

令和 5 年 5 月 20 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20956

研究課題名(和文)セルロース・ナノファイバーに基づく力学的メタマテリアルの開発

研究課題名(英文)Development of mechanical metamaterial based on cellulose nanofibers

研究代表者

花崎 逸雄(HANASAKI, Itsuo)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10446734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、曲げに対する柔軟性を持ちながら伸縮性の乏しいセルロースナノペーパーに対して、キリガミ機構に基づく力学的メタマテリアルの方法により著しい伸縮に対する柔軟性を実現するだけでなく、フレキシブルデバイスやソフトロボティクスにおける応用場面で重要となる多数の反復変形に対する力学的なレジリエンスを確保するための設計指針を実証した。また、手作業による原理実証を超えた拡張に欠かさないオリガミ機構の実装方法として、レーザー加工と我々の名付けたウェット接合の方法を組み合わせることにより、多品種少量生産や複雑化への設計対応が可能なプロセス技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、実用上の具体的な重要性を持つ物質であるセルロースナノファイバーの重要な形態の一つであるナノペーパーを最大限活かすための力学的な進展をもたらした。その手段は、力学的メタマテリアル(機械的メタマテリアル)という基礎学術上の概念を通じて具現化したものである。両者の融合が重要なことに疑いの余地はないが、実際にはそれぞれの文脈で最大限に評価されるための追究がなされている。もし、一方を単にもう一方に応用するだけならば小さな前進である。しかし、本研究では具体的な材料を本格実用する上で欠かさない技術課題を汎用性のある方法で解決するという大きな前進を以って、単なるケーススタディを超えた意義を示した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have extended the mechanical response of so-called nanopaper consisting of cellulose nanofibers. The nanopapers are flexible for bending deformation but elongation is nontrivial to attain. We have implemented Kirigami structure on cellulose nanopapers and enabled the flexible deformation also for elongation. Furthermore, we have established the design principle of mechanical resilience for the mechanical metamaterial based on the Kirigami structure of cellulose nanopapers. The mechanical resilience is evaluated by the residual strain defined for the whole macroscopic structure. The stress defocusing for Kirigami structure is validated as the means of improving mechanical resilience.

In contrast to the Kirigami-based metamaterial, we have also established the processing technology to implement Origami structures on cellulose nanopaper.

研究分野：応用力学

キーワード：セルロースナノファイバー ナノペーパー 力学的メタマテリアル 機械的メタマテリアル キリガミ
オリガミ レジリエンス ソフトロボティクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

セルロースナノファイバーは植物由来の素材であり、セルロースナノファイバーからなるナノペーパーは透明な紙とも言える環境負荷の低いシート状の材料である。そして、稠密な集合組織ゆえにプリンティッドエレクトロニクスの基板用の材料として有用であり、曲げ変形に対する柔軟性ゆえにフレキシブルデバイスの基板用の材料としても有用である。そのため、これまでにプリンティッドエレクトロニクスとフレキシブルデバイスの両方の文脈での機能実証が盛んに報告されてきた。特に、センサデバイス応用としては、ウェアラブルである用途も含んで有効性が謳われてきた。ただし、多様な曲面に適應させようと考えれば、曲げ変形だけの柔軟性は適應性に限界がある。また、実装・応用場面では変形が繰り返されることも想定される。これに対して、従来からシリコンゴムの伸縮性と耐久性を活用したデバイス開発事例が盛んに報告されている。ただし、シリコンゴムの伸縮性は、そこへ実装する電気素子自体にも伸縮への適應性を要求する。そのような素子も開発されているが、仕様要求の厳しい側面である。生分解性などの環境性能を併せてデバイスの機能として考える場合、これらの変形に対する特性の違いを克服する設計指針が必要である。そして、素材の物性だけに頼るのではなく、空間解像度のもう一段階粗い階層で構造を設計することにより、力学特性・変形挙動を拡張する力学的メタマテリアル (mechanical metamaterial; 機械的メタマテリアルとも呼ばれる) の方法論が有効である。曲げ変形に柔軟なシート状の構造において特に代表的なのは、オリガミ機構とキリガミ機構である。オリガミ機構は、長らく剛体とヒンジによる剛体折りの幾何学的な追究が成されてきたが、ソフトマテリアルの変形を積極的に活かす試みも次第に増えてきている。キリガミ機構は曲げ変形の組み合わせによって伸縮性を実現する構造などで重要である。ただし、セルロースナノファイバーから成るナノペーパーにおいて、力学的メタマテリアルとしての機能拡張の議論は乏しい。ごく僅かな関連報告事例でも、曲げ変形を伴うオリガミ機構の議論は手作業によるもので、キリガミ機構に関して反復変形に対する力学的な復元特性の議論は無い。つまり、一般的な力学的メタマテリアルの研究情勢はあまり材料固有の物性に注目せず、ナノペーパーの機能拡張では力学的メタマテリアルの設計原理を本格的に追究する試みはなかった。しかし、両者の本格的な融合による相乗効果は、環境に優しいデバイス技術開発で極めて重要である。

