

## 3Dプリンター用複合材料フィラメントの熱特性

長西 敦子

### ユーザーベネフィット

- ◆ 多様な3Dプリンター用フィラメントの選択や成形条件の設定にDSCは有効です。
- ◆ 同じ樹脂のフィラメントでも熱特性の違いを容易にDSCで確認することができます。
- ◆ 成形性や成形物の物性に影響を与える熱特性が把握できます。

### はじめに

3次元の立体造形物を作成することができる3Dプリンターは、工業用だけでなく家庭用としても普及しています。3Dプリンターの造形方法としては、フィラメントと呼ばれる樹脂を熱で溶かして積層する熱溶解積層法（FDM）という方法が主流です。3Dプリンター用フィラメントは、熱可塑性樹脂で出来ており、現在様々な種類が開発されています。主要なフィラメント材料には、ABS樹脂とPLA樹脂が使われていますが、エンジニアリングプラスチックのみならず、スーパーエンジニアリングプラスチックや熱可塑性樹脂にガラス繊維や炭素繊維を入れた複合材料も使用されています。

3Dプリンターは、フィラメントが加熱されると柔らかくなり、冷却されると固まる性質を利用しており、融解や結晶化を詳細に解析できるDSCが材料の選択や成形条件の設定に非常に有効です。本稿では、3Dプリンター用複合材料フィラメントの熱特性を熱分析装置で測定した事例をご紹介します。

### 測定試料

測定に用いた3Dプリンター用複合材料フィラメントを表1に示します。この内、①と②の外観を図1に示します。

表1 測定試料一覧

番号	試料名
①	Nylon6+短繊維CFRP
②	Nylon6+連続繊維CFRP
③	Nylon6+連続繊維GFRP
④	PEEK+短繊維CFRP
⑤	PEEK+短繊維CFRP
⑥	Nylon6+短繊維CFRP



図1 試料外観  
(左: ① Nylon6+短繊維CFRP, 右: ② Nylon6+連続繊維CFRP)

### サンプリングと測定条件

表1に示す試料のうち、短繊維は輪切りに、連続繊維は3mm長さにカットし、図2のようにセルに入れました。測定条件を表2に示します。



図2 サンプルの様子 (左: 短繊維, 右: 連続繊維)

表2 測定条件

装置	: 示差走査熱量計 DSC-60 Plus
加熱速度	: 10°C/min
温度範囲	: 0°C ~ 245°C (試料①, ②, ③, ⑥) 30°C ~ 400°C (試料④, ⑤)
試料量	: 10mg
雰囲気	: 窒素

### Nylon6フィラメントの測定結果

試料①, ②, ③, ⑥のDSC曲線を図3に示します。DSC曲線を比較すると、それぞれ熱特性の違いが見られました。試料①, ③, ⑥は、200°C~220°C付近に大きな融解による吸熱ピークが見られ結晶性であることを示しています。融解の温度は3Dプリンターの設定温度の指標となります。

一方、試料②は、融解による吸熱ピークが見られず、66°C付近にガラス転移が見られることより、非晶性を示しています。試料③の204°C付近の融解ピークが、試料①, ⑥と比較すると小さくなっているのは、ガラス繊維の含有量が多く、樹脂含有量が少ないからです。

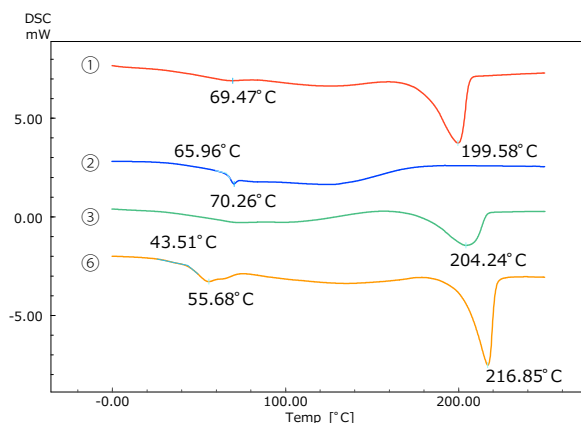


図3 試料①, ②, ③, ⑥のDSC曲線

さらに4試料ともガラス転移や融解以外に、室温~200℃の広い温度域にわたるゆるやかな吸熱変化がありました。これは水分の蒸発によると予想されたため、示差熱・熱重量同時測定装置 DTG-60により重量変化を測定しました。

図4に、試料②のTG曲線を示します（DTA曲線は省略）。200℃までに吸着水の蒸発と考えられる2.0%の重量減少が測定されました。

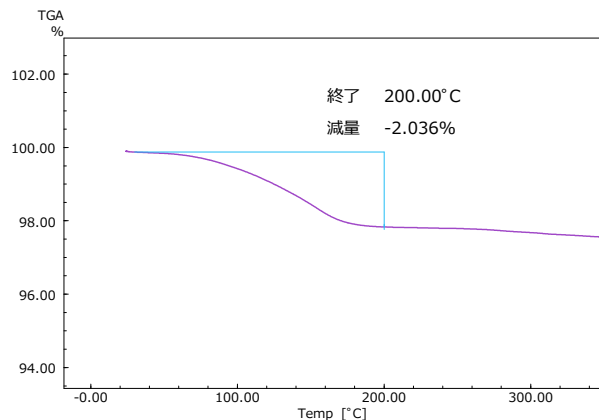


図4 試料②のTG曲線

Nylon 6は、このように水分が吸着しやすいため、3Dプリンター用フィラメントとして用いる場合、通常、乾燥させてから使用します。図5は、試料②を80℃で0時間、1.5時間、18時間乾燥させた後、DSC測定を行った結果です。乾燥が進むにつれてそれぞれのガラス転移温度が、65.8℃、103.1℃、108.7℃と上がっていることが確認できます。これは、水分が可塑剤として働くため、水分が多いほどガラス転移が低温で生じることに対応しています。

