

光造形用樹脂の靱性改良

Toughness Improvement of Epoxy Resins for Photofabrication

高瀬勝行
Katsuyuki Takase

多田羅了嗣
Ryoji Tatara

篠原宣康
Noriyasu Shinohara

田辺隆喜
Takayoshi Tanabe

Photofabrication technology is getting more and more important to save the cost and time for development in automobile, electric and machinery industries. An improvement of toughness of cationic curing resin was studied in order to apply photofabricated models to simulation purpose. Influence of jag on side wall surface of photofabricated models was investigated on snap fit durability. It was estimated that the jag on the side wall behaved as a small crack that induced breakage of the hook. A smooth side wall gave high snap fit durability to photofabricated models. In addition, the influence of cure behavior of the photofabricated resins was studied as the factor that gave smoothness to the side wall. A combination of suitable photo acid generator and a phenol derivative gave larger cure depth growth and higher snap fit durability. It was estimated that the grooves between layers were filled up by growth of curing region and low undulation of side wall introduced good snap fit durability. A newly developed resin, SCR720 showed far better mechanical properties especially excellent snap fit durability.

1 緒言

光造形技術は、3次元CADデータをもとにレーザー描画を行うことで立体造形物を作製する技術である¹⁾。光造形技術を用いることで、設計検証や試作に要する時間とコストを大幅に節約できるため、現在では自動車産業、電気産業をはじめとする幅広い分野で応用されるに至っている。

光造形法の開発当初は、設計した3次元形状のイメージを現実の物体として作製する、言わば3次元プリンターとしての適用が主流であった。そのため、光造形用樹脂に期待される特性は寸法精度であり、設計通りの形状を作製できることであった。さらに光造形を用いて設計開発の短納期化を図るため、3次元CADデータの形状確認目的のみならず、光造形で作製した部品を用いた組み込み試験あるいはシミュレーション実験への適用が求められるようになった。光造形で作製した部品を組み込み試験に用いるためには、部品の脱着が可能であることが必要であり、

スナップフィット耐性(勘合・脱着試験によるフックの壊れ難さ)などを一般のプラスチックと同等にまで高めることが必要となる。光造形用樹脂は寸法精度に優れることが必要なため、エポキシ樹脂等を用いたカチオン硬化性樹脂が主流となっているが、これを組み込み試験に用いるにはエポキシ樹脂の最大の欠点である脆さを改善する必要があった²⁾³⁾。

光造形用エポキシ樹脂の脆さを改善するため、ABS樹脂の高靱性発現要因である相分離構造の制御を参考に、ゴム粒子添加による靱性改善を試みることにした。樹脂の破壊は、マトリックス中の微小なクラックの生長・伝播により進行する。エポキシ樹脂のような架橋樹脂は、クラックの先端に応力が集中するため脆い。高弾性率を維持したままクラックの生長・伝播を抑制するためには、ゴム粒子添加によるマトリックスへの相分離構造の導入が効果的である(図1)。

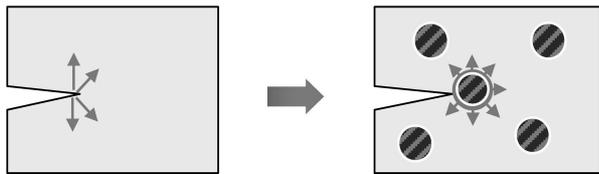


Fig. 1 Schematic diagram of toughness improvement by introducing phase separated elastomer particles.

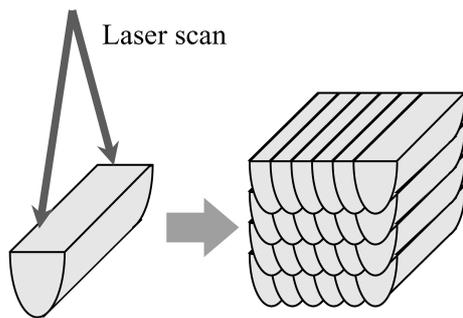


Fig. 2 Principle of photofabrication system.

