

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18938

研究課題名（和文）光可逆相変態ポリマーを用いたハンズフリー折り紙によるアクティブ生物模倣界面の創製

研究課題名（英文）Creation of active Biomimetic interfaces by hands-free origami using photo-reversible phase transformation polymers

研究代表者

丸尾 昭二（MARUO, SHOJI）

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00314047

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光・熱可逆相変態ポリマーを用いて、3D物体の展開図を形成し、局所加熱によって3D物体を組立・変形可能な「ハンズフリー折り紙」を研究した。合成した材料を用いてレーザー光で所望の2D・3Dシートを形成できることを実証し、赤外レーザーで局所的に加熱して液化できることも確認した。さらに、2Dシートの折りたたみ実験を行い、単純形状のシートの変形を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、マイクロ3Dプリント技術を用いて生物を模倣した機能界面の研究開発が進められているが、レーザー直接描画であるため、生産性が低く、3D微細構造を大面積に形成することが困難であるという課題がある。本研究では、3D構造体を効率的に大面積に形成する手法として、可逆相変態ポリマーを用いて3D物体の展開図を形成し、光照射によって3D物体を遠隔組立できる「ハンズフリー折り紙」技術を提案・探究した。本技術は、形成した3D構造を光によって変形することも可能であり、動的に特性が変化するアクティブ機能界面への応用も可能である。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated "hands-free origami" that uses photo- and thermo-reversible phase-transforming polymers to form the development of a 3D object, remotely assemble the 3D object by local liquefaction, and then deform or dissolve it. We synthesized a photo- and thermo-reversible phase-transforming polymer and demonstrated that this material can be used to form desired 2D and 3D sheets with laser-scanning exposure. Next, we constructed an optically heating equipment using an infrared laser and succeeded in locally heating and liquefying a sheet. We then produced various 2D sheets and performed folding experiments. As a result, we confirmed that simple sheets can be deformed by local liquefaction by laser exposure. In the future, it will be necessary to optimize the shape and thickness of the sheet and the exposure conditions.

研究分野：ナノマイクロ科学

キーワード：相変態ポリマー 光パターンニング セルフアセンブリー 生体模倣

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

マイクロ3Dプリント技術は、サブミクロンオーダーの加工分解能で任意の3D微小構造体を形成できるため、医療、フォトリソグラフィ、マイクロマシン、機能界面など幅広い分野で活用されている。しかし、マイクロ3Dプリント技術はレーザー直接描画による積層造形を原理としているため、生産性が低く、大面積化(スケールアップ)が困難であるという本質的な課題がある。このため、生物や植物が有する特異な表面微細構造を応用した反射防止構造や撥水表面を形成するには膨大な時間を必要とする。

そこで、本研究では、マイクロ3Dプリントの生産性の低さを解消し、短時間かつ高効率に大面積の微細3D構造を形成する手法として、あらかじめ3D構造体の展開図を形成し、展開図の折れ線に沿って光を照射することで、3D微小物体を自律的に組み立てる手法である「ハンズフリー折り紙」を考案した。本手法では、光可逆相変態ポリマーあるいは光・熱可逆相変態ポリマーを材料に用いることで、光パターニングによって展開図を形成し、その後、展開図の所望の位置で光照射あるいは光加熱することで、相変態ポリマーを固体から液体に変化させて、表面張力によって3D形状を組み立てる。このため、本手法は、3Dプリント技術のように積層造形を行わないので、積層段差のない滑らかな表面の形成が可能であり、短時間に大面積の3D構造体を形成できる。さらに、形成した3D構造体を光照射あるいは光加熱することで、3D形状を変形させることもできるため、動的に特性が変化するアクティブな生物模倣界面への応用も期待できる。

### 2. 研究の目的

複雑な3D微小構造を駆使した反射防止構造や撥水表面などの機能界面の形成に向けて、所望の3D構造体の展開図から自律的に3D微小構造を組み立てる「ハンズフリー折り紙」技術を実現する。この手法では、3D微小構造を形成する材料として、光可逆相変態ポリマーあるいは光・熱可逆相変態ポリマーを用いる。これらの材料は、液体と固体を可逆的に相変態できる特殊な材料であり、固体から液体に変化する際に生じる表面張力によって、展開図の遠隔組立を可能とする。本研究では、我々が合成した相変態ポリマーの硬化・溶解特性を明らかにし、レーザー走査によって展開図を形成するための実験条件を調査する。そして、光照射あるいは光加熱によって相変態ポリマー製の2Dシートの一部を液化し、シートの変形・組立を実現して、アクティブ生物模倣界面への応用を目指す。