また、水分量によって成形性が変化してしまうため、フィラメントを乾燥させる前処理が重要であることがわかります。

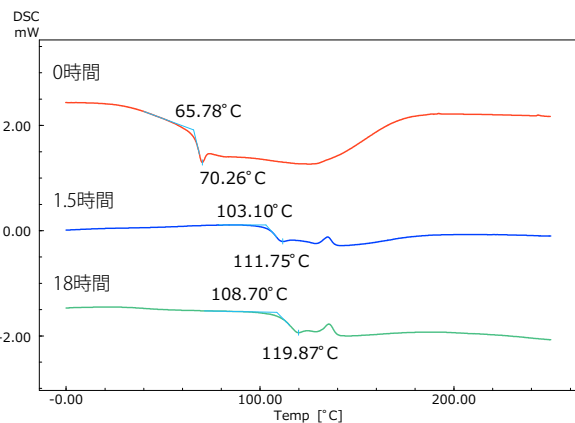


図5 乾燥時間を変えた試料②のDSC曲線

## ■ PEEKフィラメントの測定結果

試料④と⑤のDSC曲線を図6に示します。試料④は、143.1℃にガラス転移、340.2℃に融解が見られます。試料⑤は、146.8℃のガラス転移と共に189.5℃に結晶化による発熱ピークが見られ336.6℃に融解による吸熱ピークが見られます。2試料で融解温度に4℃程度差が見られました。

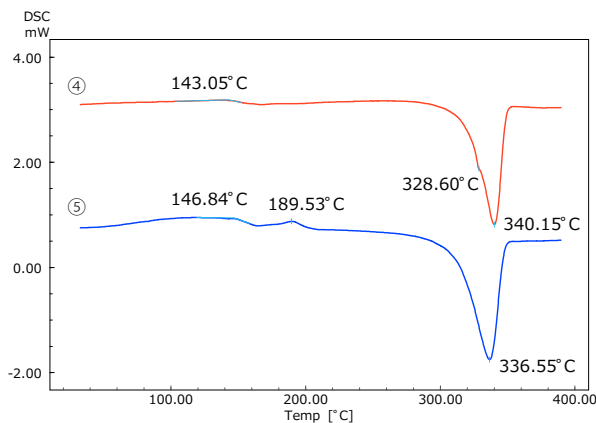


図6 試料④と⑤のDSC曲線

次に、これら試料を400℃まで加熱後、室温まで冷却し再加熱した2nd runの結果を図7に示します。ここでは、2試料の融解熱量を比較することにより相対的な結晶化度の大小を推測しました。融解熱量は、DTG-60により求めた樹脂重量で除して求めています。

3Dプリンターでの成形では、加熱溶解されたフィラメントが、ノズル穴から押し出され積層後、冷却固化します。DSCの2nd runが冷却、固化後の成形品の測定に相当すると考えると、試料⑤より試料④の成形品の方が融解熱量が大きく、結晶化度が高いと推定されます。結晶化度の違いは、成形品の物理的特性、特に機械的強度に影響を与える可能性があります。

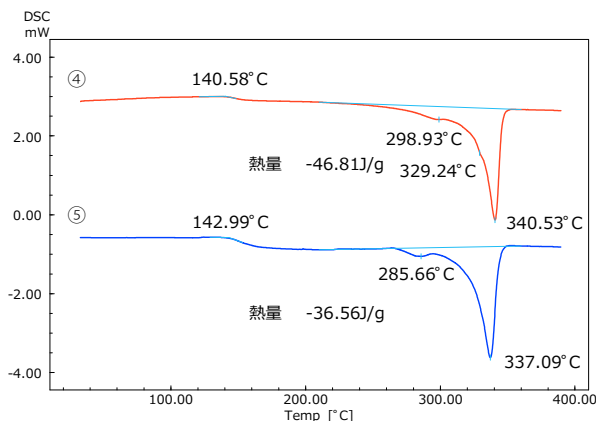


図7 試料④と⑤のDSC曲線 2nd run

## ■ まとめ

DSCを用いて種々複合材料フィラメントを測定しました。同じ樹脂のフィラメントでも、融解温度やガラス転移温度、融解熱量などの熱特性に違いがあることが確認されました。これらの違いは、成形性や成形物の物性に影響を与えるため、熱特性が把握できる熱分析は非常に重要です。

<参考文献>

1) N. Jia and H. A. Fraenkel, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 23 (7), 729, (2004)