ゴム粒子含有量を増やしていくとヤング率は低下する傾向にあるが、フィルムインパクト耐性はほとんど変化がなく、また、折り曲げ耐性は、粒子含有量の増加に伴い向上する傾向にあることが明らかになっている。このことから、相分離構造導入による靱性改善の手法では、ゴム粒子含有量を増やすことで折り曲げ耐性、すなわち、スナップフィット耐性は向上するが、ヤング率が低下するといった弊害が生じることになる。

このように、ゴム粒子配合による相分離構造の導入といった微視的観点からの靱性改良のアプローチが検討されてきたが、硬化形状の改善による造形物の破壊抑制といった、巨視的観点からのアプローチも重要である。光造形システムはレーザー光を使用しており、その強度はガウス分布に従うため、硬化物の断面は図2に模式的に示したように楔(くさび)形となる⁴⁾。この形状が光造形法における最小硬化単位であり、造形物の側壁形状に反映されるため、造形物の側面には荒れ(段差)が生じる。この造形物の側面段差が微小なノッチとして作用し、破壊開始点となっている可能性がある。この側面段差を低減することができれば、初期クラックの伝播を抑制することができ造形物のスナップフィット耐性を向上させることができるのではないかと考えた。本稿では、造形物側壁段差と樹脂の硬化挙動の関係を調べ、さらにその知見を活かして、段差を低減させスナップフィット耐性を改良した樹脂を開発したので報告する。

2 実験

2.1 モデル樹脂液の調製

光造形用のモデル樹脂液(MR)は、2官能エポキシモノマー、多官能アクリレート、エラストマー粒子、光酸発生剤(PAG)、光ラジカル開始剤、フェノール性誘導体を所定の配合比で混合して調製した。2官能エポキシモノマーとしては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルを用いた。多官能アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)を用いた。PAGとしては、トリアリルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート誘導体を用いた。光ラジカル開始剤としては、2-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いた。

2.2 モデル樹脂液の硬化膜の作製

PETフィルム上にモデル樹脂液をアプリケーションで塗布した後、UVコンベア光源;メタルハライドランプ、照度;250mW/cm²を用い、膜厚200μmの硬化膜を得た。照射量はコンベア速度を変えることで調整した。

2.3 モデル樹脂液の造形物の作製

ソリッドクリエーターSCS-300R(ソニーマニュファクチャリングシステムズ(株)製)を使用し、照射面(液面)におけるレーザーパワー100mW、上記モデル樹脂において硬化深さが0.3mmとなる走査速度の条件で、モデル樹脂に対して選択的にレーザー光を照射して硬化樹脂層(厚さ0.20mm)を形成する工程を繰り返すことにより、評価用試料を造形した。次いで、この試験片をソリッドクリエーターから取り出し、外表面に付着している樹脂組成物を洗浄除去した。試験片は温度23℃、湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置したのち、80℃で2時間熱処理を行った。

2.4 フィルムインパクト試験

本実験に用いた安田精機(株)製フィルムインパクト試験機の概略図を図3に示す。2.2項で作製した硬化膜を固定し、半径12.5mmの衝撃球を振り下ろすことでフィルムに1.5Jの衝撃を与え、フィルムが破壊する際の吸収エネルギーを測定した。実験は23℃、50%RH環境下で行った。

2.5 硬化膜のヤング率評価

2.2項で作製した硬化膜を用い、JIS K527に準拠して引張り速度1.0mm/minの条件で引張り試験を行った。実験は23℃、50%RH環境下で行った。

2.6 フィルム折り曲げ耐性評価

本実験に用いた耐折度試験機の概略図を図4に示す。2.2項で作製した硬化膜を用い、荷重200g、折り曲

げ角度135°で反復運動させ、硬化膜が破断するまでの折り曲げ回数を測定した。実験は23回、50%RH環境下で行った。

2.7 造形物のスナップフィット耐性評価

2.3項に従い、造形物中に10個のフックを有する造形サンプル(図5)を作製し、適合試験(脱着)を繰り返し10回行い、破壊せずに残ったフックの数をカウントすることで評価した。実験は23回、50%RH環境下で行った。

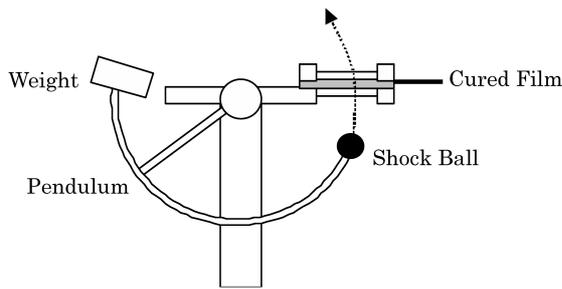


Fig. 3 Schematic diagram of Yasuda Seiki-made film impact tester.

