

令和 4 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

4D印刷技術によるスマート・メカニカル メタマテリアルの開発

令和 5 年 5 月

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和4年度「4D印刷技術によるスマート・メカニカルメタマテリアルの開発」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

材料自身に組み込んだ形状情報に関するプログラムが、熱、湿度、振動、光、磁場、電場など物理的な環境エネルギーがトリガーとなり駆動し、任意の形状へと自発的に組み上がる、材料スケールでの自己組織化を実現する4D印刷技術の概念がMITのSkylar Tibbittsにより提唱されて以来、製品（プロダクト）の高付加価値化を目指す学術的・産業的なアプローチが展開され、宇宙開発、自動車、医療や軍事など多岐に渡る分野での応用が期待されている。

1. 委託業務の目的

本研究課題では、幾何学構造に由来するユニークな力学特性を発現する形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルの開発および機能化に関する基礎研究を実施する。

この研究での最終目標は以下のように定めた。

1. 望みの機能を発現する形状記憶高分子の3D造形体の構築
(可変形率: > 50% (伸長)、形状固定化/回復率: > 90%)
2. メカニカルメタマテリアル化による力学特性の向上
(耐荷重性: >50%、伸縮性: >50% <幾何学構造最適化後>)
3. 様々な刺激に対する応答性の付与(熱、光、磁場)
4. 自己修復能の付与(3D造形体の破損・破断部が>90%治癒)
5. 可逆的形状変化能の付与
(>90%の可逆性: 温度スイッチングに対して2形状の状態変化)
6. 形状書換能の付与
(書換効率: > 90% 3D造形後に別永続形状へと変換)
7. 分解性や再利用特性の付与
(3D造形後に経時的に分解もしくは再利用できる)

まずは、1-7に挙げた、個々の特性・目標値(3, 7以外)を満足する材料をそれぞれ創製することを目標とした。その後、1の大変形性と高性能形状記憶能を有する材料を基軸として、2-7に挙げる特性の1つもしくは複数を併せ持つ多機能性材料の創製を目指す。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

上記研究開始時に設定した研究目標の達成度は以下の通りである。尚、詳細は以下の「委託業務における研究の方法及び成果」に詳述する。

1. 望みの機能を発現する形状記憶高分子の3D造形体の構築
(可変形率: > 50% (伸長)、形状固定化/回復率: > 90%)
→ 達成度: 100% (クリア)
2. メカニカルメタマテリアル化による力学特性の向上
(耐荷重性: >50%、伸縮性: >50% <幾何学構造最適化後>)
→ 達成度: 80% (課題: 力学特性の検証)
3. 様々な刺激に対する応答性の付与(熱、光、磁場)
→ 達成度: 100% (クリア)
4. 自己修復能の付与(3D造形体の破損・破断部が>90%治癒)
→ 達成度: 100% (クリア)
5. 可逆的形状変化能の付与
(>90%の可逆性: 温度スイッチングに対して2形状の状態変化)
→ 達成度: 80% (課題: 3D造形体での検証)
6. 形状書換能の付与
(書換効率: > 90% 3D造形後に別永続形状へと変換)

- 達成度: 100% (クリア)
- 7. 分解性や再利用特性の付与
(3D造形後に経時的に分解もしくは再利用できる)
- 達成度: 100% (クリア)

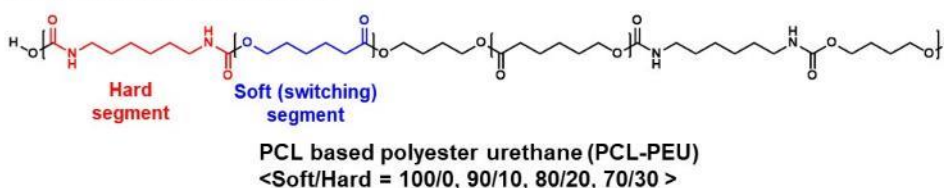
3. 委託業務における研究の方法及び成果

- (1) 形状記憶高分子 3D 造形体の創製と機能化
- (1-1) 熱駆動型形状記憶高分子 3D 造形体の創製

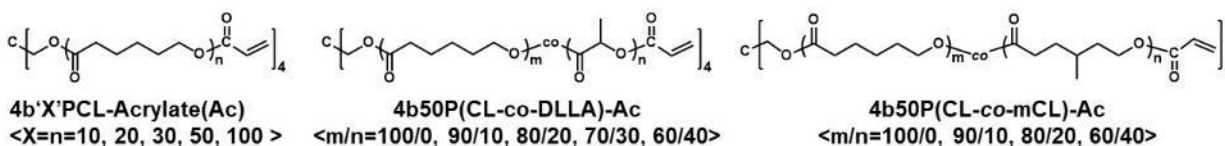
オリジナル印刷素材の開発

本研究課題では、半結晶性高分子であるポリ(ε-カプロラクトン) (PCL)を基軸として熱溶融積層(FDM)方式と光造形(SLA もしくは DLP)方式 3D プリンターに対応する計 15 種類の新規な形状記憶高分子をオリジナル印刷素材として合成することに成功した(図 1)。以下にオリジナル印刷素材として得られたポリマーの合成及び特性評価について詳述する。

<熱溶融積層(FDM)用印刷素材の合成>



<光造形(SLA/DLP)用印刷素材の合成>



熱溶融積層/光造形法に適用可能なポリマー(計: 15種類)の開発に成功

図 1. 本研究課題で開発したオリジナル印刷素材の化学構造

<熱溶融積層(FDM)用印刷素材の合成>

FDM 方式は、熱可塑性材料を加熱により半液状に溶かし押出成形する手法であるため、PCL をベ

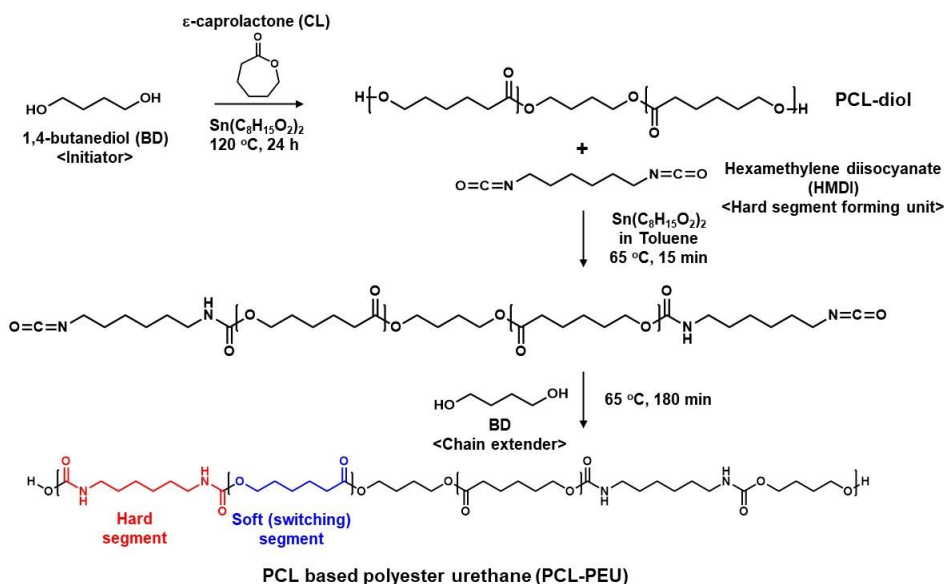


図 2. 熱溶融積層用印刷素材(PCL をベースとしたマルチブロック高分子)の合成スキーム

ースとした熱可塑性高分子の合成を試みた。実際には、PCL ジオール (PCL-diol)とヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)および低分子量体ジオールとしての 1,4-ブタンジオール(BD)の付加反応により、マルチブロック高分子共重合体(PCL-PEU)の合成を行った(図2)。仕込み時のPCL-diol、HMDIそしてBDの混合比を制御することにより、ソフトセグメント/ハードセグメント比が100/0、90/10、80/20および70/30wt%のPCL-PEUを得た。得られたPCL-PEUの熱的性質を示唆走査熱量計(DSC)により評価した結果(図3A)、形成したハードセグメントに由来する吸熱ピーク(160°C付近)およびハードセグメント含量に依存したPCL融点(約55°C)の低温度側へのシフトが確認され、目的であるソフトセグメント/ハードセグメント比の異なるPCL-PEUを得ることに成功した。PCL-PEUのハードセグメントは、ウレタン間の強い凝集力による物理架橋を生じるため、ポリマーの熱安定性に著しく寄与する。特に、形状記憶効果の発現にはPCL融点以上で固体としての性質を保つ必要があり、目的の熱安定性を達成するには10wt%以上のハードセグメントを形成させる必要がある(図3B)。さらに、ソフトセグメント/ハードセグメント比は形状記憶効果を誘起するスイッチング温度とも密接に関係し、PCL-PEUのハードセグメント含量を高くすることでスイッチングの低温駆動化を可能にする。得られたPCL-PEUは、180°C以上の加熱により熔融液体へと変化することも確認されたため、押出成形の際に必要な材料の半液状化を実現することができ、FDM方式3Dプリンターに対応する印刷素材の開発を達成できたと考えられる。PCL-PEUをFDM方式の3D印刷装置に適用するには、フィラメント形状への成形加工が必要であるが、フィラメント作製やその3D造形には大量のポリマーが必要となるため、PCL-PEUの大量合成法の構築が必須となる。

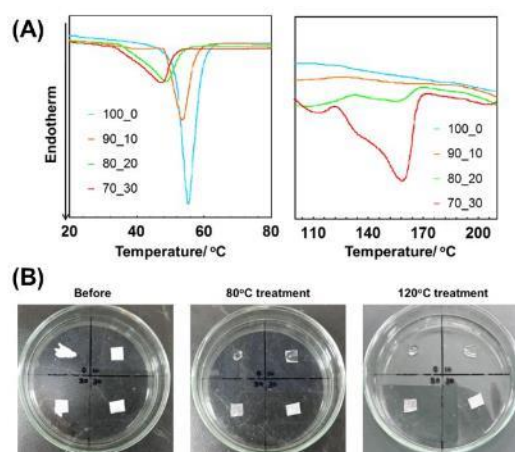


図3. 熱溶融積層用印刷素材(PCLをベースとしたマルチブロック高分子)の熱的特性 (A) DSC 曲線、(B) ポリマーの熱安定性評価

<光造形(SLA/DLP)用印刷素材の合成>

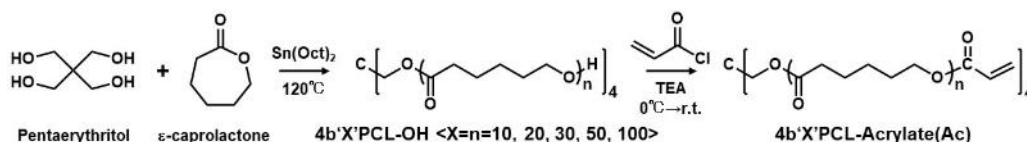


図4. 光造形用印刷素材(分岐型PCLマクロモノマー)の合成スキーム

SLA/DLP方式の場合、光照射により架橋構造を導入できるよう高分子に反応性官能基を導入したマクロモノマーを合成した。本研究課題では3D印刷体に「分解性や再利用特性」の付与を目標としており、その材料の分解性については印刷素材の合成、すなわち高分子のデザインや合成により達成できると考えた。よって、生分解性付与の観点から、分解速度の制御を考慮したポリマーやマクロモノマーの設計および合成を行い、大変形性を実現するための光造形用印刷素材の開発と併せて検討した。光造形用形状記憶印刷素材に求められる特性としては、光架橋(硬化)後に十分な力学特性と熱的安定性、室温以上の温度域にある形状記憶スイッチング温度、かつ大変形性を示す印刷体の作製を実現できることが挙げられる。架橋構造の導入には、分子内に複数の反応性官能基を有する高分子が望ましいこと、また大変形性には高分子の分子量が重要であることから、分子量の異なる5種類の4分岐型PCLマクロモノマーの合成を行った(図4)。具体的には、4価アルコール化合物であるペンタエリトリールを開始剤として用いたCLモノマーの開環重合を行い、その開始剤とモノマーの比率を制御することで重合度の異なるポリマーの合成を試みた。核磁気共鳴法(¹H NMR)

表1. 分岐型PCLの構造評価 (¹H NMR, GPC)

4b'X'PCL	CL	Initiator	Mn ^(a)	Mw ^(b)	Mn ^(b)	Mw/Mn ^(b)
	mmol	mmol				
4b10	500	12.5	5900	3900	3600	1.07
4b20	500	6.25	11400	8200	7100	1.16
4b30	500	4.17	16000	11700	9300	1.23
4b50	500	2.5	24700	18700	14400	1.30
4b100	500	1.25	47500	48900	24300	2.02

^a Determined by ¹H NMR (Solvent: CDCl₃). ^b Estimated by GPC (solvent: DMF, Standard: PEG).

やゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、合成したポリマーの構造解析を行った結果、目的通りの分子量が異なる5種類の4分岐型PCL(4b'X'PCL-OH, X=10, 20, 30, 50, 100)の合成に成功した(表1)。さらに、得られた4b'X'PCL-OHと塩化アクリロイルとを反応させることでポリマー末端に重合性官能基であるアクリレート基を高効率で導入し、目的のマクロモノマー(4b'X'PCL-acrylate(Ac))を得ることができた。得られたマクロモノマーは、ラジカル重合による架橋反応により架橋体を作製できることを確認した。形状記憶特性にはポリマーの熱的特性が極めて重要であることから、得られた4b'X'PCL-OH、4b'X'PCL-acrylate(Ac)、架橋膜(film)の熱的特性を示唆走査熱量計(DSC)により評価した。得られたDSCの発熱ピークと吸熱ピークのピークトップからそれぞれ結晶化温度(T_c)と融点(T_m)、面積からエンタルピー変化(ΔH)を算出し、ポリマーの重合度(X)との関係性について検討した(図5)。 T_c と T_m のどちらもPCLの重合度に強く依存することが確認され、重合度が高くなるにつれて転移温度は高温側へとシフトする。結晶化度に対応する ΔH も同様な挙動が確認され、ポリマーの重合度が架橋後の材料の熱的特性に強く影響を及ぼすことが認められた。4b10PCL-acrylateから作製した架橋体の融点は、約15°Cであるため室温では形状記憶特性を示さないが、重合度が20以上の架橋体は優れた形状記憶特性を有することが確認されたため、形状記憶特性を発現させるには一定以上の重合度が必要となることを明らかとした。

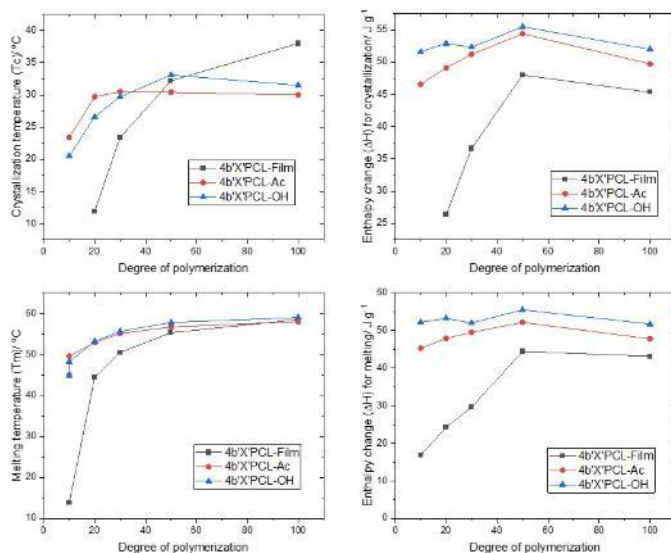


図5. 分岐型PCL誘導体および架橋体の熱的特性(DSC)

得られたDSCの発熱ピークと吸熱ピークのピークトップからそれぞれ結晶化温度(T_c)と融点(T_m)、面積からエンタルピー変化(ΔH)を算出し、ポリマーの重合度(X)との関係性について検討した(図5)。 T_c と T_m のどちらもPCLの重合度に強く依存することが確認され、重合度が高くなるにつれて転移温度は高温側へとシフトする。結晶化度に対応する ΔH も同様な挙動が確認され、ポリマーの重合度が架橋後の材料の熱的特性に強く影響を及ぼすことが認められた。4b10PCL-acrylateから作製した架橋体の融点は、約15°Cであるため室温では形状記憶特性を示さないが、重合度が20以上の架橋体は優れた形状記憶特性を有することが確認されたため、形状記憶特性を発現させるには一定以上の重合度が必要となることを明らかとした。

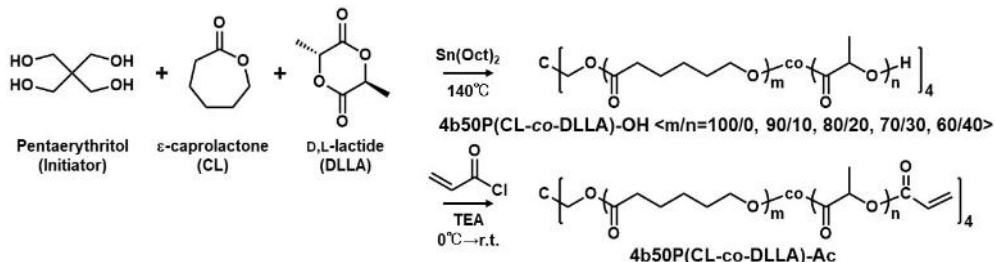


図6. 光造形用印刷素材(分岐型P(CL-co-DLLA)マクロモノマー)の合成スキーム

上述のCLのみからなるポリマーは、生分解性はあるものの、その分解速度が極めて遅い(生体内で2年以上)ため、環境問題や医療応用を考える上でしばし問題となる。大変形性を有する形状記憶高分子の分解性を制御することは、基礎と応用の観点から重要な課題である。この課題の解決に向けてCLとD,L-乳酸(DLLA)からなる共重合体(P(CL-co-DLLA))を合成した。DLLAから得られるポリマーは、非晶性かつ優れた分解性を有することが知られているため、PCLにDLLAを導入することで形状記憶特性を維持したまま、PCLの分解性を向上させることができる。具体的には、ペンタエリトリールを開始剤としてCLとDLLAの2種モノマーの開環共重合を行い、さらに反応仕込み時にCL/DLLA比を制御することで5種類のポリマー(4b50P(CL-co-DLLA)-OH $m/n=100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40$)

表2. 分岐型P(CL-co-DLLA)の構造評価 (^1H NMR, GPC)

4b50P(CL-co-DLLA) CL/DLLA	In feed		In copolymer ^{a)}		Copolymer			
	CL (mol%)	DLLA (mol%)	CL (mol%)	DLLA (mol%)	M ^{b)}	M _w ^{c)}	M _n ^{c)}	M _w /M _n ^{c)}
100/0	100	0	100	0	22800	18700	14400	1.30
90/10	90	10	93	7	22000	22200	15300	1.45
80/20	80	20	83	17	21100	21500	12600	1.71
70/30	70	30	72	28	20300	16400	11400	1.44
60/40	60	40	56	44	19500	17500	12200	1.43

^{a)} Determined by ^1H NMR (Solvent: CDCl_3). ^{b)} Theoretical molecular weight. ^{c)} Estimated by GPC (solvent: DMF, Standard: PEG).

