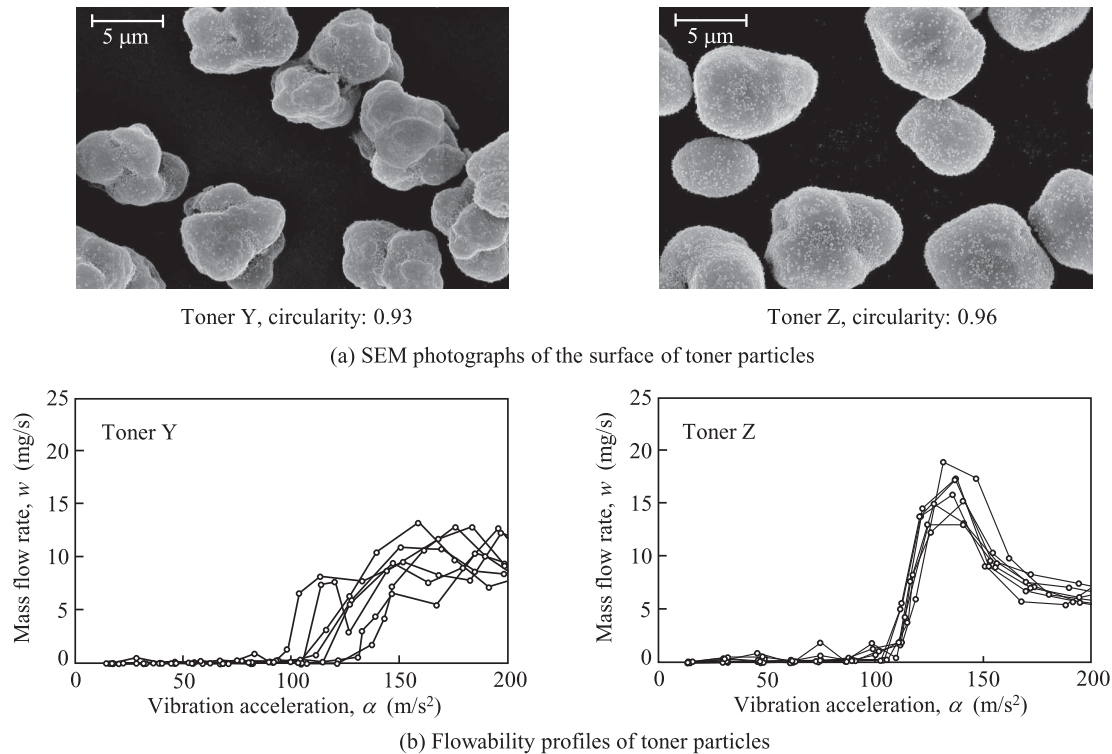


Fig. 14 SEM images of the surface of toner particles with different shapes and their flowability profiles.

粒子の外添状態が適切ではなく、ナノ粒子が部分的に凝集した状態で付着すると、流動性プロファイルの再現性は低下する。すなわち、流動性プロファイルの再現性から、粒子の外添状態の均一性を評価できる。なお、流動性プロファイルの再現性が良好であったトナー D、E と比較すると、外添状態が不均一なトナーは流動性が低下する傾向にある。

次に、形状が異なるトナー粒子の流動性を比較してみる。Fig. 14(a)に、2種類のトナー粒子（トナー Y、Z）のSEM画像を示す。円形度は0.93と0.96であり、前者の方が形状が複雑である。Fig. 14(b)は、トナー Y、Zの流動性プロファイル

を示したものである。トナーの流動開始加速度は、ともに100 m/s²程度であり、両者に違いはみられないが、円形度の低いトナー Y は、流動開始加速度および質量流量にバラツキがみられる。この流動安定性の低下は、トナー粒子の形状の不均一性によるところが大きい。また、円形度が高いトナー Z は、流動開始加速度を超えると質量流量が急激に増加しており、最大質量流量も大きい。したがって、動的状態における流動性は良好といえるが、質量流量の絶対値が大きく変化する場合、流動性が条件によって変化しやすいことも理解しておく必要がある。

Fig. 15は、樹脂の表面に8 nmと100 nmのシリカ粒子を異なる割合で外添したトナーの測定結果である。同図の縦軸と横軸は、それぞれ8 nmと100 nmのシリカ粒子の質量分率 C_S 、 C_L であり、トナーの調製条件に対応する位置に○印が付してある。また、トナーの総排出量を括弧内に記しており、排出量の違いによって4つの領域（すなわち、流動せず排出量が0の領域、0より大きく1 g未満の領域、1 g以上2 g未満の領域、それ以上の領域）に分けてある。同図に示すように、8 nmのシリカ粒子は流動性を向上させるが、100 nmのシリカ粒子は逆に低下させており、2次元等高線図を用いると、粒子径が異なる2種類のシリカ粒子の質量分率の違いを明快に表せる。

4. おわりに

粒子の表面改質および粒子の複合化の手法は多種多様であるが、樹脂粒子に超微粒子を外添する場合、現状では機械的手法が利用されており、圧縮、せん断、衝撃により粒子の複合化が行われている。ただし、トナーの外添剤は必ずしも樹脂粒子と

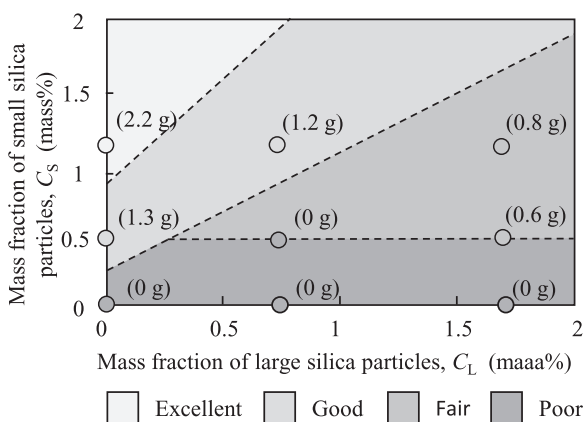


Fig. 15 Effect of the mass fraction of small and large external additives ($D_p=8$ nm, $D_p=100$ nm) on the flowability of toner particles (the values in this figure indicate the total mass of particles discharged).

