

УДК 772.93.03

ТЕРМОМЕХАНІЧНА ВЛАСТИВІСТЬ ТОНЕРА У ЕЛЕКТРОФОТОГРАФІЇ

Т. С. Голубник, В. В. Хашівський

НУ «Львівська політехніка»
79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

Дослідження присвячене комплексному вивченню термомеханічних та фізико-хімічних властивостей тонерів у електрофотографії. Для проведення дослідження з метою оптимізації продуктивності електрофотографічного друку на виробництві обрано тонер Kopica Minolta BizHub C350 (СМУК). Робота підкреслює критичний вплив реологічних змінних розплаву на кінцеву якість та ефективність принтера, що вимагає врахування цих змінних при налаштуванні процесу. Для всебічної характеристики тонерів використовувався комплексний набір методів: термомеханічний аналіз: визначення термічної стабільності (TGA), температури склування та температури плавлення за методикою диференціальна скануюча калориметрія (ДСК); реологічні дослідження: вивчення термореологічної еволюції розплаву на етапі термоскріплення; фізичні та оптичні властивості: оцінка розміру частинок (лазерний аналізатор), морфології (оптичний мікроскоп) та кольору (спектрофотометр). Доведено, що при підвищенні температури частинки тонера зазнають початкового поверхневого термоскріплення (злипання). Виявлено, що температура плавлення різних кольорів досягається у певному порядку, який корелює зі стандартною послідовністю чотириколірного друку (СМУК), підкреслюючи критичну важливість термореологічних змінних для багатобарвного друку. Доведено, що термомеханічні властивості тонера мають прямий вплив на продуктивність принтера, а зміна в'язкості розплаву є ключовим параметром, який необхідно враховувати для покращення якості та швидкості друку.

Ключові слова: тонер, електрофотографія, ДСК, TGA, реологія, температура склування, розмір частинок, термофіксація.

Постановка проблеми. Важливим фактором в оперативній поліграфії на даний час вважається якість відбитків у короткі терміни. Класичні технології не перевершують своїх переваг для великих накладів. Кількість відбитків від 1 і більше на даний час сучасно задіювати цифрові технології. Однією із актуальних на даний час лазерна технологія, а саме електрофотографія.

Велика кількість чинників обраної технології впливають на результат продукції. У тематиці роботи обрано вплив тонерів, їх властивості та зміни під дією температури.

Текучі властивості дрібних порошків при дуже низьких рівнях консолідації є актуальними для дрібномасштабного промислового застосування потоку порошку, наприклад, у невеликих технологічних бункерах або в повсякденних застосуваннях, таких як потік тонера в картриджах [1]. Тонери - це дрібні порошки (частинки

зазвичай мають розмір від кількох мкм до 12 мкм), які використовуються в сучасних лазерних принтерах та копіювальних апаратах [2]. Фактично це складні суміші, що складаються з термопластичного основного матеріалу, в якому змішано барвник (органічні або неорганічні пігментні наночастинки та/або барвники) та різні інгредієнти, агенти для підвищення текучості, пігменти, УФ-стабілізатори та інші добавки.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Актуальність технології електрофотографії уже досягла піку використання. Однак, у полі зору завжди використання нових тонерів. Які в свою чергу суттєво впливають на якість зображення на відбитку. Багато процесів досліджували дану технологію та описано чимало праць вітчизняних та зарубіжних фахівців даного напрямку [1, 2].

Мета статті. Провести дослідження термогравиметрії за методикою ДСК. Довести вплив підвищення температури частинок тонера до злипання. Виявити термомеханічні властивості тонера та їх вплив на продуктивність принтера, який необхідно враховувати для покращення якості та швидкості друку.

Виклад основного матеріалу дослідження. Процес електрофотографії можна розділити на 6 кроків: заряджання, експонування, проявлення, перенесення, термофіксація та очищення. Ці різні кроки добре пояснюються в інших оглядах [3, 4].

Властивості тонера необхідно враховувати для забезпечення якості відбитка. Перенесений тонер остаточно фіксується на папері шляхом термофіксації на п'ятому кроці. Це включає застосування тепла, наприклад, випромінюванням інфрачервоним джерелом, щоб викликати потік тонера, часто разом із прикладеним тиском, наприклад, у зоні затискання між нагрітими валками. Нанесення термопластичних пастоподібних матеріалів – це складний процес, і його налаштування вимагає розуміння: машинобудування – хімії/органічної хімії, теплопередачі, обробки паперу, систем контролю температури, колориметрії/пропускання світла через тонери, реології тонера/в'язкопружності, потоку тонера, покриття валиків, що підлаштовуються під конфортність.

