液体の界面張力を利用したプラスチックの光成形*

—球面体成形の試み—

中 澤 伸 一** 比 田 井 洋 史*** 戸 倉 和 ***

Photopolymerization of Spherical Objects Using Interface Tension between Liquids

Shinichi NAKAZAWA, Hirofumi HIDAI, Hitoshi TOKURA

In this paper, spherical surface molding of polymer using a liquid mold system is described. A liquid droplet has spherical surfaces at the liquid-liquid interface due to interfacial tension. The curvature of the spherical surface is determined by the degree of interfacial tension applied at each interface. Interfacial tension between some liquids was measured, and the shape of a photopolymer droplet between the liquids was calculated. Ultraviolet light was irradiated onto a photopolymer droplet located at the liquid-liquid interface, using a superhigh-pressure mercury lamp. Photopolymer droplets solidified and lens-shaped objects were produced. Cross sections of these objects were observed, and the curvatures of the spherical surfaces were found to correlate with the interfacial tension. A spherical solid was formed at a water/salt solution interface. The possibility of forming various spherical surfaces by exploiting liquid-liquid interfaces was revealed.

Key words: interface tension, liquid-liquid interface, photopolymer

1. はじめに

成形法は、型を使う方法と使わない方法に大別できる。プラスチックについてみると、射出成形法は前者の代表的な手法である¹⁾。金型精度の向上に伴ってレンズなどの精密部品まで適用されるようになってきた²⁾。

光造形法は後者の代表例である³⁾。これは光硬化性の液体樹脂にレーザビームを照射してビーム照射点を逐次硬化させながら層状に成形するもので、比較的細かい形状まで成形可能である。金型を必要としないことから製作時間が大幅に節約でき、部品の試作に不可欠の手法となっている。

液体は他の相との界面においてその界面張力により球面をつくるが、その曲率は界面張力の大きさによって変化する。したがってプラスチックに対しても、液体を型とすれば任意の曲率をもった球面を成形できる可能性がある。また型となる液体を光透過性の高い物質とし、感光性樹脂を被成形物とすれば、従来の光造形法とは異なって層状構造を取らない球面体の成形が可能となる。

本研究は、液-液界面の性質を利用した液体を型と見なすプラスチックの光成形法を提案し、その可能性を検討するものである。

2. 液-液界面における液滴の形状

図1のような接触した2つの液体(液体2および液体3)の界面にある液滴(液体1)を考える。三相が交わる境界には液体1と液体2の界面張力 γ_{12} 、液体2と液体3の界面張力 γ_{23} 、液体1と液体3の界面張力 γ_{13} がそれぞれ働いている。三相の密度が近く液滴が微小である場合、重力の影響は無視できる。このような液相間に働く界面張力の平衡を扱う概念として、図2に示すNeumannの三角形がある⁴⁾。三つの界面張力の間には図2に示すような平衡が成り立つから、液滴の接触角 θ 、 ξ と各界面

Fig.1 Balanced forces at interface of three liquid phases

Fig.2 Neumann triangle

張力の関係は、以下ようになる。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{23}^2 - \gamma_{12}^2 - \gamma_{13}^2}{2\gamma_{12}\gamma_{13}} \quad (2.1)$$

$$\cos \xi = \frac{\gamma_{12}^2 - \gamma_{13}^2 - \gamma_{23}^2}{2\gamma_{13}\gamma_{23}} \quad (2.2)$$

液滴が界面においてレンズ形状になるためにはNeumannの三角形が成り立たなければならないから、 $-1 < \cos \theta < 1$ が成り立つ必要がある。 $\cos \theta$ が0から1に近づくにつれて液滴のレンズ形状は薄くなり、 $\cos \theta \geq 1$ のとき液滴は図3(a)のように界面に膜状に広がる⁵⁾。一方、 $\cos \theta$ が0から-1に近づくにつれて液滴は球に近くなり、 $\cos \theta \leq -1$ になると、図3(b)のように完全な球となってどちらかの液相に入り込む⁵⁾。

