

補助事業番号 2024M-387

補助事業名 2024年度 高エネルギー密度形状記憶ポリマーの選択的レーザ溶融方式による
三次元付加造形加工法 補助事業

補助事業者名 東京科学大学 工学院 青野研究室 青野祐子

1 研究の概要

形状記憶ポリマー(SMP)は、特定の温度で軟化し形状変化が可能である。さらに、再度高温にすることで元の形状に自発的に回復し、その際に回復力を生じる。しかし、従来のSMPはエネルギー密度が低く、大きな回復力を得ることは難しかった。それに対し、近年、高エネルギー密度を有する、つまり大きな力を発生可能なSMPが研究開発され、医療分野などにその応用が期待されつつある。一方、SMPは成形時の形を記憶するため、複雑な形状を記憶するには射出成型など型を用意する必要があった。その点、3Dプリンティングではオンデマンドに自由な形状のSMPを成形できる利点がある。

そこで本研究では、近年注目される高エネルギー密度SMPの三次元付加造形加工を目的とする。まず、熱によるSMPの構造変化、特性変化を評価することでエネルギー密度が劣化する要因を特定しエネルギー密度を損なわないプロセス条件の検討を行う。次に、フィラメントを成形し、FDM方式の3Dプリンタにより造形物を得る。得られた成形物の熱機械特性を評価し、高エネルギー密度を維持した3次元造形法の確立を目指す。

2 研究の目的と背景

SMPは弾性率に温度依存性があることや、一定温度以上で形状を自由に設定できる点、さらに形状回復時に回復力が得られるなどの利点から、カテーテルやギブスなど医療用途への応用が提案されてきた。一方で、エネルギー密度が低く、大きな回復力が得られないという課題や、成形時の形状を記憶し、成形後の記憶の書き換えが難しいために、医療部品など個々へのオーダーメイド品を作製するコストが高いという課題があった。

そこで本研究の目的は、高エネルギー密度SMPを三次元付加造形法により成形するプロセスを確立することである。高エネルギー密度SMPの熱特性や熱処理の効果を明らかにし、高いエネルギー密度を維持した造形を実現する。

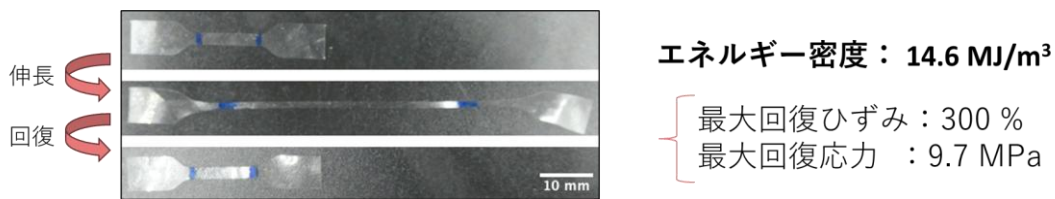
3 研究内容

高エネルギー密度形状記憶ポリマーの三次元付加造形加工法の開発

(<http://www.surfeng.mech.e.titech.ac.jp/research/shapememory/>)

① 高エネルギー密度形状記憶ポリマー (HED-SMP) の合成

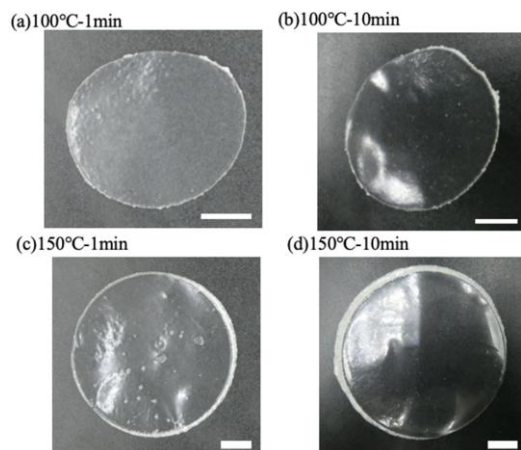
HED-SMPであるPPG-MPUを合成した。従来法である、ドロップキャスト法により成膜しエネルギー密度を計測した結果、 14.6 MJ/m^3 と先行研究に匹敵する高い値が得られ、HED-SMPの合成に成功した。



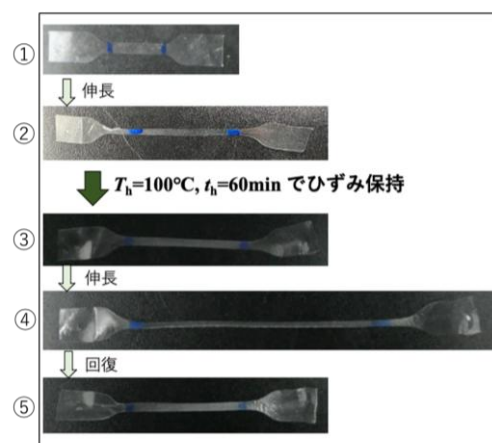
合成したSMP（ドロップキャスト膜）の特性評価

② 熱影響の現象把握

得られたHED-SMPの粉末を熱プレスすることで0.7 mm程度の厚膜を得た。得られた膜厚や形態はプレス温度に依存したが、最も平坦かつ透明な膜が得られた100 °Cを採用した。また、熱成形後のエネルギー密度を最大化するために二次賦形について検討した。その結果、100°C、60分のアニーリングで二次賦形を完了できることを明らかにし、ドロップキャスト膜よりは劣るが、12.6 MJ/cm³の高いエネルギー密度を達成した。