Дослідження властивостей тонера в електрофотографії (ксерографії) є критично важливим для забезпечення високої якості друку, надійності обладнання та економічності процесу. Тонер — це дрібнодисперсний порошок, який формує зображення на папері.

Основні властивості тонера, які є об'єктами дослідження, включають:

1. Електричні Властивості.

Ці властивості визначають, наскільки ефективно тонер притягується до заряджених ділянок фотобарабана та переноситься на папір.

Трибо-електричний заряд (здатність до електризації): найважливіша властивість, що виникає при терті частинок тонера об носій (девелопер) або елементи системи подачі. Досліджують величину та знак заряду тонера, оскільки вони повинні відповідати вимогам системи проявлення.

Питомий об'ємний та поверхневий електричний опір впливає на швидкість розсіювання заряду та якість зображення, особливо при високошвидкісному друці.

Розподіл заряду, його однорідність заряду між частинками тонера є ключовою для запобігання фоновому забрудненню та забезпечення чіткості контурів.

2. Фізико-хімічні властивості.

Ці параметри визначають якість самого зображення, довговічність та стабільність тонера. Розмір та розподіл частинок (дисперсність): Сучасні тонери мають частинки розміром від 5 до 30 мікрон (для хімічно вирошених тонерів — менше). Дрібнодисперсний тонер забезпечує високу роздільну здатність, чіткість та кращу передачу півтонів. Досліджують середній діаметр та однорідність розмірів.

Форма частинок: існує пилоподібний (механічний) тонер з нерегулярною формою та хімічно вирошений (полімеризаційний) тонер зі сферичною формою. Сферична форма покращує сипучість, підвищує якість зображення та ефективність перенесення.

Температура плавлення (легкоплавкість): тонер повинен мати низьку та точно визначену температуру плавлення, щоб надійно закріпитися (спектися) на папері в термовузлі (ф'юзері) при мінімальних енерговитратах та швидкості.

Оптична щільність та колір (для кольорового друку): Визначає насиченість і точність передачі кольорів (СМУК).

Сипучість (плинність): впливає на якість дозування тонера та його рівномірне нанесення.

3. Механічні властивості.

Ці властивості стосуються взаємодії тонера з механізмами принтера/копіра.

Адгезія (зчеплення): Міцність закріплення тонера на папері після термофіксації. Важлива для стійкості зображення до стирання та вологи.

Абразивність (твердість): впливає на знос фотобарабана, леза очищення та інших компонентів картриджа. Надмірна абразивність скорочує термін служби обладнання.

Ф'юзинг – це завершальний процес електрофотографічного друку. Якщо тонер недостатньо розплавився, адгезія до паперу дуже погана. Оптимальну температуру ф'юзингу тонера можна оцінити за в'язкістю та в'язкопружним переходом тонерів. На якість цифрового друку впливають кілька параметрів, включаючи принтер, папір та тонер, які визначають кінцеву якість друку.

Для проведення дослідження використовується тонер Konica Minolta BizHub C350 чотирьох кольорів (блакитний 350, пурпурний 350, жовтий 350 та чорний 350).

Вимірювання відбиття надрукованого тонера проводилося в діапазоні 380-780 нм з інтервалами 10 нм за допомогою спектрофотометра GretagMacbeth Color Eye 7000A в умовах виробництва, приладу з геометрією 8/d у режимі з дзеркальною складовою. Потім його перетворювали в колориметричні координати CIELAB (L^* , a^* , b^*) за допомогою стандартного освітлювача CIE D65 та стандартного колориметричного спостерігача CIE 1964 [5]. Збільшення L^* вказує на освітлення зразка. Додатне Δa^* означає зсув кольору до червоного; від'ємне Δa^* означає зсув кольору до зеленого. Аналогічно, додатне значення Δb^* означає зсув кольору до жовтого; від'ємне значення Δb^* означає зсув кольору до синього.

Вимірювання розміру частинок та розподілу розмірів частинок проводилися за допомогою аналізатора розмірів частинок (PSA, Malvern Rasterizer 2000) в діапазоні 0,02-2000 мкм. Оцінка розподілу розмірів частинок (PSD) зазвичай досягається за допомогою параметра проміжку, наступним чином (рівняння 1):

Діапазон

$$S_{par} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}, \tag{1}$$

де D_{50} позначає діаметр (мкм), при якому половина частинок має розмір менше цього значення. Аналогічно, були визначені D_{90} та D_{10} .

