

Additive Manufacturingを用いた生物模倣材料の開発

村瀬 浩貴

1. はじめに

Additive Manufacturing (AM) もしくは 3D Printing は新たな製造技術として様々な分野で応用が進んでいる^{1, 2)}。被服分野でも2015年ごろより取り入れられるようになってきたが³⁻⁷⁾、まだその応用事例は少なく学術的な研究も少ない。報告者は、2017年よりAMを研究に取り入れて新しい被服材料の開発に取り組んできた⁸⁾。複雑な形状を造形できるAMの特徴を活かして特殊構造を持つ繊維や樹脂成形体の製造技術を開発することを本研究では目指している。特に、生物が創り出す複雑な構造を模した材料を創生することを研究の指針としており、以下にその意義を述べる。

綿の繊維には複雑な内部構造が存在する⁹⁾。綿繊維はアオイ科ゴシビウム属の植物の種子表面に形成された繊維であり、種子毛繊維に分類される。開花から30～40日かけて種子表面の細胞が繊維状に成長したものである。綿繊維の細胞壁は、95%がセルロースで構成されており、残りはペクチンなどの多糖類である。セルロースは、細胞膜上のセルロース合成酵素複合体で合成され、細胞膜外に排出される。この際に伸び切り鎖結晶として結晶化し、その結晶形はI型である。このフィブリル状の結晶は、太さが約2nmでセルロースミクロフィブリルと呼ばれている。綿繊維の内部で、このセルロースミクロフィブリルは繊維軸に対して15～30°の角度で螺旋状に配向している。また、繊維断面を観察すると、同心円状の多層構造が観察され、それぞれの層間でセルロースミクロフィブリルの配向状態が異なっていると言われている(図1a)。このような複雑な高次構造は、綿に特有の天然撚りが発現する原因となっている。

綿と同じく高等植物である木本も複雑な高次構造を有する¹⁰⁾(図1b)。木材は、数種類の細胞が集合したものであり、より高度な複雑性を発現している。汎用プラスチック製品が使用時間や環境に応じて劣化が進行してみずばらしく変化するのに対して、木材を用いた製品は使い込むと独特の味わいが出てくる。それは、このような複雑な内部構造を有していることに起因すると推定している。繊維製品でも経時変化を楽しむものとしてビンテージジーンズがあるが、これも特殊な染色方法および綿繊維の構造複雑性に由来するものと考えられる。合成繊維でも、近年は特殊ノズルを用いた複合紡糸によって複雑な内部構造を有する繊維が製造されており、ポリエステルでありながら絹の特徴を模倣した製品が実用化されている¹¹⁾。しかしながら、合成繊維製品で経時的な変化を長く楽しむことができるものは少ない。樹脂製品でも同様である。報告者は、繊維や樹脂製品の内部に綿や木材を模倣した複雑な高次構造を発現させることで、長く使用しても外観が劣化せずに味わいが増すような製品を生み出すことを目標としている。その有力な手段としてAMが活用できると考えている。その試みとして、2種類の高分子をらせん状に配置した3Dプリンタ用の樹脂フィラ

メントを自作し、そのフィラメントを3DプリンタのExtruderから吐出した結果、綿の内部構造に似た同心円状多層構造を得ることに成功した¹²⁾。この研究結果をさらに発展させて生物を模倣した材料の開発に取り組んでいる。本報告では、上記のAM技術を活用して生物を模倣した多孔性材料を作製する研究の進捗について報告する。トピックスは2つあり、1つは2種類の樹脂を複合化した3Dプリント用フィラメントを開発し、木材にも似た多孔構造を造形物中に発現させて飛躍的に柔軟性を向上させた結果であり、もう一つは自然界に多く観察されるボロノイ構造を多孔体に発現させる試みである。