70/30, 60/40>)を合成した(図 6)。形状憶特性の観点から、ポリマーの重合度は 50 に固定した。¹H NMR や GPC により合成したポリマーの構造解析を行った結果(表 2)、CL/DLLA の仕込み比に近い共重合組成を有する 5 つのポリマーが得られ、全てのポリマーが理論分子量に比較的近い値を示したことが確認されたため、目的のポリマーの合成に成功したと考えられる。次に、重合性官能基を導入したマクロモノマー(4b50P(CL-co-DLLA)-Ac)と架橋体(film)を作成し、DSC 測定により熱的特性の評価を行った(図 7)。上述の通り、共重合体の DLLA 含量と T_c 、 T_m および ΔH の関係性を検討した結果、共重合体中の DLLA 含量が増加するにつれて、 T_c と T_m のどちらも低温度側にシフトし、さらにそのシフトと同様な挙動が ΔH においても確認された。共重合体の DLLA 含量が 40 mol%以上になると T_c と T_m は確認されないため、非晶性の材料が得られた。しかしながら DLLA 含量が 30 mol%以下のポリマーからなる架橋体は、形状記憶特性を有することが確認されたため、DLLA 含量が 30 mol%以下のポリマーが光造形用印刷素材として有用であることが示唆され、P(CL-co-DLLA)が大変形性と適切な分解速度を有する形状記憶高分子 3D 造形体の作製の印刷素材になり得ることが期待できる。

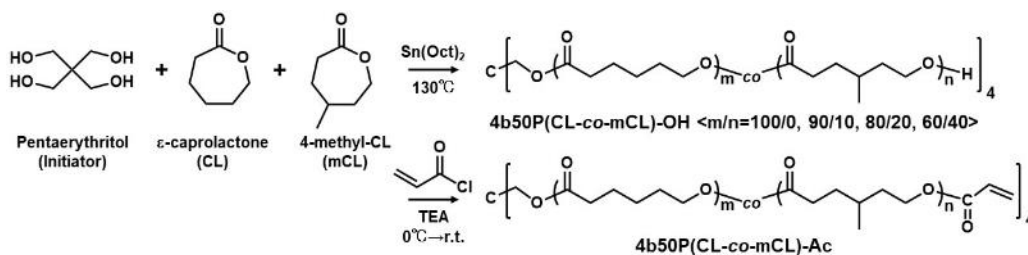


図 8. 光造形用印刷素材(分岐型 P(CL-co-mCL)マクロモノマー)の合成スキーム

大変形性と適切な分解速度を有する形状記憶高分子 3D 造形体のデザインとして、PCL と DLLA の共重合体(P(CL-co-DLLA))を合成したが、CL と DLLA のモノマー構造の違いにより、それぞれの反応性が異なり、分岐高分子鎖中の CL と DLLA の分布は均一とならない可能性がある。ランダム共重合体を設計する上で、ポリマー中の 2 種モノマーユニットの配列は材料物性に大きく影響を及ぼす。このランダム性の改善による材料物性の向上を目的として、新たに CL と 4-メチルカプロラクトン(mCL)との共重合体の合成を試みた。興味深いことに、CL の 4 位にメチル基を導入した mCL から得られるポリマー(PmCL)は、PCL と異なり非晶性を示す。これは mCL が DLLA と同様な非晶性高分子を与えるモノマーかつ CL と mCL のモノマー構造の類似性により、DLLA 系と比較して、均一に両モノマーが配列された理想ランダム共重合体を合成するためのモノマーとして有用であることを示唆する。そこで、ペンタエリトリールを開始剤として CL と mCL の開環

表 3. 分岐型 P(CL-co-mCL)の構造評価 (¹H NMR, GPC)

4b50P(CL-co-mCL) CL/mCL	In feed		In copolymer		Copolymer			
	CL (mol%)	mCL (mol%)	CL (mol%)	mCL (mol%)	M_n^a	M_w^b	M_n^b	M_w/M_n^b
100/0	100	0	100	0	22800	18700	14400	1.30
90/10	90	10	92	8	23100	22200	16300	1.45
80/20	80	20	80	20	23400	21500	12600	1.71
70/30	70	30	-	-	-	-	-	-
60/40	60	40	64	36	24000	17500	12200	1.43

^a Determined by ¹H NMR (Solvent: CDCl₃). ^b Theoretical molecular weight. ^c Estimated by GPC (solvent: DMF, Standard: PEG).

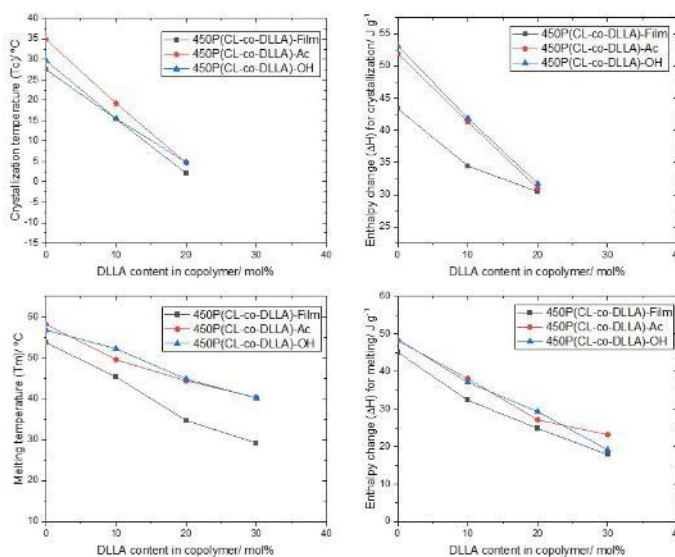


図 7. 分岐型 P(CL-co-DLLA)誘導体および架橋体の熱的特性 (DSC)

共重合を行い、さらに反応仕込み時に CL/mCL 比を制御することで 4 種類のポリマー(4b50P(CL-co-mCL)-OH <m/n=100/0, 90/10, 80/20, 60/40>)を合成した(図 8)。ポリマー構造の違いが及ぼす材料物性への影響を評価するために、P(CL-co-DLLA)の系と同様、ポリマーの重合度は 50 とした。¹H NMR や GPC により合成したポリマーの構造解析を行った結果(表 3)、CL/mCL の仕込み比に近い共重合組成を有する 4 種のポリマーが得られ、全てのポリマーの分子量が理論分子量と比較的近い値を示したことが確認されたため、目的のポリマーの合成に成功したと考えられる。その後、重合性官能基を導入したマクロモノマー(4b50P(CL-co-mCL)-Ac)と架橋体をそれぞれ作成し、DSC 測定により熱的特性の評価を行った(図 9)。期待した通り、共重合体中の mCL 含量が増加するにつれて T_c と T_m およびそれに対応する ΔH が低下することが確認され、mCL が 30 mol%以上の共重合体は非晶性の材料となった。基本的な共重合組成に伴う熱的特性の変化は、P(CL-co-DLLA)系と同様であるが、同じ組成の共重合体を比較した場合、P(CL-co-mCL)の T_c 、 T_m および ΔH は低い値を示した。これまでに共重合体のランダム性に関する知見は得られていないが、この P(CL-co-mCL)系と P(CL-co-DLLA)系で確認される熱的特性の差は、共重合体中のモノマー配列に起因している可能性がある。mCL 含量が 20 mol%以下の P(CL-co-mCL)架橋体も形状記憶特性を有することが確認されたため、大変形性と分解性の調節が可能な新たな光造形用印刷素材として有用であると考えられる。

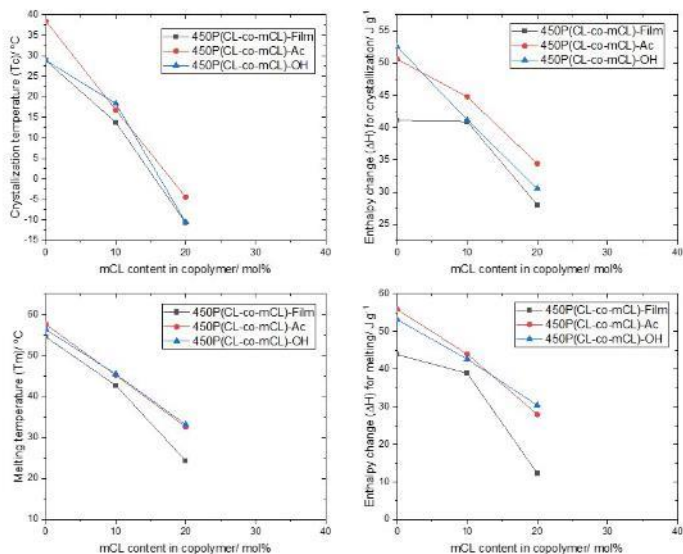


図 9. 分岐型 P(CL-co-mCL)誘導体および架橋体の熱的特性 (DSC)

光造形プロセスの最適化および形状記憶高分子 3D 造形体の作製

形状記憶高分子の形状記憶特性(形状固定能と形状回復能)は、高分子の架橋法に強く依存し、物理架橋型と比較して、化学架橋型の材料が優れた性能を示すことが知られている。^{1,2} 本研究課題では、大変形性と優れた形状記憶特性を示す形状記憶高分子 3D 造形体の作製を目指しているため、3D 印刷様式として化学架橋型造形体を得ることができる光造形(SLA/DLP)方式を用いた 3D 印刷に焦点を絞り検討を行った。モデル印刷素材としては、末端に重合性反応基であるアクリレート基を有する 4 分岐型 PCL(重合度 20)マ

クロモノマー(4b20PCL-Ac)、光開始剤として 3D 印刷装置の光源 405 nm に適合する Omnirad 819、溶媒に DMF を選択し、それらを溶解させた溶液を用いて光造形を行った(図 10A)。また、造形後に得られたサンプルの形状のみで印刷条件の最適化を行うことが困難であったため、光架橋効率の定量評価が可能な系を構築し、印刷条件の最適化を行った(図 10B)。この系で

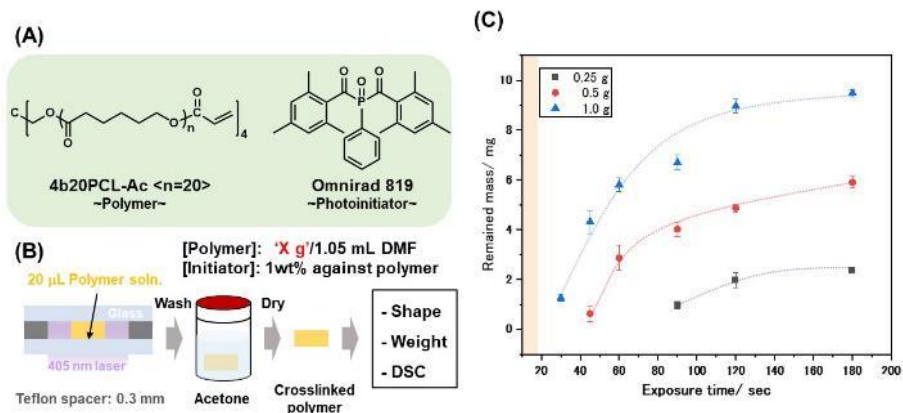


図 10. DLP 方式 3D プリンターを用いた形状記憶高分子造形体の作製 (A) 印刷素材(4b20PCL-Ac)と光開始剤の構造式、(B) 光造形条件検討の評価系、(C) 光造形体の残存重量に及ぼすポリマー濃度と光照射時間の影響

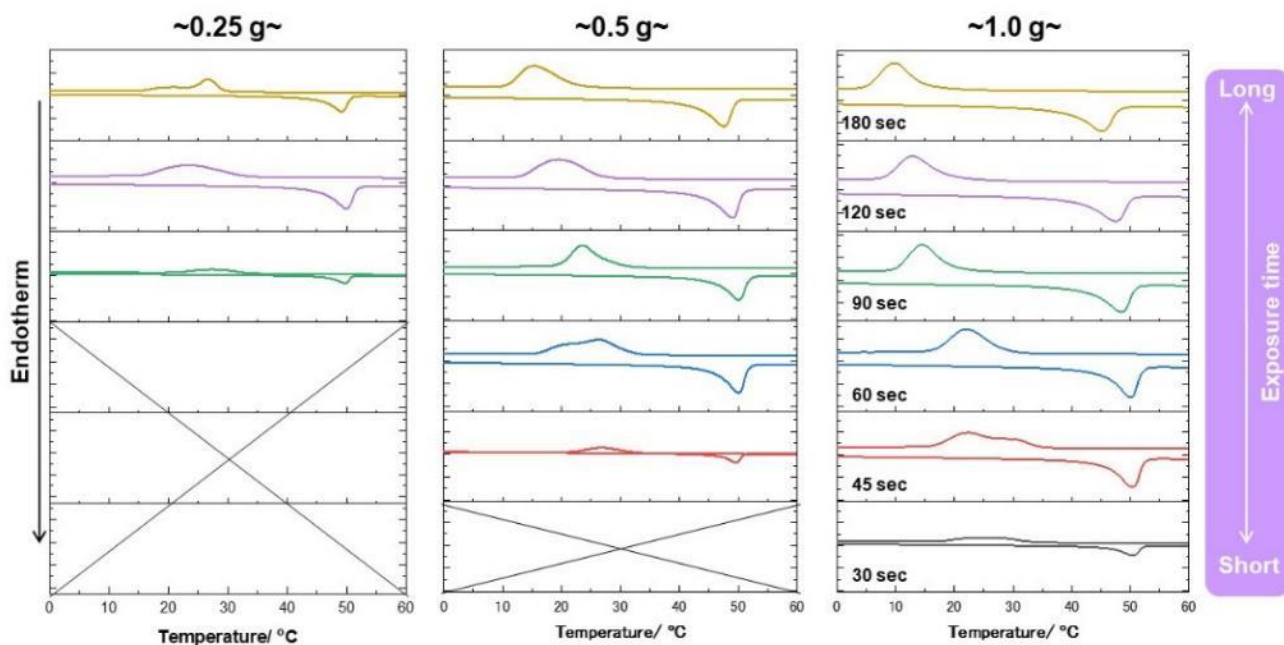


図 11. 形状記憶高分子(4b20PCL-Ac)造形体の熱的特性評価 (ポリマー濃度と光照射時間の影響)

は、一定量の印刷溶液をガラス板に添加し、厚み 0.3mm のテフロンスペーサーを介して、もう 1 枚のガラス板で挟み込み、その状態で光造形したサンプルの洗浄後の残存重量から光架橋効率を算出することが可能であり、異なるポリマー濃度(0.25, 0.5, 1.0 g <ポリマー>/1.05 mL <DMF>)条件下における印刷の光照射時間の影響について架橋サンプルの残存重量から検討した結果を図 10C に示す。4b20PCL-Ac の濃度が低い(0.25 g)場合、架橋には 90 秒以上の照射時間が必要であり、架橋に必要な照射時間はポリマー濃度に強く依存することが確認された。また、同じポリマー濃度の場合、光照射時間の増大により洗浄/乾燥後サンプルの残存重量の増加が認められ、最終的に一定の残存重量に到達した。飽和点に達した残存重量は、系中に存在するポリマー重量とほぼ一致するため、120~180 秒の光照射により 0.3 mm 厚さの溶液に存在するポリマーが完全に硬化したと考えられる。本研究で開発したオリジナル素材の 4b20PCL-Ac の光架橋が、市販の印刷素材(硬化時間: 1-5 秒)より長い照射時間が必要であった。SLA/DLP 方式 3D プリンターを用いたオリジナル印刷素材の光架橋が確認できたため、異なるポリマー濃度・照射時間条件で作製した造形体の熱的特性を DSC により評価した(図 11)。光硬化が確認されたサンプルは全て、DSC の昇温プロセスにおける融解に伴う吸熱ピーク、降温プロセスにおける結晶化に伴う発熱ピークが確認された。DSC 曲線が示す吸熱ピークと発熱ピークのピークトップをそれぞれ T_m と T_c と定義し、その T_m と T_c に及ぼすポリマー濃度と照射時間の関係を図 12 に示す。ポリマー濃度が低い(0.25 g)場合、60 秒以下の光照射時間では架橋した造形体は確認できないこと、照射時間は T_m と T_c にほとんど影響を及ぼさないことが示唆された。ポリマー濃度が高くなるにつれ、より短い光照射時間で架橋した造形体が形成され、照射時間を長くすると T_m と T_c のどちらも低温側にシフトすることが認められ、光照射時間が熱的特性にも影響を及ぼすことを明らかとした。

4b20PCL-Ac のバルク材料の場合、架橋の進行に伴い T_m と T_c が低下することを確認しているため、SLA/DLP 方式 3D プリンターを用いた光架橋では、180 秒までは逐次的な架橋反応が生じている可能性が示唆された。さらにこれらの結果は、光造形したサンプルの転移温度を濃度や光照射時間により制御できることを示して

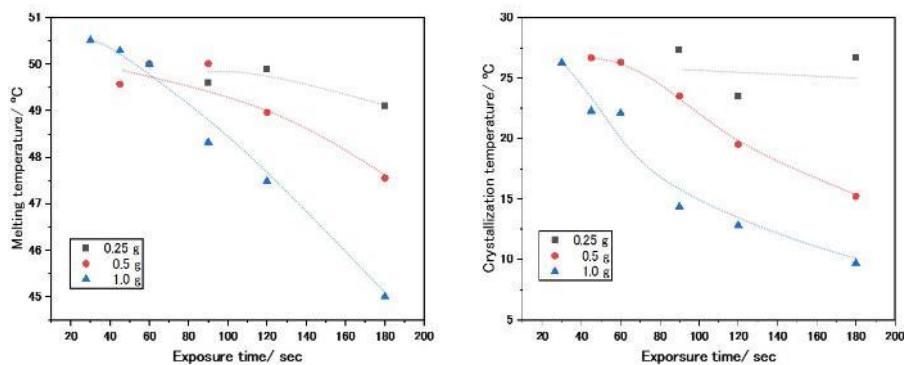


図 12. ポリマー濃度と光照射時間が形状記憶高分子造形体の融点(左)と結晶化温度(右)に及ぼす効果

おり、形状記憶の駆動温度を制御する印刷条件を見出すことができた。これらの結果をまとめると、光造形プロセスの最適化を行うための評価系を確立し、開発したオリジナル印刷素材の 3D 造形および形状記憶特性の重要なパラメータである転移温度(T_m と T_c)の制御に関する材料設計指針を得ることに成功したと言える。

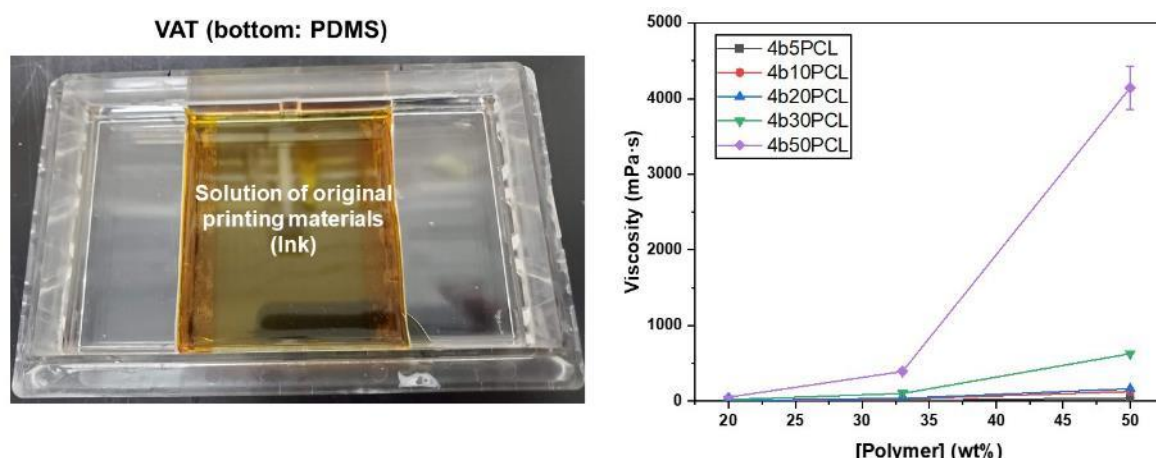


図 13. 3D プリンターにセットする VAT 中に 4b'X'PCL-Ac を DMF に溶解させた溶液(インク)を流しこんだ際の写真(左)およびインク粘度のポリマー濃度依存性(右)

大変形性/高性能形状記憶特性を有する形状記憶高分子造形体の作製

SLA/DLP 方式の 3D プリンターを用いて造形体を作製する際、印刷素材を溶解させた溶液の粘度は重要なパラメータとなるため、重合度(X)を有する 4b'X'PCL-Ac (X = 5, 10, 20, 30, 50)を DMF に溶解させたオリジナル印刷素材の溶液(インク)を調製し、重合度の異なるインクの粘度測定を行った(図 13)。重合度の低い 4b5PCL-Ac や 4b10PCL-Ac からなるインクは橙色を呈し(図 13 左写真)、その橙色は重合度の増加と共に淡くなることが確認された。同一重合度のポリマーからなるインクは、ポリマー濃度の増加に伴う粘度の上昇が認められ、同一濃度で比較した場合、重合度が大きくなるにつれて粘度も高い値を示した。上述の通り、インクのポリマー濃度が高い方が光造形には有利であるが、印刷プロセスにおいて高粘度溶液は気泡が入りやすいなどの問題が生じることもある。分子量一定の場合、直鎖高分子と比較して分岐型高分子は低粘度となることもオリジナル印刷素材として 4 分岐構造を選択した利点であり、重合度やポリマー濃度を調節することでおよそ 4-4150 mPa·s の溶液粘度に調整可能であった。

