

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：14301
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2010～2011
課題番号：22750204
研究課題名（和文） 誘電的手法を用いた多成分液体の力学特性解析

研究課題名（英文） Mechanical Property Analysis on Multi-component Liquids by Dielectric Spectroscopy

研究代表者

松宮 由実 (MATSUMIYA YUMI)
京都大学・化学研究所・助教
研究者番号：00378853

研究成果の概要（和文）：

顔料インクは、色素粒子や安定剤などを含む低粘度・低弾性率の懸濁液である。分散媒の極性や色素の違いによりインクのレオロジー挙動には有意な差がみられないが、誘電応答が異なることを示した。それぞれの系の誘電応答の解析から、系の分極と表面張力との関係性、さらには両者のインクジェット印刷特性への寄与を考察した。このようなレオロジー的に区別ができない系に対して、誘電的手法による解析が有用である可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：

Inks contain pigment particles (and other stuffs such as stabilizer) and have low viscosity and small elasticity. Depending on the medium suspending the pigments as well as the type of pigments, vast differences were found for the dielectric property. By analyzing the dielectric properties of the inks, relationship between the polarization and surface tension of the ink, and their contribution to the ink performance was discussed. A dielectric method of characterization could be useful for evaluation of the ink performance in jet printing.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：レオロジー、誘電緩和、多成分液体、表面

1. 研究開始当初の背景

インクジェット印刷とは、ノズルの先端からインクを液滴化し、被印刷媒体に直接吹き付けることで印刷する方法である。現在、インクドットを微小化して、精密印刷や電子回路基板製作、ディスプレイ製作などに応用する研究が進められている。

顔料インクは溶媒に色素 (10～100 nm) が分散した懸濁液であり、他に界面活性剤、安定剤、pH 調整剤などが添加された複合系で

ある。この液体が、 piezoelectric 素子により制御されたノズル(径～100 μm)を通して体積 10^{-12} l 程度の液滴として速度 数 m/s 程度で発射され、着弾した印刷表面で広がり、溶剤が蒸発して固着する。なお、インクを発射しない間は、インク色素の沈殿を防ぐために、piezoelectric 素子には 500～ 10^3 Hz 程度の電場が印加され、インクに微小振動を与えている。

このように、インクジェット印刷過程において、微小インク滴は高速伸張変形と高速剪

断変形を受けることになる。したがって、精密印刷を達成するためには、インクの物性、とくに高速流動下での粘度と表面張力を制御することが不可欠である。粘度は適度に低い方が良いが、液滴に加えられた運動エネルギーが粘性散逸してしまうと液滴は生じない。ノズル吐出時のひずみ速度は 10^5 s^{-1} 程度と速く、シアシニング(粘度低下)が起こる可能性がある。この時粘度低下がおこると、設計上よりも多くインクが流れ出る(液漏れ)ことになる。表面張力はインクがノズルから発射されたときに球状液滴を形成する際に重要であり、通常 20 mN m^{-1} (純溶媒と同程度) ~ 数百 mN m^{-1} のオーダーである。[de Gans *et al.*, *Adv. Mater.*, 16(3), 203 (2004)]

上記の通り、インクは色素等様々な成分が分散した懸濁液であり、通常、溶媒の粘度とほぼ等しい低粘度 ($\sim 10^{-2} \text{ Pa s}$)、低弾性率をもつ。このため、通常回転型レオメーターの変形速度域 ($f < 100 \text{ Hz}$) では、実用上の変形速度よりも遅い上に、トルクの検出限界以下となるので、レオロジー評価は困難である。長方形の微小チャンネルの中を試験液が流れるときに生じる圧力低下から粘度を測定するマイクロチャンネル型粘度計 (流速 $\leq 10^5 \text{ s}^{-1}$) による高速流動測定や、キャピラリー破断法による流体の伸張粘度測定も行われているが、得られた粘度データは、インク性能に関わらずほぼ等しい値となった。[Jo *et al.*, *Kor. J. Chem. Eng.*, 26, 339 (2009)]