### 3. 研究の方法

光可逆相変態ポリマーとして、アントラセン誘導体を側鎖に付与した高分子を合成する。次に、波長300 nm以上の光照射による硬化と、波長300 nm以下の光照射による溶解を確認し、光可逆相変態ポリマーの可逆的な相変態を確認する。この相変態ポリマーを用いて、2Dパターニングを行い、光照射による局所的な溶解を検証する。また、光照射による可逆反応に加えて、光照射によって硬化し、光加熱によって溶解する光・熱可逆相変態ポリマーについても同様の機能検証を行う。そして、作製したこれらの相変態ポリマーを用いて所望の展開図の形状を有する2Dシートを形成する実験を行い、造形条件を探索する。形成した2Dシートに局所的に光照射あるいは光加熱を行うことで液化できることを確認し、このとき生じる表面張力によって2Dシートの組立を実証する。さらに、最適な2Dシートの形状や厚さを調査する実験を行うと同時に、展開図の組立に最適な光照射および光加熱パターンを決定する。

### 4. 研究成果

#### (1) 光可逆相変態ポリマーの合成と機能評価

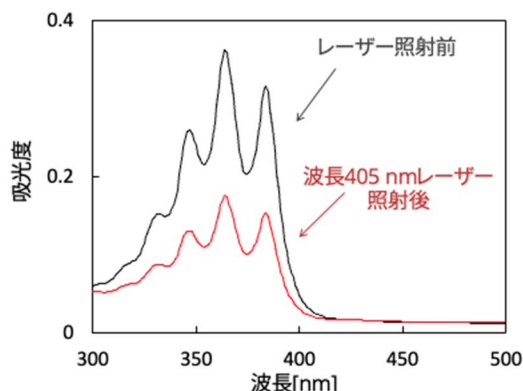
アントラセンの二量化反応を用いた光可逆相変態ポリマーを合成し、核磁気共鳴分析(NMR)や光吸収スペクトルの分析によって、所望の相変態ポリマーが合成できていることを確認した。次に、紫外光(波長365 nm)による光硬化と、紫外光(波長254 nm)による光溶解を確認した。そこで、紫外レーザー光を用いた2Dパターニングを行う実験を試みたが、合成した高分子の粘度が非常に高く、厚みの均一な薄膜シートを形成して、高精度な2Dパターニングを行うことが困難であった。また、硬化と溶解の光可逆反応を繰り返し行ったところ、紫外光(波長254 nm)の照射によってポリマー成分の一部が分解されて組成が徐々に変化することが明らかとなった。よって、この相変態ポリマーは、展開図の組立と溶解を繰り返し行うことが困難な材料であると判断した。

#### (2) 光・熱可逆相変態ポリマーの合成と機能評価

先に述べた結果を踏まえて、光・熱反応によって相変態を行う光・熱可逆相変態ポリマーの利用を検討した。具体的には、光・熱可逆相変態ポリマーを用いた再利用可能な接着剤に関する先行研究(Akiyama, et al., J Adhes., **94**, 799, (2018))を参考にして、アントラセン誘導体を用いた相変態ポリマーを合成した。そして、NMR分析による分子構造の確認および、青色レーザー(波長405 nm)を照射する前後のポリマーの光吸収スペクトルを比較することで、アント

ラセンの光二量化に伴う典型的なスペクトル変化を観測し、所望の相変態ポリマーが合成できていることを確認した(図1)。

図1 アントラセン誘導体を用いた相変態ポリマーの光照射前後のスペクトル変化



(測定試料：溶媒：クロロホルム、濃度： $1.12 \times 10^{-5}$  M)

次に、実際に、この相変態ポリマーを青色レーザー光によって硬化させた後に、180℃まで加熱して液化し、再び青色レーザーを照射することで再度硬化できることを確認した(図2)。この実験により、光・熱可逆相変態ポリマーがハンズフリー折り紙の材料に用いることが可能であることが確認できた。

