

# 多様なインク設計と微粒子アセンブリ



特集  
接合科学研究所  
産学連携シンポジウム

大阪大学接合科学研究所  
准教授 阿部浩也氏

## 1. はじめに

ナノ粒子を含む微粒子を液中に分散したインクは、微粒子を出発原料とするものづくりに広く用いられている。この理由として、大気中よりも液中では微粒子の分散安定化が容易になること、印刷技術や成形技術への適用の際に粘度調整などが必要になるが、液中分散系のレオロジー（粘弾性）は比較的容易に制御できることなどが挙げられる。

筆者らのグループにおいてもこれまでに3D積層造形用インクやソフトロボティクス向けの機能性インクの開発を進めてきた。ここでは筆者らがこれまでに携わったインク技術をシーズとして紹介する。

## 2. ゲルインク

ゲルインクとは室温で可塑性を有するインクであり、熱可塑性樹脂を使う3Dプリンターのように、ノズルからの押出しを3次的に操作することによって積層造形を行うことができる（図1）。このゲルインクには3D積層造形中にゲルの自重によってたわまない剛性が求められる。この剛性はせん断弾性率にして約2,000以上が必要である[1]。筆者らはこの条件を満足する水溶媒用ゲル、非水溶媒用ゲル、異方性ナノ材料用ゲルの開発を行ってきた。以下にその三つのゲル設計手法について示す。

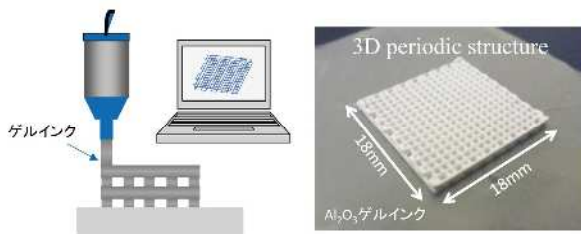


図1 ゲルインクの3次元積層造形

### 水溶媒用ゲルインク

ゲルはその内部に微粒子が凝集して3次的ネットワークが形成された状態であり、ゲルのせん断弾性率や降伏応力は粒子間凝集力の大きさと粒子濃

度の積に比例する。したがって、まず微粒子をコロイド化学的な手法によって高濃度に分散安定化させ、続いて凝集剤の添加によって粒子間に強い引力相互作用を誘起して、ゲル化させる方法が取られている。しかし、この方法では凝集剤を添加する工程で不均質な凝集体を生じやすいという問題がある。

そこで我々は非イオン性界面活性剤のマクロ分子集合に基づくハイドロゲル化に着目し、安定で均質な水系インクを作製した[2]。使用した非イオン性界面活性剤は、親水性のポリエチレンオキシド(PEO)のブロックと疎水性のポリプロピレンオキシド(PPO)のブロックからなる、PEO<sub>101</sub>-PPO<sub>56</sub>-PEO<sub>101</sub> (Pluronic F127, BASF, 以下F127)である。F127を水に溶解させた場合、10°C程度では低粘性を呈するが、室温では分子集合によるミセル化が進みミセルの3次的ネットワーク形成によりゲル化する。この方法によってアルミナ微粒子(100nm)のゲルインクを調製した。その降伏応力とせん断弾性率はそれぞれ~200Paと~4500Paであり（図2）、3D積層造形が可能なゲル特性である。なお、この技術では押し出されるゲルの径はノズルの内径によって決まる。

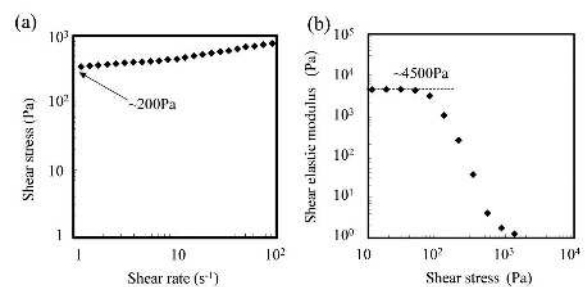


図2 水系アルミナゲルインクの流動特性(a)と動的粘弾性(b)

### 非水溶媒用ゲルインク

熱可塑性樹脂を非水系の分散媒として用いて、樹脂の積層造形と同じ原理で行う方法がある。しかし、この方法では成形体中の樹脂含有量が高くなるため

(40-50vol%)、長時間の脱脂が必要なこと、さらに脱脂時の樹脂溶融によって構造的な欠陥が入るなどの問題が指摘されている。

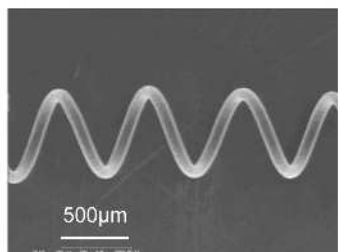


図3 非水系ゲルインクで作製したYSZ マイクロコイル

そこで我々はインク中で吸着せずに存在するポリマー (free polymer) のゲル化能に着目し、樹脂含有量 (<5vol%) の低い非水系ゲルインクの作製に成功した [3]。YSZ ナノ粒子 (平均径 80nm) をこの方法によってエタノール溶媒中でゲル化し、マイクロコイルの造形を行った。その後、脱脂 (550°C 5h)、焼成 (1400°C 2h) を経て YSZ マイクロコイルの焼結体を得た (図3)。造形体の低い樹脂含有量ゆえに、焼結過程で変形やクラックなどは観察されていない。