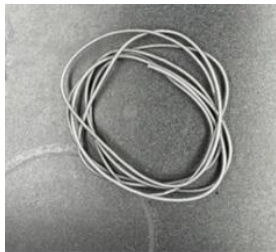
熱プレスで成形したSMP



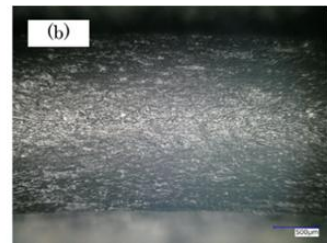
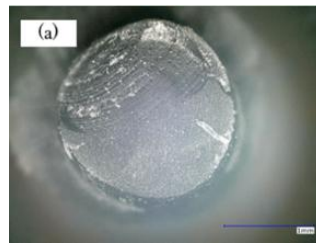
二次賦形プロセス

③ フィラメント形成

一軸押出成形機により、合成した樹脂からフィラメントを作製した。PPG-MPUはペレット状に裁断し、90～150 °Cの温度条件で直径1.75 mmのノズルを用いて成形した。得られたフィラメント直径より、最終的に100 °Cを採用した。フィラメント状に成形されたPPG-MPUの断面と表面を観察した結果、フィラメント径は 1.90 ± 0.10 mmであった。また、フィラメントの断面にはボイド、側面には凹凸が残留することが確認された。



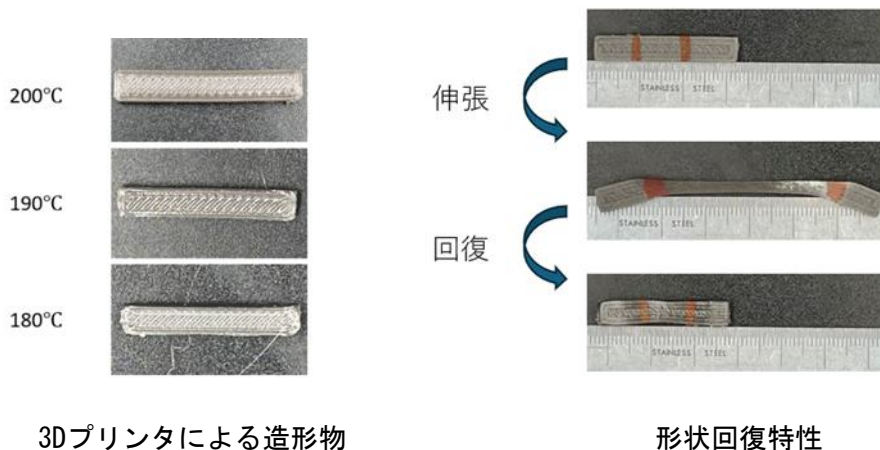
フィラメント外観



フィラメント拡大図 ((a) 断面, (b) 表面)

④ HED-SMPの三次元造形実験と評価

得られたフィラメントをFDM方式の3Dプリンタにより成形を行った。造形温度はPPG-MPUの分解温度(230 °C)を考慮し, 200 °Cを上限とし, 複数の温度条件で実験を行った。直方体形の板材を造形し, 積層方向を板厚方向とした。19層の積層に成功し, 厚さ約2 mmの板材が得られた。形状測定の結果, 最も高温であった200 °Cで設計値との誤差が少ない造形が可能であった。スカート部の1ラインを取り出してアニール後にエネルギー密度を測定したところ, 元の素材の約50%のエネルギー密度を示した。ドロップキャスト膜に比べてエネルギー密度が低い主因は造形物中のボイドの存在と考えられる。これはフィラメント成形時から残留していると考えられ, 今後, よりプロセスの最適化が求められる。



3Dプリンタによる造形物

形状回復特性

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

リハビリ用具などの医療用途やソフトアクチュエータ用途で期待される形状記憶ポリマーだが, 本事業によりこれまで課題であった高エネルギー密度と高い加工自由度を同時に実現することができる。これにより, 形状記憶ポリマーの応用が進み, 新しい医療製品への発展の可能性や, これまでにない新しい形状のソフトアクチュエータの製造・応用に広がる可能性がある。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

補助事業者は、これまで形状記憶合金の高機能化に関わる研究を実施してきた。今回の研究は、近年のソフトマテリアルへの需要と注目を踏まえ、形状記憶ポリマーへと本事業者の研究領域を拡大する位置づけとなっている。機械応用には、高いエネルギー密度と二次的な賦形性、またそれらに適した成形法が必要となり、本研究の取り組みはこれらの足掛かりとなるものである。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- (1) 兪, 徳永, 平田, 青野, “PPG-MPU 系形状記憶ポリマーの熱成形とその機械特性評価”, 日本機械学会機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2024), (2024.11.3発表)

7 補助事業に係る成果物

- (1) 補助事業により作成したもの

該当なし

- (2) (1) 以外で当事業において作成したもの

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京科学大学 工学院 (トウキョウカガクダイガク コウガクイン)

住 所: 〒152-8550

東京都目黒区大岡山2-12-1

担 当 者: 准教授 青野 祐子 (アオノ ユウコ)

担 当 部 署: 青野研究室 (アオノケンキュウシツ)

E - m a i l: aono.y.4f4e@misct.ac.jp

U R L: <http://www.surfeng.mech.e.titech.ac.jp/member/yukoaono/>