

ナノファイバーと 3D プリンティング

Nanofiber for 3D Printing

Nanofibers for 3D printing is reviewed from the view point of their roles, effects and the current status, and the future trends are discussed. The R&D on the use of nanofibers as reinforcing materials for photocurable resins and thermoplastic resins has been less successful. On the other hand, nanofibers are effective for bio-3D printing as reinforcing materials for making scaffolds for medical use, and the research in this field is progressing.

横浜国立大学 成長戦略教育研究センター

Education and Research Center for Economic Growth Strategy, Yokohama National University

萩原 恒夫

Tsuneo Hagiwara

1. はじめに

30 有余年前に試作模型を作製する目的で発明された光造形法を緒に各種三次元積層造形法が開発され実用化されてきた。特に最近ではデジタルによるものづくりを目指し最終製品を直接製造することが話題になっている。また、新型コロナウイルス禍 (COVID-19) を契機に製造業の地図が変わり、デジタル化が一層進むとともに AI 化も大きく役割を果たそうとしている。この「デジタルによるものづくり」には 3D プリンティングが果たす役割は極めて大きいと考えられている。本解説では COVID-19 で大きな話題となった高性能な

マスクの原料として活躍しているナノファイバーに、その 3D プリンティングではどのように利用されているか、その役割や効果について現状とその動向について探ることとする。

2. 3D プリンティングとその分類

三次元積層造形法は正式には Additive Manufacturing (AM) と呼ばれるが、ここでは慣用的な 3D プリンティングと呼び、その装置を 3D プリンターと呼ぶことにする。3D プリンティングは SME での定義の 7 種類とともに、レーザーによる金属粉末焼結に切削を組み合わせた金属光造形複合加工法や金属粉末をレーザーによる積層に切削を組み合わせたハイブリッドタイプを加え、表 1 のように分類される [1,2]。

3D プリンティングの材料は液状光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂や、石膏粉末や自然砂のような無機物、鉄、アルミニウム、チタンなどの金属粉末に至る多種・多様な材料が用いられている。3D プリンティングの材料はユーザのニーズに応じて使い分けられているが、表 1 に分類される方式及びその装置に依存したものであり、我々の日常生活で目にする材料がすべて使えるわけではない。

デジタルによる新しいものづくりが叫ばれる中、3D プリンターが Digital Transformation (DX) による「新しいものづくり」を牽引するのに 3D プリンターに使用する材料の面から十分な力を持つにはまだ至っていない。しかし、この提案とともに、3D プリンターによ



萩原 恒夫

横浜国立大学成長戦略教育研究センター 連携研究員、理学博士、ナノファイバー学会 理事

群馬大学大学院修士了。1974 年帝人株式会社入社、帝人東京研究センターにて光硬化性樹脂や導電性

高分子の研究開発に従事。1990 年筑波大学より導電性高分子の研究開発で理学博士。1994～2010 年帝人製機株式会社およびシーメット株式会社にて光造形用樹脂の研究開発に従事。2010～2016 年東京工業大学大学院理工学研究科産官学連携研究員。2011～2015 年山形大学有機エレクトロニクス研究センター客員教授。2015 年 4 月から東北大学大学院医工学研究科非常勤講師、2016 年 5 月から横浜国立大学成長戦略教育研究センター連携研究員

専門：有機光化学、光硬化性樹脂、3D プリンティング
E-Mail：ts.hagiwara@gmail.com

Table 1. 各種 3D プリンティング方式 [1,2]

