



УДК 691.175

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМОЛ ДЛЯ ТОНЕРОВ

MOLECULAR WEIGHT AND THERMAL PROPERTIES OF TONER RESINS

Валиева Чулпан Даниловна

преподаватель кафедры нефтехимического синтеза,
Нижнекамский химико-технологический институт
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
chulpan_95_18@mail.ru

Валиев Айрат Данилович

старший преподаватель кафедры нефтехимического синтеза,
Нижнекамский химико-технологический институт
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
airatvaliew@yandex.ru

Земский Дмитрий Николаевич

доцент,
автономная некоммерческая организация высшего
образования «Высшая школа науки и технологий»
79172546004@yandex.ru

Краснов Василий Леонидович

студент,
Нижнекамский химико-технологический институт
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
krsnvvasilij@gmail.com

Аннотация. В данной статье приведен обзор наиболее важных характеристик смол для тонеров. Рассмотрено влияние состава полимерной смолы, а также ПТР, среднечисленной и среднemasсовой молекулярных масс полимерной смолы на свойства тонера, температурные характеристики фиксации тонера. В статье приведены свойства и дефекты печати, такие как: общий уровень глянца, дифференциальный глянец, офсет, в зависимости от вышеназванных характеристик. Приведены предпочтительные значения среднечисленной и среднemasсовой молекулярных масс, полидисперсности и температур стеклования коммерческих полимерных смол.

Ключевые слова: тонер, связующая смола, молекулярно-массовые характеристики, термические характеристики.

Valieva Chulpan Danilovna

Lecturer,
Department of Petrochemical Synthesis,
Nizhnekamsk Institute of Chemical
Technology FGBOU VO «KNRTU»
chulpan_95_18@mail.ru

Valiev Airat Danilovich

Senior Lecturer,
Department of Petrochemical Synthesis,
Nizhnekamsk Institute of Chemical
Technology FGBOU VO «KNRTU»
airatvaliew@yandex.ru

Zemsky Dmitry Nikolaevich

Assistant Professor,
Autonomous Non-Profit Organization
Of Higher Education «Higher School
of Science and Technology»
79172546004@yandex.ru

Krasnov Vasily Leonidovich

Student,
Nizhnekamsk Institute of Chemical
Technology FGBOU VO «KNRTU»
krsnvvasilij@gmail.com

Annotation. This article provides an overview of the most important characteristics of toner resins. The influence of the composition of the polymer resin, as well as the MFR, number average and weight average molecular weights of the polymer resin on the properties of the toner, the temperature characteristics of the fixation of the toner, is considered. The article presents the properties and defects of printing, such as: overall gloss level, differential gloss, offset, depending on the above characteristics. Preferred values or the number average and weight average molecular weights, polydispersity, and glass transition temperatures of commercial polymer resins are given.

Keywords: toner, binder resin, molecular weight properties, thermal properties.

Основным компонентом тонера является смола, иногда называемая связующей смолой. Роль смолы в тонере заключается в связывании пигмента с бумагой или прозрачным материалом для формирования стойкого изображения [1]. В качестве смолы подбирается полимер, который будет плавиться при относительно невысокой температуре под действием тепла, или полимер, который можно внедрить в бумажные волокна при высоком давлении без дополнительного нагрева. Смола обеспечивает адгезию краски к бумаге [2], механическую прочность и гибкость, способствует приданию заряда тонеру [3]. «Идеальная» смола для тонера должна смачивать и диспергировать пигменты, иметь физические свойства, которые обеспечивают функциональность и совместимость со всеми подсистемами машины, быть легко обрабатываемой, нетоксичной и доступной по разумной цене [4]. Фактически часто для достижения желаемых результатов требуется смесь двух или более полимеров.

Для формирования полимерных частиц тонера используются самые разные типы полимеров. Полимеры включают как гомополимерные, так и сополимерные композиции. Наиболее популярными коммерческими смолами являются сополимеры стирольных и акрилатных мономеров. Среди стирольных мономеров наиболее предпочтительным является стирол. Среди акрилатных мономеров



предпочтительны н-бутил(мет)акрилат и 2-этилгексил(мет)акрилат, поскольку они придают тонуру хорошие фиксирующие свойства и несмещаемость.

Также в качестве термoplastичных связующих смол известны множество полимеров, такие как полистиролы, полиэфиры, эпоксидные смолы, акрилы, уретаны, биологические полимеры и их сополимеры [5–7].

Рабочие характеристики тонера будут определяться его физическими, химическими и электрическими свойствами. В таблице 1 перечислены наиболее важные свойства тонера.

