

## 形状記憶ポリマーと3Dプリンタ用途の開発

小川慎太郎\*<sup>1</sup> 林 俊一\*<sup>2</sup> 湯浅亮平\*<sup>3</sup>

## はじめに

形状記憶ポリマーをはじめとした技術開発企業である株式会社SMPテクノロジーズ(<http://www.smptechno.com>)とプラスチック成形の総合企業のキョーラク株式会社(<http://www.krk.co.jp/>)は、保有している形状記憶ポリマーの技術・ノウハウを基に形状記憶ポリマーの3Dプリンタ用フィラメント(SMPフィラメント)を共同開発した。

近年、3Dプリンタ用のフィラメントは、様々な材料(素材)で開発されている。キョーラクは、その技術を活かし、3Dプリンタ材料専門ブランドとして「フィラメント工房<sup>®</sup>」を立ち上げ、日本製の高品質な材料や、今までにない材料のフィラメント開発を通じて3Dプリントの可能性を拡張している。キョーラク社が他にはない特徴を持ったフィラメントを開発するにあたり、多くの材料の中から形状記憶ポリマー(SMP)が3Dプリンタでの使用に最適な特徴を持つことが分かり、SMPフィラメントの開発に至った。

本稿では、SMPフィラメントの開発の経緯、特徴、今後の展望を紹介する。

1. 3Dプリンタ用フィラメント  
必要条件

熱溶解積層法(Fused Deposition Modeling, 以下FDM)用材料には造形時の要件として、第一に「収縮率の小ささ」が求められる。これは、金型と圧力を用いて形状を規定する射出成形などと異なり、造形空間(圧力のない空間)にノズルから押し出された樹脂を配置していき、それを繰り返して積層していく独特の造形方式によるものである。この造形方法では、収縮率が大きい樹脂はうまく形状を保つことができない。具体的に最も頻度の高い例は、造形面第1層へ配置された樹脂(ファーストレイヤー)が、収縮により造形面から離れる方向にソリ、それによってワークがベッドから剥がれて脱落が発生することである。その他、造形中に形状の一部が収縮によって3Dデータ形状からずれていくことで、造形物とノズルの接触などのトラブル

につながり、造形物や機械自体の破損を生じる場合がある(写真1)。

一般の射出成形などでは収縮の小さい樹脂として扱われるABSなども、FDM造形において不具合を引き起こすのに十分なほど大きい収縮率となることから、FDM用材料には特別に低い収縮率を得るために調整された材料が必要である。

造形後に必要となる要件として、造形物の物性に大きく寄与する「層と層の接着力」が挙げられる。3Dプリントモデルは射出成形で言うところの「ウェルド」の塊であるために、造形物の強度を評価するにあたり材料自体の物性に加えて、層同士の接着力が重要な指標となる。接着力が強力になると、副産物として「サポート材の除去が難しくなる」という問題が生じるが、これは2本以上のノズルを備える3Dプリンタを用いてサポート材を別材料で造形すること、理想的にはPVOH(ポリビニルアルコール)などの水溶性ポ

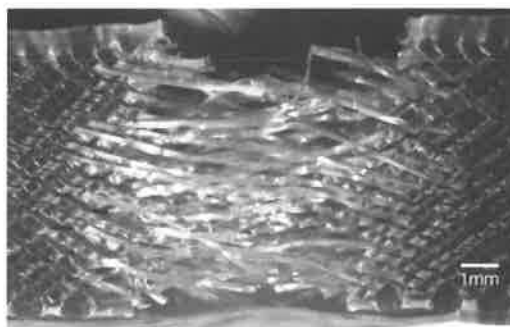


写真1 3Dプリント品の破断部拡大写真

\*1 Shintaro Ogawa  
株式会社SMPテクノロジーズ  
Tel. 03-5798-7499 / Fax. 03-5798-7497

\*2 Shunichi Hayashi  
株式会社SMPテクノロジーズ 代表取締役社長 工学博士

\*3 Ryohei Yuasa  
キョーラク株式会社 技術研究本部 工業用品開発グループ

リマーによるサポート専用フィラメントを用いることで解決できる。教育用などとして公共の施設で3Dプリンタを運用する場合を想定して、子供も含めた不特定多数の利用者に対する安全配慮が必要である。3Dプリンタ自体の操作性や安全性もさることながら、材料もあまり高くない温度域（200℃程度）で使用できる性質を持つことが望ましい。また、樹脂自体の人体への安全性として、生体適合性や、造形などに有害揮発成分を発生させないことなども求められる。