Приблизно 5 мг кожного зразка було завантажено на лоток та герметично закрито кришкою. Вимірювання проводилися в діапазоні температур від 0 до 150 °C зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв в атмосфері азоту. Було проведено термогравіметричний аналіз (TGA) для визначення термічної стабільності зразків (TGA, PerkinElmer). Зразки нагрівали від 25 до 500 °C зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв в атмосфері азоту.

Перед запланованим реологічним вимірюванням для кожного зразка було проведено тестування амплітудної розгортки, щоб переконатися, що експеримент проводиться в лінійно-в'язкопружному режимі зразка (рис. 1).

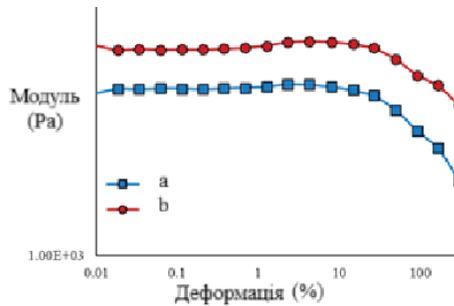


Рис. 1. Модулі накопичення та втрат для Black 350 як функція деформації для знаходження області LVE його поведінки

Вимірювання розміру частинок та розподілу розмірів частинок усіх тонерів за допомогою аналізатора Malvern PS показують, що тонери мають відповідний розмір частинок та середній розподіл розмірів частинок для друку (таб. 1).

Таблиця 1

Налаштування тонера	Сяан	Magenta	Yellow	Black
Color	L* = 52.07 a* = -14.86 b* = -30.8	L* = 51.31 a* = 45.75 b* = 6.64	L* = 85.79 a* = 3.46 b* = 78.38	L* = 37.65 a* = 0 b* = -52
Розмір частинок (мкм)	10.84	9.84	10.173	9.496
Середній розподіл розмірів	0.787	1.191	0.822	0.741

Термічні характеристики тонерів, а саме T_g (температура склування), є важливими. Ця важливість пов'язана з прямим впливом на властивості закріплення тонерів на паперовій підкладці. Помірне значення T_g , як правило, необхідне для того, щоб тонер мав відповідні властивості закріплення. Занадто висока T_g призводить до великого споживання енергії під час процесу друку, а занадто низька T_g призводить до прилипання тонера до картриджа принтера. Регулювання T_g тонера, а отже, і температури його перенесення, є критично важливим, оскільки бажано знижувати температуру термічного закріплення відповідно до екологічних питань, і для її зниження були запропоновані різні методи, такі як додавання невеликої кількості кристалічних смол [6] або використання термоізоляційних покриттів для паперу. Щоб промисловий тонер мав відповідні фіксуючі властивості для енерго-ефективного лазерного друку, T_g зазвичай повинна бути в діапазоні від 50 до 70 °C [7]. Аморфні поліефірні смоли, які зазвичай використовуються у виробництві тонера, також мають T_g у цьому діапазоні. На рисунку 2 показано результати ДСК-аналізу комерційного промислового тонера. Помітно незначне зміщення базової лінії, яке можна пояснити T_g . Варто зазначити, що на всіх кривих T_g збігається з піком релаксації ентальпії та початковими стадіями плавлення, що було повідомлено в інших дослідженнях. Отже, точну температуру склування неможливо назвати, але очевидно, що вона знаходиться близько 70 °C, що добре корелює з висновками інших дослідників [6, 7].