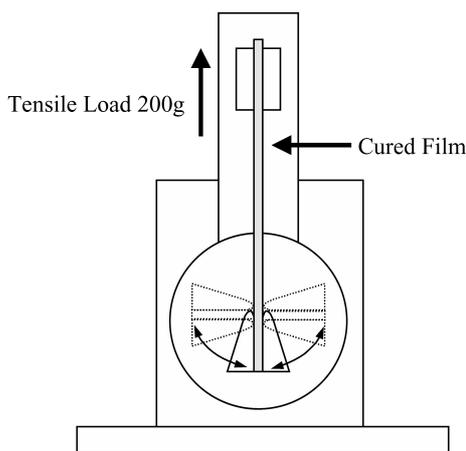


Fig. 4 Schematic diagram of MIT film bending tester.

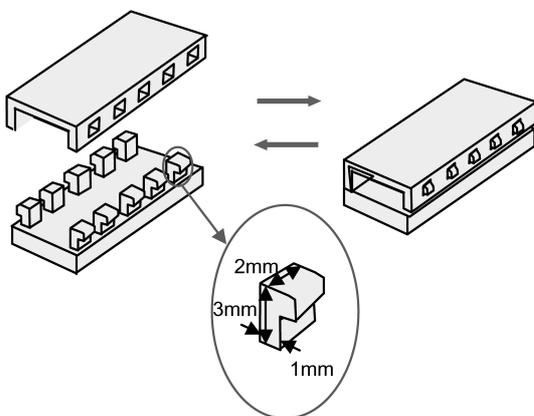


Fig. 5 Snap fit model.

3 結果と考察

3.1 造形物側壁表面段差のスナップフィット耐性に与える影響

UVコンベアで単層膜として作製した硬化膜は、造形物のような積層体でないために、側壁表面の段差は生じない。そこで、造形物側壁表面段差のスナップフィット耐性に与える影響を調べるため、硬化膜と造形物の物性を比較した。表1にモデル樹脂液の硬化膜と造形物の特性を示す。MR-1の硬化膜は、MR-2に比べて高破断伸び、高折り曲げ耐性といった高い靱性を示すことから、高いスナップフィット耐性が期待できる。しかし、造形物の評価では、MR-1、MR-2のスナップフィット耐性はそれぞれ13%、38%と、硬化膜評価で靱性の低いMR-2の方が高いスナップフィット耐性を示した。このことより、スナップフィット耐性に与える因子として、破断伸び・折り曲げ耐性以外に別の因子があることが示唆された。

別の因子としては、造形物の側面の荒れ(段差)が考えられる。そこで、スナップフィット耐性評価後の破壊した造形物の側壁面、破断面の状態を光学顕微鏡で観察した。観察結果を図6に示す。造形物のスナップフィット耐性の低かったMR-1の造形物の側壁面は、段差があり荒れているのに対し、MR-2の場合、側壁面が滑らかであることが判明した。このことより、MR-2では、微小なクラックとして働く造形物側壁の段差が小さかったために、造形物の破壊が抑えられ高いスナップフィット耐性が発現したものと

Table 1 Properties of stereolithography resins

	MR-1	MR-2
Viscosity(mPa·s@25 °C)	1100	450
Young's Modulus(MPa)	1350	1400
Tensile Elongation(%)	40	12
Bending Resistance(times)	200	20
Snap Fit Durability(%)	13	38

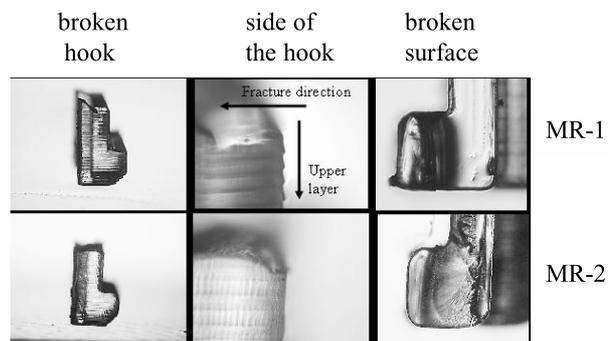


Fig. 6 Broken surface and side of hook of snap fit models.