## 2. フィラメントの材料比較

現在、一般的に使用されるFDM用材料に、ABSとPLAがある。PLA（ポリ乳酸）はトウモロコシなどの植物起源の素材から生成されるバイオプラスチックである。FDM用材料としての最大の特徴は「非常に小さい収縮率」が挙げられる。また3Dプリンタ用材料としては低温での出力が可能でほとんどの3Dプリンタで使用でき、接着力も強く、印刷トラブルも少ない。使用に際して特別な工夫を必要としないため、FDM入門用の材料として重宝されている。ただし、PLAは加水分解などによって物性低下を引き起こす懸念があることから、PLAでの3Dプリント品を実用品として使用することは難しいとされている。

ABS（アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン）はPLAと比較して機械特性に優れている材料であり、機構部材などへの使用が期待できる。ただし、PLAと比較して高い造形温度が必要であり、収縮率も大きい。第1層目のソリによって造形中にワークがベッドから剥がれるなど、PLAと比較すると造形トラブルが多く、使用が難しい樹脂である。また、造形温度や外気温のバランスによっては、層間の接着力が低くなるため、層間で割れが発生するなど注意が必要である。上記の

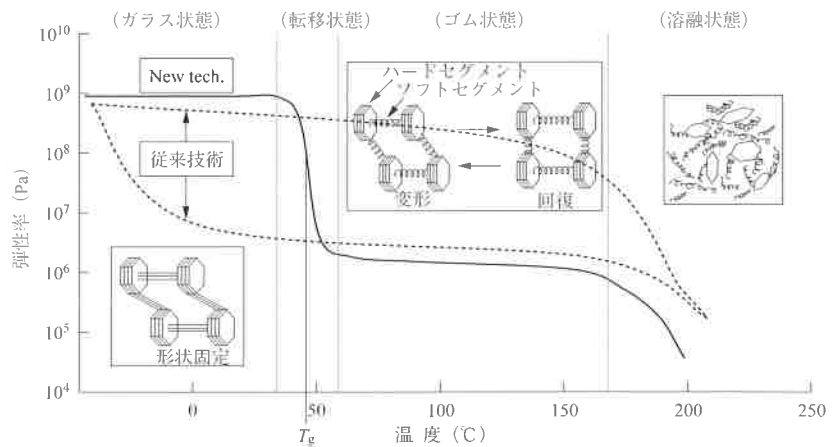
表1 PLA, ABS, SMP55の比較

	造形温度	収縮率	層間の接着力	生体適合性	備考
PLA	190～210℃	3～5/1,000	○	製品による	造形後に形状変更可能
ABS	230～260℃	4～9/1,000	△	製品による	
SMP55	190～210℃	4～6/1,000	◎	◎	



〔出典：キョーラク HP〕

写真2 形状記憶ポリマーフィラメント「SMP55」



〔出典：SMPテクノロジーズ HP〕

図1 温度による弾性率変化

通りPLA, ABSとも一長一短だが、近年は造形適正や造形物の物性向上を目的とした開発が盛んであり、ABS, PLAに炭素繊維などのフィラーを配合することで物性の向上を試みたものや、PCなど最終製品で使用できる可能性を持つFDM用材料も開発されてきている（表1）。

## 3. 「SMP55」のメリット

3Dプリンタ用フィラメントに求められる要件を満たし、かつ他のフィラメントにない特徴を持つフィラメントとして開発された形状記憶ポリマーフィラメント「SMP55」（写真2）は、低収縮かつ、低温度帯での造形が可能で、PLA同様FDMでの使用に適した材料



〔出典：青芳製作所 HP〕

写真3 身障者用スプーンハンドル

である。層の接着力も強力で、ABSやPCのような弾性を持つことから、実用品としての使用にも耐える。形状記憶ポリマーの特徴を活かして、造形後に形状をカスタマイズができることから、造形した形状が最終ではなく容易に変形できる。また、生体適合性を持ち、高度な3Dモデリング技能を持たない使用者でも「SMP55」を用いることで簡単な3Dデータ形状から思い通りの造形物を得ることが容易になることから、慶応義塾大学SFCの宮川研究室を中心に看護現場などでの応用が期待されている。

#### 4. 形状記憶ポリマーの特性

「SMP55」の素材であるSMP（形状記憶ポリマー）の特性・実用例を述べる。

SMPは、世界で唯一のポリウレタン系形状記憶ポリマーである。①形状記憶特性、②生体親和性、③ガス透過率の温度依存性という3つの特性を持っている。また、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を  $-40^{\circ}\text{C}$  から  $120^{\circ}\text{C}$  の間で自由に設定でき、 $T_g$  前後の温度において物性が劇的に変化する。

