

# 3D ゲルプリンターが開拓する 医療・福祉のためのデザインブル材料科学

佐々木寛之<sup>\*1)</sup> 川上 勝<sup>\*2)</sup> 古川英光<sup>\*3)</sup>

## 1. はじめに

### (1) ゲルとは

ゲルとは、高分子の網目が架橋することで立体的な網目構造を形成し、水などの溶媒を含んだ物質である(図1)。固体と液体の中間の状態をとる物質であり、組成などの要因により、粘性のある液体から、固い個体まで様々な形態をとりうる。他方で機能という点から見ると、生体組織のような柔軟性と頑強さを併せもち、外界とエネルギー・物質のやり取りができる開放系の材料という面も持っている。このようなユニークな特性を持つ材料でありながら、その壊れやすさや脆さゆえに、これまでゲルの用途は高吸水性樹脂、イオン交換樹脂、ソフトコンタクトレンズなどに限定されていた<sup>(1)</sup>。

### (2) 3D プリンター

3D プリンターは3次元のデータを元に印刷(造形)する装置であり、3D データを直接造形することで、入れ子構造、中空構造などの射出成型ではこれまで困難とされてきた形状を造形することを可能とした。これまでに開発されている3D プリンターの印刷方式には、光造形方式、熱溶解積層方式、粉末焼結方式、インクジェット方式などがある。登場時はもっぱら製作現場における試作品の作成に用いられてきたが、現在では性能の向上、低価格化等にもとない、様々な分野(自動車、医療機器、航空宇宙、MEMS など)での普及が始まっている。

3D プリンターで使用される材料は主にプラスチック樹脂や金属などが挙げられるが、我々は「ゲルを材料とする3D プリンター」(3D ゲルプリンター)を開発している。そして、この3D ゲルプリント技術を用いて医療・福祉分野に活用出来る造形物の作製を行っている。

本稿では3D ゲルプリンターの材料となる3種類のゲル、微粒子ダブルネットワークゲル(Particle-Double Network Gel, P-DNゲル)、相互架橋網目構造ゲル(Inter-Crosslink-

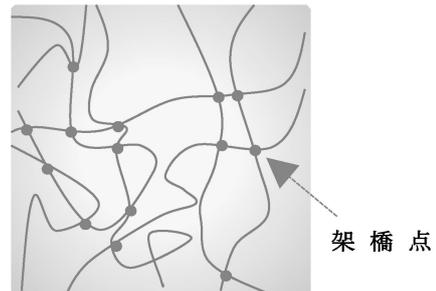


図1 ゲルの分子構造。

ing Network structure Gel, ICNゲル)および透明形状記憶ゲル(Transparent Shape Memory Gel, T-SMG)を、高強度ゲルの開発史を通して紹介するとともに、3Dゲルプリンター技術あるいは3次元ゲル造形物の医療・福祉への有用性を紹介する。

## 2. 高強度ゲル

### (1) Double Network Gel(DNゲル)

上述したようにゲルはその脆さゆえに造形に制限があり、造形物が限られてしまうという課題があった。しかし、近年では以下で述べるダブルネットワークゲル(Double Network Gel, DNゲル)をはじめとし、日本を中心として様々な高強度ゲルが開発され、新しい工業材料として注目されている。

DNゲルとは、その名の通り2種類の高分子が互いに入り組んだ網目を形成したゲルである(図2(a))<sup>(2)-(4)</sup>。

第1段階として、側鎖が強電解質であるゲルを合成する。解離したイオンが浸透圧差を生じさせ、網目は大きく膨潤し、強い剛直性を持つようになる。第2段階として、中性で柔らかい網目を持つモノマーを第一段階のゲルに浸潤させたのちに、これを架橋する。このようにして合成されたゲルは含水率90%にもかかわらず40MPaという高い破断応力を持つ(図2(b))。DNゲルは2003年に開発されたゲルで

\* 山形大学大学院理工学研究科機械システム工学専攻；1)研究員 2)准教授 3)教授

Designable Materials Science for Medical and Welfare Pioneered by 3D Gel Printer; Sasaki Hiroyuki, Kawakami Masaru and Furukawa Hidemitsu (Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa)

Keywords: 3D Gel Printer, SWIM-ER, P-DN Gel, ICN Gel, SMG, Designable Gel

2018年1月24日受理[doi:10.2320/materia.57.159]

