

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04691

研究課題名（和文）高分子精密設計に基づく光造形物の階層構造制御

研究課題名（英文）Hierarchical structure fabrication using stereolithography based on polymer precision design

研究代表者

向井 理（Mukai, Masaru）

横浜国立大学・大学院工学研究院・特任教員（助教）

研究者番号：10549851

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：3Dプリンターの造形手法の一つであり、最も高精細な造形が可能な光造形法に用いる光硬化性樹脂に高分子精密設計法を適用した。その結果、使用する樹脂は1つにもかかわらず、造形装置の光照射条件を制御することにより造形物の硬さや透明度といった物性を制御することに成功した。また上記の知見を活用し、導電性が高くフレキシブルな3D造形物を作製可能な光造形用樹脂の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的な、ゴムや樹脂材料は相分離構造や階層構造を制御することにより、要求される多彩な性能を実現している。しかしながら、光造形技術に用いられる樹脂材料の多くは、アクリレート樹脂、メタクリレート樹脂、エポキシ樹脂の3つに限定され多彩な材料特性を実現することは困難であった。本研究では、ミクロな相分離構造とマクロな構造を光造形装置により制御した階層構造の形成に成功した。本研究で得られた成果は高付加価値な3次元造形物を造形する手法として活用できる。

研究成果の概要（英文）：The polymer precision design method was applied to light-curing resins used in the stereolithography method which enables the most highly detailed fabrication method in 3D printers. As a result, although only one resin is used, the hardness and transparency of the fabrication objects can be controlled by controlling the light irradiation conditions of the stereolithography system. Using the above knowledge, they also succeeded in developing a resin for stereolithography that enables the fabrication of highly conductive and flexible 3D objects.

研究分野：材料

キーワード：光造形 3dプリンタ 光硬化樹脂 相分離 階層構造 可逆的付加連鎖移動 重合誘起相分離

## 様式 C-19、F-19-1

### 1. 研究開始当初の背景

近年、3Dプリンターと呼ばれる3次元造形物を出力可能な装置が、製造業を中心に建築・医療・教育・航空宇宙・先端研究など幅広い分野で普及しつつある。これは従来、代表的な手法として用いられる金型では困難であった試作段階で頻りに形状を変更する（ラピッドプロトタイプング）や、個人に合わせた形状が必要となる医療機器の作成、データによる遠隔地でのやり取りが可能であるといった特徴を持つ。特に、3Dプリンターの造形手法の一つである光造形法は、他の造形手法に比べ造形精度が高く、高精度を必要とする微小電気機械システム(MEMS)の部品作製にも利用可能な優れた手法である。造形物を最終製品に利用するには、材料特性が用途や目的によって異なるため、力学特性を制御・向上する試みとして、単位体積当たりの重量が軽く堅牢なラティス構造などの3次元複雑構造などが研究されている[1,2]。一方、一般的な樹脂製品は、要求される多彩な材料特性を階層構造の制御により達成している。例えば、自動車用タイヤに使用されるスチレンブタジエンゴム(SBR)は、スチレンとブタジエンの共重合高分子(0.1~1 nm)である。SBRが硫黄による架橋で高分子ネットワーク(1~100 nm)を作り、さらに充填剤として用いられるカーボンブラックがSBR中でフラクタル状の凝集構造(10 nm~ $\mu\text{m}$ )を形成し、時空間におけるタイヤ特性を決める事が報告されている[3,4]。このような高分子の階層構造制御に関する研究の成果は、環境性能(転がり抵抗)と安全性能(グリップ力)を両立することは難しいといわれてきた性能を併せ持つ高性能なタイヤとして実用・販売されている。しかしながら、これまで、光造形法に用いられる樹脂材料は、ラジカル重合反応により硬化するアクリレート系樹脂や、カチオン重合により硬化するエポキシ樹脂などに限定されており、多彩な材料特性を3次元構造のみで実現するには限界がある。