このように、通常のレオロジー手法では、インク性能の評価に直結させるのは難しい。加えて、インクは上記の通り色素/添加剤/溶媒の多種多様な混合物であり、その特性解析は容易ではないので、構造情報と動的性質を対応させ難い。また特定の系でその対応関係が見いだされたとしても、それが普遍的な現象である保証は無い。この問題に対し、モデル低粘弾性懸濁液を用い、その広帯域交流電場下での誘電応答から、系の動的性質を評価する事を考えた。液体試料に対して、幅広い周波数領域 ($10^{11} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$) の交流電場の印加は容易であり、高周波数域では系の媒質/媒体分子のもつ永久電気双極子の運動が、低周波数域ではイオン伝導による電極分極が、それぞれ容易に検出可能である。これらの情報をもとに、系の動的性質の評価が可能となると期待される。この手法は、系のレオロジー的性質(低粘度/低弾性率)にも影響を受けず、また光学的手法とは異なり、不透明な系でも適用可能である。

2. 研究の目的

広帯域誘電緩和測定から、モデル懸濁液系中の分子運動に関する情報を抽出し、モデル懸濁液系の動的挙動と関連づけることを目的とする。さらに、系内での分極が系の表面張

力に与える影響を考察し、液滴の分裂・生成に対する電場の影響を検討する。

3. 研究の方法

モデル低粘弾性懸濁液に対して、レオロジー測定と、広帯域交流電場下で誘電緩和測定を行う。

高周波数域での誘電緩和時間と緩和強度から、溶媒分子の運動の時定数、および溶媒分子と分散剤との相互作用を見積もり、高速流動下で得られたレオロジーデータと比較する。

低周波数域で観察される電極分極による誘電分散に対し、電極分極に関する Macdonald 理論 [Macdonald, J. R., *Phys. Rev.* 92, 4, (1953)] を適用して、キャリアイオン濃度と易動度を評価する。

懸濁液にて表面張力を測定する。細管から押し出した液滴の輪郭形状および密度差の値から、Young-Laplace 理論曲線をフィッティングさせて、表面張力を算出する。細管に交流電場が印加できるように改良し、電場を印加して分極させた試料の表面張力測定を行う。表面張力は系内に働く分子間力の総和であり、拡張 Fowkes 理論によれば、おもに分散力成分と極性成分からなっている。

[Fowkes F M., *Ind. Eng. Chem.* 56:40-52, 1964] 電場により誘起された分極によって、極性成分がどのように変化するかを、分極の程度を変化させた試料の表面張力データから解析する。さらに、レオロジーデータも併用して、電場印加下での液滴形成機構について検討する。

4. 研究成果

市販の顔料インク(非極性溶媒 (No 1)と極性溶媒 (No 2) の2系統) 各4色(黄(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、黒(K)) について、室温にて(a)定常流粘度測定と(b)誘電緩和測定を行った(図1、2)。いずれの系統のインクも、定常流粘度は流速に依存しないニュートン粘性を示した(図1(a)、2(a))。誘電挙動については、いずれの系においても、低周波数域で電極分極による誘電分散が観察されたが、その分散強度 $\Delta\epsilon_{EP}$ と特性時間 τ_{EP} は少しずつ異なっていた(図1(b)、2(b))。また、この測定周波数範囲 ($1 < \omega/\text{s}^{-1} < 10^7$) では、構成成分分子の運動に由来する緩和は観測されなかったが、このデータに Macdonald 理論をフィッティングして、キャリアイオン数密度 n と易動度 μ を評価した。結果を表1にまとめる。いずれの溶媒系についても、YとK、MとCは類似の誘電挙動を示したが(図1(b)、2(b))、この挙動が表1の n, μ に反映されている。No 1とNo 2では、Y/Kの μ には差がないが、 n は2桁の差がある。一方、M/Cの n には差は見られないが、 μ は大きく異なることがわかる。このような溶媒極性の差によ

