

## 光硬化樹脂の特性に関する研究

—光造形システムによる複雑形状部品 一品生産に関する研究—

小幡睦憲  
機械電子部

### Research for Property of Photo Cured Resin

—Application of Stereolithography System to Mono Production of Complex-Shape Part —

Mutsunori OBATA

Mechanics & Electronics Division

#### 要旨

本研究において、光硬化樹脂はワックス模型として利用するために、光硬化樹脂を熱分解や薬剤による溶解によって消失させなくてはならない。今年度はその基礎実験として、樹脂の熱分解温度測定、熱による消失実験で燃え残った残滓の分析、溶剤による融解実験を行った。その結果、樹脂の熱分解温度はアクリル系345℃、ポリエステル系367℃であった。残滓の分析ではFe、Pが検出された。Fe、Pは光硬化樹脂に含まれている光開始剤の可能性があることが分かった。今回の融解実験では樹脂の溶解はできなかった。樹脂を溶剤につけると溶剤が樹脂に染み込み、強度が減少した。

#### 1. はじめに

複雑形状部品の一品生産に関する研究において、光硬化樹脂はワックス模型として利用される。このため、光硬化樹脂はセラミックスをコーティングした後に、何らかの方法で型抜きを行う必要がある。これには、ロストワックス法と同様に熱を加えることによって、樹脂を溶融あるいは熱分解によって消失させる方法と、溶剤によって樹脂を溶かす方法とが考えられる。光硬化樹脂はモノマーやオリゴマーと光開始剤の混合物である。この光開始剤に光を照射するとラジカルやカチオンが発生し、それによってモノマーやオリゴマーの重合反応が発生する。この重合反応によって、モノマーやオリゴマーが架橋して硬化する。このため、硬化が完了した樹脂は架橋度が高く、熱による融解や溶剤による溶解は困難である。しかし、熱を加えることで、硬化樹脂を熱分解して消失させることは可能である。

Fig.1 は光硬化樹脂の消失に関する技術的課題や問題点を示している。光造形された型は、セラミックスをコーティング後に型抜きが行われる。型抜き後、この鋳型に指定金属の鋳込みを行う。このため、鋳型に影響を与えずに、造形した光硬化樹脂を完全に除去するための最適な加熱方法を検討する必要がある。

平成8年度は型抜きを行うための基礎実験として、熱分解温度測定、セラミックスをコーティングしての消失実験によって発生した残滓の分析、溶剤による溶解の検討を行ったのでそれについて報告する。

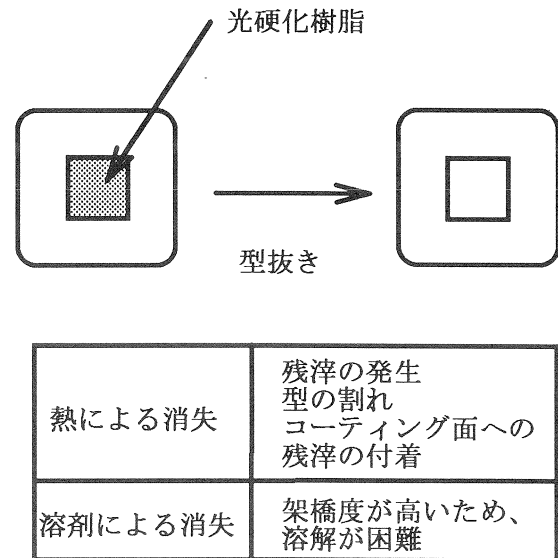


Fig.1 消失に関する技術的課題

#### 2. 熱示差計による光硬化樹脂の熱分解温度測定

樹脂の熱による消失の基礎実験として、熱示差計によって、光硬化樹脂の熱分解温度の測定を行った。熱示差計は標準サンプルと試料を同時に加熱していき、吸熱量の差を計測することで、試料の融解温度、熱分解温度等を測定することができる。熱示差計には、同時に重量を測定する機能がついており、融解反応と熱分解反応の判断が可能である。

2.1 実験方法

試料として、光硬化したアクリル系樹脂とポリエステル系樹脂を使用した。標準サンプルは試料を入れたアルミニウムの容器と同じものを使用した。そして、窒素ガスを5 ml/minで流しながら、材料を20℃/minで加熱して、吸熱量と重量変化を測定した。また、架橋度の比較をするために、熱硬化前のPVC（ポリ塩化ビニル粉末）のガラス転移温度の測定を行った。