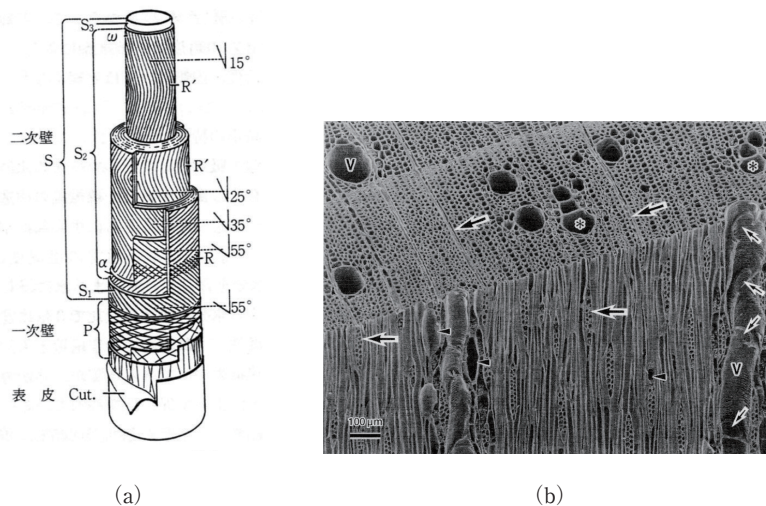


図1 綿繊維および木材の階層的多次構造^{9,10)}

2. 方法

2.1 2種類の樹脂複合による造形物の柔軟性制御

2.1.1 水溶性樹脂との複合フィラメントの作製

今回用いたFDM (Fused Deposition Modeling) タイプの3Dプリンタでは、直径2.8 mmの樹脂製フィラメントを造形用の原料として用いる。通常はこのフィラメントはポリ乳酸などの単一組成の樹脂でできているが、このフィラメントに2種類の樹脂を複合することにより複雑な構造の発現を目指した。クッション材料としての柔軟性を発現させるために柔らかい熱可塑性ポリウレタンのフィラメントを用いても、現状のAM技術では造形物の構造を十分に微細に加工することは困難であるため、造形物の柔らかさには限界があった。そこで、熱可塑性ポリウレタンと水溶性樹脂を複合化した自作フィラメントを用いて造形し、造形後に水溶性樹脂を除去することにより柔軟性を高めることを試みた。

使用した3DプリンタはFDMタイプのLulzbot TAZ5 (Fargo AME 3D, LLC, 米国) およびNinjabot NJB-200W (三豊工業, 静岡) である。2種類の樹脂を複合化したフィラメントは以下の

ように自作した。まず3Dプリンタのノズルユニットより単一成分の樹脂を吐出し、小型巻き取り装置を用いて繊維を巻き取った。得られた繊維の直径は約0.5 mmであった。樹脂として熱可塑性ポリウレタン (TPU, NinjaflexSnow)、水溶性PVAフィラメント (MELFIL, 三菱ケミカル) を用いた。得られたTPU繊維を、直径1.75 mmの水溶性フィラメントに螺旋状に巻き付けた (図2)。この複合化フィラメントをフッ素樹脂PFA製の熱収縮チューブに挿入し、190℃の加熱炉の中で5分間熱処理して、繊維間の融着とPFAチューブの収縮を行った。この時に、内部への気泡の残留を抑制するために、加熱炉の内部をダイヤフラムポンプで真空中に吸引した。室温に徐冷後にPFAチューブを切り裂いて複合化フィラメントを得た。

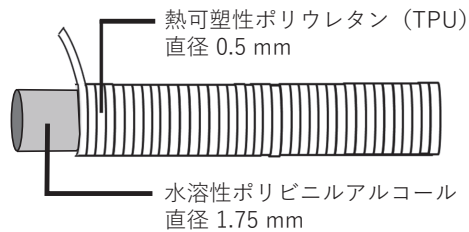


図2 熱可塑性ポリウレタンと水溶性ポリビニルアルコールを複合化させたフィラメント

2. 1. 2 圧縮特性評価

熱可塑性ポリウレタンと水溶性樹脂を複合化したフィラメントを用いてAMにより造形したモデルの圧縮特性を評価した。3D CAD (Fusion360, Autodesk) を用いて20 mm×20 mm×20 mmの中空白立方体のモデルを作製した。立方体の壁の厚さは1 mmである。その中に直径1 mm、高さ20 mmの円柱を4本立てた (図3)。立方体の底面は開放されており、円柱は上面に接合している。複合化フィラメントを用いて造形した後に造形物を水中に一晩以上浸漬して水溶性樹脂を除去した。ブランクとして熱可塑性樹脂のみで造形した試験体も作製した。圧縮特性は、島津製作所製小型卓上試験機EZ-testを用いて測定した。直径10 mmの円柱を圧子に用い、毎分10 mmの速度で圧縮した (図4)。

