

## 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・高橋芳朗\*  
機械電子部・\*材料開発部

## Research for Property of Photo Cured Resin

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

Mutsunori OBATA, Yoshiro TAKAHASHI\*

Mechanics &amp; Electronics Division, \*Material Development Division

## 要旨

本研究においては、光硬化樹脂を用いて作成した模型をワックス模型として利用するため、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る必要がある。その基礎実験として、樹脂の熱分解温度測定、熱膨張係数の測定、硬化後の機械的強度変化の測定を行った。熱分解温度測定では、加熱温度を発火点以下にして保持した場合、(酸素雰囲気中のみで実験)約1.75%が残留物として残るのに対して、温度の保持方法の最適化により、発火が発生しない状態で、約0.70%まで減少させることができることが分かった。また、光硬化樹脂はアルミニウムの約5倍程度の熱膨張があり、光硬化後の機械的強度の経時変化測定では、硬化直後に比べて、蛍光灯を5days照射すると約2.4倍の強度になることが分かった。光硬化樹脂を精密鑄造に適用する場合は、これらの基礎特性を十分に考慮する必要がある。

## 2. 熱分解温度測定

## 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は、光硬化樹脂を用いて作成した模型をワックス模型として利用する。このため、光硬化樹脂模型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。この中で、熱による融解や溶剤による溶解は困難であると考えられる。これは、以下の理由による。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いためである。

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り、鑄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9年度は基礎実験として、光硬化樹脂の熱分解温度測定を行った。また、基礎特性として、熱膨張率の測定、硬化後の機械的強度変化の測定を実施した。以下にその結果について述べる。

昨年度の窒素雰囲気中で行った樹脂の熱分解温度測定では、その重量の約8%が残留物として残ることが分かった。今回は酸素雰囲気中と空気雰囲気中で同様の実験を行い、樹脂の残留物の量を調べた。

## 2.1 実験方法

樹脂の熱による消失の基礎実験として、熱示差計を用いて、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、吸熱量の差を計測する。これによって、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、反応が融解あるいは熱分解なのか区別できる。

試料として、光硬化した樹脂を使用した。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、ガスを500ml/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。(Fig.1参照)

## 2.2 結果

Fig.2からFig.4はその実験結果を示している。横軸は加熱開始からの時間を、縦軸は重量変化を重量(%)で示している。加熱温度は、縦軸の値を10倍すると重量測定時の温度を示すように表示してある。

Fig.2に酸素雰囲気中で20℃→600℃に加熱した結果を示す。樹脂は約430℃で発火し、温度が上昇して、重量が

急激に減少している。この時の残留物は0.59%であった。Fig. 3 は発火しないように、385℃に温度を保持した場合の結果を示している。ただし、残留物が1.75%残った。Fig. 4 は、約60分間385℃に保持したのちに、408℃に温度を上昇させて保持した場合の結果を示している。Fig. 4 の場合より残留物は減少して、0.7%となった。以上の結果から、加熱条件を最適化すれば、発火なしに、残留量を発火した時とほぼ同程度まで減少することができると考える。

また、空気雰囲気中で20℃→600℃の加熱条件で熱分解を行うと、約550℃で発火（酸素雰囲気中では約430℃）し、酸素雰囲気中と同じ約0.59%の残留物が残った。つまり、通常の空気雰囲気中でも酸素雰囲気と同等の熱分解特性が得られる。