実際に、モデル構造に 2 次元の re-entrant 型のオーセチック構造を選択し(図 14A)、DLP 方式 3D プリンターを用いて重合度の異なる 4b'X'PCL-Ac からなる形状記憶高分子造形体の作製を行った(図 14B)。重合度 X が 10-50 の 4b'X'PCL-Ac のどのインクを用いた場合でも、ポリマー濃度が 20-50 wt% (粘度: 4-4150 mPa·s) の範囲であれば光造形によりデザインした構造を忠実に印刷可能であることを確認した。この 4b'X'PCL-Ac からなるインクを用いた場合、積層造形中は PCL 架橋体が溶

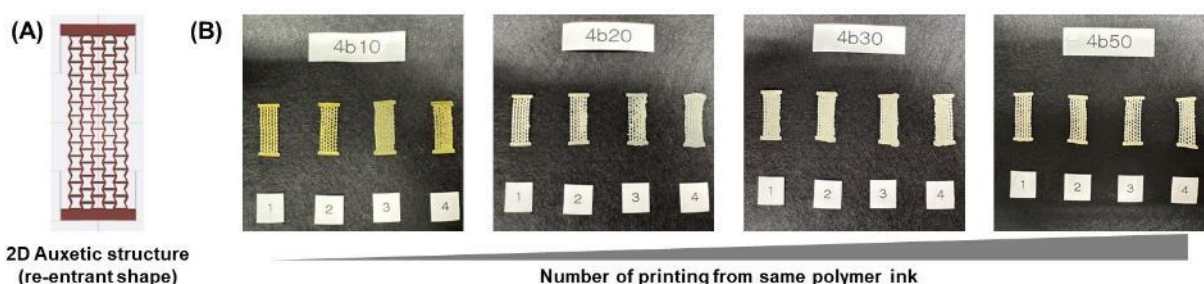


図 14. 印刷素材として 4b'X'PCL-Ac を用いた形状記憶高分子光造形体の作製 (A) モデル印刷構造: Re-entrant 型オーセチック構造 (B) DLP 方式 3D プリンターで作製した形状記憶高分子造形体

媒和すなわち膨潤した状態で印刷されるため、印刷終了後の精製と乾燥によりデザインした構造より 30-60%程度収縮した造形体が得られ、インク中のポリマー濃度が高ければ高いほど印刷で入力したモデル構造に近いものが得られる。また、同一のオリジナル印刷素材のインクから光造形を繰り返し行ったところ、印刷の試行回数が増えるにつれ **Re-entrant** 形状に特徴的な空隙構造が閉じた造形体が得られたり、造形体の T_m や T_c が低温度側へとシフトし、熱的特性に影響を及ぼすことが確認された。これは印刷の試行回数が増えるとインク中に部分的に架橋したマクロモノマーの存在率が高くなるのが原因であると考えられ、物性や材料特性が担保された形状記憶高分子造形体を得るためには、光造形の印刷条件のみならずそのプロセスを考慮する必要があることを示唆している。

異なる重合度の 4b'X'PCL-Ac からなるインクを用い、DLP 方式 3D プリンターにより形状記憶高分子造形体の作製に成功したため、4b'X'PCL-Ac 造形体の形状記憶特性について評価を行った (図 15A)。3D 印刷により作製した造形体を T_m 以上である 60°C に加熱し、所定のひずみを与えサンプルを変形させた後に、その変形状態を維持したまま温度を T_c 以下まで下げサンプルを冷却し、与えたひずみを除去(応力がゼロの状態)した。この際に与えたひずみが固定された形状を一時的形状とし、再度 T_m 以上である 60°C に加熱することで元の形状へと変化する。この時、元のサンプル(永続形状)の長さを L_0 、ひずみを与え変形させた際の長さを L_m 、冷却後にひずみを除去した際のサンプルの長さ(一時的形状)を L_p 、形状回復後のサンプルの長さを L_u とすることで、形状固定化率 (R_f) と形状回復率 (R_r) は以下の式により算出することができる。

$$R_f (\%) = \frac{L_p - L_0}{L_m - L_0} \times 100 \quad (1)$$

$$R_r (\%) = \frac{L_p - L_u}{L_m - L_0} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 R_f はどの程度効率的に与えた変形を固定することができるのか、 R_r は与えた変形に対しどの程度効率的に形状回復するのかを示す値であり、形状記憶特性の定量的指標となり得る。実際に、重合度の異なる 4b'X'PCL-Ac インクから得られた形状記憶高分子造形体に、最大ひずみを 100-700% で印加した際の R_f と R_r の結果を図 15B に示す。100-200% のひずみを印加し、一時的形

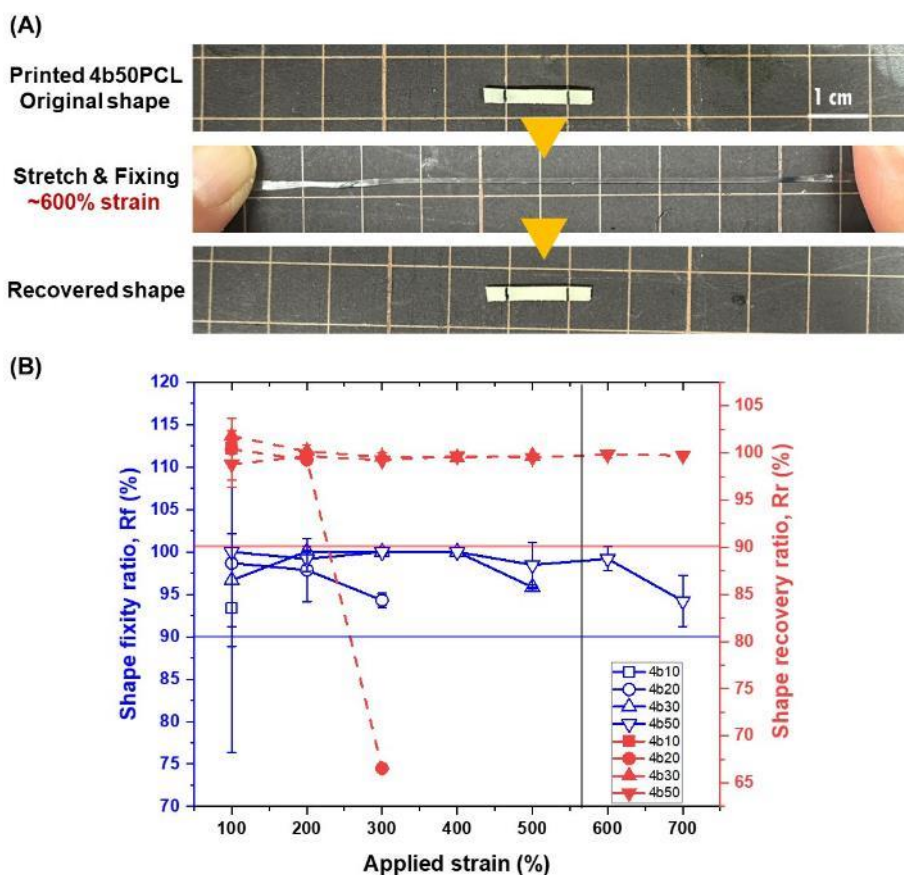


図 15. 4b'X'PCL-Ac からなる形状記憶高分子造形体の形状記憶特性評価 (A) 4b50PCL-Ac 造形体の形状記憶効果 (B) 4b'X'PCL-Ac の重合度や印加ひずみが形状記憶特性に及ぼす影響

状を作製した際、4b'X'PCL-Ac の重合度に関わらず高い $R_f (> 95\%)$ と $R_r (\sim 100\%)$ の値を示し、このひずみ範囲では効率的なひずみの固定化と形状回復が可能であることが分かった。300%ひずみを印加した際に、4b10PCL-Ac からなる造形体は $\sim 95\%$ の高い R_f 値を示したものの、その形状回復能を R_r 値は $\sim 65\%$ まで低下した。4b10PCL-Ac のように重合度の低いインクから作製される造形体は架橋密度が高いため、300%ひずみを印加した状態でネットワーク構造の破壊が生じることが R_r 値の顕著な低下を引き起こした原因と考えられ、重合度の高い 4b'X'PCL-Ac インクを用いればこの問題点は解決できる。驚くべきことに、4b50PCL-Ac からなる造形体は 700%という大きなひずみを印加した場合であっても、一時的形状としてその印加ひずみを効率的に固定化可能であり、さらにそのような大変形状態においてもほぼ 100%の効率で形状回復を示した。

以上の結果は、最終目標として設定した「1. 望みの機能を発現する形状記憶高分子の 3D 造形体の構築(可変形率: $> 500\%$ (伸長)、形状固定化/回復率: $> 90\%$)」を完全に達成できたことを意味しており、大変形性/高性能形状記憶特性を有する形状記憶高分子造形体の作製に必要なオリジナル印刷素材の開発およびその印刷素材(4b'X'PCL-Ac)の重合度が形状記憶特性を決定する極めて重要なパラメータとなり得ることを実証することに成功した。

(1-2) 形状記憶高分子 3D 造形体の機能化 -スイッチング刺激の拡張と時空間操作性-

熱以外のスイッチング刺激として光(や磁場)に応答する 3D ハイブリッド造形体の構築により、スイッチング刺激の拡張を目指し、光熱変換材料とのハイブリッド化について検討した。(1-1)で最適化を行った印刷条件では、溶媒として DMF を用いており、光熱変換材料をオリジナル印刷素材の溶液中に均一分散させたインクを調製する必要がある。そのため、まず初めに DMF 溶媒中で分散性の高い光熱変換材料の選定を行った。光熱変換材料として窒化チタンナノ粒子 (TiN NP) とカーボンナノ粒子 (Carbon NP) を用いて DMF 中での分散性を確認したところ、TiN NP

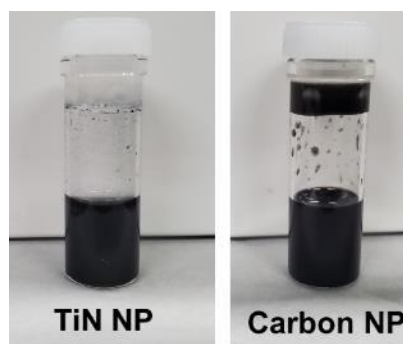


図 16. 光熱変換材料の DMF 中の分散性評価

は分散こそするもののサンプル管底部に非分散成分が存在することが確認された(図 16)。一方、有機系光熱変換材料であるの分散性を評価した結果、DMF に対して TiN NP よりも優れた分散性を示すことが確認された。TiN NP の DMF 中での分散性を向上させることを目的とし、表面リガンドの修飾を検討した結果、PCL のユニット構造と類似のカプロン酸の溶液に TiN NP を添加し、ボルテックスマキサーにより混合する極めて簡便なプロセスによりリガンドの導入が可能であり、このリガンド修飾を施すことで DMF 中での非分散成分が消失する(目視できなくなる)まで分散性を向上させることに成功した。この光熱変換ナノ粒子が分散した DMF 溶液に 4b'X'PCL-Ac を加えた場合も、分散挙動に違いが認められなかったため、カプロン酸修飾 TiN NP とカーボンナノ粒子を選択することで、光熱変換ナノ粒子-形状記憶高分子ハイブリッド造形体作製のための有用なインクとなり得ることが示唆された。

そこで、カプロン酸修飾した TiN NP とオリジナル印刷素材とのハイブリッド化造形体を作製するため、4b20PCL-Ac からなる新たな光造形用インクを開発した(図 17)。このハイブリッド化造形体作製のインクは、4b20PCL-Ac が 50 wt/v%の DMF 溶液にポリマーに対して 1 wt%のカプロン酸修飾した TiN NP および 5wt%の光開始剤(Omnirad 819)を分散/溶解させることで調製した。調製したインクを用

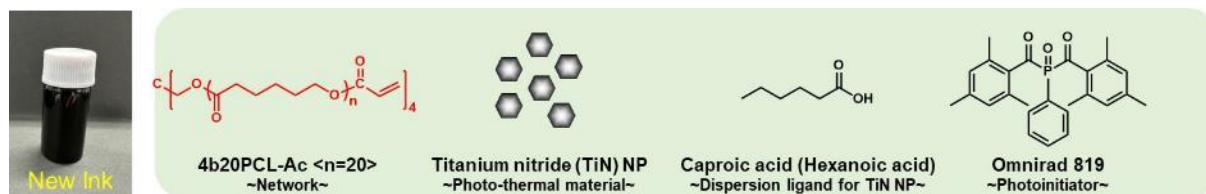


図 17. 光熱変換ナノ粒子(TiN NP)と形状記憶高分子(4b20PCL-Ac)ハイブリッド光造形用の印刷インクおよびインクの構成成分

いて DLP 方式 3D プリンターにより印刷を試みた結果、モデル構造として入力した短冊状形状と Re-entrant 型オーセチック構造のどちらも精度よく印刷することに成功した(図 18)。窒化チタンノ粒子をブレンドしたインクは、強い黒色を呈しており、幅広い波長の光を吸収するなど光造形プロセスで問題が生じることが懸念されたが、その含量が 1 wt%程度では問題なく造形体を作製可能であった。ただし、ハイブリッド造形体の TiN NP 含量を 5 wt%以上にすると同様の条件では印刷が不可能となることから、ハイブリッド光造形には光熱変換材料の濃度を適切に調整する必要がある。さらに興味深いことに、TiN NP を 1 wt% 添加したインクから得られる造形体の印刷は、添加していない系(例えば図 14B の 4b20 の写真)と比較して高い解像度を達成できた。これは、添加した TiN NP が光吸収剤として作用し、光造形用のレーザー光の拡散を抑制できる可能性を示唆している。

上述の通り、DLP 方式の 3D 印刷により光熱変換材料の TiN NP と形状記憶高分子の 4b20PCL-Ac からなるハイブリッド化造形体の作製に成功したため、このハイブリッド造形体の形状記憶特性や光応答性について評価を行った(図 19)。短冊状に造形したサンプルを 60°C(T_m 以上)で加熱し、湾曲させた状態で 4°Cまで冷却すると変形状が固定され、湾曲状の一時的形状を作製できた(図 19A)。TiN NP 含有のハイブリッド造形体は形状記憶高分子のみからなる造形体と同様に変形状を効率的に固定化可能であることから、TiN NP とのハイブリッド化は形状記憶特性には顕著な影響を及ぼさないことが確認された。この TiN NP と 4b20PCL-Ac からなるハイブリッド造形体は、TiN NP の効果で吸収した光エネルギーを熱エネルギーへと変換可能であるため、光照射による造形体内部の発熱を駆動力として形状回復を誘起できる可能性がある。実際に、湾曲状の一時的形状を有する 4b20PCL-Ac からなる形状記憶高分子造形体と TiN NP-4b20PCL-Ac とのハイブリッド化造形体に対して、波長 785 nm の近赤外光レーザーを照射すると、期待通りハイブリッド化造形体のみで湾曲形状から元の短冊形状への形状回復が確認された(図 19B)。興味深いことに、レーザー照射エリアがサンプルサイズよりも小さい場合はレーザー照射部位のみの局所での形状回復を誘起可能であった。これは特殊なヒーターなどを使用しない限り、温度変化は材料全体の形状回復を誘起するのに対し、光の操作性を駆使することで形状回復を時空間的に制御できることを強く示唆している。

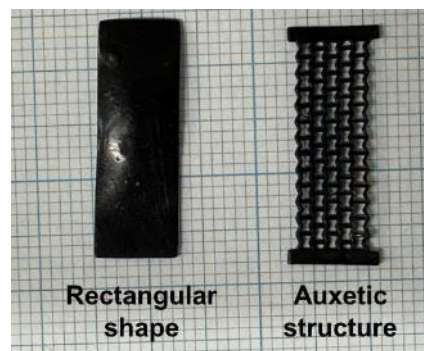


図 18. TiN NP と 4b20PCL-Ac からなるハイブリッド造形体 (TiN NP 含量 1 wt%) (左) 短冊形状 (右) Re-entrant 型オーセチック構造

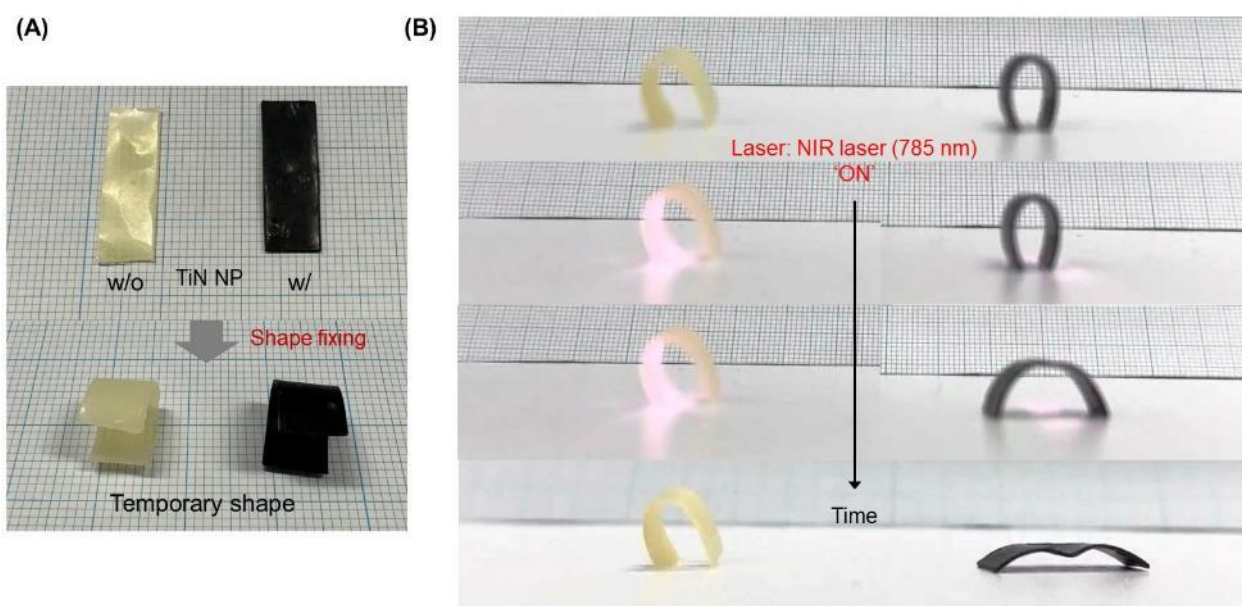


図 19. TiN NP と 4b20PCL-Ac からなるハイブリッド造形体の形状記憶特性(A)と近赤外光レーザー照射による光駆動形状変化の様子(B)

以上の結果は、最終目標として設定した「3. 様々な刺激に対する応答性の付与(熱、光、磁場)」を完全に達成できたことを意味しており、当初懸念されていたインクの呈色が3D印刷等に及ぼす影響をインクの設計や印刷条件の最適化により解決でき、得られた光熱変換材料と形状記憶高分子とのハイブリッド化造形体が光刺激の印加により形状記憶効果を発現可能であることを実証した。また、光刺激を用いた形状記憶効果の時空間操作性は、従来の温度応答性形状記憶高分子とは明確に異なる特徴であり、好きなタイミングで局所の形状変化や動きの発動を可能とする新規な材料ツールになり得る。