Таблица 1 – Свойства тонера

Физические	Электрографические	Термические	Магнитные
<ul style="list-style-type: none"> – Распределение частиц по размерам – Механическая сила – Степень сыпучести – Дисперсия пигмента – Удельный вес – Объемная плотность – Форма 	<ul style="list-style-type: none"> – Трибозлектрический заряд (полярность, скорость, распределение заряда, стабильность) – Диэлектрики (коэффициент рассеяния, диэлектрическая постоянная, удельное сопротивление) 	<ul style="list-style-type: none"> – Точка размягчения – Температура блокировки – Вязкость расплава 	<ul style="list-style-type: none"> – Насыщенность – Остаточность – Коэрцитивность

Смола является основным компонентом тонера, составляя 50–90 % от массы. Основными свойствами связующей смолы, сильно влияющими на свойства готового тонера, являются молекулярная масса, температура размягчения, температура плавления и показатели текучести расплава (ПТР) [8].

Вязкоупругость смолы тонера характеризуется ПТР, отражающий реологические свойства полимера, которые контролируют такие свойства печати, как общий уровень глянца изображения, дифференциальный глянец изображения, уровень фиксации тонера, дефекты качества изображения (офсет) [9]. Общий уровень глянца характеризует равномерный блеск на гладкой поверхности пленки напечатанного изображения или текста. Дифференциальным блеском (глянец) называют разницу в блеске между бумагой и напечатанным изображением или текстом, а также отчетливо разные блески разных тонеров. Фиксация – это вдавливание в бумагу расплавленного тонера с его последующим застыванием и закреплением. Офсет – перенос напечатанной поверхности с бумаги на другие поверхности.

Для цветной печати важно, чтобы тонеры четырех базовых цветов (чёрный, голубой, пурпурный, жёлтый) имели близкое значение ПТР в пределах примерно 3 единиц. Схожий ПТР позволяет получать отличное качество изображения. Цветное изображение должно иметь хороший общий уровень блеска и не должно демонстрировать дифференциальный блеск или полос блеска (вариации блеска от одной области изображения к другой в пределах одного цвета). Различное значение ПТР может ухудшить глянец и фиксацию напечатанного изображения.

На ПТР существенное влияние может оказывать количество красителя в тонере. В частности, для жёлтого тонера необходимо большее количество пигмента для придания блеска, чем в остальных тонерах. Чем больше красителя (пигмента), тем меньше значение ПТР тонера [10, 11].

Чтобы закрепить тонер на носителе, таком как лист бумаги или прозрачная пленка, в лазерных принтерах обычно используется фиксация горячим валом. В этом методе носитель, несущий тонерное изображение, транспортируется между нагретым валиком термозакрепления и прижимным валиком, при этом поверхность изображения контактирует с валиком термозакрепления. При контакте с нагретым валиком термозакрепления тонер плавится и прилипает к носителю, образуя фиксированное изображение [12]. Такая система фиксации очень выгодна с точки зрения эффективности теплопередачи и особенно подходит для высокоскоростных электрофотографических процессов.

Фиксация тонера описывается несколькими температурными показателями. Самая низкая температура, при которой тонер прилипает к носителю, называется температурой холодного смещения (ТХС), а максимальная температура, при которой тонер не прилипает к рулону термозакрепления, называется температурой горячего смещения (ТГС). Когда температура термозакрепления превышает ТГС, часть расплавленного тонера прилипает к ролику термозакрепления во время фиксации и переносится на последующие носители, содержащие проявленные изображения, что приводит, например, к размытым или посторонним изображениям. Это нежелательное явление называется компенсацией. Между ТХС и ТГС тонера находится минимальная температура закрепления (МТЗ), которая представляет собой минимальную температуру, при которой происходит приемлемое прилипание тонера к носителю [1, 13].

Система фиксации горячим валом и ряд используемых в ней тонеров имеют несколько проблем. Во-первых, связующим смолам в тонерах может потребоваться относительно высокая температура для их прикрепления к носителю. Это может привести к высокому энергопотреблению, низкой скорости фиксации и сокращению срока службы ролика термозакрепления и подшипников ролика термо-



элемента. Во-вторых, явление компенсации. В-третьих, тонер, содержащий связующие смолы винилового типа, такие как стирол-акриловые смолы, может стать причиной винилового смещения (офсета). Виниловое смещение происходит тогда, когда лист бумаги или прозрачная пленка с напечатанным изображением контактирует в течение определенного периода времени с поверхностью из поливинилхлорида (ПВХ), содержащей пластификатор [13].

Связующие смолы, используемые при производстве тонеров для цифровой печати, должны иметь высокую механическую прочность. Для этого используют высокомолекулярные смолы. Однако их присутствие в составе тонера отрицательно сказывается на начальной фиксации тонера. Эта проблема решается смешиванием смол с различной молекулярной массой. Было показано, что широкое молекулярно-массовое распределение или смесь смол с различными молекулярными массами обеспечивают высокие температуры смещения при сохранении низких минимальных температур фиксации [1]. Смола может иметь пик как в области низкой молекулярной массы, так и в области высокой молекулярной массы, что называется «бимодальным распределением».

