

光硬化型 3D プリンター成形品の機械的特性に及ぼす CNF 添加の影響

琴原 優輝^{*1)}, 菊谷 有希^{*1)}, 荒堀 康史^{*2)}, 辻坂 敏之^{*1)}, 山下 浩一^{*1)}

Influence of addition of CNF on mechanical properties of stereolithography 3D printing products

KOTOHARA Yuki ^{*1)}, KIKUTANI Yuki ^{*1)}, ARAHORI Yasushi ^{*2)}, TSUJISAKA Toshiyuki ^{*1)},
YAMASHITA Hirokazu ^{*1)}

樹脂の分野では CNF 複合化による機械的強度の向上等の試みが盛んに行われており、3D プリンターへの応用も検討されている。しかしながら、熔融樹脂を利用した方式による 3D プリンターでの検討は多く見かけられるが、光硬化による方式での 3D プリンターへの応用はあまり見かけられない。そこで本研究では、光硬化型 3D プリンターのモノマー原料に CNF を 0.5wt% 添加し、同一成形条件下における機械的特性(曲げ弾性率及び引張強度)に対する影響について評価を行った。その結果、少なくとも成形から 9 日間、日光にさらした時点で比較する必要があることが分かった。また、CNF の添加により、平均値ベースで曲げ弾性率及び引張強度ともに向上することが分かった。引張強度においては約 50% と大幅な向上が見られることが分かった。

1. 緒言

近年、3D データがあれば成形できる 3D プリンターの市場が広がってきている。とりわけ、製造業においては金型を用意する必要がないため試作などの検討も容易に行えるほか、成形品自体を精密機器や、電気・電子製品、自動車等の部品に用いる動きがあり、今後、さらに需要が大きくなることが見込まれる。一方、近年、木材を解せんして得られるセルローズナノファイバー (CNF) が注目を集めている。この CNF は、高強度、高弾性率、低熱膨張率といった優れた特徴を保有しており、環境負荷も少ないことから様々な分野で工業的利用が検討されている¹⁾。うち、樹脂の分野では、複合化による機械的強度の向上等の試みが盛んに行われており、3D プリンターへの応用も検討されている^{2,4)}。しかしながら、熔融樹脂を利用した方式による 3D プリンターでの検討は多く見かけられるが、光硬化による方式での 3D プリンターへの応用はあまり見かけられない。そこで本研究では、光硬化型 3D プリンターのモノマー原料に CNF を添加し、同一成形条件下における機械的特性 (曲げ弾性率及び引張強度) に対する影響について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 材料および試験片の成形

3D プリンターで使用するモノマーには、Zortrax 製の Zortrax Photopolymer Resin Basic (White/ivory) を用いた。また、CNF には、各種油剤、有機溶剤に対する高い分散性を特徴とする (株) シーズリアクト製のセロキサソ®SCD を用いた。CNF

の添加量は、モノマーに対し 0.5 wt% とし、モノマーに添加後、冷却下で約 10,000 rpm でホモジナイズすることで調整した。調整後、出来るだけ気泡の混入を防ぐため自公転ミキサー (あわとり 練太郎) による脱泡操作を行った。

試験片の成形は、Zortrax 製の光硬化型 3D プリンター Inkspire を使い、幅 1 cm × 長さ 8 cm × 厚み 4 mm の試験片 3D データを使用し行った。成形条件には、モノマーに設定されている標準条件を採用し、厚み方向に対して 0.025 mm 積層する条件で行った。

2.2 比較条件の設定

光硬化型 3D プリンターで成形された樹脂は、その直後は完全に硬化しておらず、必要に応じて日光や UV ステーションにより追加で硬化させる必要がある。その程度によって物性も変化するため、CNF 添加における機械的特性の比較をするにあたり、日光にさらした日数に対する曲げ弾性率の経時変化を確認し、概ね飽和する時点を調査した。

2.3 機械的特性試験

曲げ弾性率及び引張強度試験には、万能試験機 (インストロン社製インストロン 5582) を用いた。曲げ弾性率は 100N のロードセルを用い、3 点曲げ、支点間距離 64 mm、試験速度 1 mm/min の条件で行った。引張強度は、5 kN のロードセルを用い、掴み具間距離 30 mm、試験速度 10 mm/min の条件で行った。それぞれ n=5 とし、平均値及び標準偏差を算出した。

^{*1)} 繊維・毛皮革・高分子グループ ^{*2)} 繊維・毛皮革・高分子グループ (現 保健研究センター)

3. 結果及び考察

3.1 比較条件の設定

Fig. 1 に日光にさらした日数に対する曲げ弾性率の経時変化の結果を示す。なお、図中のバーは標準偏差を示しており、それぞれ平均値をプロットしている。Fig. 1 に示したとおり、Blank 及び 0.5 wt% CNF とともに成形直後(0 日目)から 3 日目にかけて急激に曲げ弾性率が向上しており、以降、次第に緩やかになっていく様子が分かる。成形直後から数日は露光条件による差が大きく影響すると見られ、機械的強度の比較に不向きであると言える。一方、7 日目から 9 日目にかけての曲げ弾性率は Blank, 0.5 wt% CNF とともに変動率が 5% 以内に収まる程度の向上に落ち着いており、概ね飽和している。従って、この 9 日目時点を機械的特性の比較時点とした。