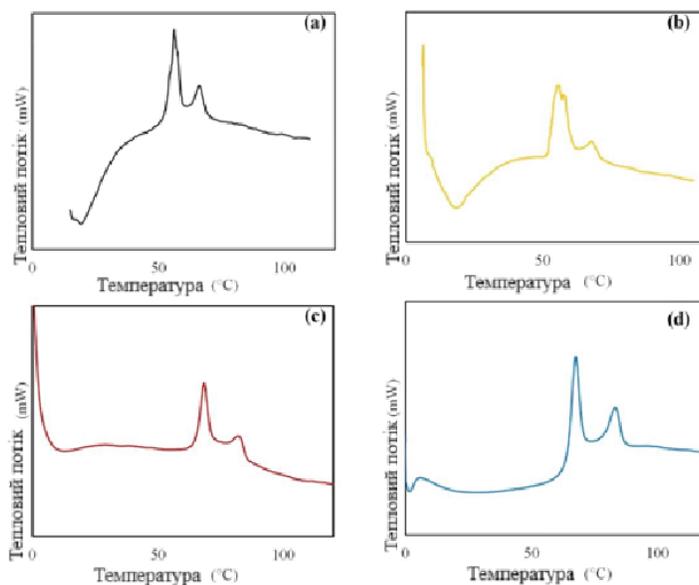


Рис. 2. Діаграми ДСК зразка (а) Чорний 350, (b) Жовтий 350, (c) Пурпурний 350 та (d) Голубий 350

На рисунку 3 показано TGA-діаграму комерційного тонера. Тонер пройшов один основний етап розкладання близько 300-400 °C. Після термічного розкладання

органічних складових за високих температур залишковий відсоток ваги зразка можна вважати неорганічним вмістом, який складався з сажі та неорганічних домішок тонера ($\approx 2\%$) [7, 8]. Оскільки неорганічні пігменти зазвичай не забезпечують достатньої насиченості кольору для використання в друкарських тонерах, це можна інтерпретувати як наявність у цих зразках термостабільних органічних та металоорганічних пігментів, таких як фталоціанін міді, на додаток до неорганічних наповнювачів та домішок.

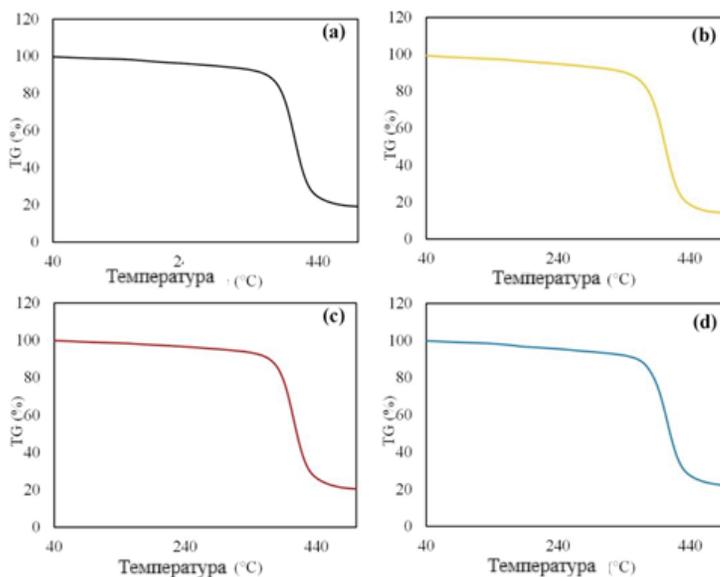


Рис. 3. Діаграми TGA зразка (a) Чорний 350, (b) Жовтий 350, (c) Пурпурний 350 та (d) Голубий 350

Термічні зміни тонера під час процесу термофіксації можна розділити на три стадії (рис. 4):

1. Нагрівання: Підвищення температури частинок тонера та паперу.
2. Розм'якшення: Плавлення тонера починається з поверхні частинок, і частинки тонера починають злипатися та прилипати одна до одної.
3. Плавлення: Частково розплавлений тонер прилипає до паперу [6].

На стадії 1 температура підвищується від кімнатної температури приблизно до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, але плавлення в цьому діапазоні не відбувається. На стадії 2 тонер починає плавитися на поверхні (приблизно від 70 до $85\text{ }^{\circ}\text{C}$). Коли тонер нагрівають вперше, температура розм'якшення (склування) вища, ніж під час другого нагрівання, коли тонер вже склоподібний. Частинки тонера спочатку зчеплюються, а на стадії 3 тонер починає плавитися та прилипати до паперу. На цій стадії, яка також супроводжується повним з'єднанням окремих частинок одна з одною, адгезія на папері майже повна. Тонер продовжує проникати та поширюватися зі збільшенням температури.

Стадії плавлення тонера можна відстежити, ретельно досліджуючи реологічні властивості зразків. Як видно на рис. 5, у всіх зразках комплексна в'язкість, а також модуль накопичення та модуль втрат очікувано знижуються при підвищенні температури. Це пояснюється вищою рухливістю полімерних ланцюгів при підвищених температурах.