#### 異方性ナノ材料用ゲル

異方性ナノ材料からなる構造体を作製する場合、異方性本来の機能発現のために、高い配向制御性が求められる。我々はゲルを押し出す時に加わるせん断力を利用してカーボンナノチューブ (CNT) の配向集積パターンの作製を試みた [4]。CNT のゲル化には界面活性剤のマクロ分子集合体 (リオトロピック液晶) を利用した。押し出し方向に沿って (せん断方向)、CNT がおよそ配向している様子が観察された (図4)。この CNT 配向集積体の導電率は  $55 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  程度であった。本技術はグラフェンへの適用も可能である [5]。

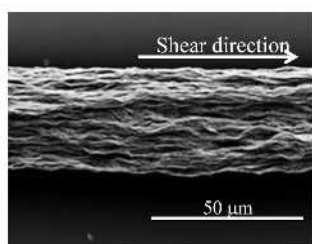


図4 CNT ゲルから作製した CNT 配線

### 3. 機能性インク

磁場や電場などの外場によって、微視的な粒子の分散状態を変化させれば、巨視的にはインクの粘弾性 (レオロジー) が変化する。インク設計によってこの変化をさらに大きくできれば、人の感触の模倣 (ハプティックインターフェース) やリハビリロボット等のソフトロボティクスに応用することができる。

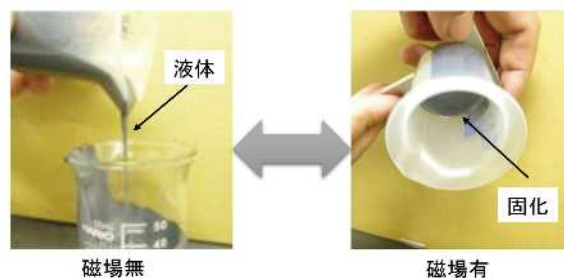


図5 磁性インクの磁気粘性 (MR) 効果

我々は磁性微粒子が分散した磁性インクにおいて、磁場の有無により、インクの降伏応力を約4桁程度変化させることに成功している (図5)。このとき磁性粒子のサイズを  $\sim 100\text{nm}$ 、磁性粒子の濃度を 20vol% に設計した [6]。この効果は粒子の形状には大きく依存しない [7]。良く知られている磁性流体には見られない性質である。現在は応用研究も進めている段階である。

### 4. その他のインク開発

その他に、低環境負荷型微粒子プロセスのためのインク開発を二つ進めている。一つはドライ・インクの開発である。多くのインク調製に有機溶媒が使われているが、地球規模で環境問題の関心が高まる中、有機溶媒の使用を抑制する動きがある。そこで、我々は有機溶媒を使わないインク (ドライ・インク) の開発を進めてくる。この研究ではプロセスのために (例えば、微粒子の流動性と成膜性を高めるために)、微粒子の高次構造を設計する。この方法論によって、これまでに Li イオン電池正極材を成膜している [8]。二つ目は刺激応答性インクの開発である。分散剤やバインダーなどの有機助剤を使わない水系インクであり、光照射によってプラスチック基板上に貴金属ナノ粒子を室温で直接析出することができる [9]。現在、本現象の解明と用途開発を進めている。

## 5. おわりに

ゲルインクの可塑性を利用した3D積層造形、磁性インクの磁場応答レオロジー、低環境負荷型微粒子プロセスのためのインク設計について概説した。インクは内部自由度の高いソフトマテリアルの一つであり、多様な設計を可能にする。効率的で低環境負荷な微粒子プロセス技術を支えるインクの開発をさらに進めていく予定である。

## 参考文献

- [1] 阿部浩也、近藤光、内藤牧男、セラミックス、49-10 (2014) 871-874
- [2] A.Kondo, H.Xu, H.Abe, M.Naito, J. Colloid Interface Sci., 373-1 (2013) 20-26.
- [3] H.Abe, A.Kondo, K.Sato, Ceramics Mod. Technol., 1-2 (2019) 99-103
- [4] Z.Tan, S.Ohara, M.Naito, H.Abe, Adv. Mater. 23-35 (2011) 4053-4057
- [5] Z.Tan, S.Ohara, M.Naito, H.Abe, RSC Adv., 4-17 (2014) 8874-8878
- [6] S.Yamanaka, H.Abe, M.Naito, T.Fujimoto, Y.Kuga, Colloids and Surface A, 415-5 (2012) 239-249
- [7] H.Abe, T.Naka, K.Sato, Y.Suzuki, M.Nakano, Int. J. Mol. Sci. 20-15 (2019) 3617, 1-11
- [8] H.Abe, A.Kondo, M.Naito, M.Yamaguchi, Trans. JWRI, 44-2 (2015) 9-12
- [9] 阿部浩也、柳下定寛、特願 2019-12529