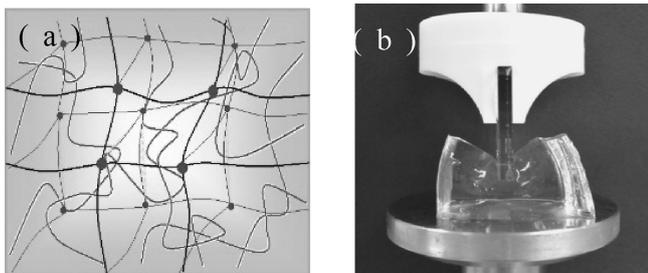


図2 (a)DNゲルの分子構造および(b)DNゲルに対する破断実験(強い局所圧力を加えても砕けることなく、元の形状に戻る.)。

あるが、いまだに世界最高の強度を誇る。

## (2) ゲルの自由造形

しかし、DNゲルは強い強度を持つ一方で、切削による加工に難がある。そのため型を作成してゲル未反応溶液を流し込み、その後架橋重合させることになるが、この方式では中空構造を作ることが難しく、また膨潤によりサイズの調整が必要になるという問題点が生じる。

そこで我々は3Dプリンターの技術をつかってゲルの自由造形を行う研究に着手した。そして後で述べるような様々なプロトタイプを造形することに成功している。次項で我々が開発した3Dゲルプリンターについて説明する。

## 3. 3Dゲルプリンター

### (1) 3Dゲルプリンター「SWIM-ER」<sup>(5)(6)</sup>

現在、山形大学工学部機械システム工学科ソフト&ウェットマター工学研究室は3Dゲルプリンターの開発を企業と共同で行っており、プリンターの制御はサンアロー株式会社、ゲル材料の改良はJSR株式会社が担当している。

2014年度末には国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)/革新的設計生産技術」に採択され、さらに開発が進んでいる。

現在開発中のプリンターは複数の方式があるが、はじめに光造形方式による3Dゲルプリンター「SWIM-ER; Soft and Wet Intelligent Matter-Easy Realizer」(図3(a))について説明する。

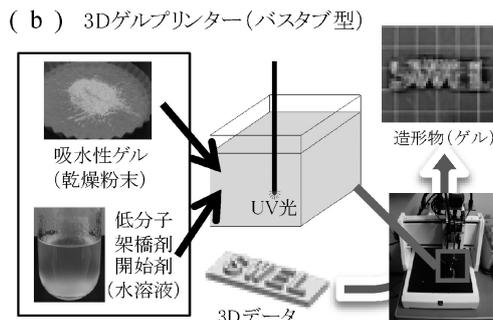
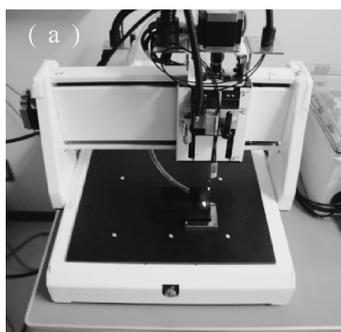


図3 (a)3Dゲルプリンター SWIM-ER および(b)P-DNゲルと SWIM-ER を用いたゲル造形物作製工程。

これは未反応の光硬化性ゲル水溶液をバスタブと呼ばれる容器に入れ、光ファイバーを溶液内部に差し込み、溶液内の決められた座標へ配置させたファイバーの先端部からUV光を照射し、これをXY方向へ走査する。一層の造形が完了したら、ステージをZ方向に降下させ、再びXY方向への造形を行う。これを繰り返すことにより、ゲルの3次元自由造形を行う。現在の開発機におけるUV光のスポット径、Z方向の積層ピッチは共に500 $\mu\text{m}$ である。

造形は常に液中で行われるので、ゲルを空気中に置いた際に見られるような、乾燥による変形の問題が起こらない<sup>(7)</sup>。また造形されたゲル部分はバスタブ下部に沈み込み、未反応溶液とはほぼ同じ密度を持つため、重力による変形が抑えられるため、ほかの方法で見られるような、造形物を支えるサポートと呼ばれる部材を作成する必要がない。