強固に固着させているわけではなく、外添状態は操作条件に依存する。外添の主たる目的は、粒子の付着性と流動性の制御であるが、これらの特性評価では、高感度の評価試験法が要求される。また、得られた値が平均値や代表値だけでは十分な解析・評価を行うことができないので、分布やプロファイルを用いて多面的に評価する必要がある。本稿では、付着性の評価法として気流法を取りあげ、外添状態、粒子の初期電荷、外部電場が及ぼす付着強度分布への影響、およびトナー・キャリア間の付着強度分布の測定結果を紹介した。また、流動性の評価法として振動細管法を取りあげ、外添するナノ粒子の大きさ、添加量、添加状態、樹脂粒子の形状などが及ぼす流動性プロファイルへの影響を紹介した。トナーの品質、機能が向上すればするほど、トナーの開発や品質管理において従来法とは異なる新しい特性評価法が必用になる。ここで紹介した測定法および測定例が、粒子の表面特性に関する技術情報として役立てば幸いである。

参考文献

- 1) Edited by the Imaging Society of Japan, "Chemical Toner," Tokyo Denki University Press (2008), pp.27-36 [in Japanese].
- 2) Edited by the Society of Powder Technology, Japan, "Funtai Kogaku Sosho, 5," Nikkan Kogyo Shinbunsha (2008), pp. 1-48 [in Japanese].
- 3) N. Sawatari, M. Fukuda, Y. Taguchi, and M. Tanaka, "Composite Polymer Particles with a Graded Resin Composition by Suspension Polymerization," *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, pp. 682-690 (2005).
- 4) Y. Inoue, "Case Studies of Composite Particulates Processing Machines and Their Application," *Funtai Gijutsu*, **5**, pp. 438-444 (2013) [in Japanese].
- 5) S. Asahi, M. Horiai, and T. Tanimoto, "The Characteristics of a High-speed Elliptical Rotor-type Mixer and Its Application Cases," *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, **35**, pp. 451-454 (1998) [in Japanese].
- 6) K. Ono and Y. Nara, "Powder Surface Modification Machine of High Speed Impact Method Nara Hybridization System and Application," *Journal of Advanced Science*, **6**, pp.107-111 (1994) [in Japanese].
- 7) K. Hamada, "Particles Surface Modification Technique by Laser Ablation," *Chemistry & Chemical Industry*, **56**, pp. 1337-1340 (2003) [in Japanese].
- 8) Y. Jiang, S. Matsusaka, H. Masuda, and T. Yokoyama, "Characterizing the Effect of Surface Morphology on Particle-Wall Interaction by the Airflow Method," *Advanced Powder Technology*, **17**, pp. 413-424 (2006).
- 9) S. Matsusaka, D. Wei, M. Yasuda, and S. Sasabe, "Adhesive Strength Distribution of Charged Particles on Metal Substrate in External Electric Field," *Advanced Powder Technology*, **26**, pp. 149-155 (2015).
- 10) K. Toizumi, Y. Shibai, T. Nakamura, and S. Matsusaka, "Measurement of Adhesive Strength Distribution between Toner and Carrier Particles by Airflow Method," *Journal of the Imaging Society of Japan*, **49**, pp.154-158 (2010) [in Japanese].
- 11) S. Matsusaka, "Measurements of Powder Flowability," *Journal of the Imaging Society of Japan*, **46**, pp. 472-477 (2007) [in Japanese].
- 12) Y. Jiang, S. Matsusaka, H. Masuda, and Y. Qian, "Development of Measurement System for Powder Flowability Based on Vibrating Capillary Method," *Powder Technology*, **188**, pp. 242-247 (2009).
- 13) Y. Jiang, S. Matsusaka, H. Masuda, and T. Yokoyama, "Evaluation of Flowability of Composite Particles and Powder Mixtures by a Vibrating Capillary Method," *Journal of chemical engineering of Japan*, **39**, pp. 14-21 (2006).
- 14) S. Matsusaka, T. Shirai, Y. Hosoh, and M. Yasuda, "Evaluation of Flowability of Toner Particles by Vibrating Tube Method," *Journal of the Imaging Society of Japan*, **48**, pp. 162-169 (2009) [in Japanese].



松坂 修二

1983年、広島大学大学院工学研究科を修了。東レエンジニアリング、動燃事業団を経て、1989年、京都大学工学部化学工学教室に着任。現在、京都大学大学院工学研究科教授。粉体の特性評価と微粒子ハンドリングの研究に従事。Advanced Powder Technology 編集委員長。粉体工学会理事、粒子帯電制御研究会代表、日本画像学会関西委員会委員、博士（工学）