Выбирая различные гомополимеры и сополимеры, можно получить тонеры, которые обладают определенными химическими, механическими и/или трибозлектрическими свойствами. В частности, желательны тонеры с низкой минимальной температурой закрепления (МТЗ), которые снижают энергопотребление принтеров и копировальных аппаратов продлевают срок службы роликов термоэлемента. Однако уменьшение МТЗ тонера может привести к ухудшению других свойств тонера [15].

Контроль средневесовой молекулярной массы позволяет придать смоле превосходные свойства плавления. При данной температуре стеклования существует корреляция между средневесовой молекулярной массой и свойствами плавления смолы. Эта взаимосвязь, по-видимому, существует независимо от молекулярно-массового распределения смолы. Высокий глянец при низкой температуре достигается при использовании смолы с высокой молекулярной массой; тогда как хорошая фиксация при низкой температуре достигается при использовании смолы с низкой молекулярной массой [16].

Большинство коммерческих смол содержат две фракции: части с высокой и низкой молекулярной массой. Компонент с низким молекулярным весом придает бумаге хорошие свойства фиксации в процессе печати. Фракция с низкой молекулярной массой может иметь M_n в диапазоне от 1000 г/моль до 5000 г/моль (предпочтительно от 1000 г/моль до 2800 г/моль) и T_g в диапазоне от 40 до 75 °С, что придает низкотемпературные свойства тонеру. Высокомолекулярная часть обеспечивает тонеру низкие офсетные свойства. «Смешанная смола» должна иметь M_n в диапазоне от 2000 г/моль до 15000 г/моль (предпочтительно от 2000 г/моль до 10000 г/моль). В случае, если M_n менее 2000 г/моль, то это приводит к плохому диспергированию красителя из-за снижения вязкости в процессе замешивания. Если M_n более 15000 г/моль, это приводит к плохой связывающей способности. Значение M_n в диапазоне от 1000 до 5000 дает тонер, который обеспечивает гладкое глянцевое изображение с оптимальными низкотемпературными свойствами и свойствами блеска.

Значение M_z смешанной смолы должно быть выше 400000 г/моль (предпочтительно выше 500000 г/моль). Такие смолы имеют повышенную прочность, увеличенную вязкость во время горячего замешивания, улучшенную диспергируемость красителя, уменьшенную вариацию электростатического заряда [15].

Полидисперсность, I_p , которая представляет собой отношение M_w : M_n , должна находиться в диапазоне от 5 до 15, для того чтобы смола приобретала хорошие офсетные и фиксирующие свойства. При низком I_p смолы для тонера демонстрируют такой профиль вязкости, при котором вязкость резко снижается при более высоких температурах, что приводит к плохим характеристикам переноса. И наоборот, если полидисперсность слишком высокая, это отрицательно сказывается на закрепляющих свойствах смол для тонера. Наконец, T_g должна быть в диапазоне от 40 °С до 90 °С (предпочтительно от 50 °С до 80 °С), чтобы обеспечить способность плавления при низких температурах.

Комбинация низкого M_n и высокого M_w позволяет получить смолу для тонера, которая будет иметь как превосходные свойства блеска, так и хорошие свойства фиксации при низкой температуре плавления. Наличие в смоле некоторого количества полимера с более высокой молекулярной массой обеспечивает прочность смолы на изгиб и, таким образом, позволяет частицам тонера сильнее прилипать к самим себе, а также к бумаге [15, 17].

Таким образом, наиболее важными характеристиками смол для тонеров являются молекулярно-массовые и температурные характеристики. Для обеспечения оптимальных свойств тонера смола должна иметь M_n от 2000 г/моль до 10000 г/моль, полидисперсность от 5 до 15 и температуру стеклования от 50 °С до 80 °С.

Литература:

1. Fink J.K. Toners // Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. – 2018. – P. 629–637.
2. May J.W., Tombs T.N. IS&T's NIP 13 International Conference on Digital Printing Technologies. – Seattle Washington, 1997. – P. 71–76.