| 積層技術 (略号) | 手段 | 材料 | 特徴 | 主な用途 |
|------------------|------------------------------|--|------------------------------|-------------------------|
| 液槽光重合法 (VPP) | レーザービーム/スキャナ DLP、LCD/LED ランプ | エポキシ/アクリレートハイブリッド系 ウレタンアクリレート系 | 高精度・高精細、大型の立体モデルが造形可能 | 工業製品 (試作) 歯科、医療モデル |
| 粉末床溶融結合法 (PBF) | レーザービーム/スキャナ 電子ビーム | PA11、PA12 粉末、PP 粉末、PS 粉末 SUS、Ti(合金)、Al、Co-Cr 等の金属粉末 | 最終製品の材料が使える | 工業製品 (試作、製品) インプラント |
| 材料押出法 (MEX) | 熱/XY プロッタ | PLA、ABS、PEI 等の熱可塑性樹脂ワイヤ | 汎用プラスチックからスーパーエンブラまで | デザイン確認、高性能 試作、工業製品 |
| 結合剤噴射法 (BJT) | インクジェット | 石膏粉、砂/水系バインダ PA12 粉末/水系バインダ 金属粉末/樹脂バインダ | 高速、石膏プリンター、PA12 粉末ではフルカラーも可能 | デザイン確認 鋳造用砂型、樹脂・金属製品 |
| 材料噴射法 (MJT) | インクジェット | ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂、 天然ワックス | 多彩な表現、フルカラーも | 形状確認 歯科、医療モデル |
| シート積層法 (SHL) | レーザービーム、 カッターナイフ | 紙、PVC シート、アルミニウムシート | 紙ではフルカラーも | 立体地図 簡易金型 |
| 指向エネルギー堆積法 (DED) | レーザービーム 電子ビーム | 金属粉末、金属ワイヤ | 既存部品への追加造形、金属粉末の混合も | 金属部品 肉盛り溶接 |
| ハイブリッド | レーザービーム及び切削 | 金属粉末 | 最終製品レベル | 金属製品 射出成形用金型 |

る出力、即ち「造形物」の用途が急速に拡大し、材料への要求が高まっており、その結果、材料開発に拍車がかかり、世界中の大企業、研究機関、ベンチャーなどで主要テーマとなっている。その一つの材料としてナノファイバーに注目したい。

3. ナノファイバーの三次元積層造形

3D プリンティングに用いるナノファイバーについては、その製造方法にはエレクトロスピニング法や湿式機械的処理などがあるが、本解説では言及しないこととする。ナノファイバーを 3D プリンティング材料の一つとして積層して三次元形状を形成するものには、ナノファイバーそのものを積層して 3 次元形状を形成することも挙げられるが、その技術は今後に期待したい。ここでは主としてナノファイバーをフィラーとして補強材に用いるものについて議論することとする。

3.1. 光造形法への展開

筆者らは 1990 年代後半に、強度・耐熱性に優れた光造形物を得るために、数 μm サイズの真球状のガラス、シリカやアルミナ等の粒子とホウ酸バリウムウイスカーを補強材として含むウレタンアクリレート系光造形用樹脂を開発し、世界に先駆けて射出成形型 (図 1) への展開を提案してきた [3]。最近、光硬化性樹脂を用いる液槽光重合法 (光造形法) や光硬化性樹脂の材料噴射法 (インクジェット) により簡易型を作成する方法が普及している。

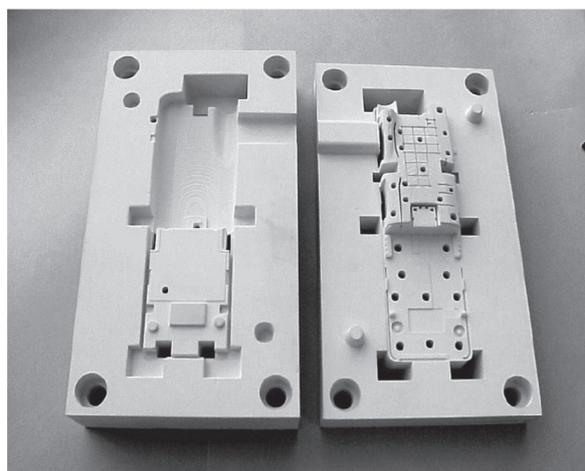


Fig.1. 無機化合物ウイスカーと酸化物フィラーを含む光硬化性樹脂を用いて光造形で作成した簡易射出成形型 [3]

筆者らは最近、無機化合物のウイスカーを用いる技術の延長上としてウレタンアクリレート系光硬化性樹脂にシリカナノファイバーを含有させて強度・耐熱性を向上させるための検討を試みた。しかし、シリカナノファイバーは綿状であり比表面積が極めて大きく、光硬化性樹脂に添加するとごく少量添加であっても粘度が極めて増大し、液状光硬化性樹脂を用いる光造形法に使用できる粘度の材料で、かつ補強効果が現れるのに必要な量の添加が不可能であった。今後はシリカナノファイバーの表面を光硬化性樹脂の性質に対応して処理することが必要と考えている。