### 2. 研究の目的

光造形で用いられる樹脂においては、上記のように sub- $\mu\text{m}$  以上の3D構造については検討されているものの sub- $\mu\text{m}$  以下の構造の制御に基づく報告はほとんどなされていない。このような観点から、本計画書では「高分子精密設計に基づく光造形物の階層構造制御」を提案する。光誘起可逆的付加-開裂連鎖移動(RAFT)重合を用いた光造形の研究例は、2019年から Boyer や Bagheri らによって報告されている[5,6]。しかしながら、研究開始時点においては、彼らの報告は、RAFT重合では高分子末端に、重合を再開可能なドーマント種が存在することに着目し、造形物表面に造形物とは異なるポリマーの修飾を行ったものであり、本研究の目的とする高分子ネットワーク、共重合体のミクロ相分離構造、充填剤の凝集構造に基づく階層構造の制御を目的としたものではない。つまり、これまでの光造形法で形成される造形物は等方的なアモルファス構造体であり sub- $\mu\text{m}$  以下の階層構造については殆ど制御されていなかった。一方、本研究は、高分子ネットワーク、共重合体のミクロ相分離構造、充填剤の凝集構造に基づく階層構造の制御により、光造形物の sub- $\mu\text{m}$  以下の構造の制御を試みる研究である。また、光誘起RAFT重合では光照射時間に対して高分子鎖長をコントロールできる。これを光造形に応用すると、レーザーの走査速度をコントロールすることは造形物を構成する高分子の構造が変化することを意味し、オンデマンドで造形物の物性を樹脂原料の液相の成分を変えことなく変化させる事ができる。例えば、生物のような硬い部分(骨格)と、柔らかい部分(肉)部分を併せ持つ構造体を材料の入替無しで作製することができ新規マイクロロボットの構築などを可能にする創造性を持つ。

### 3. 研究の方法

階層構造を制御する方法として高分子精密設計法として実績のあるRAFT重合法を用いる[7]。RAFT重合法の中でも、光の照射時間によって高分子鎖長を制御可能な光誘起RAFT重合が光造形に応用可能である。また、光造形に主に用いられる光誘起ラジカル重合法と異なり、RAFT重合では停止反応を抑制し分子量の制御が可能な他、成長末端がドーマント種に可逆的に変化することを利用し、様々な高分子ネットワーク構造を形成可能であり、また共重合体やポリマーアロイの形成が可能である事から 0.1 nm~ $\mu\text{m}$  サイズの構造を精密に制御することができる。以上の事から、RAFT重合を用いた高分子精密重合を光造形に適用することで材料物性の制御を階層構造の観点からコントロールできるのでないかと考えた。

### 4. 研究成果

#### (1) 光誘起RAFT重合を用いた光造形[8]

まず初めに、光造形に一般的に用いられる樹脂であるエトキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート(SR499)を硬化させるのに有効な(RAFT)剤の探索を行なった。その結果、ジエチレンチオカボネート(DTC)系のRAFT剤をSR499に少量添加することで、紫外線(365 nm)のハンディーランプを照射することで硬化することが明らかになった。従来、RAFT材を用いた光造形法では、Boyer や Bagheri らはトリチオカルボネート系のRAFT剤を用いており[5,6]、RAFT剤や増感材に由来する材料への着色してしまうといったデメリットが存在した。対して、我々の造形法で用いたジエチレンチオカボネート(DTC)系のRAFT剤では、材料への着色がなく透明な硬化物を得ることができた。次に、紫外線による硬化が確認できたことから、我々の独自開発した紫外線レーザー(375 nm)を導入した光造形装置を用い、造形を行なったところ、ピラミッド(高