2. 研究の目的

セルロースナノファイバーで構成したナノペーパーに基づいて、力学的メタマテリアルのアプローチにより単純なナノペーパーの構造に無い力学特性をマクロな形で実現し、具体的な応用上も重要な素材を最大限活かす実証事例を足場として、学術的に新たな基礎的知見を明らかにすることを目的とした。特に、フレキシブルデバイスやソフトロボティクスへの応用を視野に入れて、これまで当該及び関連分野で議論されていなかった、反復変形挙動に対する力学的なレジリエンスを確保する設計指針を具体的に提案・実証する。また、キリガミ機構と並んで重要なオリガミ機構について、その手作業に依存しないナノペーパー上へのパターン実装方法を確立する。

3. 研究の方法

本研究では実験を基軸として知見を獲得した。ただし、その主眼は理論的な側面も含んでいる。最も主な実験では、セルロースナノファイバー分散水を乾燥させてナノペーパーを作製し、ナノペーパーへキリガミ機構を実装した試験片に対して、自作の反復引張試験機にて変形挙動と力学的なレジリエンスを評価した。切り込みのパターンを多数ナノペーパー上に実装するために、安価なタイプのレーザー加工機を用いた。ここで、ナノペーパーは透明であるためレーザー加工は容易でないが、先にインクジェット装置で不透明な線を描画しておき、そこにレーザーを照射することによって目的に対して十分な精度のレーザー加工を実現した。キリガミ機構の具体的な設計形状は無限に考えられるが、上述のように力学的なレジリエンスを高める設計指針に焦点を当てるため、基本となるキリガミ機構には、一般的に知られている互い違い破線型のパターンを採用した。このパターンは、曲げに対して柔軟でありながら伸縮性の乏しいシート構造体に巨視的な構造全体での伸縮性を与える役割がある。力学的なレジリエンスの評価には、材料試験時の反復引張のサイクルにより生じる巨視的な残留ひずみの大きさを指標として定義した。つまり、あらかじめ決めた最大ひずみ量まで引っ張った後に初期状態の両端間距離に試験機のチャック位置を戻した際に、平坦な状態に戻らず巨視的に伸びた状態に留まる程度を評価した。ここで、ナノペーパーの面に対して側方からの撮影像はキリガミパターンの伸びによって生じた面外変形に起因する大きな凹凸があるため、全体を多項式でフィッティングすることにより有効長さを評価した。一方、これとは別の実験として、ナノペーパーにオリガミ機構を実装するためのプロセス技術を開発した。後述の通りセルロースナノファイバーの特性とレーザー加工と