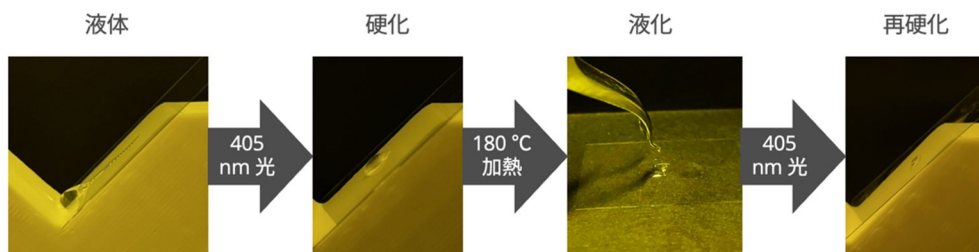


図2 光・熱可逆相変態ポリマーの光硬化と熱溶解の検証実験

### (3) 光・熱可逆相変態ポリマーを用いた2Dシート形状の作製

光・熱可逆相変態ポリマーを用いて、青色レーザー光を走査して正方形の2Dシートの造形実験を行った。図3(a),(b)は、作製した2Dシートの上面図および側面図の例である。この結果から、レーザー走査によって均一な厚みの2Dシートが形成できていることがわかる。さらに、レーザー強度を変更して、形成される2Dシートの厚さ(硬化深さ)がどのように変化するか調査した(図3(c))。その結果、レーザー強度に比例して、硬化深さが大きくなることがわかった。よって、ハンズフリー折り紙に用いる展開図の厚みをレーザー光強度によって制御できることがわかった。

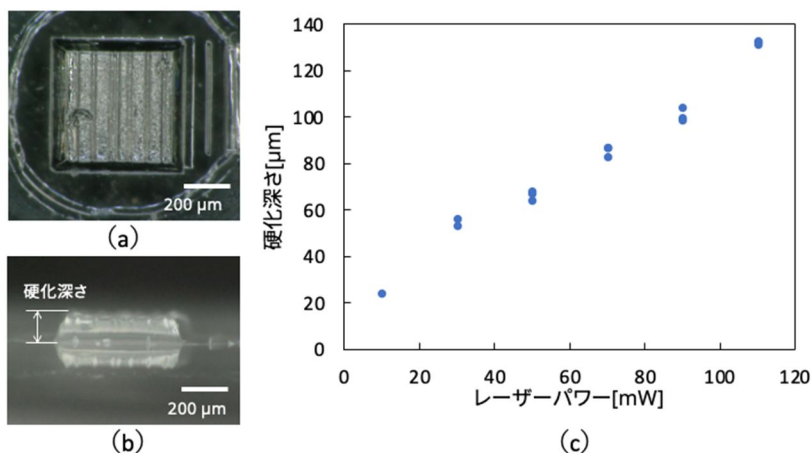


図3 光・熱可逆相変態ポリマーを用いた2Dシートの作製実験。

(a)作製した正方形シートの上面写真, (b)側面写真, (c)硬化深さのレーザー強度依存性

次に、レーザー走査によって複雑な形状の2Dシートおよび3Dシートを作製した。図4(a)は、

星形の2Dシートを作製した例であり、所望のモデル形状を塗り潰すようにレーザー光を走査することで任意の形状を有する2Dシートを作製できることが確認できた。また、図4(b)は、ピラミッド状の3Dシートを作製した例である。この実験結果から、レーザー光を複数回走査することで厚みの異なる3D形状を有するシートを作製できる可能性も確認できた。これらの結果から、レーザー走査条件を最適化することで、相変態ポリマーを用いた展開図を設計通りに作製できることが確認できた。

また、青色レーザーによって硬化させた後、加熱によって液化した材料を、再び青色レーザーによって硬化できることも確認した(図5)。これにより、ハンズフリー折り紙によって組み立てた3D構造を変形し、その後に完全に溶解させて、再利用できることも確認できた。