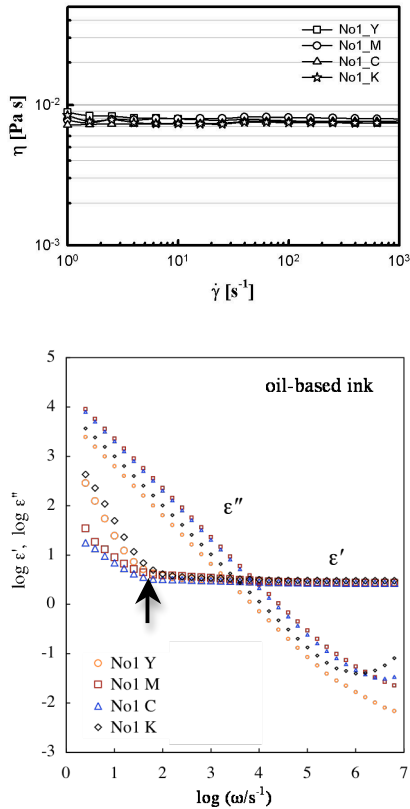


図1 非極性溶媒インクの(a)定常流粘度の流速依存性(b)複素誘電率の電場周波数依存性

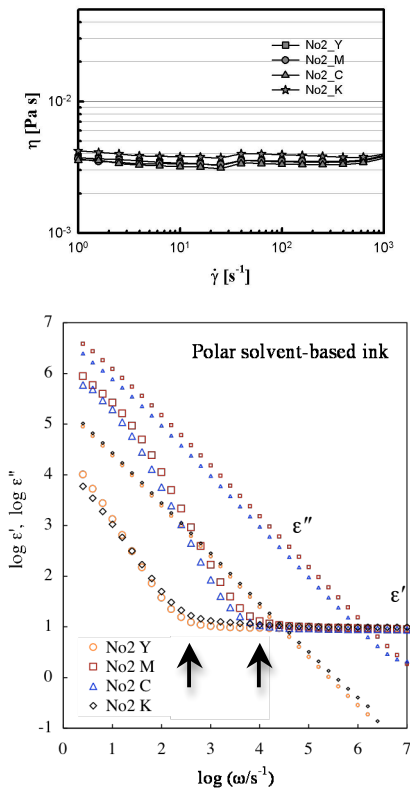


図2 極性溶媒インクの(a)定常流粘度の流速依存性(b)複素誘電率の電場周波数依存性

表1 誘電応答から Macdonald 理論により見積もったイオン易動度 μ とイオン数密度 n

	非極性溶媒		極性溶媒	
	インク(No 1)		インク(No 2)	
	$10^{11} \mu/m^2$ $V^{-1} s^{-1}$	$10^{23} n$ $/m^3$	$10^{11} \mu/m^2$ $V^{-1} s^{-1}$	$10^{23} n$ $/m^3$
黄 (Y)	5.6	0.033	4.5	1.50
マゼンタ(M)	0.013	51	7.5	55
シアン (C)	0.011	50	5.6	45
黒 (K)	6.4	0.044	4.6	1.70

る n と μ の挙動の差から、次のように解釈出来る。

Y/K インクでは、極性溶媒 (No 2) 中に比べて非極性溶媒 (No 1) 中では添加塩は多く解離しているが、いずれの媒体中でも生成したイオンは Y/K 色素粒子には拘束されていない。(従って、Y/K 顔料粒子はいずれの溶媒中でも十分にイオン化されていると考えられる。) 一方、M/C インクでは、両溶媒中で添加塩は同程度解離しているものの、生成したイオンは非極性溶媒中では M/C 色素粒子から動的な拘束を受けている。(従って、非極性溶媒中の M/C 色素粒子は、一時的にイオンを捕捉する事により中性化されていると考えられる。)