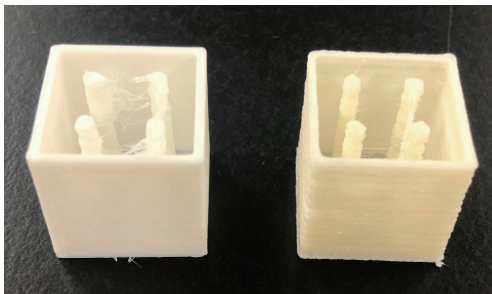


図3 圧縮特性評価用試験体

(左) 熱可塑性ポリウレタンのみで造形
(右) 複合フィラメントで造形

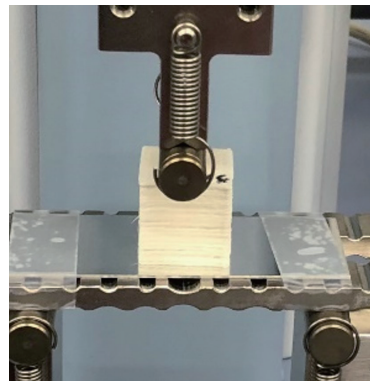


図4 圧縮特性評価

2.2 ボロノイ構造を持つ多孔体のAMによる造形技術の開発

AMで立体物を造形するためには、まずコンピュータでモデルを作製する必要がある。通常は3D CAD (3 Dimensional Computer Aided Design) を用いて構造モデルを作製するが、本研究では造形物の構造を様々に変化させて柔軟性との関係を調査するという目的がある。造形物を構成する素構造の寸法や次元などを任意かつ簡便に変更できることが望ましい。そこで、本研究ではパラメトリックデザインが可能なRhinceros 7 (アプリアフト社) とモデリング支援ツールGrasshopperを使用して構造モデルを作製することを検討した。3次元ボロノイ構造を設計するにあたり、インターネット上に公開されているGrasshopperアルゴリズムを利用した¹³⁾。また作製した多孔体モデルを実際にAMで造形する際には工夫が必要である。本助成で導入した樹脂押し出し装置を2つ備えた3Dプリンタを用いて、熱可塑性ポリウレタンで多孔体モデルを造形し、水溶性樹脂で多孔体を支持するパーツ (サポートと呼ぶ) を作製する装置条件を探索した。

3. 結果と考察

3.1 樹脂複合による造形物の柔軟性制御

図5は、2.1.2章にて3Dプリントしたモデルの圧縮力と歪みの関係である。熱可塑性ポリウレタンのみで成形したモデルに対して、熱可塑性ポリウレタンと水溶性樹脂を複合化した樹脂で成形後に水溶性樹脂を水洗により除去したモデルは圧縮力が約30分の1に低下した。また、熱可塑性ポリウレタンのみの成形体では、変形初期では急激に圧縮力が増加した後に、構造が座屈して圧縮力が低下した後に再び増加する変化が観察されたが、複合化フィラメントで成形後に水溶性樹脂を除去した成形体では、このような降伏応力は観察されなかった。実際、指で触った感触も両者の違いを明確に実感できる。熱可塑性ポリウレタン樹脂のみでは実現できないような柔らかさを本方法で実現できることが明らかとなった。

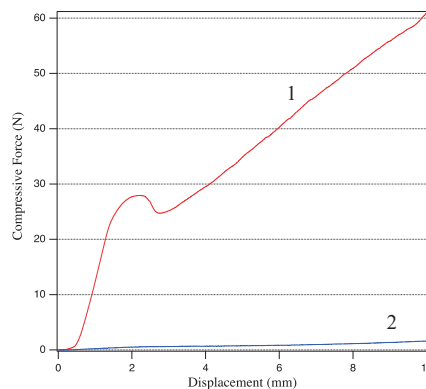


図5 圧縮力の歪み依存性

1) 熱可塑性ポリウレタンのみで造形 2) 熱可塑性ポリウレタンと水溶性樹脂の複合フィラメントで造形後に水洗して水溶性樹脂を除去

図6は、それぞれの成形体を片刃ナイフで切断し、その断面を走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM-IT200）で観察した結果である。熱可塑性ポリウレタンのみで成形した場合は、図6aのように樹脂で完全に充填されているが、複合化フィラメントで成形後に水溶性樹脂を除去したモデルは、内部に多数の空孔が開いている。この空孔の効果で柔軟化したと推定される。この空孔構造は木材の内部構造に似ており、AMを用いて木材の構造を模倣した成形体が作製可能であることが示された。従来の木材は柔軟性に乏しいが、木材的構造を内包した柔軟多孔体が発揮する新規な物性に期待して今後は構造—物性相関を明らかにしてゆく。