Mohan らは表面を改質したセルロースナノ

ファイバーをウレタン系光硬化性樹脂に1～5 wt%量添加して405 nmUVランプを光源とするプロジェクター方式で3Dプリントした結果を報告している[4]。その報告によると、引っ張り強度と表面硬度の著しい改善が認められ、ナノファイバーとしての効果は大きいとしている。この他にも各種ナノファイバーについて表面を修飾して一般的にはアクリレート系光硬化性樹脂に少量添加してその効果を検討している論文が見受けられるが実用的なレベルで3Dプリンティングに利用することはコストを含めて今後期待したい。

また他方、青紫色レーザーを用いた2光子吸収マイクロ光造形にナノファイバー強化光硬化樹脂複合材料を用いる例が報告されている。今までのUV硬化マイクロ光造形によって使用されるナノファイバー含有量の上限は約1質量%であったが、この報告では複合材料の引張強度は、5質量%のナノファイバー含有量で最大になり、非強化樹脂の2倍を有していると報告されている[5]。

3.2. 樹脂押出法への展開

最近では長繊維のカーボンファイバーやポリエーテルエーテルケトン(PEEK)などの高性能ファイバーにより補強する3Dプリンティングである材料押出法が最終製品を製造する3DプリンターとしてMarkforged社やAnisoprint社から開発、販売され大きな成功を収めている[6,7]。このカーボンファイバー等と同様な目的で、ナノファイバーを熱可塑性樹脂にフィラーとして混入させ加熱溶解して押し出し立体形状を作製することも想定されるが、工業的な用途を想定した場合、長繊維カーボンファイバー等と異なり、その効果とコストや市場性で利点が見いだせるかにかかっている。

E. A. Paponらは3Dプリントされたカーボンナノファイバー強化複合材料の引張特性等を調べてその報告をしている[8]。この論文では、材料押出法(MEX)によるカーボンナノファイバー(CNF)強化熱可塑性複合材料について検討し、ナノファイバー濃度、ボイド含有量に対するノズル形状、および造形物のナノコンポジットの引張特性の影響を報告している。PLAのみおよびCNF/PLAナノコンポジットを比較し、その結果CNF/PLAナノコンポジットの弾性率、強度、および弾性限界までのひずみが改善されるとともに、純粋なPLA樹脂よりも破砕エネルギーが高いことを報告している。カーボンナノファイバーを重量比1.2 wt%含む系では極限引張強さは、

Table 2. 医療関連3Dプリンティング・レベル分け[10]

| レベル | 内容 |
|------|--|
| レベル1 | 非生体適合性材料による3Dプリンティング → 医学モデル・臓器モデルへの応用 → 治療用治具、医療機器部品への応用 |
| レベル2 | 生体適合性材料による3Dプリンティング → 細胞と接触する器材への応用 → 埋め込み型人工材料・人工臓器への応用 |
| レベル3 | 生分解性材料による3Dプリンティング → 再生医学のscaffold作製への応用 |
| レベル4 | 生きた細胞を含む3Dプリンティング → 細胞プリンティング(細胞とゲルでの積層造形) → スフェロイド・細胞シートによる積層造形 → プレ組織による積層造形(積層アセンブリ) |

PLAのみに比較して4.16%増加し、降伏強さは38.05%増加したと報告している。

また、Q. Wangらは材料押し出し用のセルロースナノファイブリン(CNF)およびPLAバイオコンポジットフィラメントを作成してその利用を報告している[9]。このCNF/PLAフィラメントは、マトリックスとしてのPLAとフィラーとしてのCNFを溶解押し出しによって調製している。CNFはPLA/PEG600/CNF複合材料の熱安定性を増加させるとともに、未充填のPLAフィラメントと比較して、CNFを充填したPLAバイオコンポジットフィラメントは、引張強度が33%、破断点伸びが19%増加していることを報告している。一方、造形用パラメーターはCNFを含まないものがそのまま利用可能であると報告している。