さらに、系内での分極が系の表面張力に影響を与える可能性を検討した。電極分極はインク中のイオンを電極付近に濃縮させ、静電エネルギーを貯蔵する。動的誘電率 $\epsilon''(\omega)$ はある角周波数 ω_{EP} 以下で急激に増大する(図1(b), 2(b)矢印)。先述したように、インクジェット印刷ではインクはピエゾ素子からノズルを介して振動を受けており、その電場の周波数 f_n は 500 Hz 程度 (すなわち角周波数 $\omega_n = 3 \times 10^3 s^{-1}$) である。この ω_n が ω_{EP} よりも小さければ、インクがノズルから発射された後でも、インク表面付近にイオンが濃縮していると考えられる。このイオン局在化が完全に解消するには、 τ_{EP} 程度の時間が必要であるからである。したがって、熱揺動によりインク表面でうねりが生じると、インク表面に濃縮されたイオン間の反発により、液滴の摘み取り・生成が起り易くなる。換言すれば、 ω_n が ω_{EP} よりも小さく、かつ τ_{EP} が十分長ければ、インク表面のイオンは、表面張力に効果的に寄与する。このように、インクの誘電特性はジェット印刷性能に影響を及ぼすと言える。

極性溶媒インク(No 2)では、No2 M と No2 C については上記の条件 $\omega_n < \omega_{EP}$ を十分に満たしているが、No2 Y と No2 K は $\omega_n > \omega_{EP}$

となり、この条件は成立しない。

これらのインクの粘度と（静置状態での）表面張力はすべてのインクでほぼ等しいので、No2 M/No2 C は No2 Y/No2 K よりも良いインクジェット印刷特性を示すことが期待される。この予想は、これらのインクを用いて行った印刷実験の結果と一致する。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 11 件）

1. Chen, Q.; Matsumiya, Y.; Iwamoto, T.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Watanabe, H.; Takano, A.; Matsuoka, K.; Matsushita, Y., Dielectric Behavior of Guest cis-Polyisoprene Confined in Spherical Microdomain of Triblock Copolymer. *Macromolecules*, 45, 2809 - 2819 (2012) 査読有 DOI: 10.1021/ma3001687
2. Chen, Q.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H., Dynamics in miscible blends of polyisoprene and poly(p-tert-butyl styrene): thermo-rheological behavior of components, *Polymer Journal* 44, 102-114 (2012). 査読有 DOI:10.1038/pj.2011.33
3. Masubuchi, Y.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Shiromoto, S.; Tsutsubuchi M.; Togawa, Y., Primitive chain network simulations for comb-branched polymer under step shear deformations, *Rheo. Acta* 51, 193-200 (2012). 査読有 DOI: 10.1007/s00397-011-0574-x
4. 松宮由実, 誘電緩和と粘弾性緩和の手法に基づく高分子系ダイナミクスの基礎的研究 日本レオロジー学会誌 39, 197-204 (2011) 査読無（受賞論文）
https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/39/5/39_5_197/_article/-char/ja/
5. Matsumiya, Y.; Uno, A.; Watanabe, H.; Inoue, T.; Urakawa, O., Dielectric and Viscoelastic Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene above Glass Transition Temperature: Cooperative Sequence Length and Relaxation Mode Distribution *Macromolecules* 44(11), 4355-4365 (2011) 査読有 DOI: 10.1021/ma200631p
6. Masubuchi, Y.; Yaoita, T.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H., Primitive chain network simulations for asymmetric star polymers *J. Chem. Phys.* 134, [194905]1-7 (2011) 査読有 DOI: 10.1063/1.3590276
7. Chen, Q.; Matsumiya, Y.; Masubuchi, Y.; Watanabe, H.; Inoue, T., Dynamics of Polyisoprene- Poly(p-tert-butylstyrene) Diblock Copolymer in Disordered State