を組み合わせた方法であり、手作業による原理実証から大きな前進を可能とする技術である。

4. 研究成果

まず、幅が 32mm で把持部分を含めると長さが 60mm(キリガミ機構部分の長さが 47mm から 49mm 程度)の試験片を構成し、切り込み線分の長さが 1 本あたり 3.6mm から 18mm (破線の線分の間隔は 0.6mm から 3mm)、破線どうしの間隔(つまり帯状部分の幅)が 0.6mm から 3mm となる、寸法比を維持して単位スケールを変えた互い違い破線のキリガミ機構を別々に実装したナノペーパーの試験片に、最大で 50%ひずみまで達する伸長負荷を加えてから元の両端間距離に戻す動作を最大 1000 回繰り返す反復引張試験を実施した。その結果、まず基本的な特性として、反復回数を増やすにつれて残留ひずみが増えてゆくことを確認すると共に、最大ひずみを 50%より小さく 20%に抑えると著しく残留ひずみを抑えられることを確認した。このような具体的な特性を与えるのは具体的なキリガミ機構の寸法比率次第であると考えられる一方で、キリガミ機構の単位スケールのみを最小レベルから 5 倍まで変えた実験を行った結果は、単調なスケール依存性を示さなかった。互い違い破線のキリガミ機構により試料構造全体での伸長変形に対する柔軟性が確保される際には、多数の帯状の構造が分岐現象の一種の形態として面外変形を起こす仕組みが機能する。ここで、面外変形がキリガミ機構の一部分で発現しない場合や、帯状の構成要素毎に面外変形の程度に著しい違いが生じる場合には、試験片毎の残留ひずみのバラつきが生じ得る。逆に、このようなバラつきが共存する中で、キリガミ構造の単位スケールによらず、最大ひずみが大きいほど残留ひずみが大きい傾向は顕著であり、また、最大ひずみがある程度大きい条件では反復回数が残留ひずみを著しく増大させることを確認した。対照的に、最大ひずみを 20%以下に抑えると 1000 回の反復変形でも残留ひずみは数%程度以下に抑えることができた。

さらに、最大ひずみを 50%程度まで大きく確保しながら残留ひずみを抑える方法として、応力集中の緩和に着眼した。キリガミ機構はシート状の構造に多数の切り込み線を導入することで成り立っており、そこへ引張などの荷重を加えれば切り込み線の端部に応力集中が生じる。このことは、従来からの機械工学の材料力学あるいは弾性力学の知見を鑑みれば気付くことができる。しかし、従来の切り欠きに対する応力集中の議論は、堅固な構造材料の破壊を防ぐための内容が主である。すなわち、ソフトロボティクスやフレキシブルデバイスに資するほどの大変形を想定する場面ではない。そして、ナノペーパーの残留ひずみは、弾性変形から塑性変形への不明確な遷移の結果として現れる。その具体的な程度はまさにナノペーパーの物性に起因する。したがって、切り込み線に応力集中が起きることは容易に理解できる一方で、その緩和が何にどの程度効果があるのかは、容易に予見的に断言できることではなかった。実際に、切り込み線の端部の曲率を減らした(つまり曲率半径を大きくした)加工方法で、端部以外が同等の加工であるキリガミ機構を実装した試験片に対して、系統的な反復引張試験を実施した結果、すべての反復回数において残留ひずみを著しく低減できた。従来のキリガミ機構の議論において、反復変形への応答特性が議論されることはなく、本研究では力学的なレジリエンスに注目して、環境負荷の低い次世代材料を援用した場合に遭遇する課題に対して、先駆的に問題解決に資する設計指針を示すことができた。また、この設計指針は具体的なキリガミ機構のパターン形状の詳細に依存せず、端部での曲率を抑えることで汎用性を持つ。さらに、応力集中の緩和自体は、切り込み先端部の曲率半径以外にも設計に盛り込む余地のある指針であるため、その意味でも汎用性が高いと言える。

