

# “不均質な”樹脂設計を目指した デジタルパターニングコンセプト

林 幹 大\*

## Development of Digital Patterning Concept for Creation of Inhomogeneous Polymeric Materials

Mikihiro HAYASHI\*

We develop a preparation of functional polymeric films with patterning of two different polymer species using a commercial DLP-type 3D printer. In the proposed protocol, a parent cross-linked film is immersed in liquid vinyl monomers containing photo radical initiator and divinyl cross-linker monomers to be swollen. Next, UV light is irradiated from the 3D printer to the swollen film, which induces polymerization of the monomers in the film. Notably, the spatial control of the UV irradiation can be possible owing to the liquid crystal (LC) panel which works as mobile photo masks operated by computer softwares. The area-selective progress of the polymerization is thus enabled, which eventually designs the patterning manner in the final material. Overall, the present study opens the next generation of polymer-polymer composites by incorporating “digital patterning concept”.

### 1. はじめに

自然界では、硬軟層の適材適所のパターニングにより多機能な性質が実現されている<sup>[1,2]</sup>。例えば、昆虫・甲殻類の身体を形成するクチクラ (cuticle) は、基材であるキチンファイバーと複合化された物質の種類および量 (例:水分量, タンパク質の種類) や、その状態 (例:タンパク質の重合度や配向) によって、ゴムレンジ (~MPa) からガラス・無機物レンジ (~GPa) まで弾性率が段階的に変化している (図1: 昆虫の足の場合、柔軟部が接地面との高接着性を発現し、高硬度部は自己支持性を担保している)<sup>[3]</sup>。

一方で、合成樹脂に関しては、1900年代の誕生以来、樹脂は“均質であるもの”という概念が盲目的に一般化されている。樹脂の物性改質は、基本的には分子構造に焦点を当てて行われており、「弾性率に差のある異種ポリマーのマクロスケールのパターニング」に基づく物性改質は未だ十分に開拓されていない。当然ながら、単一ポリマーからなる従来の樹脂では、基本的にはどの方向からの力に対しても一様に変形する (力学的等方性)。一方で、次世代産業の中では、力学的特異性を示す材料が重宝される場合が多く、例えばフレキシブルデバイスやウェアラブルデバイスでは、ある方向の力に対して柔軟性が高く、他の方向には曲げにくい設計のほうが好ましい。力学的特異性を表現するために異種ポリマーの複合化を行う場合には「接着」が必要であるが、異材接合部から生じる界面剥離や成形プロセスの複雑化などの問題がある (特に多層は困難)。その他にも、微細パターニングやオートメーションの問題があり、複合樹脂の産業用途開発には克服すべき課題が多い。本研究では、接着に頼った異種ポリマー複合化に関する課題克服とともに、合成樹脂の新しい機能化法の提案を目的として、「デジタルパターニング」という異種ポリマーのパターニング技術の確立を目指した<sup>[4]</sup>。