3. The synthesis of styrene acrylate emulsion and its application in xerographic paper / Y. Chen [et al.] // Journal of Polymer Engineering. – 2014.
4. Provatas N., Cassidy A., Inoue M. Proc. IS&T's NIP 18, IS&T. – Springfield, VA, 2002.
5. Al-Rubaiey H, Oittinen P, Pro. Pulp Paper 2004 Conference, Helsinki, Finland, 35–40.
6. Kato T., Ochiai S., Niinae T. «Toner Binder for Electrophotography» // United States Patent Number 5. – 1993. – P. 242, 777.
7. Nishida M., Ohhama T. Resin Compositions for Electrophotographic Toner and Process for Making the Same // United States Patent Number 5. – 1996. – P. 496, 888.
8. Silence S.M., Gutman E.J., Hoffend T.R. Toner compositions. US Patent 6 680 153, assigned to Xerox Corporation. – Stamford, CT, Jan. 20, 2004.
9. MacGregor M.A., Johansson P.A. Gloss uniformity in coated paper // Measurements of commercial papers, TAPPI Coating Conference Proceedings, 1991.
10. Color-blind melt flow index properties for toners / S.M. Silence [et al.] // European Patent Number EP1193562A2, 2001.
11. Toner binder of polyester having a high melt flow index and toners therefrom / S.M. Silence [et al.] // United States Patent Number 6, 2002. – P. 358, 657.
12. Britto I.L. An Evaluation of Factors that Control the Fixing of Toner to Paper in Laserprinters, NIP 7. – 2001. – Vol. 1. – P. 386–400.
13. Hartus T. Adhesion of electrophotographic toner on paper // Graphic Art in Finland. – 2002. – № 31 (1). – P. 14–19.
14. Toner Resin / H. Ito [et al.] // United States Patent Number 5. – 1997. – P. 674, 962.
15. Development of polyester resin particles for toner with a controlled particle size distribution and shape / T. Kinsyo [et al.] // Polymer Journal, 2017. – № 49 (8). – P. 593–600.
16. The Effect of Fusing on Gloss in Electrophotography // J.C. Briggs [et al.] // IS&T NIP14 International Conference on Digital Printing Technologies. October 18–23. – Toronto, Canada, 1998.
17. Ataefard M, Mohammadi Y, Saeb MR. Intelligently synthesized in situ suspension carbon black/ styrene/butylacrylate composites: using artificial neural networks towards printing inks with well-controlled properties // PolymSciSer A. – 2019. – № 61 (5). – P. 667–680.

References:

1. Fink J.K. Toners // Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. – 2018. – P. 629–637.
2. May J.W., Tombs T.N. IS&T's NIP 13 International Conference on Digital Printing Technologies. – Seattle Washington, 1997. – P. 71–76.
3. The synthesis of styrene acrylate emulsion and its application in xerographic paper / Y. Chen [et al.] // Journal of Polymer Engineering. – 2014.
4. Provatas N., Cassidy A., Inoue M. Proc. IS&T's NIP 18, IS&T. – Springfield, VA, 2002.
5. Al-Rubaiey H, Oittinen P, Pro. Pulp Paper 2004 Conference, Helsinki, Finland, 35–40.
6. Kato T., Ochiai S., Niinae T. «Toner Binder for Electrophotography» // United States Patent Number 5. – 1993. – P. 242, 777.
7. Nishida M., Ohhama T. Resin Compositions for Electrophotographic Toner and Process for Making the Same // United States Patent Number 5. – 1996. – P. 496, 888.
8. Silence S.M., Gutman E.J., Hoffend T.R. Toner compositions. US Patent 6 680 153, assigned to Xerox Corporation. – Stamford, CT, Jan. 20, 2004.
9. MacGregor M.A., Johansson P.A. Gloss uniformity in coated paper // Measurements of commercial papers, TAPPI Coating Conference Proceedings, 1991.
10. Color-blind melt flow index properties for toners / S.M. Silence [et al.] // European Patent Number EP1193562A2, 2001.
11. Toner binder of polyester having a high melt flow index and toners therefrom / S.M. Silence [et al.] // United States Patent Number 6, 2002. – P. 358, 657.
12. Britto I.L. An Evaluation of Factors that Control the Fixing of Toner to Paper in Laserprinters, NIP 7. – 2001. – Vol. 1. – P. 386–400.
13. Hartus T. Adhesion of electrophotographic toner on paper // Graphic Art in Finland. – 2002. – № 31 (1). – P. 14–19.
14. Toner Resin / H. Ito [et al.] // United States Patent Number 5. – 1997. – P. 674, 962.
15. Development of polyester resin particles for toner with a controlled particle size distribution and shape / T. Kinsyo [et al.] // Polymer Journal, 2017. – № 49 (8). – P. 593–600.
16. The Effect of Fusing on Gloss in Electrophotography // J.C. Briggs [et al.] // IS&T NIP14 International Conference on Digital Printing Technologies. October 18–23. – Toronto, Canada, 1998.
17. Ataefard M, Mohammadi Y, Saeb MR. Intelligently synthesized in situ suspension carbon black/ styrene/butylacrylate composites: using artificial neural networks towards printing inks with well-controlled properties // PolymSciSer A. – 2019. – № 61 (5). – P. 667–680.