*原稿受付 平成13年10月15日

**学生会員 東京工業大学大学院(東京都目黒区大岡山 2-12-1)

***正会員 東京工業大学大学院

Fig.3 Various states of liquid phase at interface

Table 1 Properties of the photopolymer cured by ultraviolet light

Ingredients	Unsaturated polyester Methacrylate monomer Photopolymerization initiator Polymerization inhibitor
Specific gravity at 20 °C	
Unsolidified	1.17
Solidified	1.25
Viscosity	7.7Pa · s

Table 2 Specific gravity of liquids at 20 °C

n-Hexan	0.66
Water	1.00
Photopolymer	1.17

3. 界面張力の測定と形状の予測

図1において、液体1を感光性樹脂、液体2、液体3を光透過性のある互いに非相溶性液体とし、液体1に対して外部から光を照射すれば、液体2、液体3が型の役目を果たし、液体1が硬化してレンズ形状が得られる可能性がある。そこで液状の感光性樹脂を使った球面成形の可能性を検討するため、樹脂および型と見なせる液体との組み合わせを選定し、それぞれの液体間に働く界面張力を測定してレンズ形状を予測した。

2つの液体が界面を作り、さらにその界面で樹脂がレンズ形状になるためには、3つの液相は互いに非相溶性でなければならない。また、感光性樹脂を紫外線で硬化させるため、型となる液体は紫外線を透過する必要がある。これらの条件から、型となる液体には水とn-ヘキサンを、感光性樹脂には旭化成工業製APRスタンプ樹脂(型取り20)を選んだ。これは不飽和ポリエステルを主成分とする光硬化性樹脂であり、紫外線によって硬化する。型取り20の物性を表1に示す。また、水、n-ヘキサン、感光性樹脂のそれぞれの比重を表2に示す。

感光性樹脂、水、n-ヘキサンのそれぞれの界面に働く界面張力を調べ、樹脂液滴のなす形状を予測した。水とn-ヘキサンの界面張力は文献値⁶⁾を用いた。感光性樹脂に対する水およびヘキサンの界面張力は、界面張力計(協和界面科学, PD-V)による測定値を使った。得られた界面張力の値を表3に示す。

図1の液体1, 2, 3をそれぞれ感光性樹脂、n-ヘキサン、水に対応させると、各界面張力の値は以下ようになる。

Table 3 Interface tensions between liquids

Liquid pair	Interface tension $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
n-Hexane/Water	51.1 (referred value)
Water/Photopolymer	4.7 (measured value)
n-Hexane/Photopolymer	6.1 (measured value)

Table 4 Measured interface tensions between liquids when using surface active surfactant

Liquid pair	Interface tension $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
n-Hexane/Water	6.0
Water/Photopolymer	3.4
n-Hexane/Photopolymer	6.1

Fig.4 Calculated cross section of prepolymer phase; aspect ratio: 1.0; unit: at discretion

$$\gamma_{12} = 6.1, \quad \gamma_{13} = 4.7, \quad \gamma_{23} = 51.1 \quad (3.1)$$

これらの値を使って2.1式から $\cos \theta$ を求めると $\cos \theta > 1$ となり、液体1は図3(a)に示すように界面の間に薄く拡がってしまうと考えられる。これは水とn-ヘキサンの界面張力 γ_{23} が、他の2つの界面張力に比べて非常に大きいためである。したがって、この系において液体1がレンズ形状になるためには、水とn-ヘキサンの界面張力を $-1 < \cos \theta < 1$ が成り立つ値まで下げ必要がある。

そこで、界面活性剤を使って水とn-ヘキサンの界面張力を低下させることを考えた。水に界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を溶かし、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のSDS水溶液として界面張力を測定したところ、各界面の界面張力は表4に示す値となった。

したがって、 γ_{12} , γ_{13} , γ_{23} の値はそれぞれ以下になる。

$$\gamma_{12} = 6.1, \quad \gamma_{13} = 3.4, \quad \gamma_{23} = 6.0 \quad (3.2)$$