3.3. ナノファイバーのバイオ3Dプリンティング

ナノファイバーを用いることのコスト的な観点から3Dプリンティング用途の研究の殆どがバイオ関連に集中している。

表2に示すように、バイオ3Dプリンティングの用途は中村真人教授により区分けされ、レベルに応じて1～4段階に整理されている[10]。レベル1では非生体適合性材料による3Dプリンティング、レベル2では生体適合性材料による3Dプリンティングでは細胞と接触する器材への応用が挙げられ、埋め込み型人工材料・人工臓器への応用が挙げられる。レベル3では生分解性材料による3Dプリンティングが挙げられ、このレベル3では

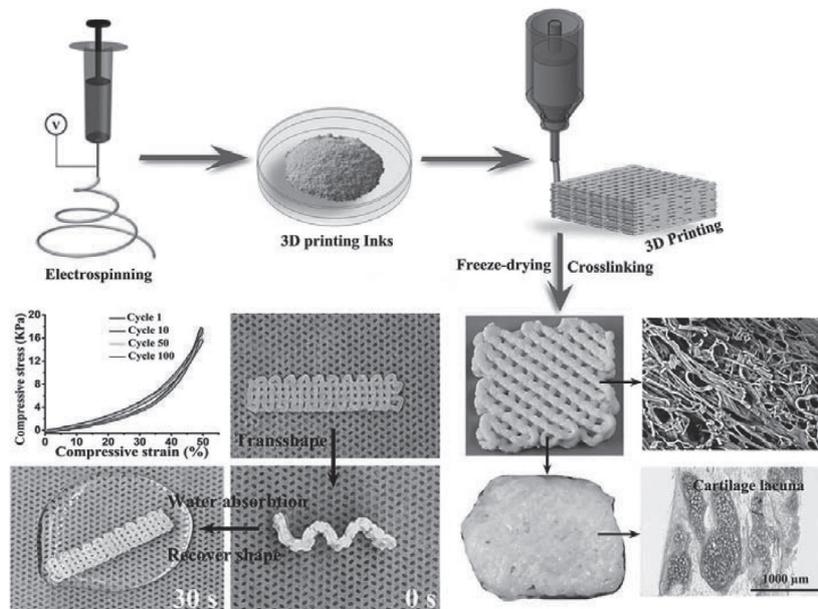


Fig.2. ナノファイバーを用いて足場 (scaffold) を3Dプリントして作成する例 [11]

主に再生医工学の Scaffold の作製への応用が主な用途である。レベル4では生きた細胞を含む3Dプリンティングであり、細胞とゲルでの積層造形の利用が挙げられる。以下に述べるナノファイバーを利用する3Dプリンティングではレベル3とレベル4を中心に研究がなされている。

3.3.1. ナノファイバーを含有する造形物の医療モデルの例

ナノファイバーを利用した医療モデルへの3Dプリンティングの応用例についていくつか紹介する。以下に紹介する方法は、材料押出法に分類され、基本的にはXYプロッターの先に材料を吐出するヘッド (ディスペンサー) をつけて、一層ずつ積層して三次元形状に造形する (図2) [11]。

L. K. Narayanan らは、アルギン酸ヒドロゲル、ポリ乳酸ナノファイバー、およびその組織構築物をバイオプリンティングするためのヒト脂肪由来幹細胞 (hASC) で構成される繊維状バイオインクの開発と概念実証評価 (図3) を行った [12]。その結果、ナノファイバーで強化されたバイオインクが、バイオプリントされたストランド内でより高いレベルの細胞増殖を可能にし、7日目にピークを示し、16日目に生存細胞の大部分を維持していることを示した。ナノファイバーを含まないバイオインクと比較し、4週間と8週間の両方でのバイオプリントされたメニスカスの組織学は、構築物の外部領域と内部領域で、それぞれ54%と147%高い細胞密度を示した。コラーゲンとプロテオグ

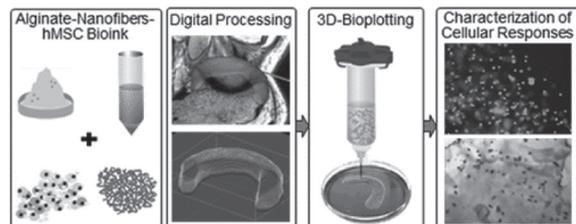


Fig.3. ナノファイバーで強化されたバイオインクが、バイオプリントされたストランド内でより高いレベルの細胞増殖を可能としている [12]

