

論文内容要旨 (和文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産 工学専攻 材料物理工学 講座

学生番号 01522205

氏名 西浦直樹 (齋)

論文題目 回転成形によるカーボンブラック充填ポリイミドシームレスベルトの作製
と半導電性制御に関する研究 (新しい中間転写ベルトの開発)

電子写真方式におけるプリンター/複写機のカラー画像の発展には、中間転写部材の役割が非常に重要である。それは、各色のトナー像を精度良く重ねるといった機能を転写プロセスで行うためである。本研究は、カラーOA 機器の高画質化・高速化・高信頼性化に対応した完成度の高い中間転写ベルトの開発のために行った。中間転写ベルトの材料には、駆動ローラとの摩擦駆動によって精度を維持しながら繰り返し移動させる構成から、安定した摩擦力の確保や装置内温度変化に対する寸法安定性、超精密駆動伝達性能のため高弾性率、高強度(強靱化)、そして難燃性に優れた芳香族ポリイミドを選定した。高精度なポリイミドシームレスベルトの成形加工技術、カーボンブラック(以下CBと示す)の均一分散構造の制御と半導電性の制御技術、画期的な新しい合成法による低価格材料と合理的な導電複合ポリイミドベルトの成形加工技術を実用的な観点でまとめたものである。

高精度なポリイミドシームレスベルトの成形技術については、遠心力を利用した回転成形の問題点を明らかにし、成形原理が基本的に異なるスプレー低速回転成形(以下S法と示す)を提案した。そして、高精度な導電複合ポリイミドシームレスベルトの有効な製造法としてその検証を試みた。ポリイミドベルトの厚み分布、面内方向の電気特性、そして原料溶液の流動性を検討することで評価した。S法は、円筒金型の精度や溶剤揮発による塗膜厚みの変化の影響を受けにくく、降伏応力を持たない原料溶液を用いても、重力並みの遠心力で成形することによって、厚みバラツキの小さいシームレスベルトの作製を可能にした。この結果、S法を用いれば、周長2mを越える大口径シームレスベルトの成形加工においても、厚み精度 $95 \pm 5 \mu\text{m}$ が可能であることを検証実験で示した。

電気抵抗を制御する方法は、特性の異なるCBをポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液(以下PAA溶液)に分散したマスターバッチ溶液を作製し、そのCB粒度分布とレオロジー特性から分散状態を評価した。PAA溶液におけるCBの分散状態はCBとPAAの親和性(濡れ性)に大きく影響されることを指摘し、CB表面の揮発分がPAA溶液との濡れ性を改善することが確かめられた。また、酸性CBを用いるとCB充填量の変化に対してパーコレーションでの抵抗率変化が緩やかになり、半導電性の抵抗率が容易にコントロールできるようになった。電気抵抗率の制御には、CBの選定とPAA溶液でのCBの分散状態が重要であり、PAA溶液でのCBの分散状態とこれをイミド化した導電複合ベルトでのCB分散状態が比較的近いことを明らかにした。次に、回転成形過程におけるCBの分散状態に及ぼす遠心力の影響

について特に注目した。PAA 溶液での CB の分散状態と導電複合ポリイミドベルトの厚さ方向の電気抵抗率と面内方向の誘電率の異方性との関連性を明らかにした。高い遠心力の下での製膜は CB の粒子を偏在させ、ベルトの表面と裏面の表面電気抵抗に大きな差をもたらした。また、CB が形成するストラクチャーは遠心力によって生じる成形溶液の流動によりベルトの面内で配向した。遠心力による CB の粒子の偏在は、ストークスの沈降現象により説明出来ることを示した。二次凝集体を形成しない酸性 CB を選定することは、CB の偏在を大幅に改善し、ベルトの厚さ方向における電気抵抗率の均一化を計るのに有効であることを示した。