### (2) SWIM-ERの材料「P-DNゲル」

SWIM-ERは材料として微粒子ダブルネットワークゲル(Particle-Double Network Gel, P-DNゲル)を使用している。P-DNゲルとは、上述した、DNゲルにおける第1段階のゲル(硬化状態)を微粒子状に粉碎し、これを第2段階の未反応ゲル溶液に膨潤させ、この膨潤したスラリー状溶液を照射によって硬化させたものである(図3(b))。P-DNゲルは従来のDNゲルと同等の力学特性を持ちながら、高精度な自由造形が可能な材料である。

### (3) SWIM-ERによる中空構造のゲル造形物

図4はSWIM-ERで造形した中空構造のゲルの写真である。先にも述べたようにサポート材を作ることなく中空の物体を作成することができる。

ゲル溶液は照射するレーザーの強度や走査速度を変えることで、架橋密度、すなわちゲルの硬度に差を持たせることができる。これを利用して、部位によって異なる感触を持つ造形物の作製が可能になる。これは臓器モデルなどの製作の際に、肝硬変や腫瘍のしこりなどを再現したモデルの作成を可能とする技術になると期待される。

### (4) 吐出型3Dゲルプリンター

吐出型3Dゲルプリンター(図5)は、造形物とサポートを同時に積層していく方式のプリンターである。UV硬化樹脂

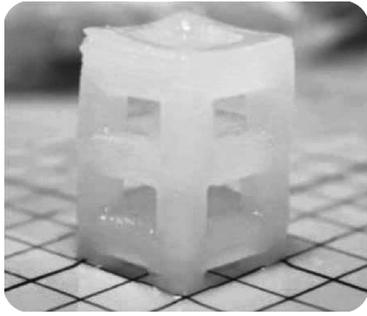


図4 SWIM-ER を用いて造形された，中空構造を持った高強度ゲルの構造物。



図5 吐出型 3D ゲルプリンター。

を径 500  $\mu\text{m}$  前後の吐出ノズルから押し出し，一層の造形ごとに UV 照射によって固める．この繰り返しで外殻部を積層し，ある程度の高さに来たらゲル溶液を内部に注入して，UV 照射で硬化させる．つまり外殻部が型のような役目を果たす．造形終了後は外殻材料を手で破壊して，中のゲルを取り出すことになる．

#### (5) 吐出型 3D ゲルプリンターの材料「ICN ゲル」

このプリンターで使用する材料は相互架橋網目構造ゲル (Inter-Crosslinking Network structure Gel, ICN ゲル) と呼ばれる材料である (図 6(a))．DN ゲルのように複数のポリマー種による網目構造を有するゲルであるが，異種のポリマー鎖が相互に架橋している点が異なる．これにより，高い延性を持たせることが可能となる (図 6(b))．

図 7 に，吐出型 3D ゲルプリンターによる造形物の例を示した．電動義手の指の腹部 (図 7(a)) や，骨の入った指 (図 7(b)) を作製した．

#### (6) 形状記憶ゲル「Shape Memory Gel, SMG」<sup>(8)</sup>

形状記憶ゲル (Shape Memory Gel, SMG) は 1995 年に Osada らによって発表された<sup>(8)</sup>．SMG は高分子の結晶性の側鎖の相転移によって可逆的に硬さが変化するという特徴を持つ．SMG のメカニズムはかなり複雑で未だその詳細が不明な点もあるため，簡単ではあるがその特性を説明したいと思う．