Macromolecules 44(6), 1585-1602 (2011) 査読有 DOI: 10.1021/ma102595f

8. Watanabe, H.; Chen, Q.; Kawasaki, Y.; Matsumiya, Y.; Inoue, T.; Urakawa, O., entanglement Dynamics in Miscible Polyisoprene/Poly(p-tert-butylstyrene) Blends *Macromolecules* 44(6), 1570-1584 (2011) 査読有 DOI: 10.1021/ma102596b
9. Chen, Q.; Uno, A.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H., Viscoelastic Mode Distribution of Moderately Entangled Linear Polymers *J. Soc. Rheol. Japan* 38(5), 187-193 (2010) 査読有 https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/38/4_5/38_4_5_187/_article/-char/ja/
10. Lee, A.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Ahn, K.-H.; Lee, S.-J., Multiple Representation of Linear Dielectric Response *J. Soc. Rheol. Jpn* 38(3), 141-147 (2010) 査読有 https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/38/3/38_3_141/_article/-char/ja/
11. Uno, A.; Matsumiya, Y.; Masubuchi, Y.; Watanabe, H., Rheological and Dielectric Behavior of Polyisoprene under Pressurized Carbon Dioxide *J. Soc. Rheol. Jpn* 38(3), 117-123 (2010) 査読有 https://www.jstage.jst.go.jp/article/rheology/38/3/38_3_117/_article/-char/ja/

〔学会発表〕（計 9 件）

1. Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Inoue, T., Segmental Dynamics in Polystyrene Melts, The Society of Rheology 83rd Annual Meeting, Cleveland, Ohio, USA, 2011/10/11.
2. 松宮由実, "誘電緩和による高分子セグメントダイナミクスの研究", JACI 高分子シミュレーション技術セミナー, 名古屋, 2011/7/13 (招待講演)
3. 松宮由実, "誘電緩和と粘弾性緩和の手法に基づく高分子系ダイナミクスの基礎的研究", 日本レオロジー学会第 38 年会, 京都, 2011/5/19 (受賞講演)
4. Matsumiya, Y.; Watanabe, H., Uniaxial Extensional Behavior of (SIS)_p-type Block Copolymer Systems, 7th Annual European Rheology Conference, Suzdal, Russia, 2011/5/11
5. Matsumiya, Y.; Watanabe, H., Linear and nonlinear viscoelastic behavior of (SIS)_p multiblock copolymer solution, The Society of Rheology 82nd Annual Meeting, Santa Fe, New Mexico, USA, 2010/10/25
6. 松宮由実, 渡辺 宏, (SIS)_p 型マルチブロック共重合体のレオロジー挙動, 第 58 回レオロジー討論会, 2010/10/4, 仙台
7. Matsumiya, Y.; Watanabe, H., Viscoelastic and Dielectric Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene, 6th International

Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Application, Madrid, Spain, 2010/9/7.

8. Matsumiya, Y.; Uno, A.; Inoue, T.; Watanabe, H., Viscoelastic and Dielectric Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene, 5th Pacific Rim Conference on Rheology, Sapporo, 2010/8/2.
9. Matsumiya, Y., Viscoelastic and dielectric investigation of segmental dynamics of polystyrene, 6th Annual European Rheology Conference, Gothenburg, Sweden, 2010/4/8.

〔図書〕(計 1 件)

1. Watanabe, H.; Matsumiya, Y.; Horio, K.; Masubuchi, Y.; Uneyama, T., "Rheo-Dielectric Behavior of Soft Matters", in Non-Equilibrium Soft Matter Physics, vol.4, edited by Komura, S.; Ohta, T., Chapter 2 (pp 37-87), World Scientific (Singapore), 2012

〔その他〕

ホームページ等

<http://rheology.minority.jp/jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

)研究代表者

松宮 由実 (MATSUMIYA YUMI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号： 00378853

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

研究協力者

安 景鎡 (AHN KYUNG HYUN)

大韓民国ソウル国立大学校・化学生物工学科・教授

李 娥英 (LEE AYOUNG)

大韓民国ソウル国立大学校・化学生物工学科・大学院生

大韓民国ソウル国立大学校・化学生物工学科・大学院生