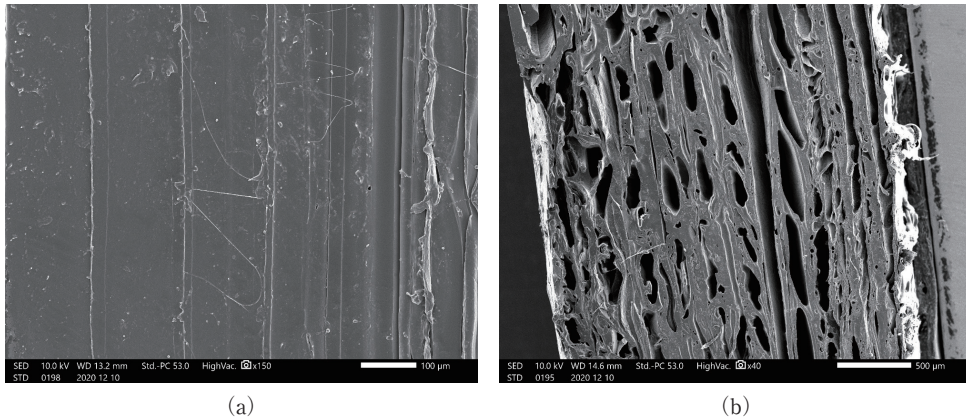


図6 圧縮特性評価用試験体の断面電子顕微鏡

a) 熱可塑性ポリウレタンのみで造形 b) 熱可塑性ポリウレタンと水溶性樹脂の複合フィラメントで造形後に水洗して水溶性樹脂を除去

3. 2 ボロノイ構造をAMで造形する技術の検討

生物の持つ構造を模倣して新規な変形特性や触り心地を発現する多孔性材料を開発することが本研究の将来的な目的である。そのためには様々な構造モデルをAMで作成できるようになることが重要である。その出発点となるモデルとして、3次元ボロノイ構造を選択した。ボロノイ図(Voronoi Diagram)とは、ある空間に任意の位置に配置された複数の点(母点)に対して、それぞれの母点間の2等分線によって区切られた領域によって構成される平面である(ただし2次元ユークリッド平面の場合)。これを3次元ユークリッド空間に拡張したものが3次元ボロノイ図である。自然界にボロノイ構造は多数観察され、例えば草本の葉脈やトンボの翅脈などが該当する。

ボロノイ図の数学的な定義は以下となる。

距離空間内の有限部分集合 $P = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ および、距離記号 d に対して

$$V(p_i) = \{p \mid d(p, p_i) \leq d(p, p_j), j \neq i\}$$

で構成される領域 $V(p_i)$ を p_i のボロノイ領域と呼ぶ。また、 $\{V(p_1), V(p_2), \dots, V(p_n)\}$ をボロノイ図と呼ぶ。

図7に、3次元ボロノイ構造の例を示す。3次元に張り巡らされた連続した柱で構成された構造であり、一種の多孔構造と言える。この柱の密度や太さを任意に変更し、AMで造形して実際の圧縮物性を確認することが本研究の初期目標である。同一体積中に発生させる母点の数をパラメトリックに変更するためにRhinceros+Grasshopperの組み合わせで構造を制御した多孔構造をデザインした。Grasshopperでは図8のように、アイコン化されたコマンドを組み合わせることでモデルを発生させることができる。一度モデルを組み上げれば、ボロノイ構造モデルの母数の数や柱の太さを容易に変更することが可能である。図9では、母数の数を3水準変更した結果を示す。このように、ボロノイ構造を維持しながら構造を変化させたモデルが設計可能となった。現在、このボロノイ構造モデルを、熱可塑性ポリウレタンを材料としてAMで造形する条件を探索中である。