(1-3) 形状記憶高分子 3D 造形体の機能化 -形状変化の可逆性-

3D 造形した形状記憶高分子に形状変化の可逆性を付与することは挑戦的な課題であり、より高度な 4D 印刷技術を活用した材料開発の発展につながる。しかしながら、可逆性を有する形状記憶高分子 3D 造形体の作製に関してはほとんど報告がないため、そもそも 3D 印刷に適用可能な印刷素材を設計するための方法論すら構築されていない。そこで本研究課題では、重力負荷無しの条件で駆動する完全可逆的の形状変化の合理的設計と作動メカニズムの解明を目的とし、3D 造形体ではなくバルク材料の設計と作製に焦点を当て検討を行った。これまでに完全逆的の形状変化の設計法としては、形状記憶高分子のマトリクス中に形状変化を誘起するアクチュエータドメイン (Actuator domain: AD) と可変幾何学規程ドメイン (Shifting geometry determining domain: SGD) の 2 つの異なる機能性ユニットを導入することが標準法となっている(図 20)。³AD と SGD は異なる熱的特性を有しており、SGD の方がより高温で融解もしくは結晶化を生じる。言い換えれば、SGD の結晶相は AD の結晶相よりも熱的に安定であり、AD が融解に伴う結晶から非晶相への転移を起こしても、SGD は安定な結晶相として存在できる。形状記憶高分子のバルク材料にひずみを与えて一時的形状を作製した場合、固定したひずみの大きさに依存して SGD が AD の結晶-非晶転移に影響するようになり、AD の結晶-非晶転移による高分子鎖のコンフォメーション変化に異方性が生じ、結果として外からの応力を必要とせず融解誘起収縮 (Melting-induced contraction: MIC) と結晶化誘起伸長 (Crystallization-induced elongation) のような T_m と T_c を境とした温度変化により異方的かつ可逆的な形状変化を誘起する。当初は AD に PCL、SGD としてポリペン

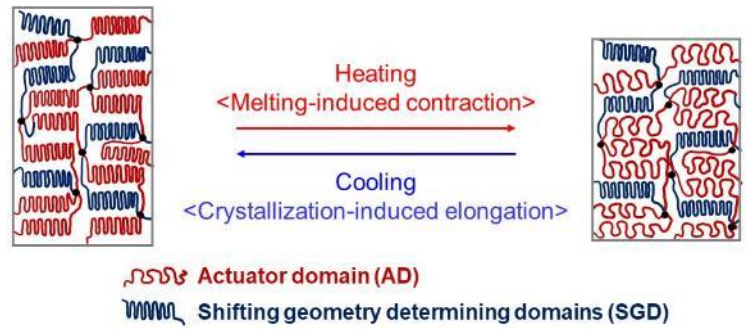


図 20. 形状記憶高分子のバルク材料で提案されている完全可逆的の形状変化を実現するためのネットワークデザイン

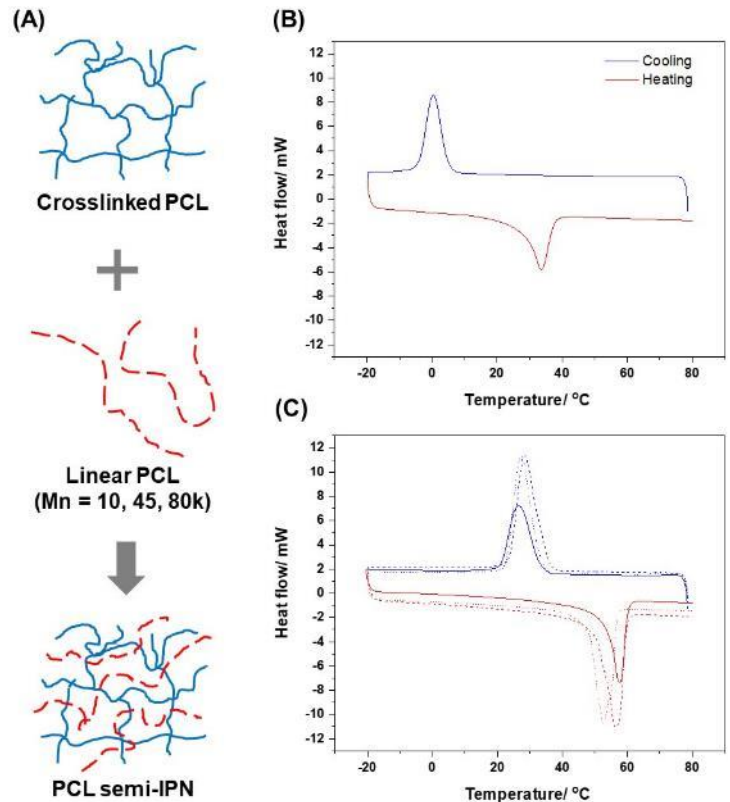


図 21. 3D 印刷にも適用可能かつ完全可逆的の形状記憶高分子材料の作製方法およびそれらを構成する成分の熱的特性(DSC)評価 (A) 直鎖 PCL と架橋 PCL からなる半相互侵入網目(Semi-IPN)構造のイメージ図 (B) 4b10PCL-Ac から作製した架橋体および(C)直鎖 PCL の熱的特性

タデカラクトン(PPDL)を用い、それぞれのポリマーが物理的もしくは化学的に架橋されたハイブリッドネットワーク構造の作製を考えていたが、両ポリマーの合成には成功したものの、PPDL を溶解させる適切な溶媒や条件を選定できず、3D 印刷用のインクとして扱いが困難と判断した。

そこで 3D 印刷に適用可能なデザインで、完全可逆的形狀変化を実現するための新しい方法論を開拓するため、PCL-Ac の架橋に関与しない直鎖型 PCL をブレンドする半相互侵入網目構造(Semi-IPN)化により、完全可逆的形狀変化を達成できないかについて、バルク系を用いて検証を行った(図 21A)。分岐構造や鎖長を制御した PCL のブレンドにより、 T_m を含む熱的特性を精密に制御できる。特に、4b10PCL-Ac と 2b20PCL-Ac を等量ブレンドして過酸化ベンゾイル(BPO)による熱重合(3D 造形の光架橋に代わる架橋方法)により得られるバルク材料である 4b10PCL/2b20PCL ブレンド架橋体は、比較的シャープな融解に伴う吸熱ピークと結晶化に伴う発熱ピークを示し、その T_m と T_c はそれぞれ 33.6°C と 0.6°C であった(図 21B)。通常、 T_m が異なる 2 種の PCL マクロモノマーをブレンドして架橋体を作製した場合(例えば、4b10PCL/4b100PCL ブレンド)、ブレンドしたそれぞれのポリマー鎖が比率に応じた平均化されたネットワーク構造に取り込まれるため、それぞれの T_m と T_c は架橋プロセスにより融合され、単一の T_m と T_c を示す架橋体得られる。^{4,5} よって、架橋反応に直接関与しない直鎖 PCL をブレンドした Semi-IPN 構造を有する PCL をデザインすることで、PCL ネットワークと直鎖 PCL に由来する明確な 2 つのピークを有する材料を作製できるのではないかと考えた。図 21C には、本研究で用いた 10、45、80 kDa の 3 つの異なる分子量の直鎖 PCL の DSC 測定の結果を示す。直鎖 PCL の T_m は、分子量が 10、45、80 kDa(図中赤線の破線、点線、実線で示す)でそれぞれ 52.7 、 56.3 、 57.5°C であり、分子量の増加に伴い高温度側へとシフトした。逆に DSC の融解曲線の面積から算出した融解エンタルピーは、 71.1 、 69.7 、 43.0 J g^{-1} と分子量が増加すると小さくなることから、分子量が結晶性に影響を及ぼすことが確認された。同様に、 T_c は分子量が 10、45、80 kDa の直鎖 PCL(図中青線の破線、点線、実線で示す)でそれぞれ 27.4 、 28.3 、 26.7°C であり、分子量の高いものでは結晶化エンタルピーが減少することが分かった。

4b10PCL-Ac と 2b20PCL-Ac をブレンドした架橋体と直鎖 PCL の T_m は、 19.1 から 23.9°C の温度範囲で離れて存在するため、お互いが独立した結晶相を形成させることができれば 2 つの融点もしくは緩慢な融解を示す材料となり得る可能性がある。そこで、4b10PCL-Ac と 2b20PCL-Ac と直鎖 PCL をブレンドし、架橋することで PCL semi-IPN を作製し、直鎖 PCL の分子量やブレンド組成が熱的性質に及ぼす影響について検討した。分子量が 10kDa の直鎖 PCL から構成される PCL semi-IPN は、その含

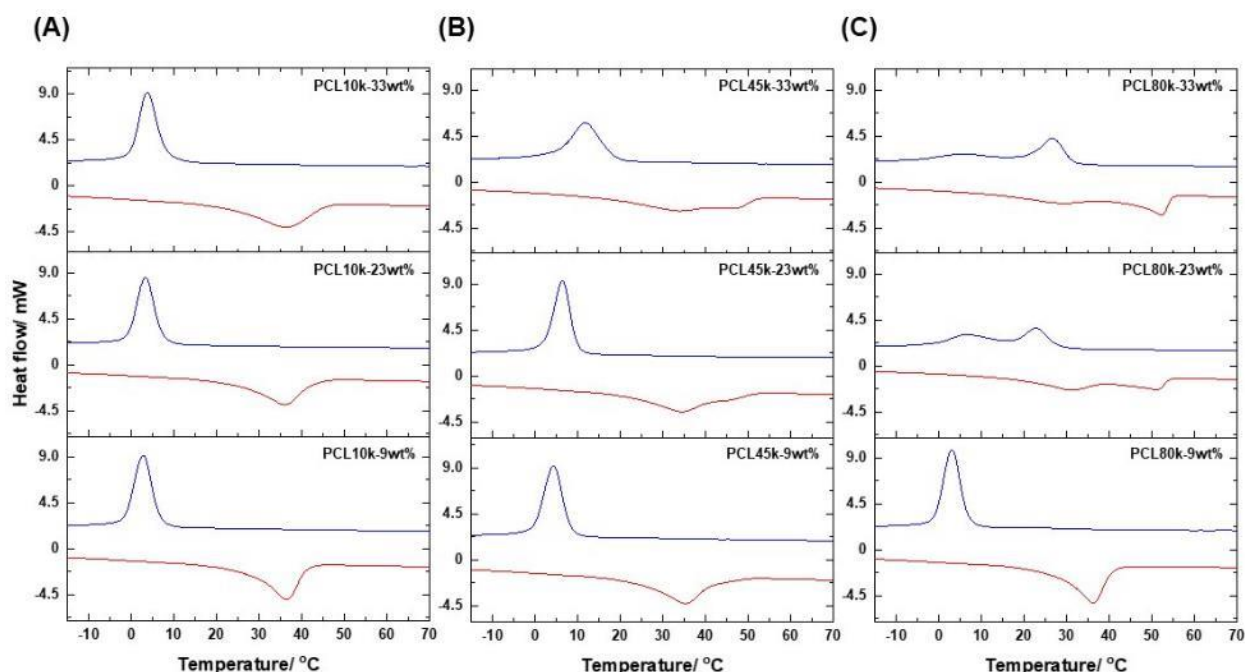


図 22. 4b10PCL-Ac、2b20PCL-Ac および直鎖 PCL からなる PCL semi-IPN の直鎖 PCL の分子量や含有量が熱的特性に及ぼす効果: 分子量 (A) 10 kDa、(B) 45 kDa、(C) 80 kDa の直鎖 PCL から構成される PCL semi-IPN の DSC 測定の結果

量が9%から33%の間で融点はほぼ一定($36.2 \pm 0.1^\circ\text{C}$)の単峰性のピークを示したが、33%の時はよりブロードな転移となった(図 22A)。分子量が45kDaの直鎖PCLからなる semi-IPN も同様に、9%と23%含量の時は $34.9 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に融点を示す単峰性のピークが確認されたが、33%のものは 34.1°C と 46.1°C に2つの明確な融解ピークを示した(図 22B)。PCL semi-IPN を構成する直鎖PCLの分子量が80kDaの場合、9%では融点が 36.1°C の単峰性の融解ピークを示すのに対して、22%の時には 31.2°C と 51.1°C 、33%では 29.4°C と 52.1°C に2つの明確な融解ピークが確認された(図 22C)。特に、23から33%の80kDaの直鎖PCLを含むPCL semi-IPNでは、結晶化ピークにおいても同様の2つの明確な発熱ピークが観察された。以上の結果は、Semi-IPNの融解挙動はブレンドする直鎖PCLの分子量や含量に強く影響を受け、低分子量体では融解ピークのブロードニングを生じるのに対して、分子量が高くなるに伴い、ピークのブロードニングに加えて直鎖PCLに由来すると思われる高温側側のピークが出現し、2段階の融解を生じることを示している。これはポリマーネットワークに絡まった直鎖PCLが結晶化するためには低分子量よりも高分子量の方が有利であることを示唆している。さらに、2つの融点はそれぞれ低温側が4b10/2b20PCLから構成されるネットワーク、高温側は直鎖PCLに由来するものと考えられ、それぞれ単独でのサンプルの融点より低温側にシフトしていることが分かった。このことから、PCL semi-IPNでは架橋したネットワークとそのネットワークに絡まった直鎖PCLが独立して結晶相を形成するが、お互いの存在が結晶化を抑制し、その結晶性の低下が融点の低温側へのシフトを導いた可能性がある。

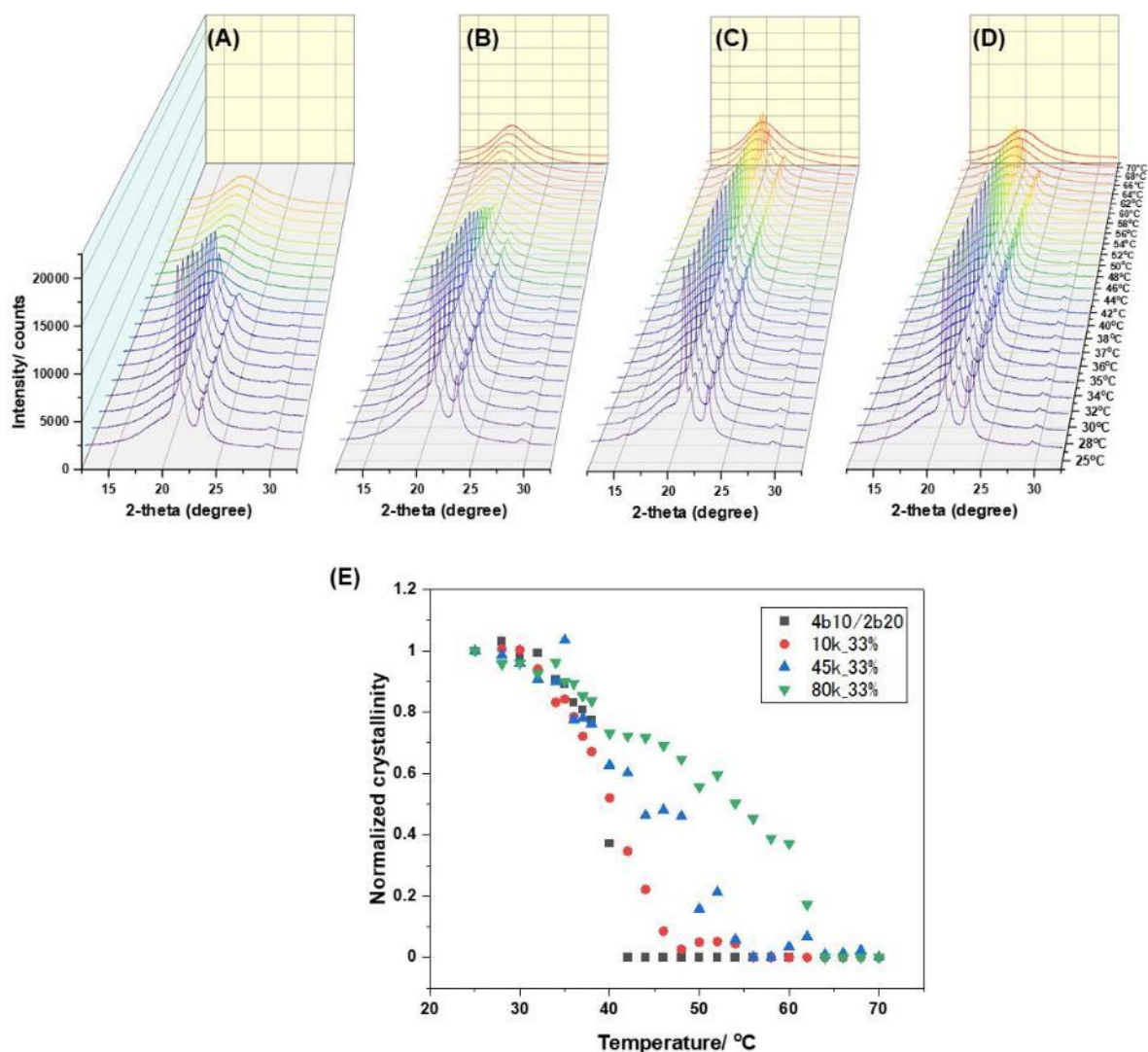


図 23. 4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac 架橋体および異なる分子量の直鎖PCLからなるPCL semi-IPNの温度変調XRD測定の結果: (A) 4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac 架橋体、(B) 10 kDa、(C) 45 kDa、(D) 80 kDaの直鎖PCL (33wt%含量) から構成されるPCL semi-IPN、(E) XRDより算出した結晶化度の温度依存性

次に、温度変化に伴う結晶構造もしくは結晶性変化を調べるため温度可変 XRD 測定を行った(図 23)。b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac 架橋体と分子量が 10kDa、45kDa、80kDa の直鎖 PCL を 33%含む PCL semi-IPN において、 $2\theta = 21.6^\circ$ と $2\theta = 23.8^\circ$ に PCL の斜方晶構造の(110)面と(200)面に対応する 2 つの明瞭な回折ピークが確認された。^{4,6} この PCL に特徴的な回折ピークの強度は、温度の上昇により結晶相が融解するため減少し、最終的に非晶相を意味するブロードなピークへと変化する。4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac 架橋体は、38 から 42°Cにかけてピーク強度が劇的に減少し、完全に非晶相へと変換することが確認された(図 23A and E)。この 4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac の架橋ネットワークが示す鋭敏な結晶-非晶転移は、直鎖 PCL の存在により影響を受ける。分子量 10kDa の直鎖 PCL をブレンドした PCL semi-IPN は、回折ピークの減少がより広い温度域(35-48°C)で観察され、連続的かつ緩慢な結晶-非晶転移を示すことが分かった(図 23B and E)。一方、45kDa と 80kDa の直鎖 PCL からなる PCL semi-IPN は、44-48°C、40-60°Cに結晶相が比較的安定に存在する領域が見られ、2 段階の結晶性変化を示すことが分かった(図 23C, D and E)。XRD 測定には、厚さ 1 mm のサンプルを用いたことに加え、DSC 測定(厚さ 0.15 mm のサンプルを使用)とは温度変調の様式が異なるため、そこから見積もられる転移温度は DSC の結果と比較してより高い値となった。しかしながら、XRD 測定の結果は、直鎖 PCL の分子量によって PCL semi-IPN の転移温度のブロード化もしくは直鎖 PCL に由来する付加的な転移温度の出現も確認され、DSC の結果(図 22)と完全に一致するものであった。

PCL semi-IPN を構成する直鎖ポリマーの分子量や含量が温度依存的な力学特性に及ぼす影響を検討するため、熱機械分析を行った(図 24)。動的粘弾性測定装置(DMA)を用いた熱機械分析により得られた結果は、形状記憶を定量的に解析するための実験条件を設定するために重要なものである。4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac 架橋体の引張貯蔵弾性率(E')は、-20°C付近で~200 MPa であり、温度上昇と共に G' の値は緩やかに減少した後、 T_m 付近の 40°Cで~2MPa へと鋭敏に低下することを確認した(図 24A, C, E の黒い破線)。80°Cまで加熱した非晶性のサンプルを冷却すると結晶化に伴う E' の増加が認められ、-2.3°C付近から結晶化が始まり、-20°Cまで冷却するとほぼ元の E' の値へと戻った(図 24B, D, F の黒い破線)。分子量 10kDa の直鎖 PCL を含有した PCL semi-IPN は、それを含まない架橋ネットワークとほぼ同様な温度上昇に伴う軟化が確認されるが、その転移はより緩慢なものであり、どの組成にお