合理的な導電複合ポリイミドベルトの成形加工技術については、ナイロン塩型モノマー溶液から直接に回転成形法でポリイミド製ベルトを製膜する技術を検討した。対称構造 (s-BPDA) であるナイロン塩型モノマー (Y) に非対称構造 (a-BPDA) のナイロン塩型モノマー (X) をブレンドすることにより、結晶の形成が抑制され、共重合のポリイミドベルトの作製を可能にした。ナイロン塩型モノマー溶液は (a) 溶解性の高い (固形分濃度 38wt%)、(b) 低い粘度 ($0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$)、(c) 短時間で溶媒揮発が終了し製造効率が高い、などの利点が確認できた。作製されたポリイミドベルトの化学構造および機械的特性は、従来の高分子量の PAA を経由して作製されたポリイミドベルトと比較して、同じ化学構造であり、また同等の機械的強度を有したベルトであることがわかった。そして、CB を分散したナイロン塩型モノマー溶液から直接に導電複合ポリイミドベルトの作製が可能であることを実証した。中間転写ベルトの材料設計において降伏強度と破断強度とは重要な強度因子である。そこで、製膜されたランダム共重合体のポリイミドベルトの力学特性に共重合の比率が及ぼす効果を詳しく評価した。製膜された共重合ポリイミドは X 成分 (a-BPDA) の共重合比が増加するとガラス転移点は増加するが、降伏応力は減少した。破断強度は X 成分の共重合が 20mol% で最大値を持ち、破断伸度は 60% に達した。X 成分の共重合比の低い領域での強度は形成された結晶による不均一な応力分布の発生に支配され、高い共重合比では相溶性の非晶ブレンドと類似の機構によって支配されると考えられる。X/Y=20/80 の共重合ポリイミドベルトは優れた機械的強度を有するため、カラー複写機やカラープリンターなどの中間転写ベルトの材料として利用できることが確かめられた。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産 工学専攻 材料物理工学 講座

学生番号 01522205

氏 名 西浦 直樹



論文題目 **Research on Semi-Conductivity Control and Preparation of Carbon Black**

Filled Polyimide Seamless-Belt by Rotational Molding Process

(Development of a Novel Intermediate Transfer Belt)

Recently intermediate transfer belt is considered one of the most important parts for colorizing of OA apparatus. In this study, polyimide resin as the material for intermediate transfer belts was examined for practical use. For long term reliability, the polyimide material was selected and developed as the belt material because of its mechanical robustness.

In the beginning, we investigated the forming technology of polyimide seamless-belt by a rotational molding method. The spray low-speed (S) method was little influenced by form and position tolerance of mold, and even if it used the liquid materials without yield stress, it confirmed that the seamless-belt with accurate thickness was producible by casting with the centrifugal force about the same as gravity.

In the next, the electroconductive polyimide belts were produced from the polyamic acid (PAA) solution in which carbon black (CB) is uniformly dispersed, and the electrical characteristics were evaluated. Effect of the centrifugal force on the inhomogeneity of electrical resistivity and anisotropy for the CB filled polyimide belt, made by a rotational molding method, was studied. It was found that the selection of acid CB, which does not form the aggregation structure, were effective in order to reduce the anisotropy of the dielectric constant of the plane direction and results in the uniform electrical resistance in the direction of the thickness of belt. The state of CB in master batches solution is important to control the electric-resistivity accurately in semi-conductive area.

Finally, the direct preparation of polyimide belts from nylon salt-type monomer solution by the rotational molding method was examined in order to mold the polyimide belts efficiently. The polyimide belts could be copolymerized directly from a mixed solution consisting of the a-BPDA type monomer solution (X) and the s-BPDA type monomer solution (Y). The reason is that the blend with the a-BPDA type monomer solution (X) prevented the formation of powder caused by crystallization of the polyimide film. Young's modulus and yield stress for the copolyimide belts were decreased monotonously with the increase of component X (a-BPDA), although the glass transition temperature was increased. Toughness of copolyimide with the

ratio of copolymerization below 20mol% is decreased with the decrease of component X, and the copolyimide belt with this ratio of copolymerization gives the most excellent mechanical properties. The manufacture of the electroconductive polyimide belts was possible directly from the nylon salt-type monomer solution ($X/Y=20/80$) in which the CB was uniformly dispersed. The above method is thus proposed as a new forming technique for an intermediate transfer belt of polyimide.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 17年 2月 14日

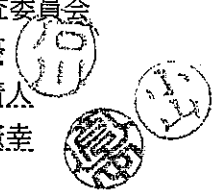
理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 石川 優

副査 小山 清人

副査 倉本 憲幸



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記の通り報告します

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻

氏名 西浦 直紀

2. 論文題目(外国語の場合は、その和訳を併記すること)

回転成形によるカーボンブラック充填ポリイミドシームレスベルトの作製と
半導電性制御に関する研究(新しい中間転写ベルトの開発)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17年 2月 7日