さ:1.5 mm, 底面 1.5 × 1.5mm) 状の構造物を得ることができた。

#### (2)マクロ RAFT 剤を用いた重合誘起相分離[8]

DTC 系の RAFT 剤とブチルアクリレートを反応させ、高分子末端にドーマント種として RAFT 剤を有するマクロ RAFT 剤を合成し NMR から合成物の構造を確認した。マクロ RAFT 剤としての機能をスチレンとの共重合によりブロックポリマーが形成されることから確認した。次に合成したマクロ RAFT 剤と SR499 と混合したものを光造形用樹脂として造形を試みた。その結果、重合誘起相分離が生じ、レーザー走査速度により相分離構造が変化することにより光学特性や力学特性が変化することが明らかになった。さらに、走査速度を変えながら造形を行なったところミクロな相分離構造とマクロなヘテロ構造を併せ持つ階層構造を有する造形物を単一の材料から作成することに成功した。この結果を、2021 年 12 月 21 日にイギリスの王立化学会誌の Chemical Communication に初投稿したのち、同誌の Polymer Chemistry に移転したが、Boyer らによってマクロ RAFT 剤を光造形に適用し相分離構造を制御したという点で我々の研究と競合する論文がすでに Wiley-VCH 誌の Angewandte Chemie に 2021 年 12 月 6 日にオンライン掲載されており掲載拒否された[9]。なお、2021 年 11 月 9 日～11 日にオンライン開催された第12回マイクロナノ工学シンポジウムにおいて「可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を用いたヘテロ3D造形物の作成」というタイトルで発表を行っており学会発表[10]という意味では我々の研究が先行していた(予稿の時点で相分離の制御と図1中央のヘテロ構造の作製について達成したことを記述)。Boyer らの論文では相分離構造をマクロ RAFT 剤の濃度でコントロールしているのに対し、我々の系では光照射条件で相分離構造の制御が可能であるといった点で新規性があった。これは Boyer らが事前に調整した樹脂によって相分離構造が既定されるのに対して、我々の系では後から造形条件を変えることにより物性を制御できるという点で優位性がある。この点を、強調可能なストライプ状のマルチマテリアル造形物(図1右)を新たに作製した論文を投稿し ACS Applied polymer Materials に掲載された[8]。これにより、数十ナノメートルスケールのミクロな相分離構造と数十マイクロメートルスケールのヘテロ構造を光造形装置によって制御可能であることが明らかとなった(図1)。

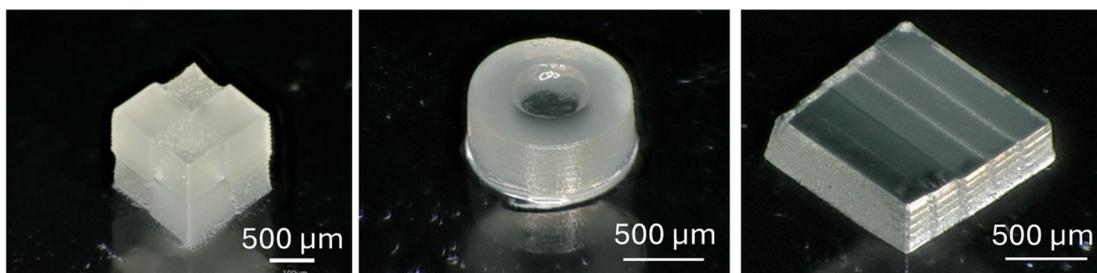


図1 レーザー走査速度により材料特性を制御した 3D ヘテロ造形物の例

#### (3)高次構造を有するマクロ RAFT 剤を用いた重合誘起相分離[11]

我々は相分離構造のさらなる制御のために分子量の異なるマクロ RAFT 剤や高次構造として分岐数の異なるスターポリマー状のマクロ RAFT を用いた相分離構造の制御を試みた。しかしながら、こちらの系も Boyer らによって先行されてしまった[12,13]。その一方で、彼らも光の照射条件で重合度が制御可能であることを示唆するデータを掲載しているものの、光照射条件で相分離構造については達成できていない。これは、彼らの利用した光造形装置はデジタルライトプロセッシング(DLP)と呼ばれる方式の市販の光造形装置であり、2次元的な光をプロジェクター状に照射する方式のため光強度を調整することが難しい。対して、我々の用いている光造形装置は独自開発したレーザー走査型の光造形装置であり、レーザーの走査速度を制御することで局所的な光照射条件を変えることが容易である。これらのことから、分子量の異なるマクロ RAFT 剤や分岐数の異なるスターポリマーといった樹脂と、レーザー走査速度といった装置の2方面から連続構造、海島構造、逆海島構造、均一構造など相分離状態を制御可能であることを明らかにした。