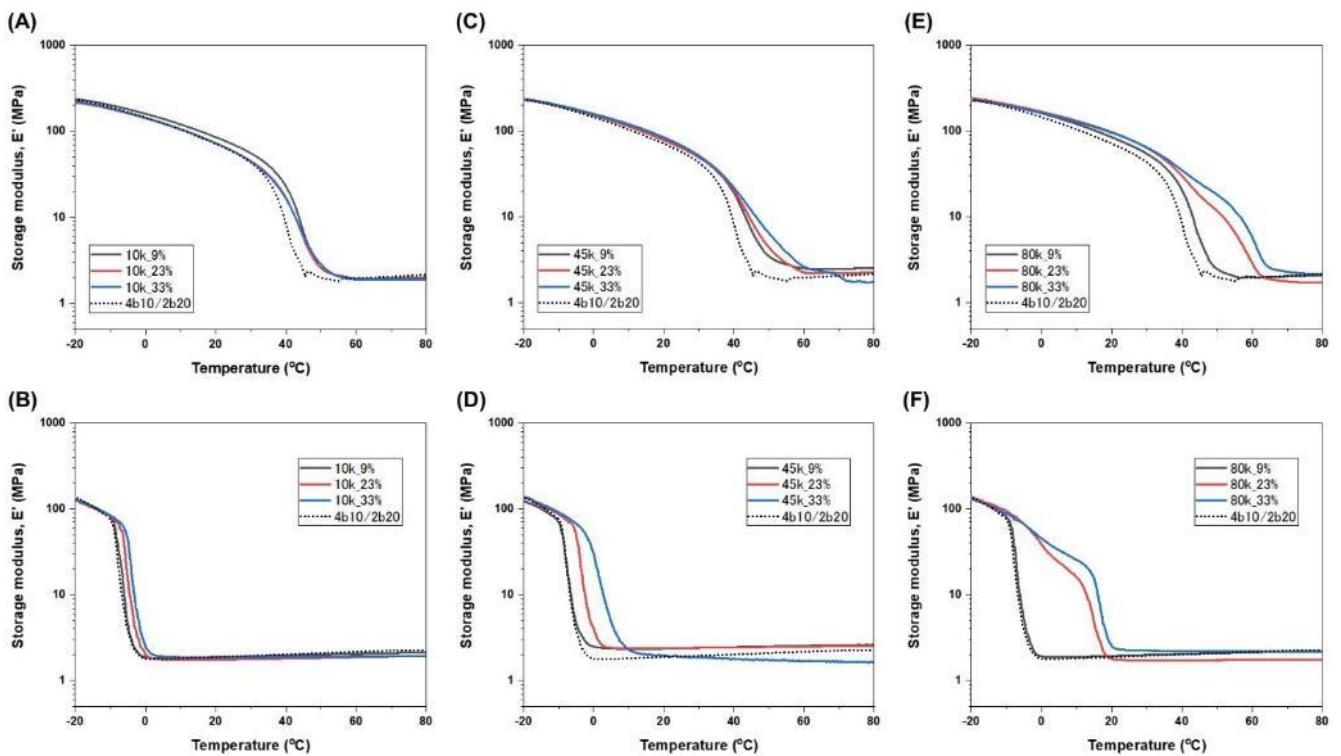


図 24. 4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac 架橋体および異なる分子量および含量の直鎖 PCL からなる PCL semi-IPN の DMA 測定の結果: (A and B) 10 kDa、(C and D) 45 kDa、(E and F) 80 kDa の直鎖 PCL から構成される PCL semi-IPN の引張貯蔵弾性率(E')の温度依存性: データは (A, C, E) 昇温測定と (B, D, F) 降温測定の結果

いても T_m が 4°C ほど高温側へとシフトした(図 24A)。一方で、結晶化の始まる温度は直鎖ポリマーの含量が 9、23、24% の時それぞれ -2.3 、 -0.2 、 1.3°C であり、含量の増加に伴い T_m と同様に T_c が高温側へとシフトした(図 24B)。分子量が 45kDa の直鎖 PCL を用いた PCL semi-IPN も組成依存的に T_m と T_c が高温側へとシフトすることが確認され、 T_m 付近における E' の低下と結晶化に伴う E' の増加が起こる領域がより広範囲となることから、転移が緩慢化することが示唆された。興味深いことに、分子量 80kDa の直鎖 PCL を用いた場合、9wt% の PCL semi-IPN は融解と結晶化が一つの転移として観察されるのに対し、その含量が 23wt% と 33wt% のものは明確な 2 つの融解(23wt% の時、 41.5°C と 56.6°C 、33wt% の時、 39.2°C と 60.8°C) と結晶化プロセス(23wt% の時、 9.6°C と 18.5°C 、33wt% の時、 11.3°C と 20.3°C) を示すことが分かった。この DMA 測定により得られた結果は、前述の DSC や XRD 測定の結果と一致しており、 80kDa の直鎖 PCL からなる PCL semi-IPN は、その含量が比較的高い場合、架橋した PCL ネットワークと直鎖 PCL のそれぞれが独立して融解と結晶化を引き起こす、2 つの T_m と T_c を示す PCL semi-IPN であることを明らかとした。

上述の通り、分子量が 80kDa の直鎖 PCL が 23wt% 含まれる PCL semi-IPN は、識別可能な 2 つの T_m と T_c を有する PCL semi-IPN であることが分かった。この PCL semi-IPN の特徴を活用して、可逆的形狀変化の検討を行う前に、三形状記憶ポリマーとしての有効性を検証した。三形状記憶創製プロセス (Triple shape creating process: TSCP) は、以下に記述する 2 つのプロセスについて検討した。⁷TSCP-I は以下のシーケンスからなるプロセスである： $T_{\text{high}} \rightarrow \text{deformation (applied stress)} \rightarrow T_{\text{mid-I}} \rightarrow \text{deformation (applied stress)} \rightarrow T_{\text{low}} \rightarrow T_{\text{mid-II}} \rightarrow T_{\text{high}}$ さらに TSCP-II は以下のシーケンスからなるプロセスである。 $T_{\text{high}} \rightarrow \text{deformation (applied stress)} \rightarrow T_{\text{low}} \rightarrow T_{\text{mid-I}} \rightarrow \text{deformation (applied stress)} \rightarrow T_{\text{low}} \rightarrow T_{\text{mid-II}} \rightarrow T_{\text{high}}$ TSCP-I と TSCP-II は冷却と変形プロセスが異なっている。図 25A は TSCP-I に従って分子量が 80kDa の直鎖 PCL が 23wt% 含まれる PCL semi-IPN の形状のプログラムと回復に関する典型的な応力-ひずみ-温度曲線を示している。TSCP-I においては、DMA を用いた熱機械分析の結果から T_{high} 、 $T_{\text{mid-I}}$ 、 $T_{\text{mid-II}}$ 、 T_{low} をそれぞれ 80 、 25 、 45 、 0°C として設定した。 T_{high} の条件下で、 0.25 MPa の応力を印加しサンプルを変形させた後、温度を $T_{\text{mid-I}}$ まで冷却する。この冷却プロセスは応力一定で行われているにもかかわらず、ひずみの更なる増大、すなわち結晶化誘起伸長(CIE)を起こした($\epsilon_{\text{Bload}} = 38.2\%$)。温度が $T_{\text{mid-I}}$ に到達した後、応力を除去した状態が shape B ($\epsilon_{\text{B}} = 26.6\%$) となる。このことは、 $T_{\text{mid-I}}$ (25°C) においてもサンプルが十分に結晶化を起こし、負荷したひずみを十分に固定化できることを意味している。そ

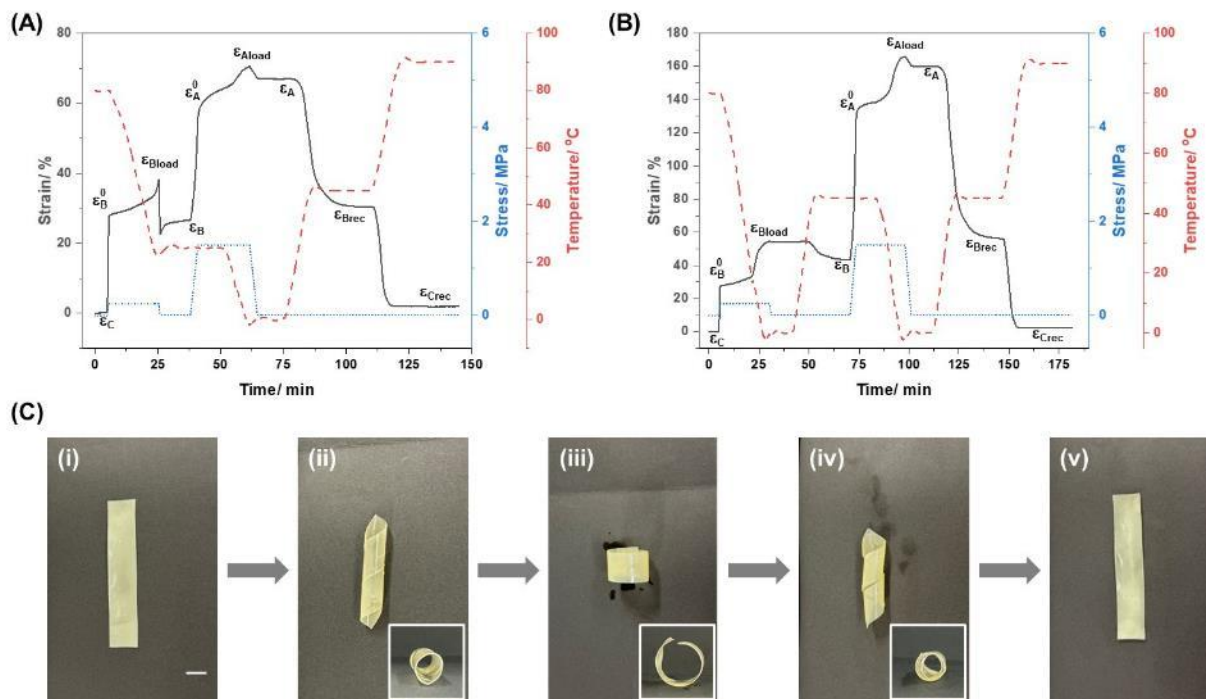


図 25. 分子量 80 kDa の直鎖 PCL を 23wt% 含有した PCL semi-IPN の三形状記憶特性に関する DMA 測定の結果: (A) TSCP-I と (B) TSCP-II の異なる形状創製プロセスによる三形状の固定化と回復挙動、(C) PCL semi-IPN の三形状記憶効果のデモンストレーション

の後、 T_{mid-I} を一定に保ったまま、1.5 MPa の応力を印加し、サンプルを更に変形させ、それに続いて応力一定のまま温度を T_{low} まで冷却する。この冷却プロセスにおいても CIE を起こし、 ϵ_{Aload} は 70.5% となり、応力除去後に ϵ_A が 67.0% の shape A となった。その後、応力フリーの条件下で温度を昇温すると固定化したひずみの減少すなわち形状の回復が起き、45°C(T_{mid-II})の時には ϵ_{Brec} が 30.4%、80°C(T_{high})の時には永続的な形状である shape C へと変化した($\epsilon_{Crec}=1.97\%$)。

次に、TSCP-II に従って同じ PCL semi-IPN の三形状記憶効果について検討した(図 25B)。TSCP-II では、 T_{high} 、 T_{mid} 、 T_{low} をそれぞれ 80、45、0°C に設定した。TSCP-I と同様に、 T_{high} の条件下で 0.25 MPa の応力を印加しサンプルを変形させた後、温度を T_{low} まで冷却する。その冷却中、20°C 付近から CIE に伴うひずみの増加が観察され、温度が 0°C(T_{low})に到達した時の ϵ_{Bload} は 54.5% であった。TSCP-I と比較して、より大きな ϵ_{Bload} を示したのは T_{low} まで冷却しているため結晶化がより進行し、大きな CIE を起こした結果であると考えられる。 T_{low} の時に応力を除去した後のひずみは 54.1% となり、それから温度を昇温するとわずかなひずみ回復すなわち収縮を起こし、45°C で維持された状態が shape B ($\epsilon_B = 43.7\%$) となった。 T_{mid} に昇温した状態で今度は 1.5MPa の応力を印加し、サンプルを更に変形させ、さらに応力一定のまま温度を再度 T_{low} まで冷却する。この冷却プロセスにおいても比較的大きな CIE を起こし、 ϵ_{Aload} は 166% となり、応力除去後に ϵ_A が 160% の shape A が得られた。この shape A に対して、温度を T_{mid} まで昇温すると回復した Shape B ($\epsilon_{Brec} = 56.2\%$) となり、 T_{high} の時には永続的な形状である shape C ($\epsilon_{Crec}=2.26\%$) へと形状回復を示した。TSCP-I と TSCP-II における三つの異なる形状の固定化率(R_f)と回復率(R_r)について以下の式を用いて算出し、その結果を表 4 に示す。

$$R_{fC \rightarrow B} = (\epsilon_B - \epsilon_C) / (\epsilon_{Bload} - \epsilon_C) \times 100 \quad (3)$$

$$R_{fB \rightarrow A} = (\epsilon_A - \epsilon_B) / (\epsilon_{Aload} - \epsilon_B) \times 100 \quad (4)$$

$$R_{rA \rightarrow B} = (\epsilon_A - \epsilon_{Brec}) / (\epsilon_A - \epsilon_B) \times 100 \quad (5)$$

$$R_{rB \rightarrow C} = (\epsilon_B - \epsilon_{Crec}) / (\epsilon_B - \epsilon_C) \times 100 \quad (6)$$

同じ負荷応力条件で shape C から shape A の形状を固定する際、その形状固定化率($R_{fC \rightarrow B}$)は TSCP-I の時に 69.6% であったのに対し、TSCP-II では 80.2% と高い値を示した。このことは TSCP-I では、shape C の固定化を行った温度が 25°C(T_{mid-I})であり、 T_{low} まで冷却した TSCP-II より形状を固定するのに必要な結晶化が弱いことが原因と考えられる。よって、 T_{mid-I} をより低温に設定するもしくは T_{mid-I} の時間を長くすることで TSCP-I の $R_{fC \rightarrow B}$ を向上することができる可能性がある。 $R_{fC \rightarrow B}$ 以外のパラメータである shape B から shape A の形状固定化率($R_{fB \rightarrow A}$)、shape A から shape B への形状回復率($R_{rA \rightarrow B}$)、shape B から shape C への形状回復率($R_{rB \rightarrow C}$)はほぼ 90% 以上の高い値を示したことから、PCL semi-IPN が高い三形状記憶効果(Triple shape memory effect: TSME)を有することを明らかとなった。

この TSME の有用性を示すため、上記の TSCP-II を用いた形状の固定化と回復について巨視的な形状変化について検証した(図 25C)。まずフラットな短冊状のサンプル(i)を 80°C(T_{high})の状態ですパイラル形状へと変形させ、0°C(T_{low})まで冷却した後 40°C (T_{mid})へと加熱することで一時的なスパイラル形状が得られた(ii)。その状態で今度はリング形状へと変形させ、再度 0°C(T_{low})まで冷却することで、そのリング形状が 2 つ目の一時的形状として固定された(iii)。このリング形状のサンプルを 40°C(T_{mid})から 80°C(T_{high})へ昇温すると一度スパイラル形状を経由し(iv)、元のフラットな永続的な形状へと戻った(v)。以上の結果から、もともと単一の相変化しか示さない 4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac からなるネットワークに分子量 80kDa の直鎖 PCL をブレンドした semi-IPN 構造は、直鎖 PCL に基づく付加的な相変化の導入を可能にし、その特徴を活用することで優れた TSME を発現することに成功した。

三形状記憶に加えて、ストレスフリー条件下での可逆的な形状記憶効果を実現するためにも、図 20 に示した AD や SGD のような 2 つに分離したネットワークをデザインすることが重要となる。よって、2 つの融解特性を有する分子量が 80kDa の直鎖 PCL が 23wt% 含まれる PCL semi-IPN の完全可逆的な形状記憶効果について以下の熱機械的プロトコールによって評価した(図 26)。まず初めに 80°C で 0.4MPa

表 4. 分子量 80 kDa の直鎖 PCL を 23wt% 含有した PCL semi-IPN の 3 形状記憶特性および三形状記憶創製プロセス(TSCP)の効果

SM performance	TSCP-I	TSCP-II
$R_{fC \rightarrow B}$	69.6%	80.2%
$R_{fB \rightarrow A}$	95.0%	96.4%
$R_{rA \rightarrow B}$	90.6%	89.3%
$R_{rB \rightarrow C}$	92.6%	94.8%

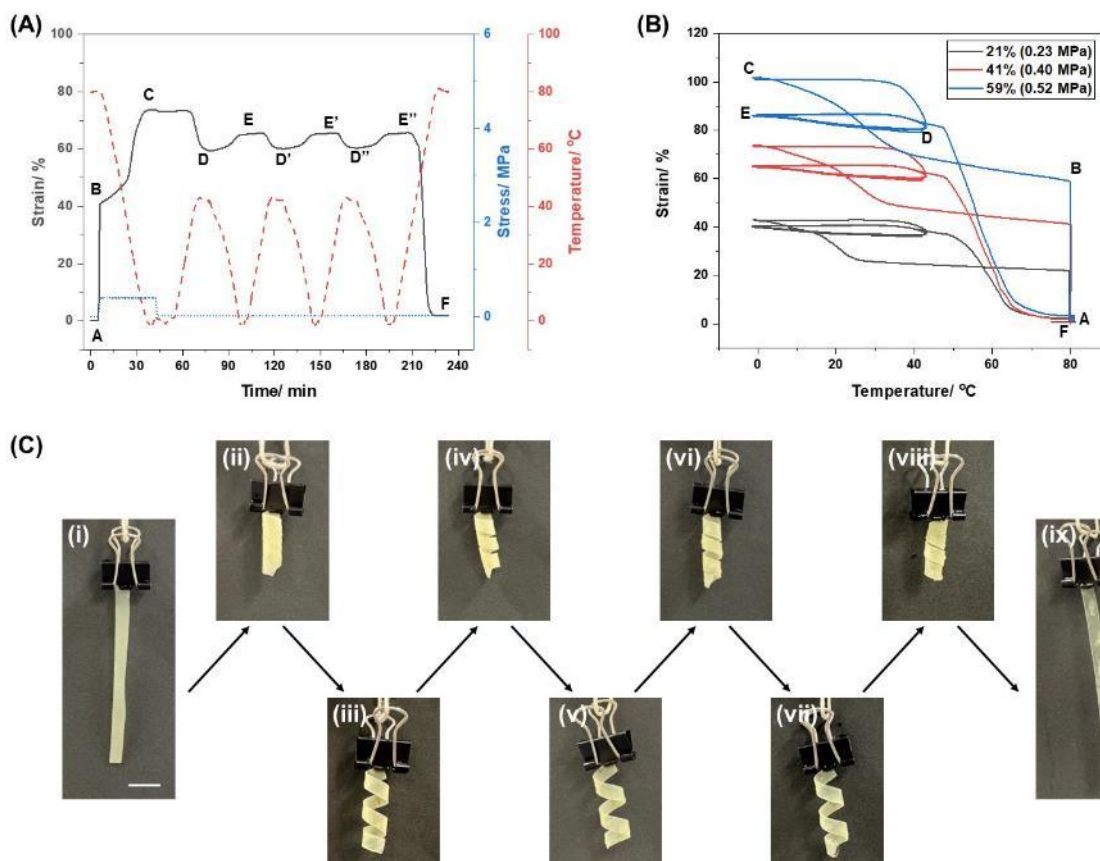


図 26. 分子量 80 kDa の直鎖 PCL を 23wt% 含有した PCL semi-IPN の完全可逆的の形状変化に関する DMA 測定の結果: (A) 3 サイクルの昇温/降温プロセスにおける可逆的収縮/伸長挙動、(B) 印加ひずみに依存した可逆的収縮/伸長挙動、(C) PCL semi-IPN の可逆的の形状変化のデモンストレーション