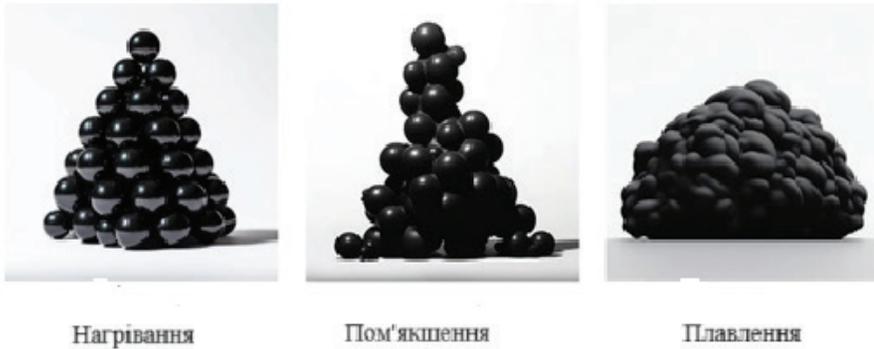


Рис. 4. Схематичне зображення етапів термофіксації тонера в електрофотографічному друці

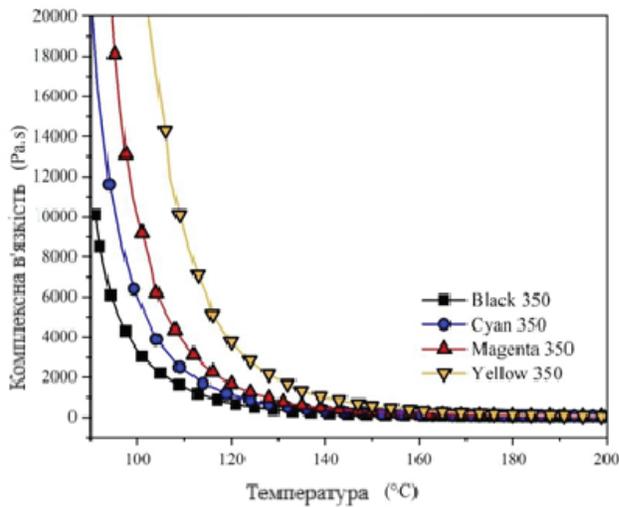


Рис. 5. Еволюція комплексної в'язкості кольорових тонерів як функції температури за постійної частоти

Коли тонер нагрівають вперше, температура розм'якшення (склування) вища, ніж під час другого нагрівання, коли тонер вже склоподібний [26]. Частинки тонера спочатку зчеплюються, а на стадії 3 тонер починає плавитися та прилипати до паперу. На цій стадії, яка також супроводжується повним виходом окремих

частинок одна з одною, адгезія на папері майже повна. Тонер продовжує проникати та поширюватися зі збільшенням температури [7].

На рисунку 6 показано поверхні тонера, зображені на поляризованих мікрофотографіях. Частинка порошкового тонера має діаметр $\sim 9\text{--}10$ мікрон, що підтверджено результатами вимірювання розміру частинок. Значення округлості частинок тонера, приготованих з різними пігментами, були розраховані за допомогою програмного забезпечення image J [9, 10]. Результати показують, що варіації фізико-хімічних та твердофазних параметрів пігменту не впливають на округлість кольорового тонера, і всі кольорові тонери мають напівсферичну або картопляну форму (круглість $\sim 0,8$).

Зображення частинок кольорового тонера, отримані за допомогою поляризованої оптичної мікроскопії, показують, що частинки мали шорстку поверхню.