以上の熱分解特性を参考にして、今後、実際の鑄造工程での加熱条件の最適化を検討する。

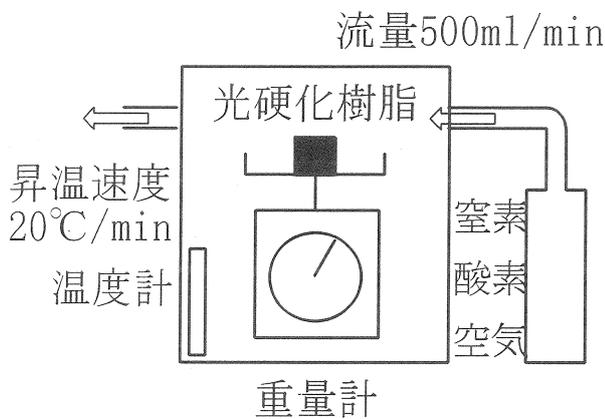


Fig. 1 熱示差計

Table 1 実験条件と結果

条件	雰囲気	加熱条件	残留量	
1	酸素	20℃→600℃	0.59%	Fig. 2
2	酸素	20℃→385℃保持	1.75%	Fig. 3
3	酸素	20℃→385℃保持 385℃→408℃保持	0.70%	Fig. 4
4	空気	20℃→600℃	0.59%	
5	窒素	20℃→600℃	約8%	

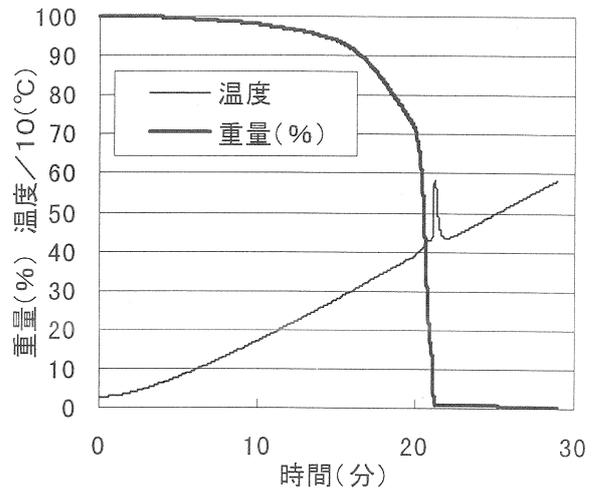


Fig. 2 20℃→600℃

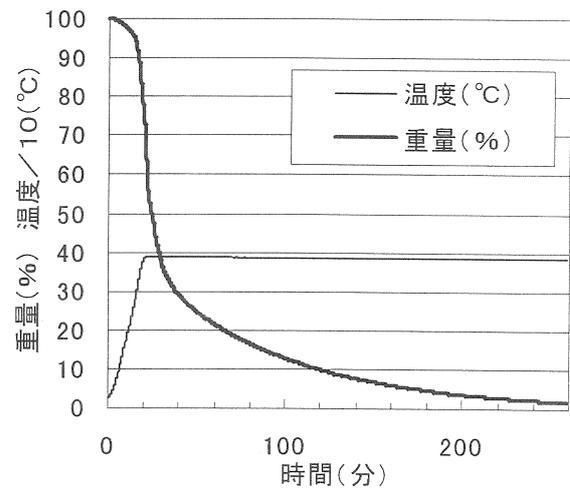


Fig. 3 20℃→385℃保持

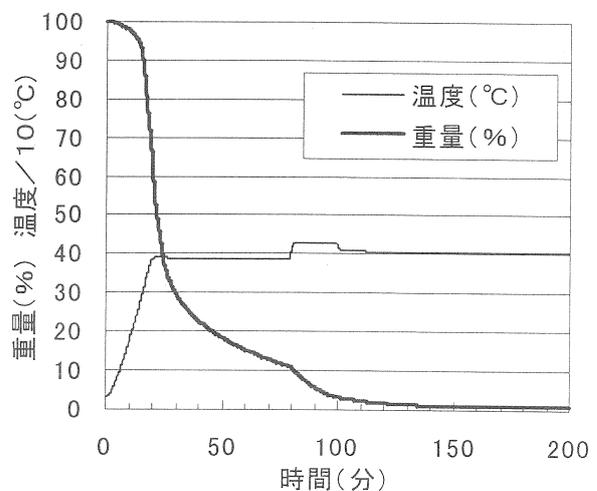


Fig. 4 20℃→385℃保持  
385℃→408℃保持

### 3. 熱膨張率の測定

次に、まわりをセラミックスコーティングした樹脂模型を加熱し熱分解させる場合、加熱過程における樹脂とセラミックスの熱膨張差により、セラミックス層に割れが生じる可能性がある。そこで、基礎的データを得るために、光硬化樹脂の熱膨張率測定を行った。