#### (4) 重合誘起相分離に基づくフレキシブル配線の光造形[14]

光造形によって形成される造形物の物性向上させる試みとして、導電性を有するフレキシブル材料の3次元造形に活用した。具体的には、光造形に用いられる導電性を有する造形物の作製法として、導電性材料と光硬化性樹脂を混合したコンポジット材料を利用するといった方法

が知られている。しかしながら、それら導電性の材料は着色性の材料であり、導電性を向上させるために高濃度に配合すると、光硬化を妨げられるため高い導電率と光硬化性を両立することは難しかった。本研究では、高いフレキシビリティが期待できるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) に着目した。PEDOT は自体はバルクで青黒い固体で樹脂にも溶解が困難であるが、PEDOT のモノマーである 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)は、透明な液体でありさまざまな樹脂と相溶する。そこで、EDOT とフレキシブル性を有する光硬化性樹脂を混合し、調整した樹脂を用いて光造形を行った。その結果、EDOT を溶媒として有するオルガノゲル状の造形物が得られた。この造形物に、導電性を付加するために EDOT を PEDOT に酸化重合によって変換したのち、*p*-トルエン sulfon 酸を用いてドーピングを行った。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で観察した結果、重合誘起相分離によって PEDOT が連続構造を形成していることが確認され、マトリックスの柔軟性と PEDOT の連続構造により高い導電性を維持していることが示唆された。これらの結果は、類似の方法で行われた先行文献[15]に比べ 100 倍以上の導電性の向上が見られた。さらにアクリレート処理を行ったポリイミドフィルム表面を基板としてフレキシブルな配線を形成することに成功した(図 2)。