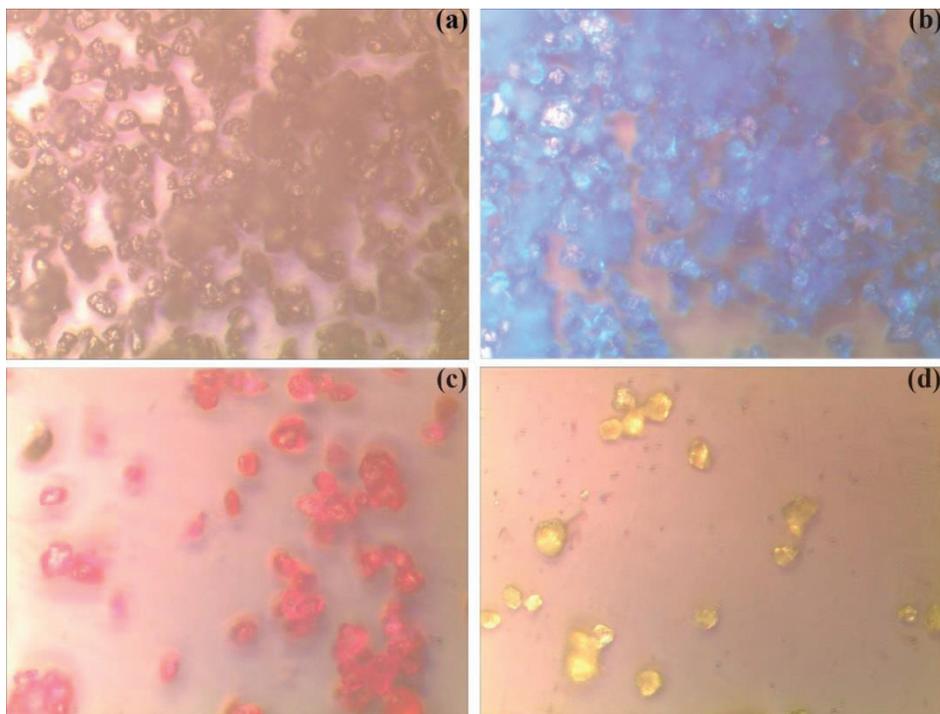


Рис. 6. Поляризовані оптичні мікрофотографії (а) чорного 350, (б) голубого 350, (с) пурпурного та (д) жовтого 350 тонера

Це явище можна пояснити особливим поверхневим натягом складових тонера, що призвело до міграції пігменту з внутрішньої частини частинки на її поверхню.

Висновки. Існує кілька параметрів, які впливають на характеристики кінцевої якості друку при електрофотографічному друку. У цьому дослідженні розглядається реологічна поведінка розплаву. Реометр разом з DСК та TGA-аналізом використовуються для дослідження термореологічної поведінки тонера Kopica Minolta BizHub C350 чотирьох кольорів (блакитний, пурпуровий, жовтий та чорний).

Закріплення як критичний крок у процесі розробки електрофотографічних принтерів контролюється за допомогою реологічних досліджень. Порядок кінцевої температури закріплення тонерів добре корелює зі стандартною послідовністю друку чотириколірного друку, де спочатку друкується чорний колір, потім голубий, а потім жовтий та пурпурний. Однак, вплив старіння та часові рамки закріплення потребують подальшого дослідження в наступних дослідженнях. Це важливо, оскільки заряджаюча здатність друкарських тонерів погіршується при трибологічному зарядженні. Можливо, реологічні властивості тонерів можуть змінюватися під час старіння. Також результати дослідження показали, що розмір частинок тонера становить близько 10 мкм, що забезпечує роздільну здатність друку близько 600 dpi. Було виявлено, що частинки тонера мають неправильну форму через їх виготовлення методом подрібнення. Зрештою, тонер продемонстрував відповідні термічні властивості ($T_g \approx 60^\circ\text{C}$) для цілей друку та показав лише один основний етап розкладання при 400°C .

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ЕЛЕКТРОГРАФІЧНИЙ ТА ЦИФРОВИЙ ДРУК: КЛАСИФІКАЦІЙНІ ОЗНАКИ. <https://openarchive.nure.ua/server/api/core/bitstreams/db103b7d-3110-4909-8c53-bfb4100d3b88/content>.
2. Тонер для принтера – як вибрати якісний та нешкідливий <https://greentex.kiev.ua/ua/blog/toner-dlya-printera-kak-vibrat-kachestvenniy-i-bezvredniy/>.
3. Н. Kipphan, Handbook of Print Media, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001, 675-758.
4. Голубник Т.С. Спеціальні технології та системи оперативної поліграфії Навчальний посібник: - Львів, автор. вид., Українська академія друкарства, 2021 – 270 с.
5. M. D. Fairchild. Color Appearance Models. Hoboken: Wiley; 2013.
6. Чадюк В. О. Ч-13 Оптиелектроніка: від макро до нано. Передавання, перетворення та приймання оптичного випромінювання : навч. посіб. У 2-х кн. / В. О. Чадюк. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2019. – Кн. 2. – 336 с.
7. Функціональні матеріали та покриття : навчальний посібник / [М. О. Азаренков, В. М. Береснев, С. В. Литовченко та ін.]. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – 202 с.
8. Yasushi Hoshino, Kai Li, Disna J. Karunanayake and Takeshi Hasegawa Nippon Institute of Technology, Miyashiro, Minamisaitama, Saitama, Japan Journal of Imaging Science and Technology 54(5): 050201–050201-5, 2010. 345–8501 <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox?projector=1>.
9. Investigating the Effect of Polymer Physical Properties on Toner Quality <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox?projector=1>.
10. Програме забезпечення Image J. <https://imagej.net/ij/>.