の応力を与え 41%のひずみまでサンプルを変形させた後(図 26A、Shape B)、応力一定条件下で温度を 0°Cまで降温させた(図 26A、Shape C)。その後、応力を除去した状態で温度を 42 度まで昇温し、しばらくの間平衡化させ(図 26A、Shape D)、0°Cまで再度降温させた(図 26A、Shape E)。このプロセスを 3 回繰り返したのち、温度を 80°Cまで昇温させることでひずみが固定された一時的形状のサンプル形状をリセットした(図 26A、Shape F)。最初の降温プロセスにおいて CIE が確認されたが、除荷した時には変形形状はほぼ完全にすなわち 99%以上の R_f で維持され、除荷後の加温はひずみを減少させた(図 26A、Shape D, D', D'')。それに続いてサンプルを冷却すると今度はひずみが増大した(図 26A、Shape E, E', E'')。この昇温と降温プロセスにおけるひずみの減少と増大は少なくとも 3 サイクルの間はほぼ同じであった。昇温と降温プロセスで生じるひずみ変化は、低温度側の結晶相を形成する 4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac ネットワークが示す MIC と CIE によるものである。この MIC と CIE に伴うひずみ変化は、応力負荷により変化することが知られており、一般的に負荷ひずみが大きくなればなるほど大きな変形を示す。そこで、80kDa の直鎖 PCL が 23wt%含まれる PCL semi-IPN の上記の熱機械的プロトコルの 80°C時に与える応力を制御し、それぞれ変形ひずみが 21%(0.23MPa)、41%(0.4MPa)、59%(0.52MPa)の時のストレスフリー可逆的の形状記憶効果について検討を行った(図 26B)。これら全ての条件においても、ストレス除荷後の昇温と降温プロセスにおけるひずみ変化は、少なくとも 3 サイクルは同様な変形挙動を示すことが分かった。DMA 測定の結果から、可逆的ひずみ(ϵ_{rev})を以下の式により算出した:

$$\epsilon_{rev} = (\epsilon_E - \epsilon_D) \times 100 \quad (5)$$

ϵ_{rev} の値は、それぞれ 21%印加ひずみ時で 4.2%、41%印加ひずみ時で 5.6%、59%印加ひずみ時で 7.1%であり、期待通り初期に負荷する応力の増加により単調に増加することを確認した。この形状変化の可逆性の有用性を示すため、巨視的なサンプルの変形挙動について検討した(図 26C)。まず短冊状のサンプル(i)を 80°Cの状態ですパイラル形状へと変形させ、0°Cまで冷却することで一時的形状として固定させた(ii)。その後、40°Cへと加熱するとスパイラルのピッチが大きくなり開いたスパイラル形状へ

と変化した(iii)。再度 4°C に冷却すると今度はピッチが小さくなり閉じたスパイラル形状へと戻った(iv)。加熱と冷却に伴うスパイラル形状の開閉動作は少なくとも 3 サイクルまではほぼ完全に可逆的であり(加熱時: iii, v, vii, 冷却時: ii, iv, vi, viii)、80°C に加温すると一時的な形状は消失され、元の短冊状の永続的状態へと回復した(ix)。この系においては、スパイラルの長軸方向の長さ変化が~15%程度であり、可逆的かつ目視で十分に確認できるような形状変化を達成することができた。

このバルク材料を用いた系で特筆すべきことは、同種のポリマー、PCL から構成される semi-IPN においても明確な 2 つの転移温度、すなわち 2 つの分離した相をデザインすることができることが挙げられる。それを実現するためには、架橋したネットワークとそのネットワークに絡み合った直鎖ポリマーの結晶性を制御する必要がある。一般的に PCL の融点は 60°C であるが、4b10PCL-Ac/2b20PCL-Ac は架橋後に結晶性が大きく減少し、その結果生体温度付近に融点を示すネットワークを形成する。⁴ さらに、semi-IPN を構成する直鎖 PCL の分子量が重要であることが明らかとなり、高分子量の PCL、さらにはその含量が多いほど込み合ったネットワーク内での結晶化が有利に起こることを実証した。このような材料設計により、2 つの独立した結晶相を有する PCL semi-IPN を作製することが可能であり、得られた材料は三形状記憶効果と完全可逆的の形状記憶効果を発現した。これまでに報告されている 2 つの転移温度を示す三形状記憶ポリマーと比較して、同種ポリマーからなる semi-IPN は転移温度が十分に分離していないため、よりシビアな TSCP の温度設定が必要となり操作性の点では決して優れているとは言えない。このことは、逆により小さな温度変化もしくは温度域で三形状記憶効果や可逆的の形状変化を達成することができることを意味している。また、PCL semi-IPN の完全可逆的の形状変化は、現在の所最大で 7.1% の ϵ_{rev} 値を示すものが最大であるが、この変形の大きさは初期に負荷するひずみの大きさだけでなく、動作させる温度などによっても制御することが可能である。さらに、ネットワーク形成やそのネットワークに絡まり合っている PCL の構造をより精細にデザインすることで、今後さらに大きな変形を示す材料の設計が可能であると考えられる。

以上の結果は、最終目標として設定した「5. 可逆的の形状変化能の付与 (>90% の可逆性: 温度スイッチングに対して 2 形状の状態変化)」をバルク材料系においては完全に達成できたことを意味しており、完全可逆的の形状変化のみならず複数形状記憶効果をも実現する形状記憶高分子造形体の作製において極めて重要な設計指針となり得る。

(1-4) 形状記憶高分子 3D 造形体の機能化 -自己修復能、形状書換能、分解性・再利用特性- 形状書換能の付与

形状記憶高分子 3D 造形体に自己修復能や形状書換能さらには分解性・再利用特性を付与できれば、応用の範囲は格段に広がると期待される。これらの特性を実現するために、造形後の脂肪族ポリエステルネットワークのトポロジー変換(組み換え反応)を誘起可能な 3D 造形体の作製について検討した。本研究課題にて焦点を当てているオリジナル印刷素材の PCL はポリエステルであり、4b'X'PCL-Ac から作製される造形体は、ネットワーク中に多数のエステル結合を有する。上述の完全可逆的の形状変化を実現可能な PCL semi-IPN 構造に着目し、架橋反応に関与しないジオール型の PCL 存在下で架橋ネットワーク構造を形成することを試みた。PCL ネットワークに絡まり合っている PCL の水酸基が、(触媒存在下での)加熱によりネットワークを形成する PCL 主鎖のエステル結合と交換反応(エステル交換反応)を生じるが、このエステル交換反応はエステル結合の分解と生成が同時に起こるため、水などが存在しない限りネットワーク全体の架橋構造は維持されることが期待される(図 27)。(1-3) に示した PCL semi-IPN では、直鎖 PCL として高分子量($M_n=80kDa$)体を用いる必要があるが、か

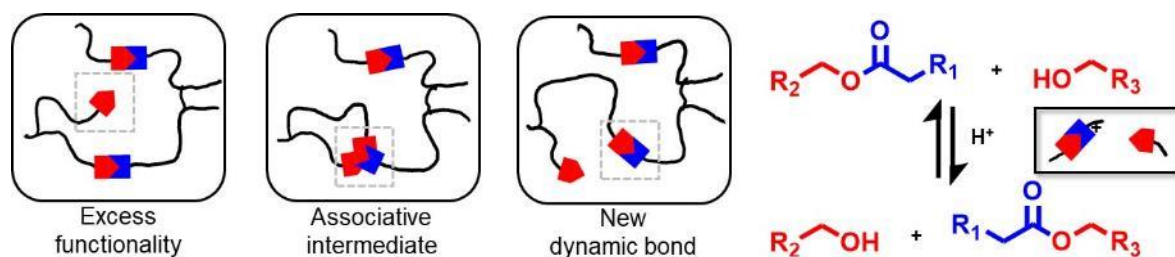


図 27. PCL 系形状記憶高分子に自己修復能、形状書換能や再利用特性を付与するための材料設計戦略: エステル交換反応によるネットワークのトポロジー変換の概念図と反応スキーム

なり粘度の高い溶液であるため 3D プリンターを用いた光造形に用いることは容易ではない。そこで、光造形前のポリマー溶液の粘度を低くすること目的とし、4b'X'PCL-Ac に低分子量 PCL ジオール (2b20PCL-OH, Mn=4k) を混合した PCL semi-IPN の作製し、このエステル交換による形状書換能が可能かどうかの概念実証実験をバルク材料を用いることで検討した。得られた PCL semi-IPN 型架橋体をジクロロメタン(DCM)に溶解させたオクチル酸スズ(触媒)の溶液に含浸させ、乾燥によりジクロロメタンを除去した後、100°C以上の温度を与えることでネットワーク内でのエステル交換反応を誘起させ、ネットワークトポロジーの変換について検討を行った。この

エステル交換反応に伴う PCL ネットワークのトポロジー変換は、触媒がない場合にはほとんど起こらないこと、触媒存在下において温度依存性を示し、高温条件さらには 2b20PCL-OH の存在によりエステル交換反応が加速されることを見出し、ネットワークのトポロジー変換により、熱力学的に安定である架橋体の永続的形状(フラット形状)を新たな永続的形状(スパイラル形状)へと書換可能であった(図 28A)。また、永続形状書換後のサンプルが形状記憶特性を有することも確認されたため、目的の形状書換能を有する形状記憶ポリマーを作製することに成功した。同様な PCL ネットワークのトポロジー変換を利用することで、一度バラバラにした PCL semi-IPN を回収後に圧縮したまま加熱することで、再結合による新たな PCL 架橋体を得られることが確認され(図 28B)、semi-IPN 型形状記憶ポリマーが形状書換のみならず、自己修復能や再利用特性に有用であることを明らかとし、PCL semi-IPN のエステル交換反応によるトポロジー変換を活用することで形状書換や再利用特性を付与できるとの概念を実証することができた。

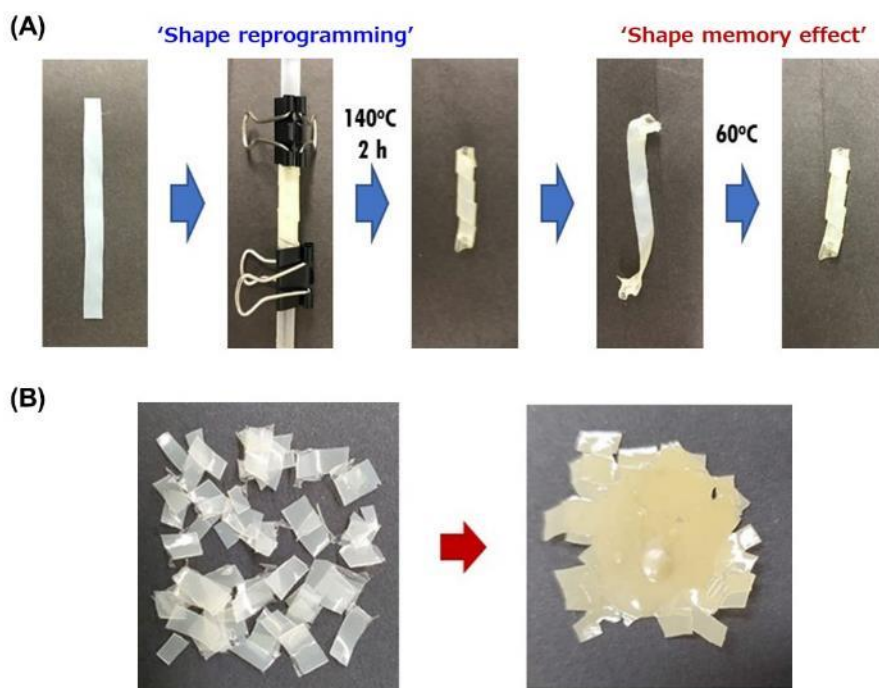


図 28. PCL の semi-IPN 化およびエステル交換反応によるトポロジー変換を活用した形状記憶高分子の機能化 A: 永続形状の書換と書換後の形状記憶特性、B: 材料のリサイクル特性

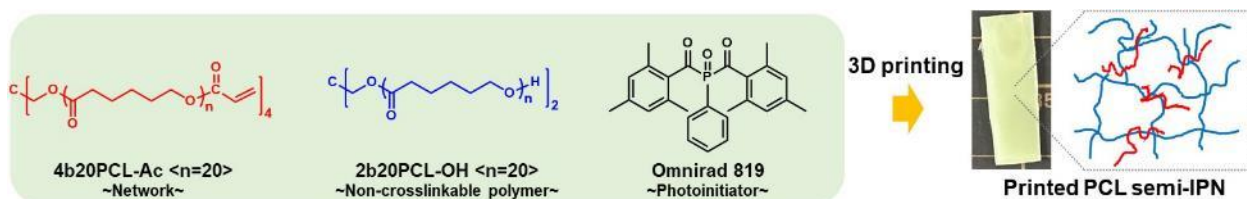


図 29. 4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 光造形用の印刷インクの組成物および印刷した PCL semi-IPN 造形体の写真

低分子量 PCL ジオール(2b20PCL-OH)のブレンドは、高分子量体 PCL の使用時と比較して、ポリマー溶液の粘度を低くすることができるため、DLP 方式 3D プリンターを用いた造形用インクとして有用であると考えられるため、DLP 方式 3D プリンターを用いた PCL semi-IPN 造形体の作製を試みた。PCL semi-IPN 造形体作製のインクは、ネットワークを形成する 4b20PCL-Ac、エステル交換反応を促進するジオール型 PCL として 2b20PCL-OH、光開始剤である Ominrad 819 から調製される(図 29)。実際に調製したインクから上述した 4b20PCL-Ac の最適印刷条件で光造形を行い、PCL semi-IPN 造形体を得ることが出来た。次に、作製した PCL semi-IPN 造形体の形状書換能について評価を行った(図

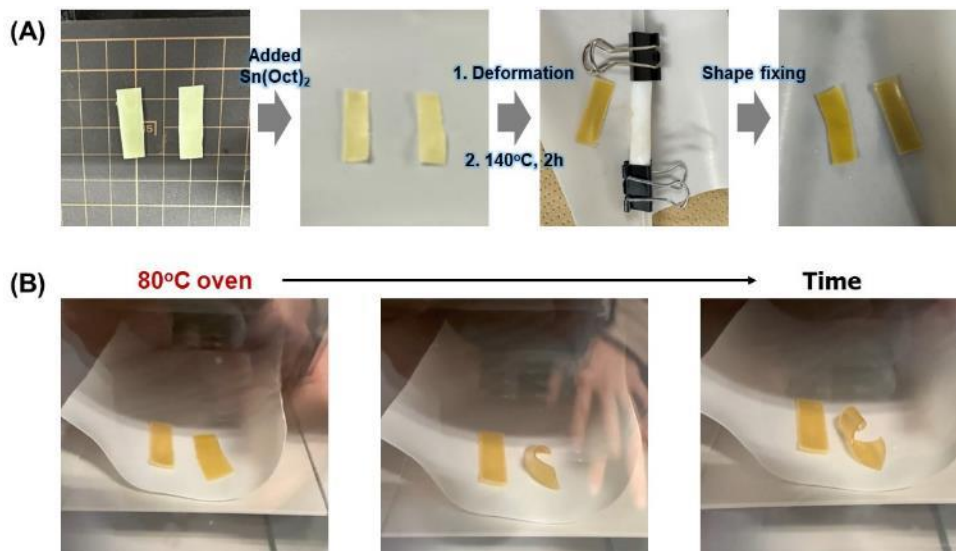


図 30. 4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体の形状書換能および形状記憶効果の評価: (A) 永続形状の書換プロセスと形状固定化、(B) 書換形状の回復プロセス

30)。上述の概念実証実験に倣い、PCL semi-IPN 造形体を DCM に溶解させたオクチル酸スズ(5 wt/v%)の溶液に 30 分間含浸させ、造形体を取り出した後、乾燥により DCM を除去した。触媒を含浸させた PCL semi-IPN 造形体をテフロン棒に巻き付けた状態で、オーブンに入れ 140°C で 2 時間加熱した。テフロン棒に巻き付けた PCL semi-IPN 造形体を回収した後、ガラス板に挟んでフラット形状へと戻すことで、一時的形状への固定を行った(図 30A)。140°C による加熱により造形体の色の変化が認められたが、テフロン棒に巻き付けたサンプルと単純に加熱したサンプルの間で形状等の明確な違いは確認されなかった。フラットな一時的形状を有する PCL semi-IPN 造形体を 80°C のオーブン中に入れると、時間に伴い形状変化を生じることが確認された。この形状変化が起きたサンプルは、テフロン棒に巻き付けた方のものであり、触媒含浸後に元の形状を維持した状態での加熱のみでは形状変化は全く確

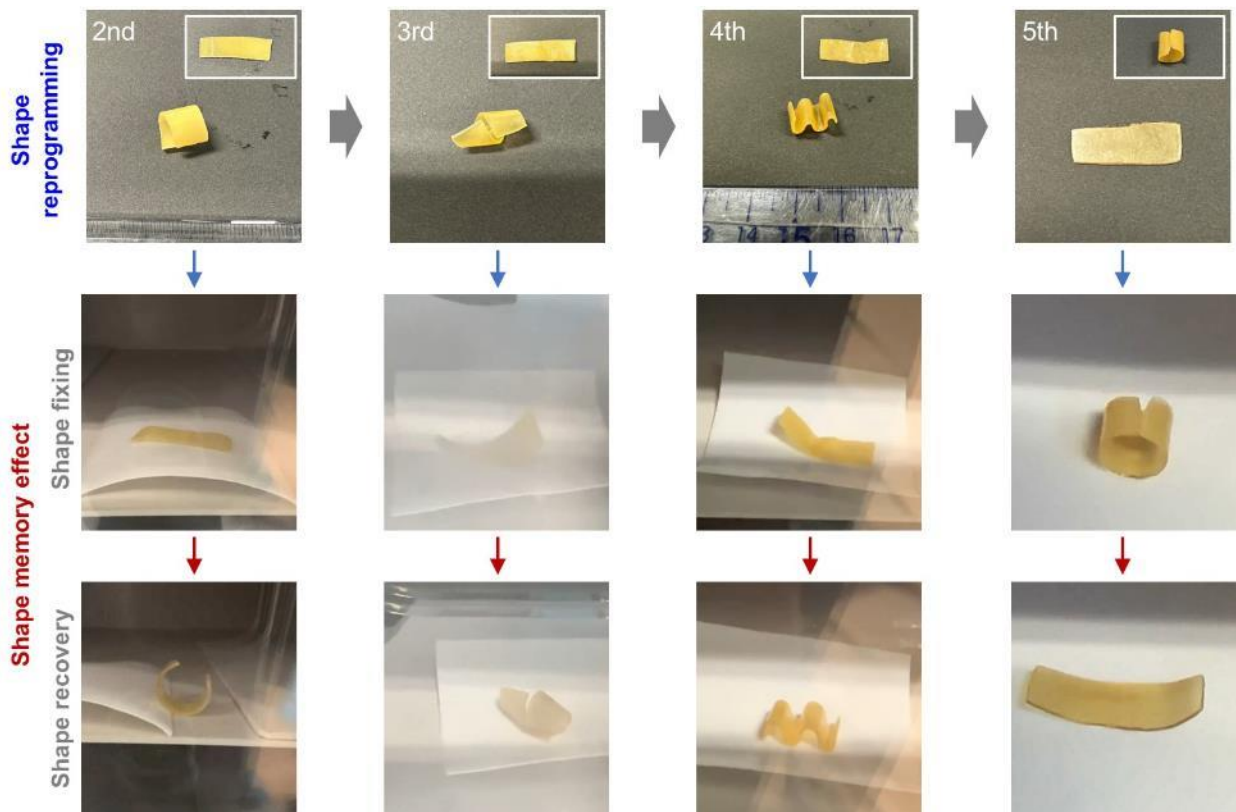


図 31. 4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体の形状書換能および形状記憶効果の繰り返し特性

認められなかった。形状記憶高分子の場合、架橋構造を導入する際の材料形状が熱力学的に最も安定な永続形状として記憶されている。この PCL semi-IPN 造形体の場合は、フラットな短冊形状を印刷したため、本来であればその形状が永続形状として記憶され、他の一時的形状を固定化した後に加熱すると永続形状へと形状回復が起こる。しかしながら、テフロン棒に巻き付けて、エステル交換反応によるネットワークのトポロジー変換を施したサンプルでは、一時的形状固定化後の加熱によりフラットな短冊形状ではなく、ネットワークのトポロジー変換を起こした形状に向かって形状回復が起きた。すなわち、PCL semi-IPN 造形体においても、永続形状を書換えることが可能であることを実証することができた。次に、この永続形状の書換能の繰り返し特性について評価を行った(図 31)。図 30A に示したテフロン棒に巻き付けた際に書換えるプロセスを 1 回目とし、2 回目ではリング形状へ、3 回目ではスパイラル形状へ、4 回目では波状形状へ、そして 5 回目では再度フラット形状へと PCL semi-IPN 造形体を変形させた状態でネットワークのトポロジー変換による形状書換を行った(図 31 上段)。2 回目以降の書換プロセスにおいては、新たに触媒を含浸させるなど処置を行っていないにもかかわらず、少なくとも 5 サイクル目までは効率的な形状書換を確認することができた。また形状を書換えた PCL semi-IPN 造形体の形状記憶特性を検討した結果、様々な形状へと書換えられた PCL semi-IPN 造形体が通常の形状記憶効果のプロセスで変形形状(2-4 回目はフラット形状、5 回目はリング形状)を効率的に固定化することができ、再度 T_m 以上の加熱により新たに書換えられた永続形状へと形状回復することが認められた。

