

研究ノート

熱溶融積層法により造形したポリアミドの結晶性評価

濱口裕昭*¹、村上英司*²Crystallinity Evaluation of Polyamide Fabricated
by Fused Deposition ModelingHiroaki HAMAGUCHI*¹ and Eiji MURAKAMI*²Technical Support Department*¹ Planning and Liaison Department*²

熱溶融積層(FDM)法により半結晶性樹脂であるポリアミド PA6/PA66 共重合体を異なる冷却条件で造形し、結晶性を評価した。X線回折(XRD)プロファイルピーク分離することで PA の α 型結晶、 γ 型結晶、非晶質部分の割合を算出した。顕微ラマン分光分析で得られたスペクトルの 3300 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動の半値幅から結晶性について評価したところ、XRD から見積もられた結晶性との相関がみられた。顕微ラマン分光法は微小領域の測定が可能であり、ノズルから押し出されたビード内部の結晶性の分布についても評価ができ、これらのデータは物性等の予測を行う上で有用なデータとなる。

1. はじめに

近年、3Dプリンタの普及に伴い、FDM法による積層造形が広く利用されている。FDM法では、フィラメント状の熱可塑性樹脂を高温のノズルへ供給し、溶融した樹脂を一層ずつ積み重ねることで立体を造形する。ノズルから押し出されたビードは冷却・収縮し、その収縮率によって造形物の寸法安定性が左右される。特に結晶性樹脂のような収縮率の高い材料は反りなどの変形が発生しやすいため、一般に収縮率の低い非晶性樹脂が造形材料として使用される。しかし、強度や耐熱性などの物性に優れたポリアミド(PA)やポリプロピレンなどの結晶性樹脂を FDM 法で造形したいという需要は高く、実際にそれらのフィラメントが市販されている。結晶性樹脂は冷却過程や受けた熱履歴によって結晶と非晶の割合が変化し、それに伴い材料の物性も変化することが知られている¹⁾。このため、造形条件や冷却過程を適切に制御することで、FDM 造形物の物性を最適化することが可能となる。そこで本研究では、異なる冷却条件下で作製した FDM 造形物の結晶性について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

材料は市販の PA6/PA66 共重合体フィラメント($\phi 1.75\text{ mm}$)を 80°C で一晩真空乾燥した後に使用した。3D プリンタは Raise3D Technologies, Inc.製 Raise3D Pro2 を使用した。ノズル径 0.4 mm 、ノズル温度 250°C 、造形速度 20 mm/s 、1 層の厚み 0.2 mm 、充填率 100%

(ソリッド)、造形物の形状は $\phi 20\text{ mm}$ 、高さは 1 層分(0.2 mm)とした。冷却ファンは OFF として、ビルドプレート温度は 30°C 、 70°C 、 110°C に設定した。造形時の室温は 22°C であり、3D プリンタの天井部分、前面、右側面の覆いは開けた状態で造形を行った。

造形中の試料温度は日本アビオニクス(株)製サーモグラフィ Infrec R300 により撮影、計測した。

2.2 結晶性の評価

結晶性の評価は顕微ラマン分光及び XRD にて行った。

ラマン分光分析は日本分光(株)製 NRS-5500 を用い、レーザー波長 532.10 nm 、出力 10.8 mW 、グレーティング L600、スリット幅 $\phi 20\text{ }\mu\text{m}$ 、アパーチャー $\phi 20\text{ }\mu\text{m}$ 、対物レンズ 20 倍の条件で使用した。

XRD は(株)リガク製 SmartLab を用い、Cu 管球、集中法光学系で使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 造形時のビルドプレート温度と結晶性

ビルドプレート温度を変えて造形した試料の XRD プロファイルを図 1 に示す。 21° 付近を中心として非晶質を示すハローピークが観察され、 20° 、 23° に α 型結晶の(200)、(002)が、 21° 付近に γ 型結晶の(200)、(002)に由来するピークが確認できる。ピーク分離により結晶相とハローのピーク面積の割合を求め、全体のピーク面積のうちの非晶質ピークの割合を算出した。

次に各試料のラマン分光スペクトルを図 2 に示す。スペクトルは試料中央のビード表面を $5\text{ }\mu\text{m}$ ステップで 20

*1 技術支援部 計測分析室 *2 企画連携部 企画室

点測定し平均化したものである。いずれのスペクトルも PA に由来するラマンバンドが確認できる。 3300 cm^{-1} 付近に N-H 伸縮振動に由来するラマンバンドが観測されており、このバンドは結晶化が進むと水素結合が強くなるため半値幅が狭くなることが知られている²⁾。各温度での 3300 cm^{-1} の半値幅及び XRD により求めた非晶質ピーク面積割合を図 3 に示す。またサーモグラフィにより計測したノズルから押し出されたビードの時間による温度変化を図 4 に示す。ビルドプレート温度が高いほど、冷却速度は遅くなり、結晶化が進んでいる様子が確認された。XRD とラマン分光で評価した結果が若干異なるのは XRD では各相のピーク面積をそれぞれに算出しているのに対して、ラマン分光では N-H の伸縮振動のバンドより水素結合の強弱のみで判断していることによると考えられる。