リカンの存在は、hASCの周囲の領域でも認められ、ECM分泌と軟骨形成分化を示した。さまざまな優れた機能を備えたこれらのエアロゲルと足場は、さまざまな分野で大きな可能性を秘めていると報告している。

関節軟骨の損傷は、整形外科の主要なテーマであり、軟骨の自己再生能力が限られているため、軟骨の修復は長年の課題である。X. Liu らは、まず調製ポリ乳酸により軟骨を模倣した構造を3Dプリント足場の作製を報告した [13]。この研究で、内部マイクロチャネルを備えた3Dプリントポリ (ε-カプロラクトン) (PCL) フレームワーク強化したヒドロキシブチルキトサン (HBC) ヒドロゲル (HBC-NF ヒドロゲル) が、ヒト間葉系幹細胞 (hMSC) の成長と軟骨分化に理想的な生体模倣微小環境を提供し、軟骨組織工学における潜在的なアプリケーションの可能性を提案している。

マイクロおよびナノスケールの構造で構成される複雑で階層的に機能化された足場は、

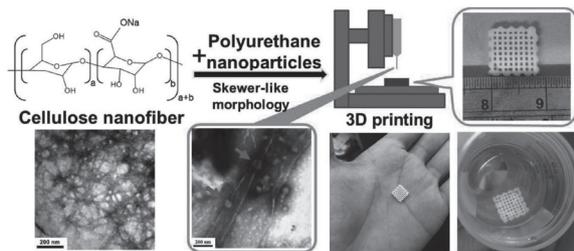


Fig.4. PU / CNF 複合インクで 3D プリントされた PU / CNF 足場 [14]

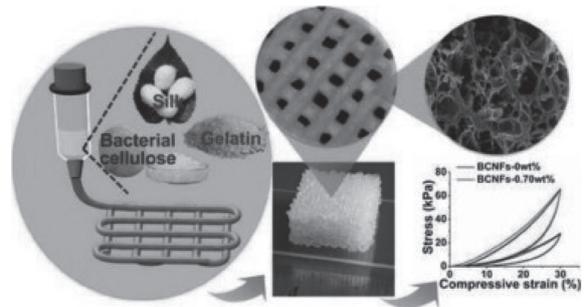


Fig.5. 3D プリントしたハイドロゲル足場 [15]

Table 3. ナノファイバーを用いるバイオ 3D プリンティング例 [11-15]

| 目的 | 方法 | 結果例 |
|--|--|--|
| 繊維状バイオインクの開発 ヒト脂肪由来幹細胞 (hASC) で構成される繊維状バイオインクの開発と概念実証評価 | アルギン酸ヒドロゲル、ポリ乳酸ナノファイバーで 3D プリント | ナノファイバーを含まないバイオインクと比較し、4 週間と 8 週間の両方でのバイオプリントされたメニスカスの組織学は、構築物の外部領域と内部領域で、それぞれ 54% と 147% 高い細胞密度 ECM 分泌と軟骨形成分化。機能を備えたエアロゲルと足場は、さまざまな分野で大きな可能性 |
| 調製ポリ乳酸により軟骨を模倣した構造を 3D 足場の作製 | 内部マイクロチャネルを備えた 3D プリントポリ (ε-カプロラクトン) (PCL) フレームワーク強化した、ヒドロキシブチルキトサンヒドロゲルナノファイバー (HBC-NF ヒドロゲル) | ヒト間葉系幹細胞 (hMSC) の成長と軟骨分化に理想的な生体模倣微小環境を提供し、軟骨組織工学の可能性を示している。 |
| PU/CNF で階層的に機能化された足場の作製 | CNF を導入することにより、印刷可能な PU/CNF 複合材料の調製 | パターン忠実度と形状安定性 |
| ヒト脂肪由来幹細胞を含むアルギン酸ヒドロゲルバイオインクの作製 | ポリ乳酸 (PLA) ナノファイバーの 3D バイオプリンティング | バイオプリントされたコンストラクトがネイティブの組織環境を可能な限り再現することが重要。このように、筋骨格軟組織構築物は、それらの機能にとっても重要であるナノファイバーマトリックス構成を模倣するバイオインクを得ることができる。 |