以上の結果は、最終目標として設定した「6. 形状書換能の付与 (書換効率: > 90% 3D造形後に別永続形状へと変換)」を形状記憶高分子の3D造形体において完全に達成できたことを意味しており、材料固有の形状記憶特性を損なうことなく、複数回の形状書換が可能なPCL semi-IPN用の新たな印刷インクの開発とその光造形により得られるPCL semi-IPN造形体の作製に成功したと言える。

自己修復能の付与

上述の形状書換能の付与を実現した PCL semi-IPN 造形体を用い、自己修復能と材料の再利用特性について検討を行った。図 29 に組成物を示したインクと DLP 方式 3D プリンターを用い、4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体を作製した。得られた PCL semi-IPN 造形体を DCM に溶解させたオクチル酸スズ(5 wt/v%)の溶液に 30 分間含浸させ、造形体を取り出した後、乾燥により DCM を除去した。短冊状の形状を有する触媒を含浸させた PCL semi-IPN 造形体を半分にカットし、切断面を軽く接着させた状態で、140℃で一晩の加熱処理を行った(図 31)。

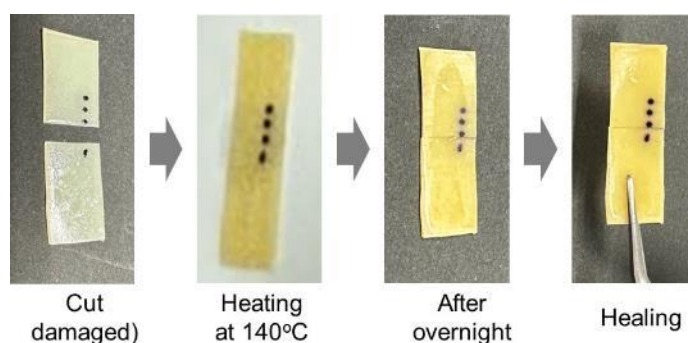


図 31. 4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体の自己修復特性

処理した PCL semi-IPN 造形体は、ピンセットでサンプルの端を掴める状態まで自己修復を生じることが分かった。これは加熱処理により、切断面近傍でエステル交換反応が起こることで部分的な切断部位の修復が起こった結果と考えられる。しかしながら、修復した PCL semi-IPN 造形体を曲げようとするわずかな力で再度切断を生じることが確認された。この結果から、使用した造形体の厚みは約 0.15 mm と薄く、破断面同士を接着させる際やエステル交換反応時に破断面を密着させるような力を印加するのが困難であったため、そのような条件下では破断面の最表面の一部でしかエステル交換反応が起きていない可能性が示唆される。そこでより軽度なダメージを与えた PCL semi-IPN 造形体の自己修復能について検討を行った(図 32)。触媒を含浸させた PCL semi-IPN 造形体の表面にレーザーブレードを用いて切り傷を入れた後、一晩 140℃の加熱処理を行った。加熱処理前後での表面の様子をデジタル顕微鏡により観察を行った結果、加熱処理前ではフィルム中央に線状の切り傷が確認されるのに対し、加熱処理後にその切り傷は確認するのが困難になるまで修復していることが分かった(図 32A)。一方、図 31 とは異なり、造形体を完全に切断するのではなく、1/3 程度破断させたサンプルの場合、造形体の上面と下面側で修復挙動の違いあるものの、一部では破断面を確認するのが困難なほど修復し

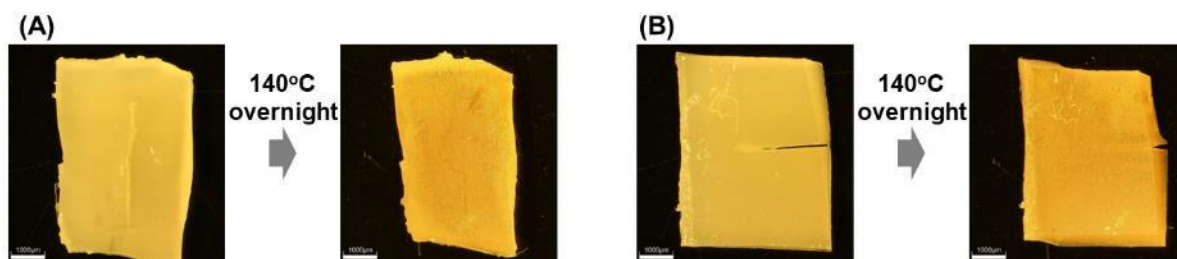


図 32. 4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体の自己修復特性: (A) 表面スクラッチと(B)側方破断による傷の修復挙動 <画像はデジタル顕微鏡により取得>

ていることが観察された(図 32B)。図 31 と同様に、この場合も修復を促すための外部の力は印加していないにもかかわらず、軽度なダメージの場合では一部が完全に修復されたことは興味深い。

以上の結果は、最終目標として設定した「4. 自己修復能の付与(3D造形体の破損・破断部が>90%治癒)」を軽度なダメージの場合に限ってだが、形状記憶高分子の3D造形体において完全に達成できたことを意味している。本研究課題では形状記憶高分子の特徴も考慮して、自己修復プロセスで外部から力を印加することは行っていないが、より切断面や傷口を閉じるような力を印加することでこの自己修復プロセスは劇的に向上すると考えられる。よって、PCL semi-IPN造形体のデザインにより、形状記憶高分子造形体に自己修復能を付与できることを見出すことに成功した。

分解性・再利用特性の付与

PCL は生分解性を有する高分子として知られており、ポリマー主鎖のエステル結合の加水分解によりモノマーユニット単位の構造や水と二酸化炭素にまで分解される。それ故、本研究課題で着目している PCL からなる造形体が分解するのは当然の結果と考えられるため、PCL 造形体のような架橋ポリマーの再利用特性について重点的に検討を行った。特に、化学架橋を導入したポリマーネットワークは化学的に非常に安定であるため、従来ではその材料を新しい材料作製のために再利用するという戦略は取られていない。この架橋ポリマーに再利用特性を付与すると挑戦的な課題に対して、上述した形状書換能や自己修復能の付与を実現した PCL semi-IPN 造形体を用いることで検討を行った。形状書換や自己修復に関する実験と同様、図 29 に組成物を示したインクと DLP 方式 3D プリンターを用い、4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体を作製した。得られた PCL semi-IPN 造形体を DCM に溶解させたオクチル酸スズ(5 wt/v%)の溶液に 30 分間含浸させ、造形体を取り出した後、乾燥により DCM を除去した。図 28B に示した実験と同様、この触媒を含浸させた PCL semi-IPN 造形体を細かくカットしバラバラにし、回収したサンプルを熱プレスすることで再度 PCL semi-IPN 架橋体

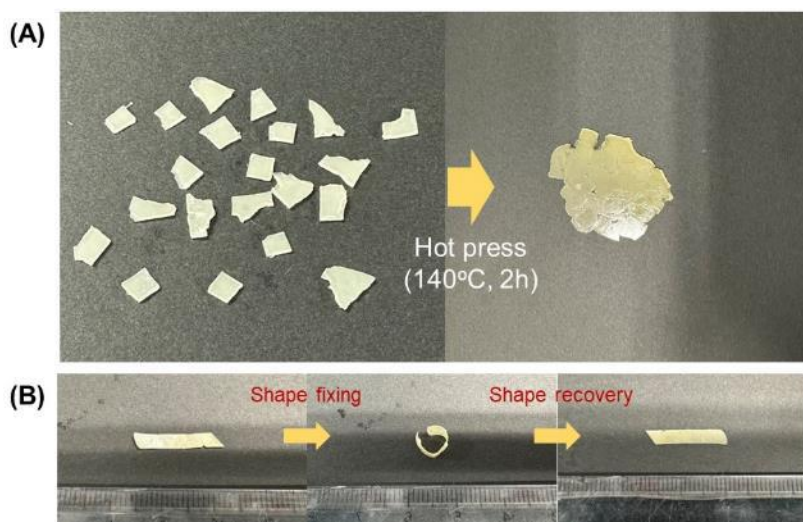


図 33. 4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体の(A)リサイクル特性と(B)リサイクルによって得られた PCL 架橋体の形状記憶特性

ることができる。得られた PCL 架橋体は良溶媒中で溶解することなく、膨潤することも確認できたため化学架橋により安定なシートであることが分かった。この一度回収したサンプルから再調製した PCL 架橋体の形状記憶効果について評価を行った結果、フラットなシート形状からリング形状へと変形した形状を効率的に固定することができ、再度 T_m 以上の加熱により永続形状であるシート形状へと形状回復することができ、元の PCL semi-IPN 造形体と同様、非常に優れた形状記憶効果を発現した(図 33B)。このことから、化学的に安定な PCL semi-IPN 造形体をバラバラにし、エステル交換やネットワークのトポロジー変換を行った場合においても、PCL 架橋体の構造は維持されることを明らかにした。

以上の結果は、最終目標として設定した「7. 分解性や再利用特性の付与(3D造形後に経時的に分解もしくは再利用できる)」を、形状記憶高分子の3D造形体において完全に達成できたことを意味している。化学的に安定な架橋ポリマーを再利用/再加工できることを3D造形体において実証できたことは大変意義深いことであり、3D造形により得ることができる形状記憶高分子系材料の応用の範囲が格段に広がる基盤技術を築くことに成功したと言える。

(2) 形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルの創製と評価

(2-1) 周期的幾何学構造を有する形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルの創製

熱駆動形状記憶高分子 3D 造形体の作製技術を基にシンプルな幾何学構造を導入した 3D 造形体を作製することで、メカニカルメタマテリアル化について検討した。まず、負のポアソン比を示すオーセチック構造を有する 3D 造形体の作製を目的とし、幾何学構造として、既知のオーセチック構造である凹入した六角形状セルを備えるオーセチック・セルをデザインした(図 34A)。オーセチック構造の DLP 方式 3D プリンターを用いた光造形は、4b20PCL-Ac からなるインクを使用し、図 34B に示すポリマー/開始剤濃度と印刷条件で行い、短冊状造形体(コントロール)とオーセチック構造を有する PCL 造形体

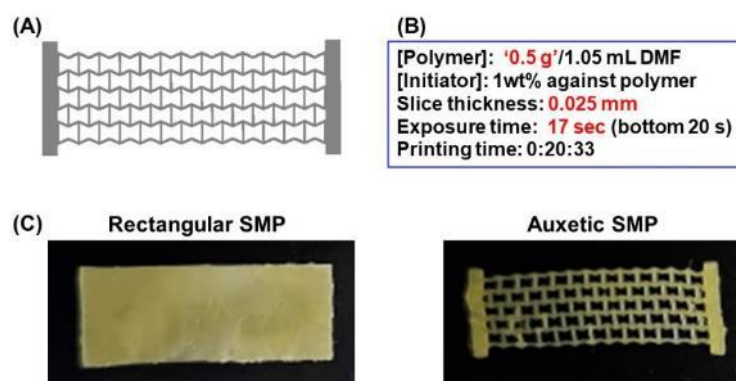


図 34. Re-entrant 型オーセチック構造を有する 4b20PCL 造形体の作製: (A) デザインした構造、(B) 印刷条件、(C) 短冊型とオーセチック構造を有する PCL 造形体

短冊型形状とオーセチック構造を有する PCL 造形体を作製した(図 34C)。これら 2 つの光造形体の室温における引張試験の結果を図 35A に示す。シンプルな短冊型形状とオーセチック構造を有する 4b20PCL 造形体の応力-ひずみ曲線から算出した破断ひずみは、それぞれ~275%と~390%であり、幾何学構造の導入による弾性率(応力-ひずみ曲線の初期傾き)の低下と破断ひずみの増大が認められた。また低ひずみ領域において、引張に対して垂直方向に膨潤する性質を示すこと、オーセチック構造導入

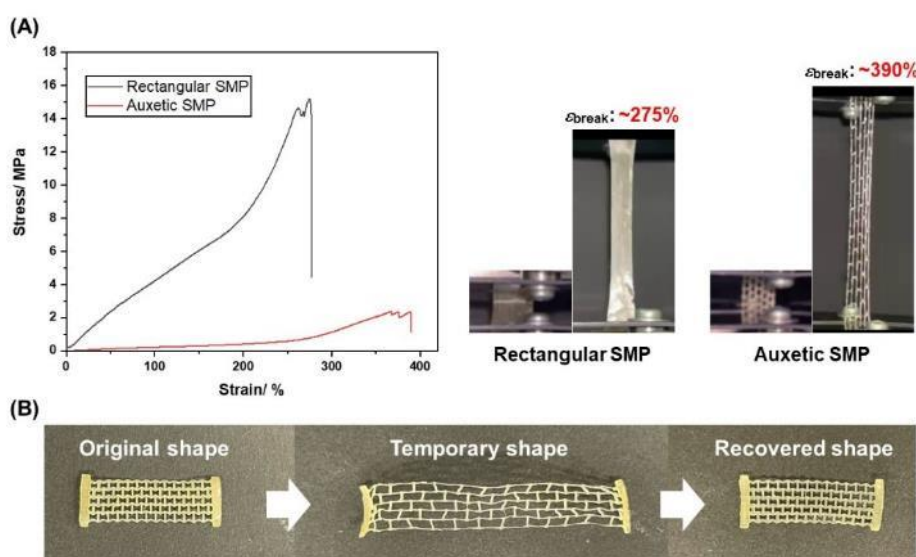


図 35. 異なる幾何学構造を有する 4b20PCL 造形体の力学特性評価
A: 室温での引張試験と変形の様子、B: オーセチック構造を有する PCL 造形体の形状記憶特性

後も 100%の印加ひずみを固定し(形状固定化率:98%)、温度変化により元の形状へと戻る(形状回復率:100%)ことが確認できた(図 35B)。Re-entrant 型オーセチック構造の導入は、負のポアソン比を示す形状記憶高分子造形体が作製できるだけでなく、破断ひずみを 40%程度向上させることを見出したことは大変意義深く、オリジナル印刷素材によって形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルを作製することに成功した。

次に、より複雑な 3D 形状を有する造形体の作製を目的とし、電球傘様構造の印刷について検討した(図 36A)。4b20PCL-Ac からなるインクを異なるポリマー濃度で光造形を行った場合、結果として得られる 3D 造形体のサイズや構造の精緻さに違いが認められ、高ポリマー濃度条件の方がデザインした 3D 形状に近いものが得られることが明らかとなった。DLP 方式 3D プリンターを用いて印刷を行う際、ポリマーは良溶媒である DMF に溶解させているため、ポリマー鎖が比較的膨潤した状態で光造形されていくことが考えられる。

実際に光造形後に洗浄したサンプルを乾燥すると、市販の印刷素材を用いて作製した光造形体と比較して 70-80%程度に収縮した造形体が得られることが分かった。これは、造形後のサンプルサイズの縮小化を考慮した構造/形状デザインの必要性を示唆すると同時に、より細かい構造の作製を実現するための印刷解像度の向上へとつながる可能性を秘めている。また電球傘様構造は、その構造による低密度化により小さな力で大変形させることが可能であり、形状記憶効果を利用するとフラットな 2 次元形状(一時的形状)から 3 次元形状(永続形状)へと次元を跨いでの形状変化を実現することができた(図 36B)。

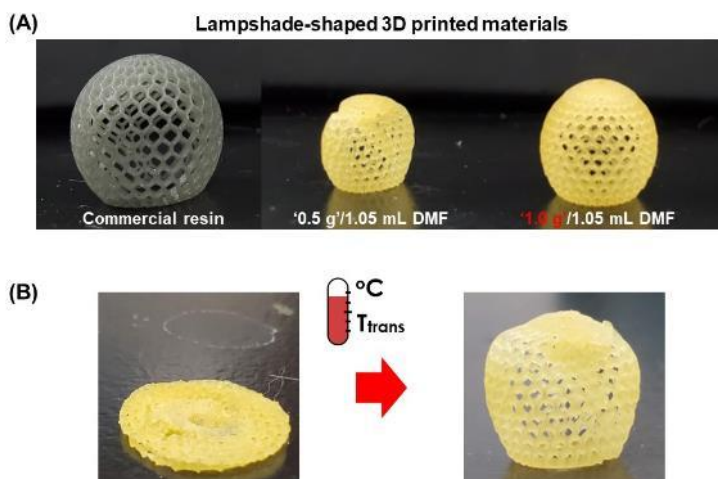


図 36. 複雑な 3D 形状を有する 4b20PCL 造形体:
(A) 市販とオリジナル印刷素材から作製した電球傘構造を有する 3D 造形体、(B) 4b20PCL 3D 造形体の形状記憶特性

以上の結果は、最終目標として設定した「2. メカニカルメタマテリアル化による力学特性の向上(耐荷重性: >50%、伸縮性: >50% <幾何学構造最適化後>)」を、オリジナル印刷素材から作製した形状記憶高分子の 3D 造形体においてほぼ達成できたことを意味している。本研究では、50%以上の伸縮性の向上を目標としていたが、検討した Re-entrant 型オーセチック構造の導入による伸縮性は 40%程度であり、それを実現するためには更なる幾何学構造のデザインが必要となる。しかしながら、形状記憶高分子 3D 造形体においてもシンプルなオーセチック構造をデザインすることで形状記憶特性という固有の材料特性を損なうことなく、負のポアソン比を示す材料を作製することに成功した。オリジナル印刷素材からオーセチック構造だけでなく電球傘のような複雑な三次元形状を作製することも可能であるため、本研究課題で構築した材料の基盤技術がより複雑な幾何学構造のデザインや印刷にも対応可能であることを実証できた。

(2-2) 形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルの刺激応答性評価

本項目では、形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルの新奇物性探索として、スイッチング機能を有するメカニカルメタマテリアルを創製することを目的とした。同密度でありながら異なる力学特性を発現することが予想される三種類の構造を印刷デザインとし、4b20PCL-Ac からなるオリジナル印刷素材のインクから形状記憶高分子 3D 造形体を作製した(図 37)。実際には、印刷する 3D モデルとして Diamond、Voronoi、Dealloying を選定し、⁸有限体積法(FVM)による数値解析の結果からこれら構造が同密度でありながら異なる力学特性を示すことを計算科学的に確かめた(図 37A)。FVM 解析の結果、Voronoi 構造が一番硬く、それに続いて Diamond 構造、Dealloying 構造の順に硬さは低下する。これらの 3D モデルの印刷を DLP 方式 3D プリンターにより試みた結果、Voronoi 構造、Diamond 構造、Dealloying 構造の三種の 4b20PCL 3D 造形体を得ることができた(図 37B)。Diamond 構造の規則的構造に対して、Voronoi 構造や Dealloying 構造は 3D モデル設計時から局所で連続的ではない構造が見ら