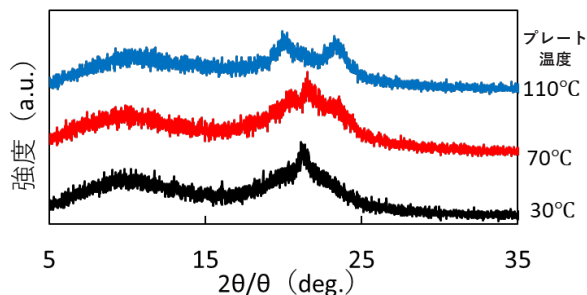


図 1 造形物の XRD プロファイル

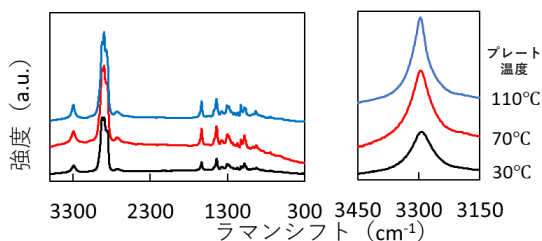


図 2 左: 造形物のラマンスペクトル
右: 3300 cm^{-1} 付近の拡大

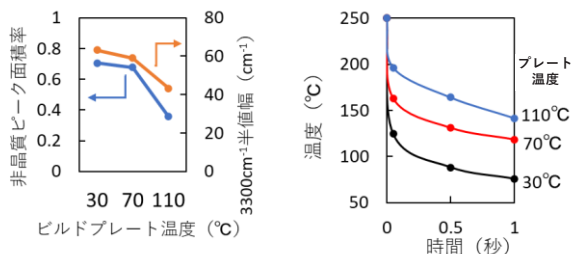


図 3 XRD、ラマン分光により評価した結晶性

図 4 ビードの冷却速度

3.2 ラマン分光による微小領域の結晶性評価

ラマン分光分析は空間分解能が高く微小な領域を測定できることから 1 本のビード内の結晶性の分布についても評価することが可能である。ビルドプレート温度 110°C で作製した試料を切断し、断面方向から隣り合う

ビード同士の接合部分について $2\text{ }\mu\text{m}$ ステップ 100 点 \times $5\text{ }\mu\text{m}$ ステップ 2 点のマッピング分析を行い、 3300 cm^{-1} のピークの半値幅で解析を行った。結果を図 5 に示す。ビード同士の接合部分では周辺に比べ半値幅が大きくなり、結晶化が進んでいない様子が確認された。FDM ではビード同士が熔融・接合して造形物を形作るため、接合部分の結晶性は強度等の物性に大きく影響する³⁾。ラマン分光にて接合部分の結晶性の情報を得ることで、造形物の強度、柔軟性等のシミュレーションをする際により正確な予測が可能になると考えられる。

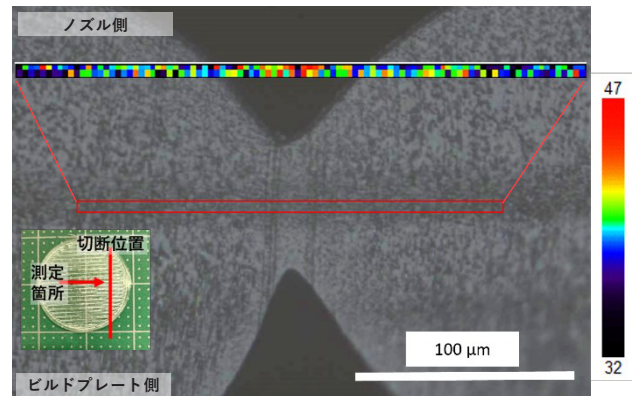


図 5 造形物(ビルドプレート 110°C)の 3300 cm^{-1} ピークの半値幅のマッピング測定

4. 結び

本研究ではビルドプレート温度を変えて作製した試料の結晶性を XRD、ラマン分光分析にて評価した。結果は以下のとおりである

- (1) XRD、ラマン分光のどちらの手法でも冷却速度が速いほど結晶性が低下し非晶質相が増える傾向が確認された。
- (2) XRD では PA の非晶質相、 α 結晶相、 γ 結晶相についての情報が得られた。一方でラマン分光分析では詳細な結晶相の情報は得られないが、微小領域の結晶性に関する情報を得ることができた。
- (3) FDM にて造形された樹脂の結晶性について評価することで、造形物の強度予測や結晶化による体積収縮に伴う寸法変形の予測などに活用できるデータが得られると期待できる。

文献

- 1) A. M. Rhoades, J. L. Williams, R. Androsch: *Thermochim. Acta*, **603**, 103 (2015)
- 2) J. M. Herrera Ramirez, Ph. Colombari, A. Bunsell: *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 1063 (2004)
- 3) S. F. Costa, F. M. Duarte, J. A. Covas: *J. Mater. Process. Technol.*, **245**, 167 (2017)