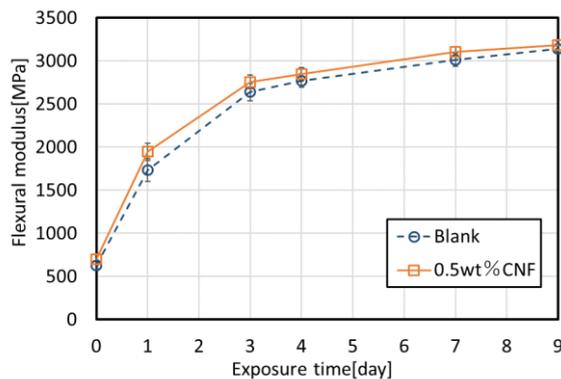


Fig. 1 Results of relationship between Exposure time and Flexural modulus

3.2 機械的特性試験の結果

Fig. 2 に比較時点における曲げ弾性率試験の結果を示す。一般に、熔融混練により複合化された CNF 複合化樹脂の曲げ弾性率は、ベースとなる樹脂よりも高い曲げ弾性率を示すことが知られているが、Blank の曲げ弾性率が 3140 MPa であったのに対し、0.5 wt% CNF では 3180 MPa と、わずかではあるが平均値ベースで曲げ弾性率が向上する結果となった。

次に、Fig. 3 に比較時点における引張強度試験の結果を示す。Blank の引張強度が 41.9 MPa であったのに対し、0.5 wt% CNF では 62.8 MPa と約 50% の大幅な向上が見られる結果となった。引張強度の向上は、CNF による引き抜け防止効果を期待すると引張方向に配向することが望ましい。今回用いた光硬化型プリンターは、規制液面法による方式であり、成形時に造形テーブルを下げ、モノマーの下から光を当てつつ積層させていく。Blank と比べ 0.5 wt% CNF で大幅な向上が見られたのは、Fig. 4 に示したとおり、造形テーブルが下方方向に動く際、モノマー原料が 2 次元方向に流動し、それに伴いモノマー原料中にランダムに配置された CNF も流

れ方向に揃ってきたためではないかと考えられる。本考察についてはさらなる検証が必要である。

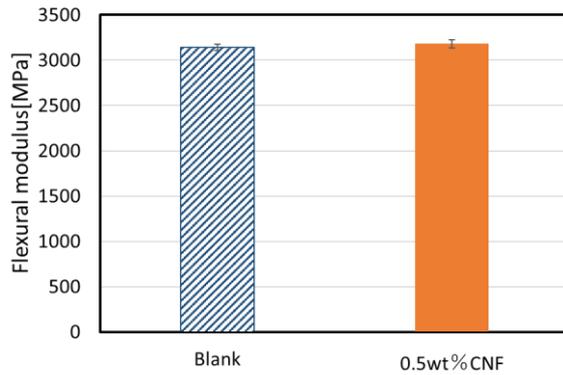


Fig. 2 Results of Flexural modulus

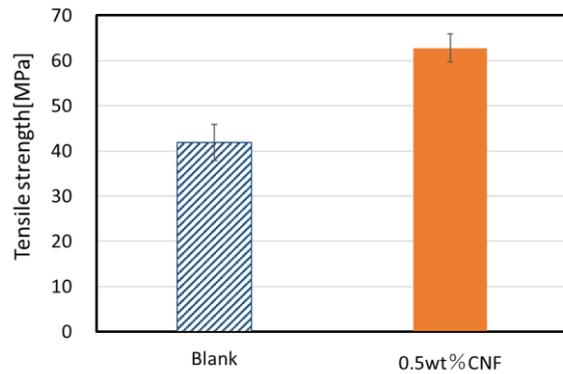


Fig. 3 Results of Tensile strength

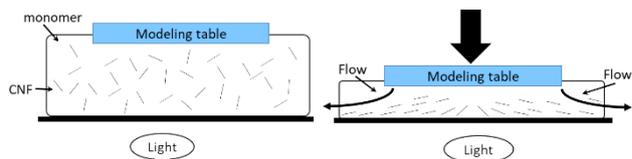


Fig. 4 Image of mechanism of improvement of tensile strength

4. 結言

今回、CNF を 0.5 wt% 添加した光硬化型 3D プリンター成形品について曲げ弾性率、引張強度の評価を行った。その結果、今回用いた条件では少なくとも成形から 9 日間、日光にさらした時点で比較する必要があることが分かった。また、CNF の添加により、曲げ弾性率及び引張強度の向上が判明した。とりわけ、引張強度においては約 50% と大幅な向上が見られることが分かった。

謝辞

本研究の実施にあたり、貴重なご助言を頂きました独立行政法人高等専門学校機構 国立奈良工業高等専門学校嶋田豊司名誉教授及び試料調製にご協力頂きました株式会社シーズリアクト様に厚く御礼申し上げます。また、本研究は奈良県 AI ラボを活用して実施致しました。

参考文献

- 1) ナノセルロースフォーラム, トコトンやさしいナノセルロースの本, p88-143, 2017 第一版
- 2) 須田高史, CNF の熱溶解積層法における積層条件の検討, 2021 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, p96, 2021
- 3) Qianqian Wang, Chencheng Ji, Lushan Sun, Jianzhong Sun, Jun Liu, Cellulose Nanofibrils Filled Poly (Lactic Acid) Biocomposite Filament for FDM 3D Printing, Molecules, 25(2319), 2020
- 4) 奥平有三, 臼杵有光, 矢野浩之, 栗山晃, 熊坂光弘, CNF 強化ポリアミド樹脂の 3D プリンター成形, 成形加工シンポジウム'19, p89-90, 2019