$T_g$  以下の温度ではエネルギー弾性のために弾性率が高くなり、 $T_g$  以上の温度では非晶相のミクロブラウン運動に基づくエントロピー弾性のために弾性率が低くなる。



体温で血管と同じ力学的特性になる点滴針は長時間の利用に効果的



〔出典：SMPテクノロジーズ HP〕

写真4 メガネの鼻あて、留置針、ブラパッド

##### 4.1 形状記憶特性

SMPは $T_g$ を境にして、弾性率が大きく変化する(図1)。

$T_g$ 以上の温度に加熱すると柔らかくなり変形しやすくなる。変形した形状を固定したまま $T_g$ 以下の温度に冷却すると、その形状で固定される。再び $T_g$ 以上の温度に加熱すると元の形状に回復する。

この形状記憶特性を活用した実用例が身障者用のスプーンハンドルである(写真3)。

高温で形状を変形させ、低温で固定することで各個人の形状にカスタマイズでき、握力のない人でもスプーンを使用することが可能になる。

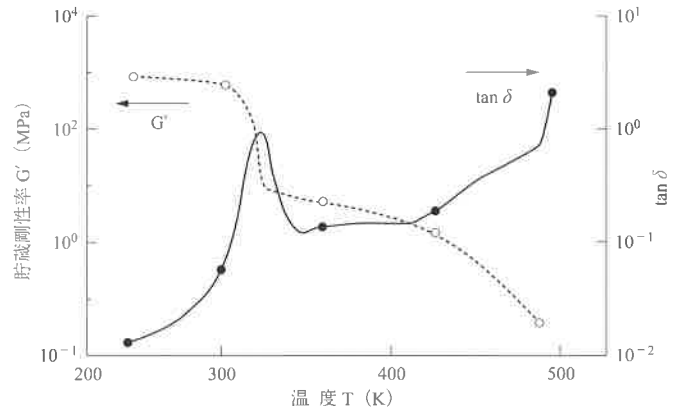
##### 4.2 生体親和性

力学的な刺激を与えたときの粘弾性特性(力学的 $\tan \delta$ )は $T_g$ 付近で大きな値を持つ。この値が人体(生体)が持つ力学的 $\tan \delta$ と近似の値を持つ。そのため、肌に触れる部分に使用すると違和感の少ないものをつくることができる(図2)。