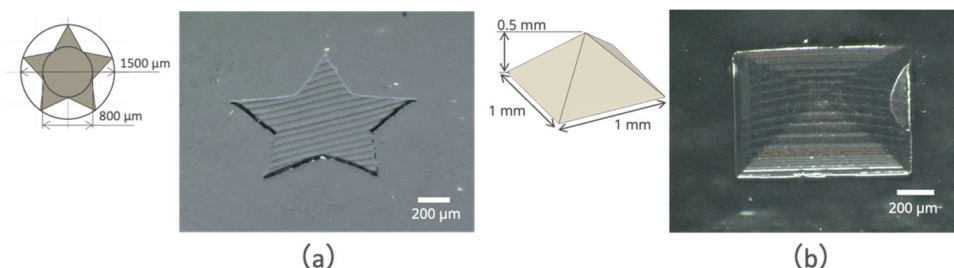


図4 青色レーザー走査による相変態ポリマー・シートの作製実験。  
(a)星形の2Dシート, (b)ピラミッド状の3Dシート

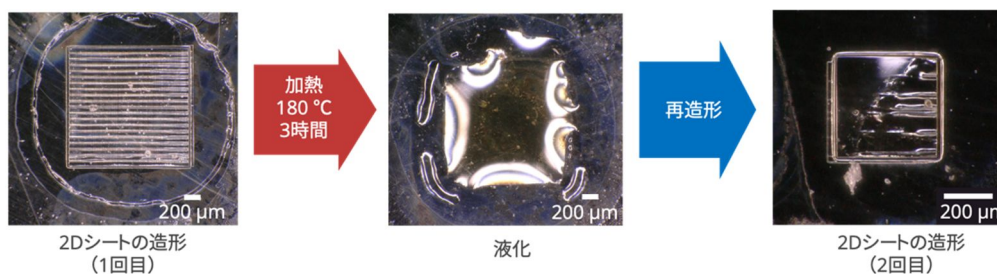


図5 青色レーザー走査によって形成した相変態ポリマーシートの液化後の再硬化実験。

#### (4) シリコン鑄型を用いた2Dシートの作製

2Dあるいは3Dシートを青色レーザー走査によって直接描画する方法に加えて、あらかじめ作製したシリコン樹脂型によって、所望のシートを量産する方法についても検討を行った。まず、光造形法によって、所望の展開図の形状を持つ凸型の樹脂製鑄型を作製し、シリコン樹脂を流し込んで、シリコン樹脂製の反転型を作製した。このシリコン樹脂型に相変態ポリマーを注入し、シリコン樹脂シートで蓋をした後に紫外線(UV)ランプで硬化させた。その結果、数ミリサイズの2Dシート(厚さ:約50~100 μm)を作製することができた。図6は、試作に用いた樹脂型のCAD図および、シリコン樹脂から作製した2Dシートの例である。

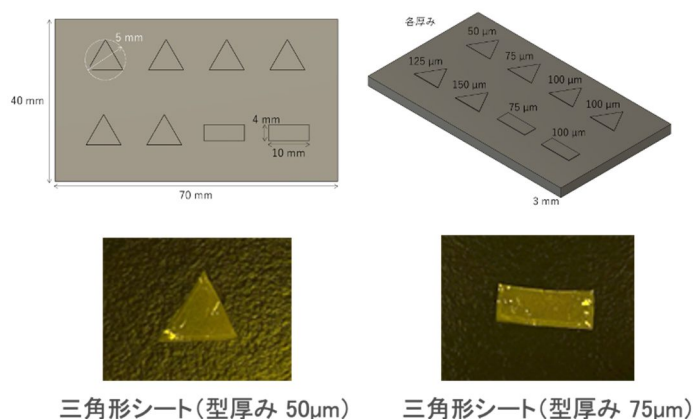


図6 シリコン樹脂型を用いて転写した相変態ポリマーシート。  
(鑄型のCAD図および試作した2Dシートの例)