#### 3.1 実験方法

加熱による伸びを測定することで、熱膨張率を求めた。加熱は30℃から90℃で行い、その温度間の平均膨張率を求めた。測定には、5mm×5mm×15mmの直方体を使用した。光硬化樹脂に加える圧力による熱膨張率の変化を調べるために、加重(1g, 100g)を加えながら実験を行った。

#### 3.2 結果

Table 2に測定の結果を示す。アルミニウムの約5倍程度の熱膨張があることが分かった。また、加重の違いによる、熱膨張率の差はなかった。鋳型成形に用いるセラミックスの熱膨張率は、この光硬化樹脂よりはるかに小さい。従って、加熱過程で熱膨張差によりセラミックス層が割れる可能性が想定される。このため、力の逃げ道等を考慮して、光硬化樹脂模型の構造をハニカム状にしたり、セラミックスのコーティング層を厚くするなどの対策が必要と考える。

Table 2 熱膨張率 ( $\times 10^{-6}$ )

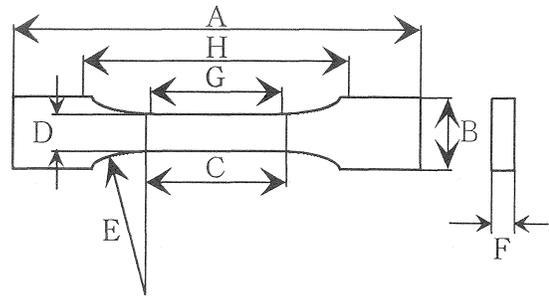
	加重	熱膨張率
光硬化樹脂(DF803N)	1 g	1 2 5
光硬化樹脂(DF803N)	1 0 0 g	1 3 1
アルミニウム		2 4
セラミックス		9

### 4. 機械的強度の経時変化測定

光硬化樹脂(DF803N)の硬化後の樹脂の機械的強度の経時変化を調べるために、光硬化樹脂の引張試験を行い、機械的強度の評価を行った。

#### 4.1 実験方法

JIS(日本工業規格) K7115のプラスチックの引張クランプ試験方法に基づいて試験を行った。試験片寸法をFig. 5に示す。また、光造形システムでは樹脂を積層して立体形状を造形することから、試験片は積層方向の異なる縦、横の2種類で造形して用意した。引張試験機には島津(製)AUTOGRAPH(AG-20kNG)を使用した。引張速度2mm/minで試験を行い、破壊時の最大伸び量と最大荷重を測定した。試験サンプルは積層後に、蛍光灯や紫外光を照射して強度の経時変化を調べた。蛍光灯には40Wの昼白色を3本使用し、蛍光灯から1.5mの位置に試験片を置いて光を照射した。紫外光にはサンハヤト(製)の感光基板焼きつけ露光用のライトボックスMODEL BOX-W10を使用した。



- A : 全長 175mm E : 丸みの半径 60mm
- B : 両端の幅 20mm F : 厚さ 3mm
- C : 平行部分の長さ 60mm G : 標線間距離 50mm
- D : 平行部分の幅 10mm H : つかみ具間距離 115mm

Fig. 5 試験片形状

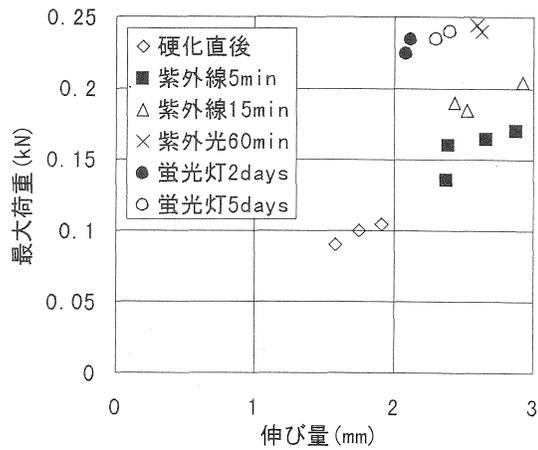


Fig. 6 引張試験結果 (積層方向 縦)