この特性を活用した実用例としてメガネの鼻あてや点滴用留置針、ブラパッド等が挙げられる(写真4)。

メガネの鼻あては $T_g$ が体温付近で人間の鼻と非常に近い特性を持つように設計されており、装着すると鼻に馴染んでくる。

また点滴用留置針も $T_g$ が体温付近に設定されており、挿入する際は硬くて挿入しやすく、体内では柔らかく痛



〔出典：SMPテクノロジーズ HP〕

図2 貯蔵剛性率 $G'$ 及び損失正接 $\tan \delta$ と温度との関係

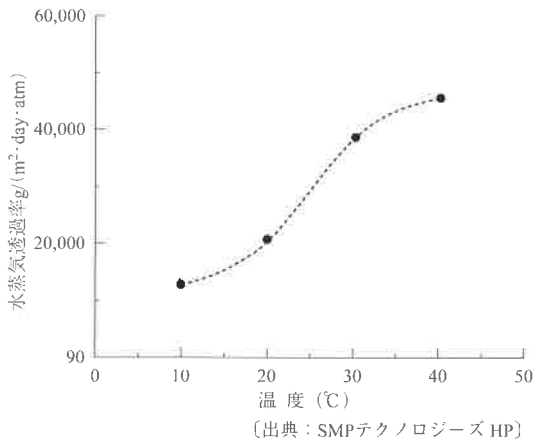


図3 水蒸気透過率と温度との関係

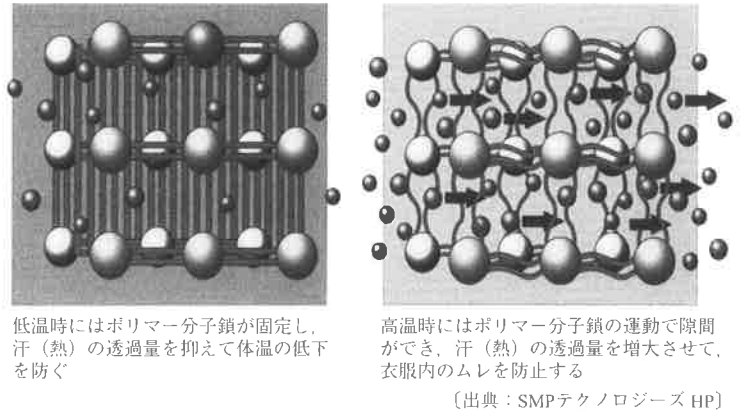


図4  $T_g$ 以下、以上の温度での分子の動き

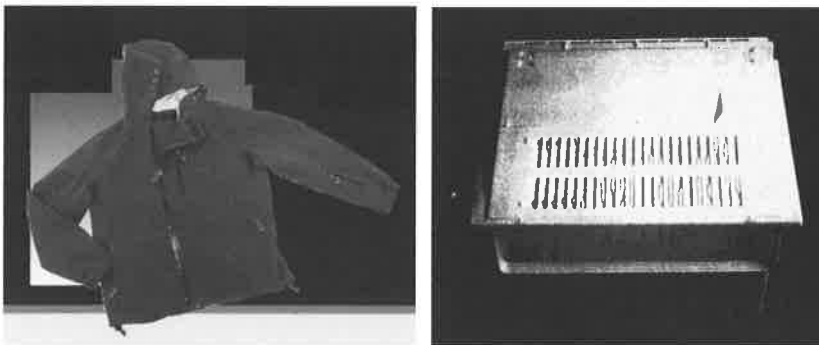


写真5 防水透湿アパレル, 冷蔵庫野菜室

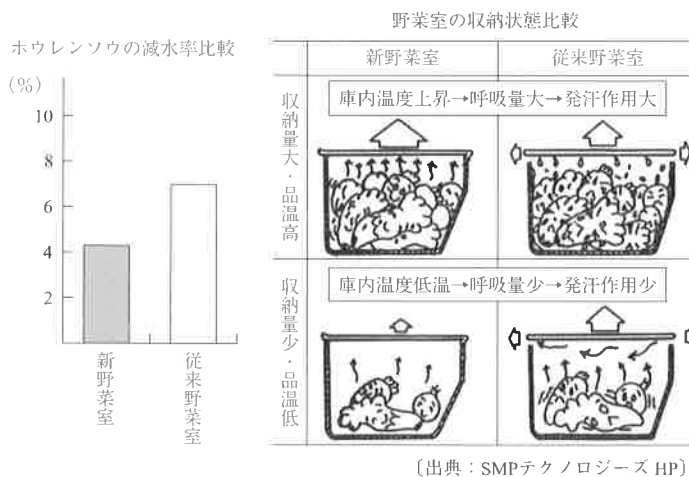


図5 冷蔵庫野菜室調湿膜の効果

な極薄フィルムの開発も行っている。

### 4.3 ガス透過率の温度依存性

SMPの薄膜は無孔質である。温度に感応してガス透過率が変化するという特性を持つ。この特性を持ったSMPメンブレン(膜)は、 $T_g$ 以下では小さなガス透過率、 $T_g$ 以上では大きなガス透過率を与える。無孔質であるが、 $T_g$ 以上の温度では、ミクロブラウン運動によって水蒸気が透過する画期的な特性を持つ(図3, 図4)。

このガス透過率の温度依存性の特性を活用した実用例として各種アパレル素材(雨具, 手袋, 防寒具等), 冷蔵庫の野菜室調湿膜等に使用されている(写真5)。

アパレル素材では、無孔質であるため防水性があり、暖かなとき( $T_g$ 以上)は水蒸気を通すことで蒸れにくく、寒いとき( $T_g$ 以下)は水蒸気を通しにくいいため、熱が逃げにくい機能を利用している。

冷蔵庫の野菜室調湿膜では、野菜室内の湿度を一定に保つ用途で使用されている。無孔質であるためウイルス, カビ等は通さず、 $T_g$ 以上で水蒸気のみを通す。結露しにくくなるため野菜が水腐れせず鮮度を保つ(図5)。