推察された。また、MR-1の破断面は滑らかであるのに対し、MR-2の場合、破断面が荒れているのも観測された。この違いは、MR-1の場合、破壊が造形物側壁面から進行し層間で起きているのに対し、MR-2の場合、層内で破壊が起きているためと推察される。以上のことより、スナップフィット耐性に与える因子として、破断伸び・折り曲げ耐性以外に造形物側壁表面段差があり、主因子であることが判った。

3.2 造形物側壁面の平滑性に及ぼす硬化挙動の影響

造形物側壁面を平滑にする因子を明らかにするために、樹脂液の硬化挙動、硬化物の形状を調べた。図7に硬化物の形状（深さ方向の寸法）の評価方法を示す。タンク内の樹脂液にレーザー光を照射することにより、幅200 μm ×長さ4cmの硬化物を作製した。光造形システムはレーザー光を使用しており、その強度はガウス分布に従うため、硬化物の断面形状は楔くさび形となる。硬化物

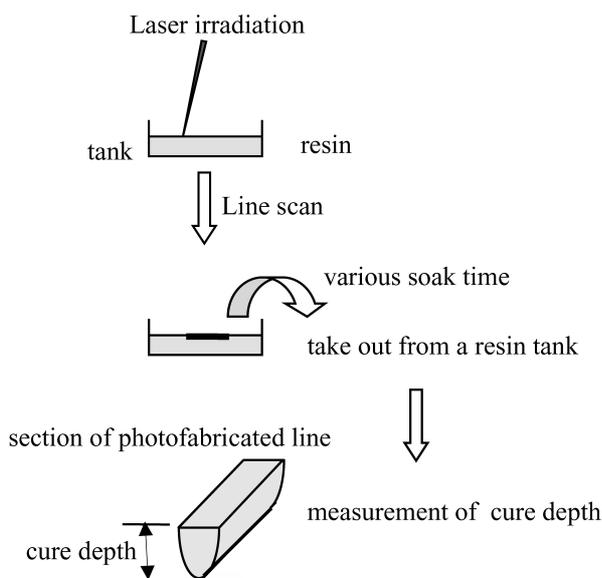


Fig. 7 Evaluation of cure behaviors of resins.

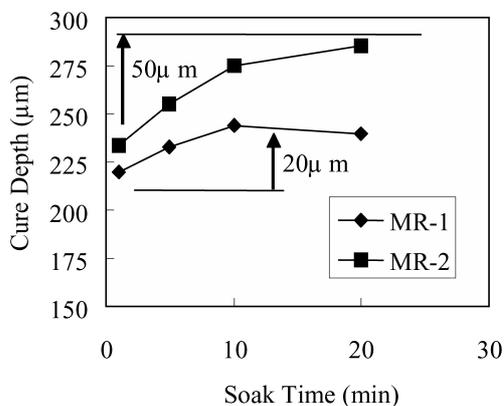


Fig. 8 Cure behavior of MR-1 and MR-2.

はレーザー照射後、そのままタンク内に2~20分間浸漬放置させた後、タンクから取り出し、光学顕微鏡により硬化物の深さ方向の寸法（硬化深度）の測定を行った。各樹脂の硬化物のタンク内放置時間と硬化深度の関係を図8に示す。いずれの場合も、タンク内放置時間が増加するにつれて、硬化深度は増加する傾向にあることがわかる。しかし、MR-1の硬化深度の増加量が20 μm であるのに対し、MR-2の場合、増加量は50 μm と大きく、硬化深度増加量に差が見られた。

次に、この硬化挙動の差の要因を明らかにするために、樹脂組成の比較を行った。表2に各樹脂の組成の違い、硬化深度の増加量、造形物側壁段差の溝量（段差の大きさ）を示す。PAG-A、PAG-Bのみ、あるいはPAG-Aとフェノール誘導体の組み合わせの場合、硬化深度増加量は約20 μm と小さく、造形物側壁の段差が10 μm 以上と大きい。一方、PAG-Bとフェノール誘導体の組み合わせの場合、硬化深度増加量は約50 μm と大きく、造形物側壁の段差も5 μm と少なく平滑になることが判った。この現象（遅延硬化性）の要因を模式図で示す（図9）。ある特定のPAGとフェノール誘導体の組み合わせ時に、アクリルの架橋が十分に進行しないこと、またそれに伴い、緩くなったアクリルの網目構造をぬって、発生した酸が散逸することで徐々にエポキシの硬化が進行するため、造形物側壁の段差（層間の溝）が埋まり、造形物側壁が平滑になると考えられる。以上のことより、造形物側壁面を平滑にする因