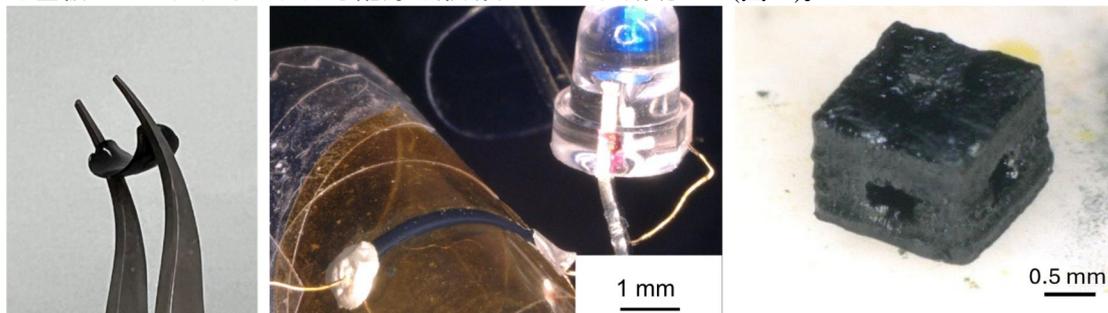


図 2 高い導電性とフレキシビリティを有する導電性造形物の作製例

< 引用文献 >

- 1) Qin et al. *Sci. Adv.*, 3, e1601536 (2017).
- 2) Bauer et al. *PNAS*, 11, 2453-2458 (2014).
- 3) 竹中 et al. *日本ゴム協会誌*, 91, 365-369 (2018).
- 4) 篠原 et al. *高分子論文集*, 71, 580-585 (2014).
- 5) Boyer et al. *Angew. Chem.* 131, 18122-18462 (2019).
- 6) Bagheri et al. *Polym. Chem.* 11, 641-647 (2020).
- 7) Lansalot et al. *Angew. Chem.* 59, 8368-8392 (2020).
- 8) Mukai et al. *ACS Appl. Polym. Mater.* 4, 5515-5523 (2022).
- 9) Boyer et al. *Adv. Mater.* 34, 2107643(2022).
- 10) 向井 et al. by 向井 Poster presented at: 第 12 回マイクロナノ工学シンポジウム on Nov. 11<sup>th</sup> 2021, online “可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を用いたヘテロ 3D 造形物の作成”, 09P3-MN1-21.
- 11) Mukai et al. *Polymers* 15, 3519 (2023).
- 12) Boyer et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, e202206272 (2022).
- 13) Boyer et al. *Nat. Commun.* 13, 3577(2022).
- 14) Mukai et al. *Polymers* 14, 4949 (2022).
- 15) Kurselis et al. *Opt. Express* 21, 31029-31035 (2013).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mukai Masaru, Sato Mituki, Miyadai Wakana, Maruo Shoji	4. 巻 15
2. 論文標題 On-Demand Tunability of Microphase Separation Structure of 3D Printing Material by Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer Polymerization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 3519 ~ 3519
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym15173519	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 Mai Takenouchi, Masaru Mukai, Taichi Furukawa, Shoji Maruo	4. 巻 14
2. 論文標題 Fabrication of Flexible Wiring with Intrinsically Conducting Polymers Using Blue-Laser Microstereolithography	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 4949
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym14224949	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 Taiki Maruyama, Masaru Mukai, Ryota Sato, Motoyuki Iijima, Mitsuki Sato, Taichi Furukawa, Shoji Maruo	4. 巻 4
2. 論文標題 Multifunctional 3D Printing of Heterogeneous Polymer Structures by Laser-Scanning Micro-Stereolithography Using Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer Polymerization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 5515-5523
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.2c00557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 向井理, 丸尾昭二
2. 発表標題 光誘起相分離を用いたオンデマンド物資制御による3Dヘテロ構造の形成
3. 学会等名 日本学術会議 国際光デー記念シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaru Mukai, Mai Takenouchi, Shoji Maruo
2. 発表標題 Fabrication of 3D flexible wiring with conductive polymer by laser scanning stereolithography
3. 学会等名 The 24th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaru Mukai, Mai Takenouchi, Shoji Maruo
2. 発表標題 3D printing of flexible conductive polymer based on poly(ethylenedioxythiophene)
3. 学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 向井 理, 佐藤 光基, 宮台 和佳菜, 丸尾 昭二
2. 発表標題 精密重合マクロモノマーを用いたオンデマンド物資制御によるヘテロ3D 造形物の作製
3. 学会等名 第13回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaru Mukai, Taiki Maruyama, Taichi Furukawa, Shoji Maruo
2. 発表標題 Development of Photo-polymer with Controllable Phase-Separated Structure by Light-Induced Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹之内 麻衣 , 向井 理 , 古川 太一 , 丸尾 昭二
2. 発表標題 青色光による導電性高分子の光造形
3. 学会等名 第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 Masaru Mukai, Shoji Maruo
2. 発表標題 Development of Photo-Polymer with Controllable Mechanics and Optical Properties by Using Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization
3. 学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masaru Mukai, Mai Takenouchi, Shoji Maruo
2. 発表標題 Fabrication of 3D flexible wiring with conductive polymer by laser scanning stereolithography
3. 学会等名 The 24th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaru Mukai, Mai Takenouchi, Shoji Maruo
2. 発表標題 3D printing of flexible conductive polymer based on poly(ethylenedioxythiophene)
3. 学会等名 The 39th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 向井理、丸山大輝、古川太一、丸尾昭二
2. 発表標題 可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を用いたヘテロ3D造形物の作成
3. 学会等名 マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>【プレスリリース】3Dプリンタで3次元フレキシブル配線を作製  <a href="https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/28897/detail.html">https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/28897/detail.html</a>          日刊工業新聞 2022年11月24日「横浜国大、3Dプリンターで3Dフレキシブル配線造形 導電性100倍超」  <a href="https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00655265">https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00655265</a>          第13回マイクロ・ナノ工学シンポジウムにおいて「優秀講演論文表彰」を受賞  <a href="https://www.ynu.ac.jp/hus/engk2/29636/detail.html">https://www.ynu.ac.jp/hus/engk2/29636/detail.html</a></p>
--

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	丸尾 昭二  (Maruo Shoji)  (00314047)	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授    (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
---------	---------