2.2 結果

Fig. 2, 3 はアクリル系、ポリエステル系樹脂の熱分解温度測定結果を示している。縦軸に重量(%)を横軸に加熱温度を表している。

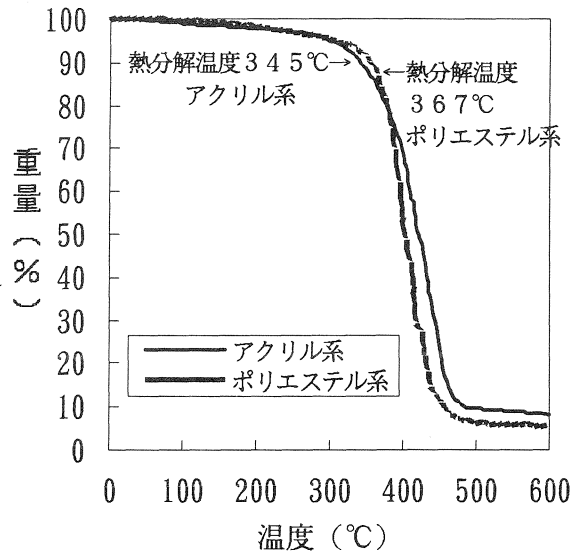


Fig. 2 熱分解温度測定

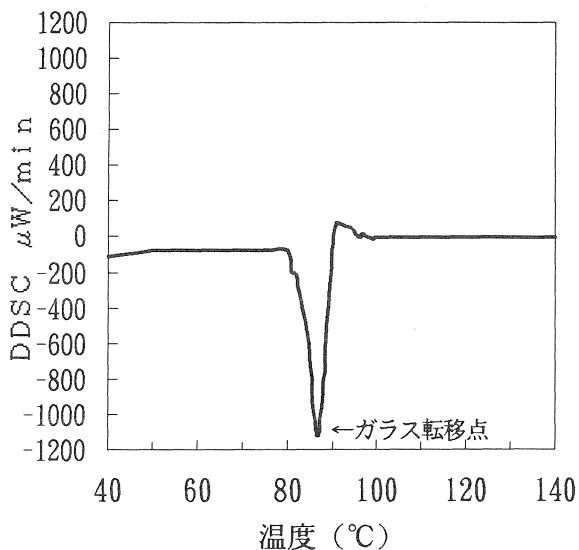


Fig. 3 PVCガラス転移温度測定

アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂の分解温度は、それぞれ、345℃、367℃であった。約450℃で90%以上が熱分解し、重量の約8%が残留物として残った。図から分かるように、PVCの粉末では、約87℃付近にガラス転移点が存在したが、光硬化樹脂では、ガラス転移点が存在していない。これは、樹脂硬化材料の架橋度が高いためと考えられる。

3. 光硬化樹脂の残滓の分析

光硬化樹脂にセラミックスをコーティングした後、約1000℃の大気中の炉の中で、光硬化樹脂の消失実験を行ったところ、鋳型の中に樹脂の残滓が2種類発生した。ひとつはオレンジ色の灰状のものと、もう一つは硬い黒い塊状のものであった。残滓は鋳造をおこなう際に、不良の原因となる。このため、光硬化樹脂は完全に消失させる必要がある。今回は、この残滓の成分を分析することにより、発生源が何であるのかについて調べた。

3.1 結果

分析にはEPMAを利用した。加速電圧15kV、電流1×10<sup>-9</sup>Aで、電子線を試料に照射して、試料から発生するK線の分析を行った。分析結果は以下のとおりである。

Table 1 分析結果 (2箇所分析)

	灰状のもの		塊状のもの	
	Atom% (元素比)	Wt% (重量比)	Atom% (元素比)	Wt% (重量比)
Fe	28.69	53.37	44.54	70.61
P	16.66	17.19	9.87	8.68
O	53.77	28.65	45.60	20.71

(主成分はFe, P, O 塊状のものではFeの割合が大きくなっている)

光硬化樹脂は、モノマー、オリゴマーに光開始剤を混ぜたものである。今回用いている光硬化樹脂は可視光(488nm)の光で硬化させている。樹脂は日本化薬(株)製のDF-803Nを使用した。モノマー、オリゴマーの成分はC, H, Oであり、Fe, Pは含まない。したがって、今回検出されたFe, Pは光開始剤の中に含まれていたと考える。

4. 加熱方法の違いによる樹脂の消失実験

上述したように、セラミックスをコーティングした状態で消失の加熱実験をした結果、残滓が発生した。そこで、セラミックスをコーティングせずに、光硬化樹脂のみで、加熱消失実験を行い、残滓の発生状態を調べた。