上記の値を使って2.1式から $\cos \theta$ を求めると $\cos \theta = -0.31$ となり、 $\theta = 108^\circ$ が得られる。したがって、液体1は界面においてレンズ形状になると予想される。また、2.2式から $\xi = 255^\circ$ が得られる。これらの結果から、界面における液体1の断面形状は、図4のようになると予測される。

4. 感光性樹脂を使った成形実験と評価

これまでの考察により、界面活性剤を添加した水とn-ヘキサンの界面において、感光性樹脂がレンズ形状になることが予測

Fig.5 Illustration of the ultraviolet light irradiation system

Fig.6 Dropping process of photopolymer to hexan/water interface

できた。本章では、液-液界面でレンズ形状をなす感光性樹脂に紫外光を照射して硬化させ、実際にレンズ形状や球形状の作製を試みる。

4.1 紫外光照射装置

紫外光照射システムの概要を図5に示す。紫外光源には、超高压水銀灯を用いた。超高压水銀灯は安定した放射強度をもつ高輝度光源で、アークサイズが極めて点光源に近いために光学系での光の集中・拡散が容易であり、均一な照度分布を得ることができる。ランプ入力 500W、全光束 25,000lm の水銀灯を用いた。

4.2 レンズ形状の作製

図6のように、容器に水、n-ヘキサンを入れて液-液界面をつくり、その上から感光性樹脂を滴下すると、感光性樹脂は n-ヘキサンの相を降下して界面に至る。

はじめに界面活性剤を添加しない水/ヘキサン界面に感光性樹脂を滴下した。このとき感光性樹脂は図3(a)のように界面に薄く拡がってしまい、レンズ形状をなさなかった。これは前章での予測と一致する。

そこで、水に界面活性剤の SDS を添加し $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の SDS 水溶液として、同様の実験を行った。ヘキサンの上から感光性樹脂を滴下したところ、界面にレンズ状に浮いた。このサンプルに、図5のように超高压水銀灯からの光をミラーと焦点距離 120mm のレンズを用いて集光して 10 秒間照射したところ、レンズ形状の硬化物が得られた。得られた硬化物の外観写真を図7に示す。上面が水に接していた面である。

この硬化物の形状を知るために、硬化物を切断してその断面を観察した。その結果を図8に示す。実線は前章の計算で求めた形状である。n-ヘキサン側の球面の接触角が計算値に比べて小さいが、これは樹脂と n-ヘキサンの比重の差が大きいためと考えられる。

4.3 他の液体を用いた場合の形状の変化

液-液界面における液滴の接触角は、2.1 式、2.2 式で示されるようにそれぞれの界面の界面張力によって決まる。したがって

Fig.7 SEM image of a solid polymerized at water/n-hexan interface. The top side is the surface that contacted water.

Fig.8 Cross section image of a polymerized resin. The curved solid line is a calculated shape.

Table 5 Physical properties of a salt solution and glycerol

Salt solution	Specific gravity	1.15
	NaCl density	20wt%
Glycerol	Specific gravity	1.26
	Surface tension	$63.4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
	Viscosity	$1.41 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

型となる液体の組合わせを種々に選び、界面張力を変化させれば、様々な曲率を持つレンズ形状を作製できるはずである。

そこで、水の代わりに食塩水、グリセリンを用いたときの各界面の界面張力を測定し、実際に紫外光を照射して得られた硬化物を観察して、その形状について調べた。用いた食塩水、グリセリンの物性値を表5に示す。

食塩水、グリセリンとも n-ヘキサンとの界面張力が大きく、2.1 式の値は $\cos \theta > 1$ となってしまう。そこで、水と同様にそれぞれ界面活性剤を添加して使用した。界面活性剤を添加した食塩水、グリセリンと、n-ヘキサン、感光性樹脂との界面張力を表6に示す。

食塩水と n-ヘキサン、グリセリンと n-ヘキサンの界面を使って作製したレンズ形状の SEM 写真を図9(a), (b)に示す。上面がそれぞれ食塩水、グリセリンに接していた面である。得られた硬化樹脂を切断して SEM で観察し、角度 ϕ_1 , ϕ_2 (図10(a)) を測定した。界面張力から予測される角度と、実際の角度との関係を示したのが図10(b)である。予測した角度に近い値をもつ硬化物形状が得られていることがわかる。

また、得られた硬化物の、水、食塩水、グリセリンに接してい

Fig.9 SEM images of solids polymerized at liquid-liquid interface. Each top side is the surface that contacted salt solution and glycerol.