場所 ベンチャー・ビジネスラボラトリー3F 秦ホール

4. 審査年月日

論文審査 平成 17年 2月 3日～ 平成 17年 2月 7日

最終試験 平成 17年 2月 8日～ 平成 17年 2月 12日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果(「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨(1,200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

| 専攻名 | 物質生産工学 | 氏名 | 西浦 直樹 |
|--|--------|----|-------|
| 学位論文の審査結果の要旨 | | | |
| <p>電子写真方式におけるプリンター/複写機のカラー画像の発展には、中間転写部材の役割が非常に重要である。それは、各色のトナー像を精度良く重ねるといった機能を転写プロセスで行うためである。本研究は、カラーOA 機器の高画質化・高速化・高信頼性化に対応した完成度の高い中間転写ベルトの開発のために行った。中間転写ベルトの材料には、駆動ローラとの摩擦駆動によって精度を維持しながら繰り返し移動させる構成から、安定した摩擦力の確保や装置内温度変化に対する寸法安定性、超精密駆動伝達性能のため高弾性率、高強度（強靱化）、そして難燃性に優れた芳香族ポリイミドが主流となりつつある。本論文では高精度なポリイミドシームレスベルトの成形加工技術、カーボンブラックの均一分散構造の制御と半導電性の制御技術、画期的な新しい合成法による低価格材料と合理的な導電複合ポリイミドベルトの成形加工技術を提案している。</p> | | | |
| <p>第1章ではこの研究の背景と目的について述べている。</p> | | | |
| <p>第2章では回転成形による半導電性ポリイミドフィルム製作技術の開発を行っている。カーボンブラックを分散したイミドの前駆体溶液を用いて、イミド化による粘度変化からイミド化の過程そして動的弾性率の検討からイミド化の完結条件を明らかにした。</p> | | | |
| <p>第3章では回転成形による高精度な導電複合ポリイミドベルトの成形技術の開発を行っている。スプレー回転成形による導電複合ポリイミドベルトの成形技術を新たに提案し、この手法を用いることにより、厚み精度、電気特性の安定性に優れた大口径のシームレスベルトの製作が可能であることを明らかにした。</p> | | | |
| <p>第4章では導電性ポリイミドシームレスフィルムの導電特性とCBの分散状態を明らかにすることで半導電性の制御技術を検討した。表面に揮発分が多い酸性CBを用いることによって、電気特性の安定したマスターバッチ溶液の製作が可能であることを明らかにした。</p> | | | |
| <p>第5章では回転成形における遠心力がベルトの電気抵抗特性に及ぼす効果を検討した。安定で均質な電気抵抗を持つベルトを作るためには、CBの分散粒径を可能な限り微細化したマスターバッチ溶液の作成と重力と同程度の遠心力で回転成形することであることを明らかにした。</p> | | | |
| <p>第6章ではナイロン塩型モノマー溶液から直接回転成形でベルトを製作する技術を検討した。対称構造であるナイロン塩型モノマーに非対称構造のナイロン塩型モノマーをブレンドすることにより、結晶の形成が抑制され、共重合のベルトの製作が可能であることを明らかにした。</p> | | | |
| <p>第7章ではモノマーからの直接重合で製作したベルトの力学特性を検討した。対称、非対称モノマーの混合比率が弾性率、降伏応力そしてタフネスに影響することを明らかにし、またそれはガラス転移温度の変化にたいしても影響することを明らかにした。その優れた機械特性から対称、非対称モノマーの混合比率が20/80であるときが中間転写ベルトとして最適であることを指摘した。</p> | | | |
| <p>第8章では、研究の総括について述べている。</p> | | | |
| <p>これらの研究結果は、4報の論文(英文論文1報)として専門ジャーナルに掲載されている。また本論文に関係した国内特許は7件である。以上の通り、本論文は学術的、工学的に価値ある知見を多く含んでおり、よって博士論文として十分なものと認め、合格と判定する。</p> | | | |
| 最終試験の結果の要旨 | | | |
| <p>本学の規定に従い、最終試験を口頭により本論文及びそれに関連する分野に対して行った。本学位申請者は基礎学力を有し、更に未解決の研究課題についても独自の視点から実験計画を立案し、考察する問題解決能力、洞察力を有すると審査委員一同が認めた。これより博士(工学)の学位授与に関する最終試験に合格であると判定した。</p> | | | |