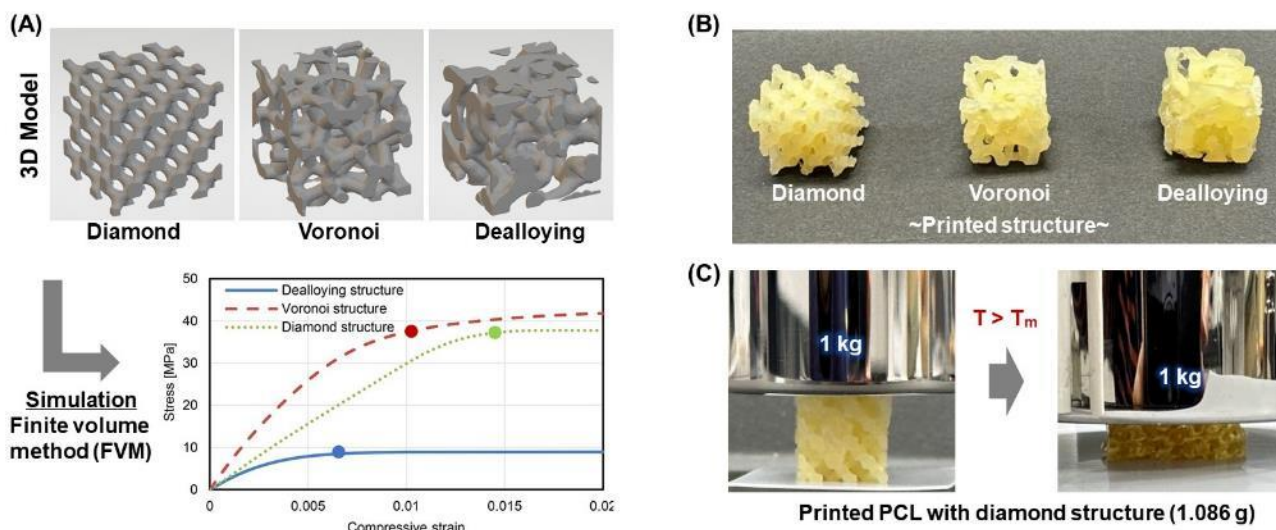


図 37. 同密度でありながら異なる力学特性を発現する形状記憶高分子 3D 造形体のデザインとその造形物の刺激応答性: (A) デザインした 3 種の 3D モデルと有限体積法(FVM)による力学特性の計算シミュレーションの結果、(B) 3D モデルを印刷して得られた 4b20PCL 3D 造形体、(C) 4b20PCL 3D 造形体の温度変化に対する変形挙動

れ、実際に印刷した Voronoi 構造と Dealloying 構造の 4b20PCL 3D 造形体は部分的な欠陥を有していることが分かった。そのような問題から、これら三種の構造の中から Diamond 構造に着目し、スイッチング機能を有するメカニカルメタマテリアルとして機能するかについて検討を行った(図 37C)。Diamond 構造を有する 4b20PCL 3D 造形体は、その重さが 1.086 g であり、 T_m 以下では 1 kg の重りを乗せても全く形状を変化させないことから、自重の 920 倍の重さにも耐え構造を維持できることが分かった。一方、この 4b20PCL 3D 造形体を T_m 以上に加熱すると PCL が結晶相から非晶相へと転移し材料が軟化するため、1 kg の重りを乗せた負荷により構造変化を生じた。この荷重条件下での構造転移は、単純な立方体構造では確認されないため、Diamond 構造を導入したことによる材料の低密度化によって誘起されていることが明らかとなった。FVM による理論解析では、Voronoi 構造はより高強度の構造であることが予想されているため、同じ 1 kg の荷重を負荷した場合には結晶-非晶転移に基づく材料変形が抑制され、逆に Dealloying 構造ではより大きな変形を生じることが予想される。すなわち同じ材料であっても、荷重負荷に対する耐性や変形特性を構造デザインや PCL の温度応答性によって自在に制御できる可能性があるため、ここで得られた結果は、力学特性に付随するマクロな変形特性をスイッチング可能なメカニカルメタマテリアルの開発に極めて重要な知見となる。

形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルが刺激応答性を発現できることを実証できたため、実施項目 (1) で実施した機能化について形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルを用いて検討を行った。図 36 に示したより複雑な三次元形状である電球傘構造を有する PCL semi-IPN 造形体を作製し、形状書換能とそれに付随する形状記憶特性について評価を行った(図 38)。図 29 に組成物を示したインクと DLP 方式 3D プリンターを用い、4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる電球傘構造の PCL semi-IPN 3D 造形体を印刷作製した。得られた電球傘構造を有する PCL semi-IPN 3D 造形体を DCM に溶解させたオクチル酸スズ(5 wt/v%)の溶液に 30 分間含浸させ、造形体を取り出した後、乾燥により DCM を除去した。また、コントロールとして 2b20PCL-OH と触媒を含有しない 4b20PCL 造形体も併せて作製した。この触媒含有と非含有の電球傘構造を有する PCL semi-IPN 3D 造形体と 4b20PCL 造形体を高さが 1/3 程度になるように押し込んだ状態のまま 140°C の加熱処理を行ったところ、2b20PCL-OH と触媒の両方を含有した PCL semi-IPN 3D 造形体のみでエステル交換反応によるネットワークのトポロジー変換が生じることが確認された。また、このトポロジー変換の際に観察される造形体の色の変化は、触媒を含有させていないサンプルではほとんど起きなかったため、この加熱処理におけるサンプルの色変化でトポロジー変換が生じたか否かを判断できる可能性も示唆された。永続形状の形状書換を行った造形体を形状記憶効果により、フラットかつ二次元形状となるよう変形させ一時的形状として固定させた。このフラットな二次元形状となった造形体は、 T_m 以上の加熱により形状変化を誘起し、2b20PCL-OH と触媒を含有しない 4b20PCL 造形体では元の電球傘構造へと、2b20PCL-OH と触媒の両

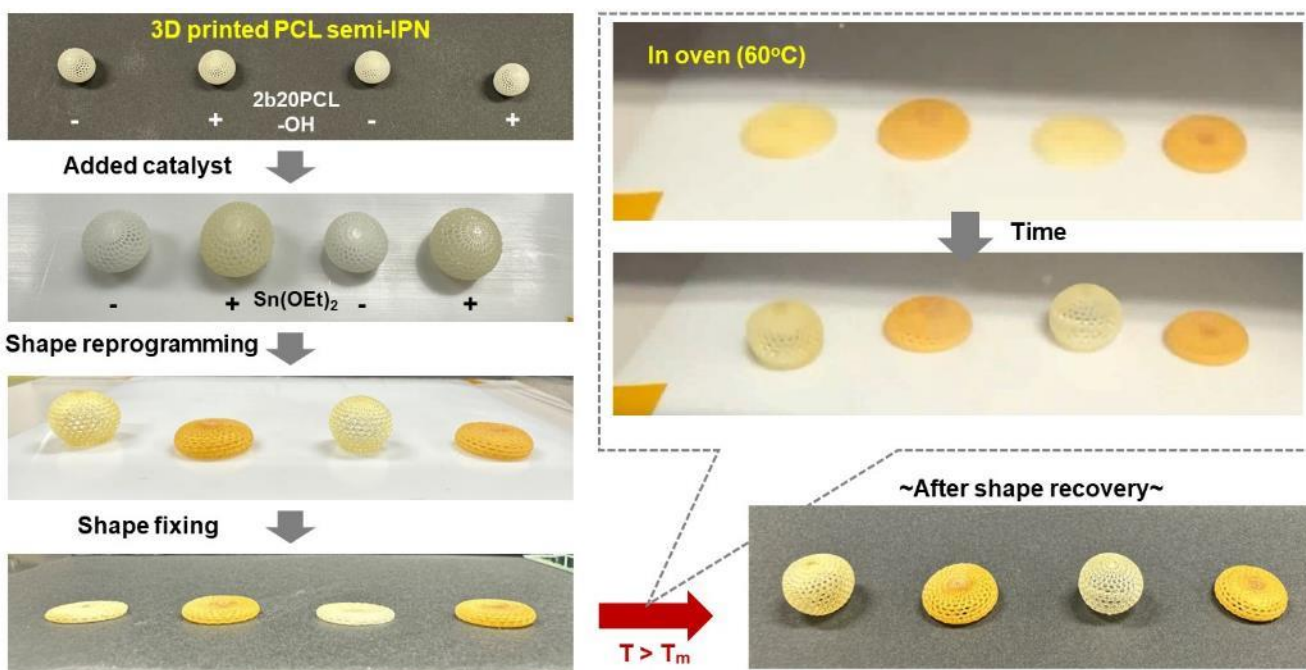


図 38. 電球傘構造を有する形状記憶高分子 3D 造形体の形状書換および形状記憶特性 (サンプルには 4b20PCL-Ac と 2b20PCL-OH からなる PCL semi-IPN 造形体を使用)

方を含む PCL semi-IPN 3D 造形体では書換形状の潰れた電球傘構造へと形状回復することが確認された。上述した通り、構造充填率が 100%、すなわち完全に詰まった球状構造では手で変形させることが困難であるため、この材料の低密度化はより変形させやすい柔軟な構造を提供する。このように電球傘構造のように複雑な 3D 形状を有する PCL semi-IPN 造形体であっても構造デザインによる力学特性の制御が可能であり、さらに形状書換能や形状記憶特性を発現させることに成功した。

以上の結果は、形状記憶高分子 3D 造形体に幾何学構造を導入することによるメカニカルメタマテリアル化が可能となり、さらに外部刺激印加による力学特性スイッチングとそれに基づく新奇な機能発現を見出す基盤技術として有用であることを明確に示している。本研究課題で構築した材料の基礎基盤研究は、4D 印刷技術を活用した様々な分野の発展を急速にするいわば触媒的役割を成す革新的技術や材料の創製に大きく貢献するものであると考えられる。

(3) プロジェクトの総合的推進

各要素課題に関する研究の進捗を管理するため、研究課題全体の進捗状況や方向性について毎月ミーティングを開催し、研究課題に取り組んだ。また、(2-1)に挙げた計算科学シミュレーションの導入については、当機構の構造材料研究拠点(研究分担者)との連携を図り、構造デザイン、モデリングや材料変形挙動の数値シミュレーションが行える体制を整えた。本委託業務の実施により得られた関連成果について、学術論文を2報、国内外の学会で計9件の発表を行い、多くの研究者と意見交換を行った。

参考文献

1. A. Lendlein and S. Kelch, *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, **41**, 2034-2057.
2. M. Behl, M. Y. Razzaq and A. Lendlein, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 3388-3410.
3. M. Behl, K. Kratz, J. Zotzmann, U. Nöchel and A. Lendlein, *Advanced Materials*, 2013, **25**, 4466-4469.
4. K. Uto, K. Yamamoto, S. Hirase and T. Aoyagi, *J. Control. Release*, 2006, **110**, 408-413.
5. A. Fulati, K. Uto and M. Ebara, *Polymers*, 2022, **14**, 4740.

6. A. Babaie, M. Rezaei and R. L. M. Sofla, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, **96**, 53-68.
7. M. Behl and A. Lendlein, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 3335-3345.
8. X. Zheng, X. Guo, Y. Yang, Z. Fu, K. Du, C. Wang and Y. Yi, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**, 16803-16809.

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

研究開始時点において、3Dプリンターを用いた形状記憶高分子造形体の変形特性で、400%のひずみ変形を達成したものが世界最高の大変形性を示すのであり、FDM方式3Dプリンター用のフィラメントとして市販されていた。そのような最高性能の形状記憶素材でさえ形状記憶特性の指標である形状回復率は、100%ひずみ時に90%程度であった。本研究課題では、分岐構造や鎖長を精密に制御したポリマー合成を基軸としたSLA/DLP方式プリンター向けのオリジナル印刷素材・インクを開発し、印刷条件の最適化を行うことで、当初の目標であった500%を遥かに上回る700%以上のひずみ変形を達成した。驚くべきことに、この造形体は700%ひずみ時の形状固定化率と形状回復率がほぼ100%という驚異的な大変形/形状記憶特性を示し、世界最高性能の形状記憶高分子3D造形体を作製することが出来た。さらに、オリジナル印刷素材・インク開発を通じて、形状記憶のスイッチング温度(高分子の転移温度)や結晶性を制御するための設計指針を構築することもできた。形状記憶高分子材料は、自動車/航空/宇宙産業、医療産業さらには衣料/日用品まで多くの分野への応用が期待されており、その実用化には優れた変形特性と形状記憶特性を有する材料が求められている。本研究課題を通じて生まれたアイデアは、形状記憶高分子の高機能化や高付加価値化の新たな材料設計指針となる可能性がある。

また、形状記憶高分子のメカニカルメタマテリアル化の検討を進める中で、「刺激応答性を有するメカニカルメタマテリアルから、複数の動作をプログラム可能なソフトアクチュエータやソフトロボットを作れるのではないか」という新しいアイデアを着想した。この着想を起点として新しい光駆動形状記憶高分子を作製し、実証実験を行った結果、同じ構造を有するメカニカルメタマテリアルであっても相転移を誘起する光照射の位置を変えるだけで異なる動作を実現できることができ、実際にソフトアクチュエータ/ロボットとして機能することを実証し、学術論文として成果発表できた。材料作製には積層造形法を用いることはなかったが、3Dプリンターを用いるとより機能的なソフトアクチュエータ/ロボットを作製できる可能性があり、副次的成果として記載する。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究では、材料科学分野で活用できる成果として、下記の6つが得られた。

1. 高精細な形状記憶高分子3D造形体作製のためのオリジナル印刷素材/インクの創製
2. 積層造形法による大変形性/高機能性形状記憶高分子材料の設計指針の構築
3. 形状記憶高分子造形体の高付加価値化(形状書換・リサイクル特性等)を実現
4. 形状記憶高分子材料のメカニカルメタマテリアル化の実現
5. 形状記憶高分子メカニカルメタマテリアルの刺激応答性に基づく新奇機能の開拓
6. 形状記憶高分子を用いた4D印刷技術の確立

これら本研究の取り組みにより、新たな形状記憶高分子材料生み出す基盤技術ができたので、この基盤技術を駆使した材料の開発や物性の解明を進めながら材料応用を検討していきたい。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究課題では、形状記憶高分子を活用した4D印刷技術を確立させ、大変形性や高機能性形

形状記憶高分子3D造形体の作製やメカニカルメタマテリアル化など材料科学分野にインパクトを与えることができる興味深い結果を多く得ることが出来た。形状記憶高分子研究において、ストレスフリー条件下で可逆的形状変化を起こす材料の設計は最も困難な課題の一つであるが、その設計論を学術論文として成果発表出来た。また、「4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果」でも述べたように、形状記憶高分子のメカニカルメタマテリアル化の方法論や応用法を示した学術論文も成果発表出来た。また、本研究に関連した形状記憶高分子の材料設計や応用展開について9件の学会発表（うち招待講演4件（国内学会2件と国際学会2件））も行き、第44回日本バイオマテリアル学会では「ハイライト講演」に選出された。「TSUKUBA CONNÉCT #45 ～Life Science Night 地域が本気で作るグローバルスタートアップ拠点～」にてつくば発の最新技術として関連技術の講演を行った。研究代表者が取り組んだ形状記憶高分子の4D印刷技術は、「NHK BS プレミアム 超常現象はじめました～よみがえるミイラ&ヤモリ人間～」（初回放送：2023年3月18日）の中でも取り上げられ、アウトリーチにも貢献できた。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

本研究課題は、物質・材料研究機構に所属する研究者と業務を補助する研究業務員に加え、東京大学（現在は、東京医科歯科大学）の研究者に研究協力者として参画してもらい実施した。研究の実施では、研究代表者が研究全体の総括と研究全般の遂行、研究分担者の1名がメカニカルメタマテリアル評価、もう一人の分担者が3D造形体の数値シミュレーションによる力学的特性評価と印刷用3Dモデルのデザインを主に担当した。研究協力者からは、メインで用いたDLP方式3Dプリンターや構造デザインに関する助言を頂いた。実施項目がポリマー合成から3D印刷条件の最適化、材料物性や機能評価と多岐にわたっていたため、研究補助者と共に実験を並行して進めたが、ほとんどの研究参画者が同一所属であったため、研究の実務担当者とはほぼ毎週、全体では3カ月に1回程度、対面で研究進捗や今後の研究方針について議論を行った。研究体制として高分子科学、材料科学、計算科学の異なるバックグラウンドを持つ専門家で編成されており、それぞれの専門性を活かしながら研究を円滑に進めることができた。

5. 2 経費の効率的執行

本研究の実施期間中は、研究計画に従って、必要な経費を無駄なく効率的に執行できるよう努めた。当初想定していなかった課題に直面したり、逆に想定以上に研究が進んだりすることもあり、若干の研究/予算計画や経費執行の変更も生じたが、研究はおおむね順調に進行し、当初の研究計画に沿ってプロジェクトを実施できた。

6. まとめ、今後の予定

外部刺激を受け3D印刷体の形状が変化したり、自ら構造を組み立てたりできる4D印刷技術は、米国のガートナー社が発表した「先進テクノロジーのハイプ・サイクル：2018年」版において、最も注目度の高い先進テクノロジーとして挙げられ、我々が活動する生活空間やワークスペースのスマート化に欠かせない中心的技術になると予想されている（図39）。よって、4D印刷技術を用いた材料の開発は、消費者製品、ヘルスケア、自動車、建築、航空宇宙を含む産業全体を変革する可能性がある。本研究課題で焦点を当てた形状記憶高分子3D造形体およびそのメカニカルメタマテリアル化は軽量かつ柔軟な特性を活かし、また力学特性を構造により制御できるという観点か、スマート薬理学、個別化・精密医療、組織工学や再生医療のための細胞や組織の足場材料としての利用が期待できる。本研究で確立した形状記憶高分子を基軸とする4D印刷技術により、生体内の目的部位に到達した後、最終形状へと戻るもしくは拡張・収縮するスプ

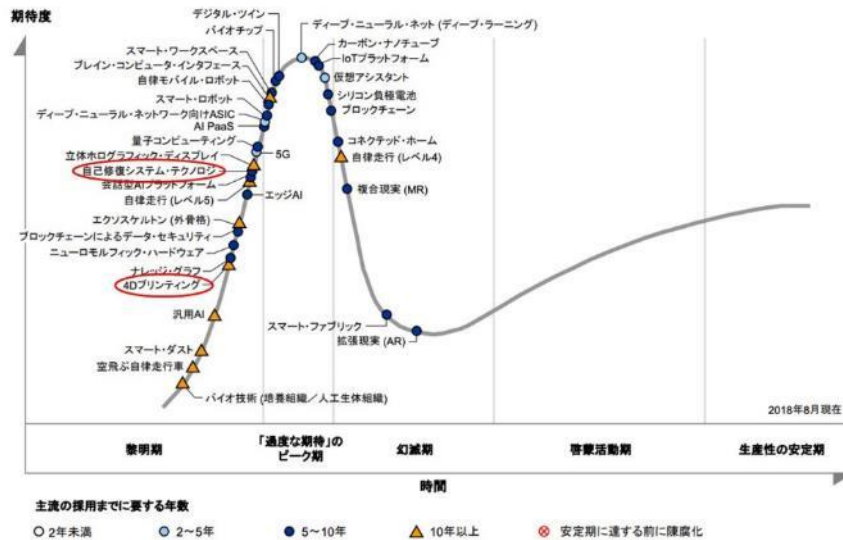


図 39. 2018 年に米ガートナー社が発表した先進テクノロジーのハイプ・サイクル
4D 印刷技術は黎明期にあり、透過的なイマージブ・スペースのトレンドに分類されている。本研究で機能性として導入予定の自己修復システムも挙げられている。

リントやステント材料を作製できるため、低侵襲性と治療効果の向上を同時に達成することが可能になると期待される。よって、確立した4D印刷技術を更に深化させ、形状記憶高分子初のバイオメディカルデバイスの実用化を目指した材料開発を行っていきたいと考えている。

また、4D印刷材料は、製造、輸送、取り扱いにかかるコストが少なく済むため、資源と労力の節約につながり、更に再利用特性などの機能を付与できれば、それによって持続可能な環境の確保にも貢献することができる。これら4D印刷技術関連の産業は、2025年までに500億円超の価値を見出し、今後5年間で40%以上のCAGR（年平均成長率）で成長するとの試算が出ている（Market Research Report 2017）。世界の人口増加は今後30年間で97億人に達すると予想され、次々にメガシティが誕生することは自明であり、このような急速なメガシティ化に対応するためにも製造業や素材の流通の変革は必須である。4D印刷技術は単純な材料科学の目新しさとしてだけでなく、持続可能な開発目標の達成や社会構造全体まで影響を及ぼす技術であるためその波及効果は極めて大きいと言える。本研究では、材料科学分野で活用できる多くの基盤技術や材料の設計指針が得られており、それらの成果が上述の応用展開に貢献できると確信している。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	2件
学会発表	9件
展示・講演	1件
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

該当なし