Table 2 Formulations of resins and undulation of photofabricated model's side

	MR-1	MR-2	MR-3	MR-4	MR-5
PAG	A	B	A	B	B
phenol derivative	None	Yes	Yes	None	Yes
Cure depth growth (μm)	20	50	20	10	60
Side wall undulation (μm)	13	4	NA	12	5

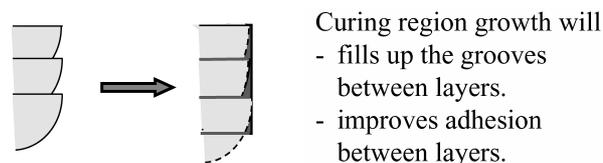


Fig. 9 Estimated reason of large cure depth growth and small side wall undulation.

子として、経時で硬化深度が増加するといった現象(遅延硬化性)があることを見出し、ある特定のPAGとフェノール誘導体を組み合わせることで、造形物側壁面を平滑にする手法を開発した。

3.3 耐スナップフィット樹脂SCR720の特性

3.1, 3.2項に基づいて、造形物側壁段差が最小になるように樹脂液の硬化挙動を制御した樹脂を設計し、耐スナップフィット樹脂の開発を行った。表3に、耐スナップフィット樹脂の硬化膜、造形物の特性を示す。MR-2は、遅延硬化性があるため、造形物側壁段差は4 μ mと小さく、側壁面が平滑になり、MR-1と比べて高いスナップフィット耐性を示す。しかし、MR-2のスナップフィット耐性は38%であり、一般のプラスチックと同等に取り扱うためには不十分である。そこで、MR-5では、遅延硬化性を維持しつつ靱性を付与する目的で、ゴム粒子を配合したところ、造形物側壁の平滑性と高破断伸びを両立させることができ、スナップフィット耐性は70%まで向上した。さらにPAGを最適化することで、スナップフィット耐性、その他機械的特性ともに飛躍的に向上させた樹脂SCR720を開発することができた。

4 結論

巨視的観点からの靱性改良のアプローチとして、造形物側壁段差の低減検討を試みた。造形物側壁の平滑性が高いほど、高いスナップフィット耐性を示すことが判った。これは、微小クラックとして働く側壁段差をなくす事で破壊が抑えられたためと考えられる。また、造形物側壁の平滑性に与える硬化挙動の影響を調べ、光酸発生剤とフェノール誘導体の組み合わせを最適化することで、硬化深度が経時で増加する(遅延硬化性)材料系を見出した。この遅延硬化性により、層間由来の側壁段差の溝が埋まり、平滑になることで、高いスナップフィット耐性を発現することができた。これらの知見をもとに、機械的特性、特にスナップフィット耐性に優れる樹脂SCR720を開発した。

Table 3 Performance of snap fit durable resin

	MR-1	MR-2	MR-5	SCR720
PAG	A	B	B	C
Phenol derivative	None	Yes	Yes	Yes
Elastomer particle	Yes	No	Yes	Yes
Cure depth growth(μ m)	20	50	60	60
Undulation of side wall(μ m)	13	4	5	5
Film bending resistance(times)	200	20	250	250
Tensile elongation(%)	20	20	30	33
Notched Izod impact(kJ/m ²)	4.2	3.6	3.3	3.4
Snap fit durability(%)	13	38	70	100

発表先

RadTech Asia 05(2005. 5. 25上海)にて発表
(Proceedings of RadTech Asia 05 225(2005))

参考文献

- 1) P. F. Jacobs, Ed., " *Stereolithography and other RP&M Technologies* ", Society of Manufacturing Engineers, Michigan(1996)
- 2) 高瀬英明, 山村哲也, 松村礼雄, 春田裕一, 渡辺毅, 宇加地孝志, 1996年度精密工学会秋季大会(1996)
- 3) 高瀬英明, 渡辺毅, 宇加地孝志, 第46回ネットワークポリマー講演討論会要旨集, p. 127(1996)
- 4) 中川威雄, 丸谷洋二, " 積層造形システム ", 工業調査会(1996) p. 30.