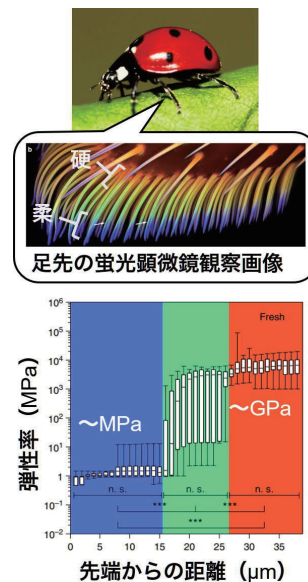


図1 テントウムの足における弾性率変化<sup>[1]</sup>。

2023年2月7日 受理

\* 豊田理研スカラー

名古屋工業大学大学院工学専攻生命・応用化学系プログラム

## 2. 本研究の内容

「デジタルパターニング」という技術の概要を以下に示す(図2a)。第1ステップとして、架橋樹脂フィルムを、ビニルモノマー・光重合開始剤溶液へ浸漬し、モノマーを内包させる。第2ステップとして、UV光を用いた光重合により、内包モノマーをポリマー化する。その際、デジタル・ライト・プロセッシング(DLP)方式の3Dプリンターを用いて、パソコン上で描いた光照射箇所のデザインをフィルム上に転写し、重合を箇所選択的に進行させる。その後、未反応モノマー除去・乾燥を経て、ポリマーが光照射パターンに沿って重合した複合フィルムが得られる。光照射箇所のデザインは、モデリングソフトを用いて自在に表現することができる。一例として、図2左下に極細ピッチ・ハニカム構造・ポロノイ図でのパターニングを行ったフィルムを示した。詳細な結果は割愛するが、箇所選択的な重合は、赤外分光法・走査電子顕微鏡などの手段に加え、熱物性・力学物性の観点から確認できている。結果の一例として、易変形・低弾性母材樹脂中にガラス状の難変形・高弾性樹脂がパターニングした樹脂を紹介する(図2b)。一軸変形の結果、易変形母材部のみが選択的に伸長されており、また、高伸張領域でも界面剥離は見られなかった。この結果から、本技術では、パターニング界面は化学的に連結されるため接着プロセスが不必要となり、界面破壊の問題がないという長所が示された。

本技術は、母材樹脂およびパターニング部のポリマー種に大きな制限なく適用でき、簡便且つ多様なパターニング様式に関して最大の特色がある。上記技術に基づき、力学的異方性材料や、親水-疎水パターニングによる局所ゲルフィルム、バックリング現象を活かしたモーフィング(morphing)、フィラー含有コンポジットの導電性制御などユニークな特性を示す機能性樹脂が調製できており、国際査読付きジャーナルへの投稿を準備中である。その他、現在は、摩擦特性や制振性の改質に関して、弾性率パターニング樹脂の有用性を調査しているところである。

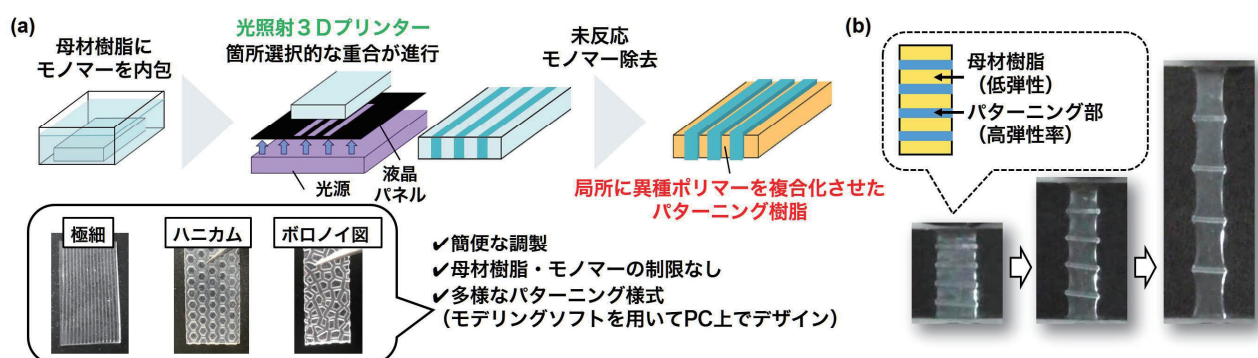


図2 (a) 開発した「デジタルパターニング樹脂」調製法の概要、(b) 箇所選択的易変形フィルムの変形挙動。

## 3. おわりに

産業界においては、単一のポリマーを用いて表現可能な物性には限度がある。一方で、本技術のように、複数種のポリマーを適材適所で配置したパターニングフィルムを利用すれば、その組み合わせおよびパターニング様式により物性・機能の無限の拡がり期待(材料設計の多様化)できる(産業界の様々なニーズへ対応)。これは、「一次元バーコードと二次元バーコード(例えばQRコード)では情報量に圧倒的な差がある(インプットを多くすればアウトプットが広がる)」という実例と類似している。今後は、特に力学的性質(強靱性・ダンピング(制振)性・力学的異方性・摩擦特性)に関する機能開拓を行い、先端産業分野(例えばロボティクス・次世代車両・ドローン・ウェアラブルデバイス・フレキシブルデバイスなど)などへの展開可能性を模索していく予定である。

## 4. 謝辞

本研究は、豊田理研スカラー2022年度研究助成の支援を受けて行ったものである。厚く御礼申し上げます。

## REFERENCES

- 1) R. Lakes, *Nature*, **361**(1993) 511-515.
- 2) D. Raabe, C. Sachs and P. Romano, *Acta Materialia*, **53** (2005) 4281-4292.
- 3) H. Peisker, J. Michels and S. N. Gorb, *Nat. Commun.*, **4** (2013) 1661.
- 4) H. Fukunishi, M. Hayashi and S. Ito, “Digital Photo Patterning: Designing Functional Multi-Polymeric Patterning Films”, *to be submitted*.