さて、上述のキリガミ機構においては、セルロースナノファイバーで構成されるナノペーパーの残留ひずみを抑えるために応力集中を緩和したが、それはまたひずみを非局所化する効果としても顕在化していた。これに対して、オリガミ機構の機能発現では折り目が現れる。すなわち、折り目とは局所化された曲げ変形の箇所である。このため、オリガミ機構の機能発現では、キリガミ機構の機能発現とは対照的な現象を追究することになる。従来のオリガミ機構の検討でも、人工衛星の太陽電池パネルのように剛体とヒンジで構成される、いわゆる剛体折りを想定する場合と、そうでなく曲げ変形を扱う場合との 2 系統がある。後者の場合、設計者が意図した通りの折り目をどのように発現させるかという課題がある。一般的な紙製品の大量生産であれば、エンボス加工する際に型に相当する物体を作製して繰り返し援用することも効率的である。しかし、センサ応用などを想定して微細化や複雑形状を将来的に可能にすることや、さらには多品種少量生産で型を幾つも無駄にする経過を回避する狙いから、本研究では型を用いずに、しかもある程度の微細さを確保する方法を模索した。キリガミ機構の複雑なパターンを実装する際に用いたレーザー加工が候補に挙げられるが、透明で薄いナノペーパーに対して折り目の強度を維持したまま溝加工を行うには、焦点合わせの精度が高い必要がある。そこで、折り目の箇所の厚さを減らす代わりにの方法を考案した。それは、単純な切断加工をレーザーで実施したナノペーパーと、切り込み線の無いナノペーパーを互いに貼り合わせることで、折り目の箇所とそうでない箇所に厚さの違いを明確に生み出す方法である。ここで、ナノペーパーどうしを貼り合わせるために、一切接着剤として他の物質を後に残さない方法を考案した。それは水を含ませて圧着することである。これを我々は「ウェット接合」と名付けた。ウェット接合により、レーザー加工で複雑なパターンから成る折り目をナノペーパーに実装する余地が確保できた。そして、平らな状態から面内に圧縮荷重をかけて座屈させる材料試験を行い、その反復ひずみ負荷試験の結果から、十分な耐久性を持つオリガミ機構の実装に成功したことを確認した。

以上のように、本研究では力学的メタマテリアルとしてセルローズナノファイバーから成る透明な紙であるナノペーパーに対して、著しい巨視的な反復伸展挙動を実現すると共に力学的レジリエンスを高めたキリガミ機構を実装することに成功し、尚且つ、ウェット接合の考案とレーザー加工との複合化によりキリガミ機構の変形挙動とは対照的なオリガミ機構の実装にも成功した。環境負荷の低さを兼ね備えた素材として従来から実証事例が盛んに報告されてきたセルローズナノファイバーをセンサ型のフレキシブルデバイスに活用するための方法としても、このような力学的メタマテリアルの方法論を実践的に発展させることで、機能拡張による普及や応用範囲の拡大が見込まれる。さらに、それは広い意味でのソフトロボティクスの一環としても成立する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yugo Shimizu and Itsuo Hanasaki	4. 巻 33
2. 論文標題 Partial structural order of gel-forming material detected as multimodal subdiffusion by logarithmic measure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 455101 (12pp)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ac1cb1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Koyama Naoto, Hanasaki Itsuo	4. 巻 17
2. 論文標題 Spatio-temporally controlled suppression of the coffee-ring phenomenon by cellulose nanofibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 4826 ~ 4833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SM00315A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Koitabashi Takuma, Hanasaki Itsuo	4. 巻 54
2. 論文標題 Drying path dependence in microrheological characteristics of cellulose nanofiber dispersion revealed by single particle tracking	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 295302 ~ 295302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/abf70a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Fujita Tadaoki, Nakagawa Daisuke, Komiya Kazuma, Ohira Shingo, Hanasaki Itsuo	4. 巻 12
2. 論文標題 Resilient Mechanical Metamaterial Based on Cellulose Nanopaper with Kirigami Structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 2431 ~ 2431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano12142431	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤田忠興, 花崎逸雄
2. 発表標題 負のPoisson比を持つペーパー型力学的メタマテリアルの開発
3. 学会等名 日本機械学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川大輔, 花崎逸雄
2. 発表標題 応力集中を緩和したキリガミ機構実装ナノペーパーのレジリエンス
3. 学会等名 日本機械学会大13回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 初鹿勇成, 花崎逸雄
2. 発表標題 ウェット接合構造に基づくナノペーパーへのオリガミ機構の実装
3. 学会等名 日本機械学会大13回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京農工大学工学研究院先端機械システム部門花崎研究室
<http://web.tuat.ac.jp/~ihlab/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------