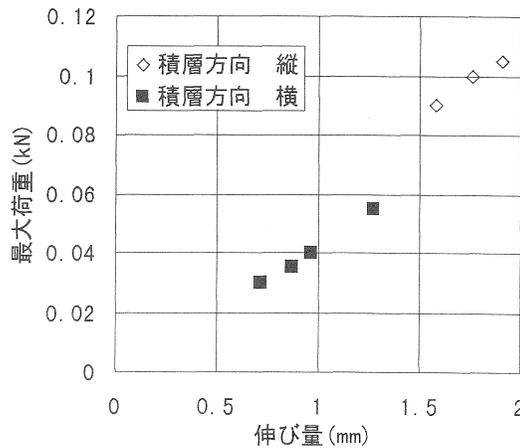


Fig. 7 積層方向の影響

このライトボックスには15W(FL-15BL)の紫外蛍光灯が上段に6本、下段に6本あり、両面から紫外光の照射を行った。蛍光灯の照射時間は2days, 5days, 紫外光の照射時間は5min, 15min, 60minで行った。

## 4.2 結果

Fig.6 は積層方向が縦の試験片に対する引張試験の結果を表している。硬化直後には、伸び量が1.6~1.9mmで破断しているが、蛍光灯や紫外線を照射することで、伸び量、最大荷重ともに増加して、強度が増していることが分かる。紫外線5minの照射までは、ほぼ同じ割合で、伸び量及び最大荷重とも増加している。その後は、伸び量には変化が少なくなり、最大荷重のみが増加している。蛍光灯2days, 5daysと紫外線60minには大きな差がない。このため、光の照射による強度の変化は、このあたりで終了していると考えられる。最終的な強度は、最大荷重で評価すると、硬化直後と比較して、約2.4倍になった。

積層方向が横の試験片は、造形プレートからサンプルを切り離す際に、サンプルに細かな傷が入り、このため、引張試験では、この傷の部分から破断し、正確な試験ができないものが多かった。したがって、積層方向の横の試験片では、硬化直後のデータしか得られなかったため、ここでは積層方向による強度の比較するために、硬化直後のみで評価した。その結果をFig.7に示す。

積層方向が縦の方が横の場合より破断強度が大きかった。これは積層する硬化樹脂の面積が狭いほど、層間の密着性が良いためと考える。

## 5. 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によって消失させなくてはならない。その基礎実験として、樹脂の熱分解温度測定、熱膨張率の測定、硬化後の機械的強度の経時変化の測定を行った。その結果、以下のことが分かった。

### (1) 熱分解温度測定

酸素雰囲気中では約430°Cに、空気雰囲気中では、約550°Cに発火点があった。また、発火した時の残留量は、どちらの雰囲気中でも重量の0.59%で差がなかった。温度を発火点以下にして保持した場合、(酸素雰囲気中のみで実験)約1.75%の残留物として残った。温度の保持方法の工夫により、発火が発生しない状態で、約0.70%まで減少させることができた。加熱方法の最適化で、発火なしで残留物を発火した場合と同程度にできるものとする。

### (2) 熱膨張率測定

アルミニウムの約5倍程度の熱膨張があった。また、加重の違いによる、熱膨張率の差はなかった。樹脂模型にセラミックスをコーティングした場合、セラミックス(熱膨張率： $9.0 \times 10^{-6}$ )と樹脂( $130 \times 10^{-6}$ )の熱膨張の差により、セラミックス層が割れる可能性が考えられる。

### (3) 硬化後の機械的強度の経時変化測定

積層後に、蛍光灯や紫外光を照射して強度の経時変化を調べた。その結果、積層方向を縦で作成した試験片では、

硬化直後に比較して、蛍光灯を5days照射すると約2.4倍の強度になることが分かった。また、積層方向を縦にした方が、積層方向を縦にした場合に比べて、破壊強度が大きかった。