#### (5) 赤外レーザーを用いた局所加熱による液化と2Dシートの組立実験

作製した相変態ポリマーシートを局所的に光加熱することで液化させて、フィルムを変形し、

所望の展開図を組み立てる検証実験を行うために、炭酸ガスレーザーを用いた光加熱装置を構築した。予備実験として、ガラス基板上に相変態ポリマーシートを設置して、レーザー照射した結果、照射部のポリマーが液化することが確認できた。しかし、フィルムの変形や駆動は確認することができなかった。この原因として、赤外レーザー照射によってガラス基板が加熱されることで、相変態ポリマーの裏面も液化してしまい、表面張力によってフィルムを引き上げる力が減少してしまったと考えた。そこで、赤外線を透過するセレン化亜鉛(ZnSe)製の平凸レンズを基板として用いて、基板の加熱を抑制して相変態ポリマーフィルムのみを加熱する実験を試みた。その結果、炭酸ガスレーザーで130°程度まで加熱したときに、三角形シートの中央部分の表面を部分的に液化させることができた(図7)。そこで、三角形シートの頂点近傍を局所加熱したところ、フィルムの端が動く様子が観察された。具体的には、照射開始後に数分経過したときに、フィルム端点が下がり始め、加熱を停止するとフィルム端点が上昇する様子が観察できた(図8)。これは、加熱による液化によってフィルムが柔らかくなることで自重によってフィルム端点が少し傾き、加熱を停止した際には、表面張力と固化時の収縮によってフィルム端点が持ち上げられたためであると考察した。

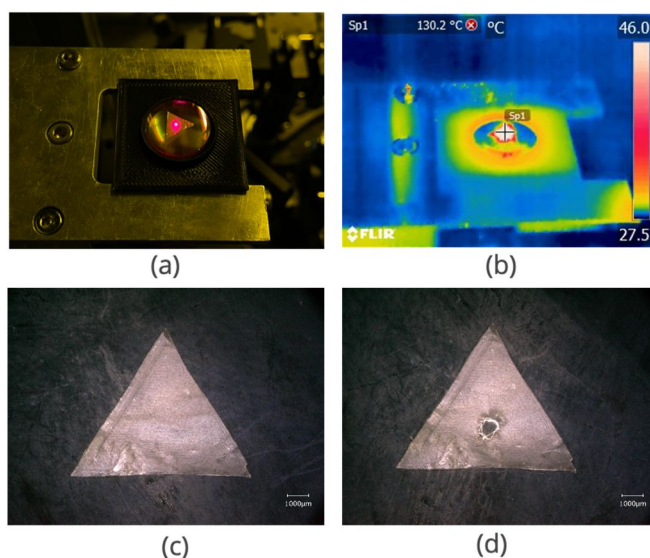


図7 赤外レーザー照射による相変態ポリマー三角形シートの光加熱  
 (a)三角形シート中央部を加熱した様子 (b) 加熱時のサーモグラフィ画像  
 (c) 光加熱前の三角形シート (d) 光加熱直後の三角形シート

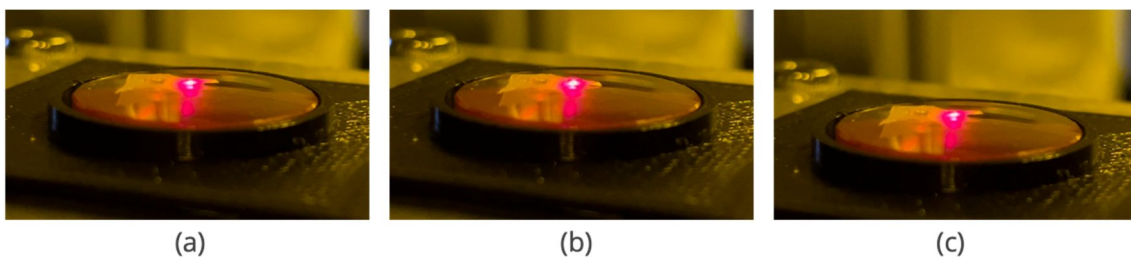


図8 赤外レーザー加熱中の相変態ポリマー三角形シートの挙動  
 (a)光加熱開始時 (b) 光加熱により局所的に液化した状態 (c) 光加熱後

今後、フィルムの形状や厚みを変更して、光加熱時の挙動を詳しく調査するとともに、点露光だけでなく、赤外レーザーを任意形状に走査し、さまざまなパターンで光加熱して液化させ、フィルムに作用する表面張力の大きさや方向を制御して、相変態ポリマーフィルムの自在に駆動・変形させる条件を探索することで、ハンズフリー折り紙による3D構造体の遠隔組立を実現できると考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮臺 和佳菜 , 向井 理 , 丸尾 昭二
2. 発表標題 光熱可逆相変態ポリマーを用いたマイクロ光造形法の開発
3. 学会等名 レーザー加工学会 第100回記念講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	向井 理  (Mukai Masaru)  (10549851)	横浜国立大学・大学院工学研究院・特任教員（助教）    (12701)	

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
---------	---------