解　　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **94**〔5〕, 119–123 (2021)

光や熱刺激に応答する濃厚系スラリーの設計とセラミックス材料の三次元造形技術への応用

飯島志行*,†

*横浜国立大学大学院環境情報研究院　神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7（〒240-8501）
† Corresponding Author, E-mail: iijima@ynu.ac.jp

（2021年3月19日受付，2021年3月31日受理）

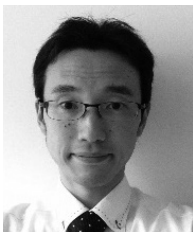
要　　旨

三次元造形技術を活用した複雑形状セラミックス材料の生産性向上や機能向上を目的とした，複数種類の原料微粒子を高濃度に懸濁した多成分系スラリーの分散制御法や，少ない有機添加物で外場刺激応答性を付与するスラリーの設計手法を紹介する。ポリエチレンイミンに脂肪酸を部分的に会合した高分子が多成分系スラリーの分散安定化と微粒子集合構造制御に有用であることを示したのち，本会合体により分散安定化したスラリーにごく少量の多官能アクリレートを配合した熱・光刺激応答性スラリーの設計事例を概説する。さらに，これらの刺激応答性スラリーを活用した複雑形状セラミックス材料の三次元造形事例を併せて示す。

キーワード：多成分系スラリー，分散，刺激応答性，三次元造形，セラミックス

1. はじめに

近年，CADなどで設計支援された複雑形状を有する部材を高精細かつ生産性良く製造できる期待から，セラミックス材料の三次元造形（プリンティング）技術に高い関心が寄せられている[1-3]。とくに光造形法は精細描画性に優れ，人工骨歯を例としたテイラーメイド生体材料，特異な物質移動経路を有するリアクター材料や，小型精密機器用の微小構造部材など，従前の製造プロセスでは設計が困難な次世代材料の実現が期待されている。一般に三次元光造形法を活用したセラミックス材料は，セラミックス原料微粒子を光硬化性モノマーに高濃度分散させたスラリーに対して，位置選択的に光を照射することで複雑形状が成形されている[1,2]。また，三次元造形された樹脂鋳型に対してスラリーを注型，固化する手法がとられることもある[3]。このようにして得られた硬化体は焼成工程を経て緻密化されるが，上述の典型的なスラリー中には多量の樹脂分が含まれているため，造形物の割れや崩壊を防止するためにきわめて低速な昇温条件で長時間にわたる焼成操作が強いられている。すなわち，光造形プロセスを経たセラミックス材料の生産性向上にあたっては，低樹脂量型の刺激応答性スラリーの設計が必須である。併せて，セラミックス材料の機能は焼結体の微構造に大きく依存するため，材料の高機能化にはこの微構造形成を司る，原料スラリー中における微粒子の分散制御技術が肝要である。とくに，セラミックス材料においては焼結助剤として複数の微粒子を原料として取り扱う場合も多いため，多成分系スラリーの分散挙動を能動的に制御する技術も求められる。本稿では，これらの多彩な要求を同時に解決すべく，筆者らが取り組んできた，機能性高分子分散剤の設計に基づく多成分・濃厚系スラリーの分散制御技術を簡単に紹介する。さらに，これらのスラリー設計技術を基盤として，ごく少量の樹脂分により光や熱刺激に応答する新しいスラリーの設計事例と，複雑形状セラミックスの三次元造形への応用展開例について概説する。



〔氏名〕いいじま　もとゆき
〔現職〕横浜国立大学大学院環境情報研究院 准教授
〔趣味〕旅行，音楽鑑賞
〔経歴〕2007年3月東京農工大学大学院博士後期課程修了（博士（工学））。日本学術振興会 特別研究員を経て，2008年4月東京農工大学大学院 助教，2013年9月横浜国立大学大学院 講師，2017年3月同大学院 准教授，現在に至る。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/

2. 多成分・濃厚系スラリーの分散制御技術

濃厚系スラリーの分散安定化を実現する高分子分散剤の最適構造は一般に，微粒子の材質に応じて異なるため，複数種類の微粒子を高濃度に懸濁させたスラリーの分散凝集性の能動的な制御は困難性が高いとされる。この課題を解決するため，筆者らは分岐型カチオン性高分子であるポリエチレンイミン（PEI）に対して各種脂肪酸を部分的に会合した高分子材料を，多成分系スラリーの分散安定化や微粒子集合構造制御技術に活用する手法を提案してきた。PEIは親水性高分子であるためトルエンやα-テルピネオールなどの非水系溶剤には難溶である。しかし，これらの溶剤中で各種脂肪酸やアニオン性界面活性剤を少量介在させると，PEIのアミノ基に脂肪酸や界面活性剤のアニオン性頭基が配位し，会合体として溶解させることができる[4-6]。この会合体が溶剤中で多岐にわたる材質の微粒子（金属，金属酸化物，金属窒化物）に吸着可能であり，濃厚系スラリーを効果的に分散安定化できることを見いだしてきた[4-11]。PEIの分子量，脂肪酸やアニオン性界面活性剤種，それらの混

© 2021 Journal of the Japan Society of Colour Material