Table 6 Interface tensions between liquids $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$

	n-Hexan	Photopolymer
Salt solution	6.5	6.4
Glycerol	7.2	4.5

Fig.10 Contact angles of solidified resin

Fig.11 SEM images of solidified resin surfaces

Fig.12 Profiles of solidified resin

た面をそれぞれ SEM で観察した写真を図 11 に示す。表面には微小な凹凸が見られ、その形状は型となる液体の種類によって異なっていることがわかる。表面の凹凸が異なって観察されることから、これらの面の表面形状を測定した。その結果が図 12 である。水を用いた場合に比べて、食塩水を用いた場合ではより周期の短い凹凸が生じ、また振幅の大きさが増していることがわかる。グリセリンを用いた場合、凹凸の周期が短くなる一方、振幅の大きさにはそれほど変化はみられない。これらの凹凸が生じる原因としては、紫外光の照射による温度上昇によって型となる液体に生じた対流の影響、感光性樹脂の硬化による体積収縮の影響などが考えられるが、原因は明らかにできていない。しかしこれらの観察結果から、型となる液体の種類を変えることにより、硬化した樹脂の表面状態を変化させることも可能と言える。

4.4 球の作製

図 1 より、液体 2, 3 が互いに相溶であるときは $\gamma_{23} \rightarrow 0$ となつて、液体 1 は球状になると考えられる。そこで、水と食塩水の界面を用いて球の作製を試みた。食塩水には、食塩濃度 25wt%, 比重 1.20 のものを用いた。

互いに相溶ではあるが、食塩水の上に静かに水を注ぐと食塩水と水は界面をつくる。図 6 に示した方法で水の上から感光性樹脂を滴下したところ、樹脂は界面に球状に浮いた。この樹脂に紫外光を照射し、球状の硬化物を作製することができた。球

Fig.13 SEM image of various sizes of spheres prepared by the proposed method

の径は滴下する樹脂の量を変えることによって任意に変化させることができる。しかし 3.0mm を超える径になると重力の影響が顕著になり、球の形がゆがんでくる。

直径 0.3-3.0mm の球を作製し、SEM で観察した写真が図 13 である。本研究では針を樹脂でぬらして滴下させる方法を用いたが、樹脂量が少ないと滴下が不可能となる。微少量を滴下す

る工夫をすることで、0.3mm 以下の球を作製することも可能と考えられる。

5. ま と め

液-液界面の性質を利用した液体を型と見なすプラスチックの光成形法を提案し、その可能性を検討した。その結果、液-液界面に滴下した感光性樹脂に紫外光照射することで、レンズ形状の成形体を得ることができた。また界面張力のほとんど働かない組み合わせとすることで、球状の成形体を得ることができた。

参 考 文 献

- 1) 千坂浅之助: 射出成形技術入門, シグマ出版.
- 2) 管哲生, 米久保広志: 高精度プラスチック光学部品の成形技術, 機能材料, **18**, 6 (1998) 45.
- 3) Y. Marutani, T. Kamitani: Fabrication of Solid Models by Sequential Solidification of Liquid Polymer, J. Photopolym. Sci. Tech., **10**, 2 (1997) 187.
- 4) M. C. Cerro, G. J. Jameson: Wetting, Spreading and Adhesion, J. F. Padday, Ed., Academic Press (1978) 61.
- 5) 中村元一, 井上隆: 三成分系ポリマーブレンドの多相構造形成と Neumann の三角形, 高分子論文集, **47** 5 (1990) 409.
- 6) F. M. Fowkes: Attractive Forces at Interface, Ind. Eng. Chem., **56**, 12 (1964) 40.