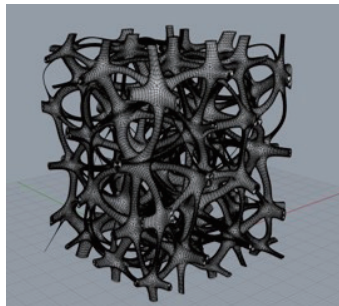


図7 3次元ボロノイ構造

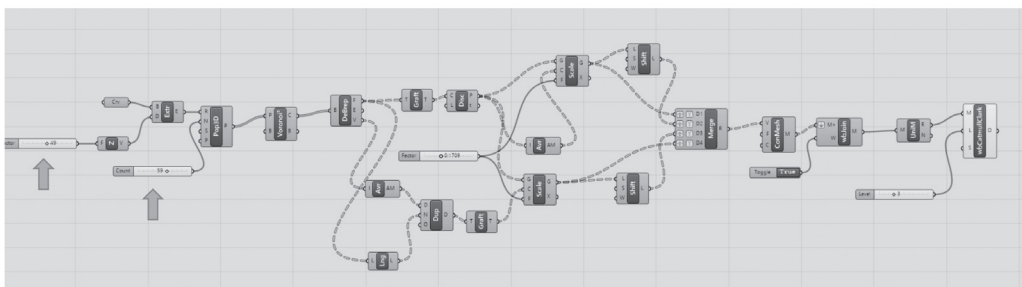


図8 Grasshopperにおける3次元ボロノイ構造のアルゴリズム¹³⁾

矢印で示したパーツの変数を調整することで構造を変更することができる。

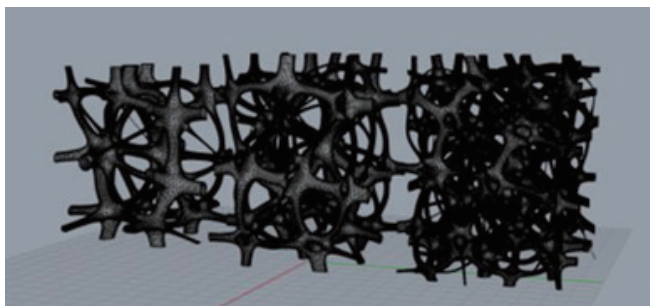


図9 3次元ボロノイ構造の母点数を変更した例

4. まとめ

本研究では、Additive Manufacturing (AM) 技術を応用して、生物が作り出す複雑な微細構造を模倣した材料を開発した。柔軟な熱可塑性ポリウレタンと水溶性高分子を複合化した3Dプリント用フィラメントを用いて造形した構造体は、木材のような多孔質構造を示し、柔軟性が著しく向上した。また、自然界で観察されるボロノイ構造を持つ多孔質構造をAMでモデリングする技術を構築した。今後は、実際に構造モデルを造形し、構造－物性相関を明らかにしてゆくとともに、新規な触感を有する多孔体の創生に挑戦してゆく。

謝辞

本研究は2021年度総合文化研究所研究助成を受けて実施しました。熱可塑性ポリウレタンと水溶性樹脂の複合フィラメントを用いたAM技術開発にご協力いただいた君島里歩氏（元共立女子大学家政学部被服学科）に感謝します。

参考・引用文献

- 1) H. Kodama, *Review of Scientific Instruments*, **52**(11), 1770-1773 (1981).
- 2) T. Wohlers, T. Gornet, *Wohlers Report*, (2016).
- 3) Nervous System, “Kinematics”, Available from <https://n-e-r-v-o-u-s.com/projects/sets/kinematics/> (Accessed 1 November 2022).
- 4) Irisvanharper, Couture, Available from <https://www.irisvanherpen.com/haute-couture> (Accessed 1 November 2022).
- 5) S. Chakraborty, M. C. Biswas, *Composite Structures*, **248**, 112562 (2020).
- 6) K. Chatterjee, T. K. Ghosh, *Advanced Materials*, 1902086 (2019).
- 7) Danit Peleg, *TAD conference*, Available from https://www.ted.com/talks/danit_peleg_forget_shopping_soon_you_ll_download_your_new_clothes, posted 2015 (Accessed 1 November 2022).
- 8) H. Murase, S. Murata, K. Kumaoka, *J.Fiber.Sci.Tech.*, **78**, in press (2022).
- 9) L. Waterkeyn, *Textilia*, **62**, 81 (1986).

- 10) 木質の形成, 福島和彦, 船田良, 杉山淳司, 高部圭司, 梅澤俊明, 山本浩之編, p65, 海青社(2003).
- 11) 東レ株式会社ホームページ, <https://www.senbism.toray/kinari/>, (Accessed 1 November 2022).
- 12) 3Dプリンタを用いた複合紡糸による分子配列制御, 村瀬浩貴, 繊維学会年次大会 (東京), (2018).
- 13) 3D Voronoi in grasshopper in rhino/ architutors,
<https://www.youtube.com/watch?v=MOl9rBkemAI>, (Accessed 5 April 2022).

Development of Biomimetic Materials Using Additive Manufacturing

Hiroki Murase

Cotton and wood have complex, hierarchical internal structures that exhibit superior physical properties that cannot be reproduced by man-made materials. In this study, we applied additive manufacturing (AM) technology to develop materials that mimic the complex microstructures produced by living organisms. The structures formed using 3D printing filaments composited with flexible thermoplastic polyurethane and a water-soluble polymer exhibit a wood-like porous structure and significantly enhanced flexibility. In addition, we have developed a technology for AM modeling of porous structures with Voronoi structures, which are observed in nature.