4.1 実験方法

容器に光硬化樹脂を入れ、大気中で加熱した炉の中に入

れて消失状態を調べた。

加熱条件

1. 10分間300℃で加熱後、徐々に温度を上げ、3時間後に1000℃に到達。
2. 10分間1000℃で加熱
3. 30分間1000℃で加熱

4.2 結果

Table 2

	加熱前重量	加熱後重量	残滓の状態
1	0.41 g	0.003 g	残滓はオレンジ色の塊状になっていた。ただし、灰色の塊はなかった。
2	0.42 g	<0.01 g	容器の底に張り付いていた
3	0.38 g	<0.01 g	容器の底に張り付いていた

今回の実験で、十分な加熱を行えば、残滓は重量比で1%以下になることが分かった。また、2, 3は消失状態が同じであり、加熱時間の差はなかった。セラミックスをコーティングしたときは、重量比で1%以上の残滓が残っていた。これは、中まで十分加熱されなかったためと考える。今回の実験で加熱条件を最適化すれば、残滓の発生量を抑制できることが分かった。

5. 光硬化樹脂の溶剤に対する影響について

溶剤によって樹脂の溶解ができれば、熱による消失の際に発生する鑄型の割れや残滓等の問題点が解決できる。一般に、架橋度の高い硬化樹脂は溶剤による溶解は困難である。これは、ポリ塩化ビニル(PVC)はテトラヒドロフランに溶けるが、熱硬化させ架橋度を上げると溶けないのと同じである。ここでは、2種類の混合溶剤を使用して、光硬化樹脂の溶剤に対する影響について調べた。

5.1 実験方法

光硬化樹脂 アクリル系 厚さ2mm

溶剤1 トルエン:エタノール=1:1 (体積比)

溶剤2 ベンゼン:エタノール=1:1 (体積比)

各溶剤に光硬化したアクリル系樹脂を48時間、室温で浸し、樹脂の浸ける前後の重量変化を測定した。

5.2 結果

溶剤の色がやや変化した程度で、樹脂の溶解は確認できなかった。また、重量の変化については、Fig.4からも判るように、各溶剤とも、浸けた後の方が樹脂の重量が増加した。取り出した後は、時間経過とともに、重量が減少した。これは、溶剤が樹脂の中に染み込み、取り出し後は樹脂から蒸発したためと考えられる。また、浸ける前に比べて樹脂の強度が弱くなっていた。

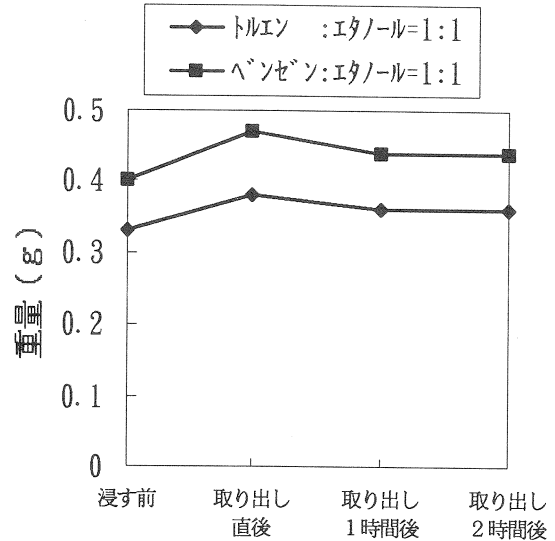


Fig.4 光硬化樹脂の溶剤に対する重量変化

6. まとめ

光硬化樹脂はワックス模型として利用するために、光硬化樹脂を熱分解や溶剤による溶解によって消失を行う必要がある。今年度はその基礎実験として、下記のことが分かった。

- (1) 樹脂の熱分解温度はアクリル系で345℃、ポリエステル系で367℃であった。約450℃で90%以上が熱分解した。重量の約8%が残留物として残った。
- (2) セラミックスをコーティングして光硬化樹脂の消失実験を行ったところ、残滓が発生した。残滓の分析ではFe, Pが検出され、光開始剤の成分である可能性が高いことが分かった。光硬化樹脂単独で加熱消失を試みたところ、残滓は1%以下になることが分かった。
- (3) 融解実験では樹脂の溶解はできなかった。樹脂を溶剤に浸けると溶剤が樹脂に染み込み、強度が減少した。

7. 今後の課題

今回の実験で、光開始剤の影響による残滓が発生した。しかし、光硬化樹脂単独で加熱消失を試みたところ、残滓は1%以下になった。今後、セラミックスをコーティングした状態での最適な加熱条件の探索が必要である。一方、溶剤による溶解はできなかったが、他の酸、アルカリ等を用いた溶解の検討を行う予定である。