SMG の構造は N,N-ジメチルアクリルアミド (N,N-Dimethylacrylamide, DMAAm) によるモノポリマーゲルに

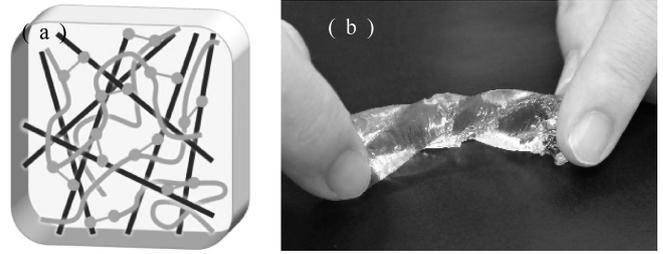


図6 (a)ICN ゲルおよび(b)ICN ゲル造形物の特性 (透明度が高く，高強度を持ち，引っ張り，ねじり，圧縮に強い.)．

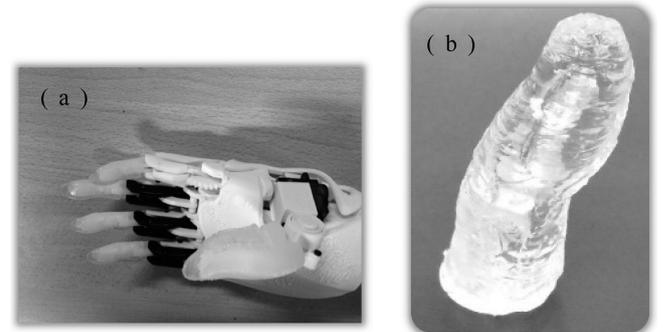


図7 吐出型 3D ゲルプリンターによる造形．(a)電動義手の指の腹部および(b)骨の入った指．

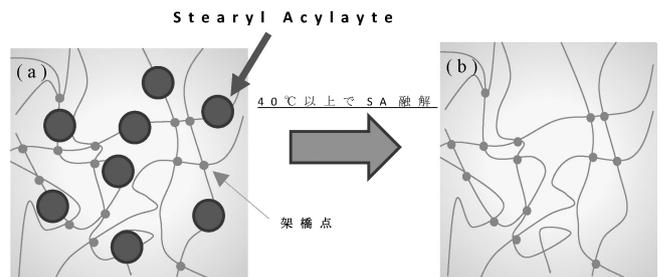


図8 SMG の分子構造．(a)SMG の分子構造 (DMAAm モノポリマーに SA が linking し，高強度ゲル状態を保つ) (b)40°C 以上での SMG 分子構造 (SA が融解し，DMAAm モノポリマーのみのゲルとなり柔軟性を持つ)．

アクリル酸ステアリル (Stearyl Acrylate, SA) を配合したゲルである (図 8)．

この SA が DMAAm ゲルに相互架橋 (crosslinking) しておりゲルを高強度化している．SA はおよそ 30~40°C で融解するため，例えば 40°C 以上のお湯に浸すと SA のみが溶融し，相互架橋が解消され DMAAm モノポリマーゲル状態になり柔軟性を持ったゲルになる．ここで例えば 20°C 以下の水などに浸すことで SA が再度 DMAAm ゲルに相互架橋するため，40°C 以上の柔軟な状態で形成した形状を保ったまま保存することが出来る．更に 40°C 以上のお湯などに浸せば元の SMG 状態に戻ることが可能であり，使用用途にもよるが SMG そのものの強度が許す限り，ほぼ無限に再利用できるという非常に有用な利点を有している．この現象に関しては次に述べる透明形状記憶ゲル (T-SMG) の説明と合わせて述べたいと思う．

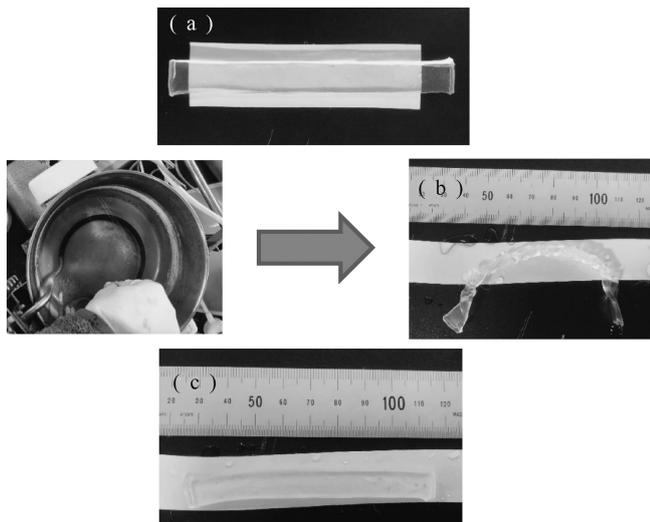


図9 SMGの形状記憶特性(T-SMGを使用).  
 (a)T-SMGの初期状態 (b)高温のお湯(約40°C)に浸した後、自由に形状を変化させ、水に浸し自由造形状態を保存できる (c)再度、高温のお湯に浸すことで元の状態に戻すことが可能である.