組織工学の重要な目標である。3D プリンティングとエレクトロスピニングの組み合わせにより、これらのマルチスケール構造の製造が可能になる。マイクロスケールの細孔内に整列したナノファイバーは、3D プリントのみの足場では観察されなかった細胞ブリッジングと細胞整列の強化を可能にしている。

水性ポリウレタン (PU) は生体適合性が高く高性能なエラストマーであるが、分散液の粘度は一般に低すぎて直接 3D プリントできない。セルロースナノファイバー (CNF) を導入することにより、印刷可能な PU 複合材料の調製に成功している (図 4)。3D プリントした PU / CNF 足場は、優れたパターン忠実度と形状安定性を示している [14]。

Li Huang らは 3D プリントしたハイドロゲル足場の開発を発表している [15]。いままで自然組織に一致する適切な機械的特性を備えた高度に生体模倣のヒドロゲル足場を作製す

ることは実際には困難であった。ここでは、細菌性セルロースナノファイバー (BCNF) を適用して、構造分解能を向上させ、シルクフィブロイン (SF) /ゼラチン複合ヒドロゲル足場の機械的特性を強化している。階層的な細孔を持つ SF ベースのヒドロゲル足場は、3D プリントとそれに続く凍結乾燥によって作製している (図 5)。その結果、積層造形されたサンプルの引張強度は、バイオインクに BCNF を添加すると大幅に増加することを報告している。足場の大きな細孔と微細孔は、出力パターンと押し出し後の凍結乾燥を工夫して作製している。造形物の内側の 10 から 20 μm の細孔は細胞浸潤の宿主として充分機能し、十分な栄養供給を確保している。顕著な機械的特性と階層的な細孔構造を備えたこれらの 3D 印刷された複合足場は、さらなる組織工学への展開に有望と考えている。これらは表 3 にまとめた。

これら、3D プリンティングのバイオ用途ではナノファイバーを介して形状の安定化や機能化を促進して造形物の機能を向上させていることが特長である。

4. まとめと今後の展望

ナノファイバーを従来の繊維状物と同様の補強材として用いることは、コストや性能の面で特別な性能が出ない限り実用化は厳しいと言える。

しかし、3D プリンティングのバイオ用途ではナノファイバーを介して形状の安定化や機能化を促進して造形物の機能を向上させていることと、ナノファイバーを選択することで生体適合性が向上した足場 (Scaffold) が得られることから、今後より一層の発展がなされるものと推定している。中村教授が提唱するレベル4の3D プリンティングを推し進めることが期待されている。

今後のより一層の発展に期待したい。

参考文献：

- 1) Terry Wohlers; “Wohlers Report 2020, Wohlers Report 2021”, (Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, USA.).
- 2) 萩原恒夫; “ナノファイバー学会誌”, Vol.10, (1), 21(2019).
萩原恒夫; “工業材料”, Vol. 68, (7), 23 (2020).
- 3) 田村, 萩原, 帝人製機 (株); 特許3705508, 特許4046398, 特開平10-006346.
- 4) D. Mohanら; *Nanomaterials (Basel)*. vol.9, (12), 1726 (2019).
- 5) 田中 拓; 科学研究費補助金研究成果報告書 (20560077) 2011年.
- 6) Markforged社ホームページ;
<https://markforged.com> あるいは
<https://markforged.com/jp>
- 7) Anisoprint社ホームページ;
<https://anisoprint.com>
- 8) E. A. Paponら; *J. Reinforced Plastics & Composites*, vol.37, (6), 381 (2018).
- 9) Q. Wangら; *Molecules*, vol. 25, 2319 (2020).
- 10) 中村真人; *INNERVISION*, vol.31, 18 (2016),
及び2018年ナノファイバーシンポジウム講演資料
- 11) W. Chenら; *Materials and Design*, 179, 107886 (2019).
- 12) L. K. Narayananら; *ACS Biomater. Sci. Eng.* vol.2, (10), 1732 (2016).
- 13) X. Liuら; *J. Mater. Chem. B*, vol. 8, 6115 (2020).
- 14) Ren-De Chenら; *Carbohydrate Polymers*, vol. 212, 75 (2019).
- 15) Li Huangら; *Carbohydrate Polymers*, vol. 221, 136 (2019).