### 4.4 SMPの成形性

SMPは射出成形, 押出成形, プロ

みが少ない。生体適合性にも優れている。

ブラパッドでは、乳房の力学的tan  $\delta$ に類似した値を有する形状記憶ポリ

マーを発泡体で実現させ、実用化している。

発泡体以外にも生体に用いる編織物や、同じく生体に用いる印刷性の良好

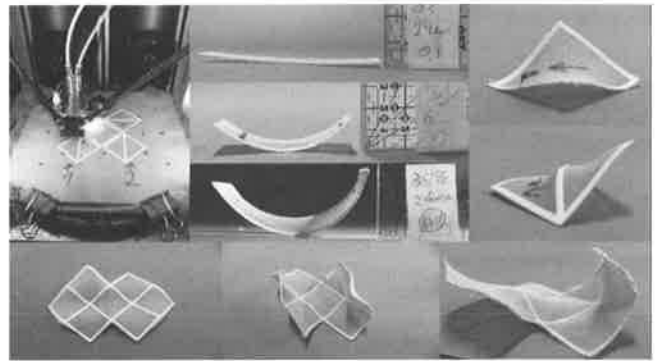


New Origami (Foldable) Designs  
by Shape Memory Polymer Filament

Dr. Hiroya Tanaka  
Professor, Keio University SFC Japan  
Director, Social Fabrication Laboratory SFC  
Founder, Fab Lab Japan / Asia  
+  
Mr. Ryohei Yuasa  
Kyoraku, co.,ltd.

〔出典：慶應義塾大学 田中研究室〕

写真6 田中教授によるORIGAMI DESIGN



〔出典：アーヘン大学 4d textile〕

写真7 アーヘン大学の4Dテキスタイル

一成形、真空成形、カレンダ成形、紡糸、発泡とあらゆる成形方法が可能な材料である。

3Dプリントで試作を行い、性能を確認した後に、他の成形方法で本格的な量産にスムーズに進むことが可能となる。

## 5. 今後のビジネスへの展開

### 5.1 ラインナップ

現在、SMPフィラメント「SMP55」は、直径1.75mm、 $T_g = 55^\circ\text{C}$ の1タイプである。今後は、異なる直径（例えば、3mm）や異なる $T_g$ （ $T_g$ が体温付近の温度（例えば、 $T_g = 25^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ ）であれば、肌に触れる部分のアプリケーションをつくると、着用しても違和感の少ないものができる）での開発も進めている。

また、他材料を複合させる開発も進めている。例えば、炭素繊維やガラス繊維を複合させ、強度向上、形状回復性の向上を狙っている。

その他、色のバリエーションを持たせることも可能である。

### 5.2 4Dプリンティングへの応用

従来、CAD上での3Dデータの再現が最終目的だった3Dプリントであるが、近年は3Dに「時間による変化」という軸を加えた4Dプリンティング分野の研究が盛んになってきている。

マサチューセッツ工科大学のスカイラー・テイベット氏が提唱した4Dプリンティングは、現在アメリカ、欧州にて盛んに研究が行われているが、日本は後進国である。そんな中、慶應義塾大学SFCの田中浩也研究室では、SMPを用いた新しい4Dモデリング手法として「ORIGAMI DESIGN」を開発している。幾何学折り紙は、人工衛星のソーラーパネルのフレームに採用されているミウラ折りや、医療分野での人工血管（ステンドグラフト）など、形状変化が必要な用途へ積極的に採用されている。しかし複雑な幾何学形状を持つ製品の製造が難しく、ほとんどの製品は小規模・高価なものに限られていた。2月にオランダで開催された「4DPrinting & Meta material conference 2017」にて発表された「ORIGAMI DESIGN」はSMPフィラメントによる3Dプリントと幾何学折り紙の3Dデータ化手法を組合せることで、低コストで変形可能な複雑形状を造形できる。将来的には建築外装などへの応用が期待されている（写真6）。

また、すでに海外でもSMPフィラメントを用いた研究が始まっている。ドイツのアーヘン大学が開発する「4D textile」は、3Dプリンタの造形ベッドの代わりに布を張り、3Dプリントにより樹脂骨格を印刷していくことで立体構造をもつテキスタイルを得る手法である。プリント完了後に布に与えて

いる張力を緩めると、3Dプリントされた骨格に従って様々な形状に変形する。初めに布に与えている張力や、3Dプリントによる骨格形成の方法によって、異なる立体形状を設計可能であり、ソフトロボティクス、医療、自動車内外装などへの応用を目指している。3Dプリント骨格としてSMPフィラメントを用いることで変形度合いの調節や、再変形が可能となることを期待され、2017年3月からアーヘン大学でSMPによる4D textileの実験が開始されている（写真7）。

## おわりに

SMPフィラメント「SMP55」はこれまでになかった新しいフィラメントである。安全性に優れ、3Dプリントしやすく、また3Dプリント後に形状を容易にカスタマイズできる。

これまで3Dプリンタを活用していた分野に限らず、今までに使えなかった新たな分野での活用も期待できる画期的なフィラメントである。

今後の3Dプリンタ業界のイノベーションは材料開発が担っており、我々のフィラメントもその発展に大きく寄与できると期待している。