SMGは多くの研究者により更なる開発やさまざまな分野への応用を試みられ成果を得た<sup>(9)</sup>. しかしながら、これまでに開発された形状記憶ゲルは、不透明で脆いという弱点があり造型物作製や臨床医学分野への応用に対しては未だ難点を有したままである.

#### (7) 透明形状記憶ゲル「Transparent Shape Memory Gel, T-SMG」<sup>(10)</sup>

上述したSMGの弱点を解消すべく我々は透明度の高いSMG作製に着手し、その開発に成功した. これは山形大学で独自に開発された新たな透明SMG(Transparent Shape Memory Gel, T-SMG)であり、これまでのSMGが有していた不透明さや脆さという弱点を克服した機能性ゲルである<sup>(10)</sup>. その光学素子としての役割は大いに期待されている(図9).

#### (8) 眼内レンズへの応用

T-SMGの展開例の一つとして、眼内レンズの開発を挙げる. 上述したがこれまでのSMGでは例えば白内障治療において、人工の眼内レンズを装着する手術は難しいとされており、高い技術を必要としていた. しかし、このT-SMGを用いれば、レンズと、レンズを固定するループ部を小さく折りたたんだ状態で眼内に挿入し、その後に温度を上げることで、レンズとしての形に戻すことも可能であるため、手術を容易に行える可能性が期待されている. このT-SMG技術と、前述のゲル3Dプリント技術を組み合わせることで、患者ごとにカスタマイズされた眼内レンズが製作可能になると期待している. 図10に3Dプリントした眼内レンズの写真を示す. このほかにも、3Dプリント技術によって、さまざまな形状のT-SMGが造形できることから、他分野への応用も大いに期待されるところである.

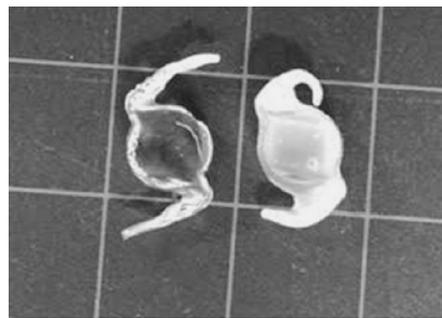


図10 3DプリントされたT-SMG眼内レンズ<sup>(6)</sup>.

## 4. 医療および福祉分野へ期待される効果

以上紹介した3Dゲルプリンターがどのような場面で利用されるのか、また社会にどのような波及効果があるのかを考えていきたい.

### (1) 医療現場での応用

3Dプリンターは特に医療分野での応用が期待されている. T-SMGの紹介の際に眼内レンズへの応用を紹介したが、3Dゲルプリンターが医療分野へ応用されている例を他の臓器モデルの製作例を用いて更に紹介していきたいと思う.

これまで手術現場では、CTやMRI画像といった平面画像、もしくは再現されたCG像をもとに、医師が臓器の形や患部の位置を把握し、そこで作られた頭の中のイメージと、経験や勘を頼りに手術を行っていた. しかし臓器の形、血管や腫瘍の位置といった情報が正確に表現されている臓器モデルを作ることができれば、これをもとにより綿密な手術計画を練ったり、事前に手技練習を行ったりすることが可能になる. また患者に手術の説明を行う(インフォームドコンセント)際にも、患者自身の臓器モデルは非常に役に立つであろう.

実際に近年、3Dプリンターを用いた臓器モデルの製作がマスコミで紹介され、話題を呼んでいる. しかしながら、これらの臓器モデルの製作には、高価な3Dプリンター(およそ数千万円)と材料(1キロで数万から10万円程度)を必要とし、用いる材料も実際の臓器よりも固いといった問題点がある. そのため、プリンターのコストを大幅に下げ、材料には人体と同じ硬さを持つものを使うことが期待されている.

そのようなモデルを開発するための方法として、我々は、ゲルを材料とした臓器モデルの開発を行っている. 図11は、腎臓内部の血管や尿管部をプラスチック樹脂を用いて、また腎臓の形状をゲルを用いて造形された臓器モデルの試作例である.

このモデルはゲルの溶液を腎臓の形をした鋳型に流し込む方式で製作されているが、今後は上述したゲル3Dプリンターを用いて、尿管や血管、腫瘍部、腎臓形状をそれぞれ違う硬さを持った、すべてゲルでできたモデルの開発を進めている.