REFERENCES

1. ELECTROGRAPHIC AND DIGITAL PRINTING: CLASSIFICATION SIGNS. <https://openarchive.nure.ua/server/api/core/bitstreams/db103b7d-3110-4909-8c53-bfb4100d3b88/content>.
2. Toner for a printer - how to choose a high-quality and harmless one <https://greentex.kiev.ua/ua/blog/toner-dlya-printera-kak-vibrat-kachestvenniy-i-bezvredniy/>.

3. H. Kipphan, Handbook of Print Media, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001, 675-758.
4. Holubnyk T. S. Special technologies and systems of operational printing Textbook: - Lviv, author's ed., Ukrainian Academy of Printing, 2021 - 270 p.
5. M. D. Fairchild. Color Appearance Models. Hoboken: Wiley; 2013.
6. Chadyuk V. O. Ch-13 Optoelectronics: from macro to nano. Transmission, conversion and reception of optical radiation: a textbook. In 2 volumes. / V. O. Chadyuk. – Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Publishing House “Polytechnics”, 2019. – Book 2. – 336 p.
7. Functional materials and coatings: a textbook / [M. O. Azarenko, V. M. Beresnev, S. V. Lytovchenko and others]. – Kh.: V. N. Karazin KhNU, 2013. – 202 p.
8. Yasushi Hoshino, Kai Li, Disna J. Karunanayake and Takeshi Hasegawa Nippon Institute of Technology, Miyashiro, Minamisaitama, Saitama, Japan Journal of Imaging Science and Technology 54(5): 050201–050201-5, 2010. 345–8501 <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox?projector=1>.
9. Investigating the Effect of Polymer Physical Properties on Toner Quality <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox?projector=1>.
10. Software Image J. <https://imagej.net/ij/>.

doi: 10.32403/0554-4866-2025-2-90-72-82

THERMOMECHANICAL PROPERTY OF TONER IN ELECTROPHOTOGRAPHY

T. S. Holubnyk, V. V. Khashchivskyi

*Lviv Polytechnic National University
79000, Lviv, Stepana Bandera St., 12, Ukraine*

The study is devoted to a comprehensive study of thermomechanical and physicochemical properties of toners in electrophotography. Konica Minolta BizHub C350 (CMYK) toner was selected for the study to optimize the performance of electrophotographic printing in production. The work emphasizes the critical influence of rheological variables of the melt on the final quality and efficiency of the printer, which requires taking these variables into account when setting up the process. For a comprehensive characterization of toners, a comprehensive set of methods was used: thermomechanical analysis: determination of thermal stability (TGA), glass transition temperature and melting point (DSK); rheological studies: study of the thermorheological evolution of the melt at the thermal bonding stage; physical and optical properties: assessment of particle size (laser analyzer), morphology (optical microscope) and color (spectrophotometer). It is proven that with increasing temperature, toner particles undergo initial surface thermal bonding (adhesion). It was found that the melting point of different colors is reached in a specific order that correlates with the standard four-color printing sequence (CMYK), highlighting the critical importance of thermorheological variables for multicolor printing. It was shown that the thermomechanical properties of the toner

have a direct impact on the printer performance, and the change in melt viscosity is a key parameter that must be considered to improve the quality and speed of printing.

However, the effect of aging and the time frame of fixation need to be further investigated in future studies. This is important because the charging ability of printing toners deteriorates upon tribological charging. The results of the study showed that the toner particle size is about 10 μm , which provides a printing resolution of about 600 dpi. It was found that the toner particles have an irregular shape due to their manufacturing by grinding. Finally, the toner demonstrated suitable thermal properties ($T_g \approx 60\text{ }^\circ\text{C}$) for printing purposes and showed only one major decomposition step at 400 $^\circ\text{C}$.

Keywords: *toner, electrophotography, DSC, TGA, rheology, glass transition temperature, particle size, thermosetting.*

Стаття надійшла до редакції 07.10.2025.

Received 07.10.2025.