

# 201 光造形法における感光性樹脂の硬化収縮特性

## —反応熱がおよぼす硬化物への影響—

北海道大学工学部 ○飛澤克紀 植原弘之 近藤司 金子俊一 五十嵐悟

### 要旨

本研究は、光造形法における感光性樹脂の硬化メカニズムを解明することを目的としている。今回、樹脂が硬化する際の反応熱に注目し、1ライン硬化物に生じるひずみと反応熱の時間変化を測定した。本報では、1ライン硬化物のひずみ測定値から、微小領域でのひずみ変化を解析する方法を示し、反応熱とひずみとの関係について報告する。

### 1. はじめに

光造形法とは、CADデータに基づいてレーザービームを走査し、液体状の感光性樹脂を任意の輪郭形状に硬化させ、積層することにより、実物大の立体形状モデルを作製する手法である。

複雑な3次元模型を短時間で簡単に作製できるという利点がある反面、その寸法精度に問題がある。モデルの精度低下の主な要因として、モデルの変形があげられる。これは内部応力が、主たる原因であると考えられている。この内部応力は、各層との接合によって生じる硬化収縮の拘束や不均一な硬化などによって、発生したものと考えられる。レーザー光を走査して樹脂を硬化させる際に、微小体積でどのような物理現象が起きているのかについては未だよく知られていない点が多い。変形を最小限に押さえるためにも、硬化メカニズムを解明することは重要である。

本報では、樹脂が硬化する際の反応熱に注目し、1ライン硬化物に生じるひずみと反応熱の関係について報告する。

### 2. 硬化プロセスについての考察

感光性樹脂に関する内部応力の関連資料は少ないが、基本的な高分子の挙動についてはかなり早くから研究されてきており、何らかの共通点があるはずである。そこで、高分子物性の立場から樹脂の硬化プロセスを考えてみる。

感光性樹脂に限らず、高分子が重合反応によって収縮することはよく知られている。高分子における硬化過程の収縮は、反応に伴う収縮と発熱後の冷却収縮を考慮しなければならない。これを感光性樹脂に当てはめると、レーザー光が照射されることにより光重合反応を開始し、重合収縮をするとともに反応熱を発生してその後、冷却収縮をするものと推定される。しかしながらこれが硬化プロセスの全貌ではない。光重合反応による液相—固相の相転移に伴う諸特性の変化なども考慮しなければならない。

### 3. 実験

#### 3.1 測定装置

本研究室では、これまでにレーザー光走査による硬化樹脂の収縮量と収縮力を連続的に測定する装置の開発を行ってきた。今回、収縮量測定装置内に熱電対を配置し、収縮量と反応熱の時間変化を測定した。収縮量は、自由端に強磁性体の針を付着させ、渦電流式変位センサで、その変位を測定する(図1参照)。

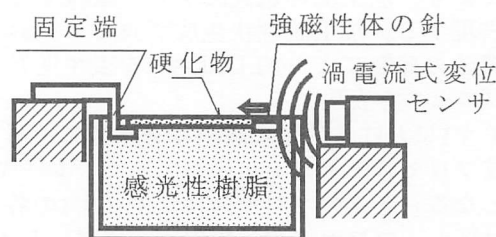


図1 収縮量測定装置の原理

#### 3.2 実験方法

固定端と自由端とを結ぶように、固定端から自由端に向かってレーザー光照射を行い、1ライン硬化物を形成する。非接触の渦電流式変位センサで自由端側の強磁性体針の変位量を測定する。変位量を自由端と固定端の間の設定長で割ることによりひずみが得られる。

光造形装置は Sony 社製 JSC2000、紫外線レーザーは、Coherent 社製 INNOVA 90-6 を用いた。以下に実験条件を示す。

表1 実験条件

樹脂	SCR300 (JSR製)
パワー	30, 40, 50 mW
走査速度	34.3 mm/s
サンプリング間隔	0.01 s
熱電対	クロニック・アルニック(K) φ0.127mm
設定長	25 mm

### 3.3 微小領域でのひずみ解析方法

測定データによって1ライン硬化物の収縮量がわかり、そこからひずみが計算できる。しかしながら、得られたひずみは1ライン硬化物のひずみであり、硬化メカニズムを解明するためには、微小領域でのひずみを知る必要がある。

レーザ光を走査して固定端から自由端へ長さLの1本のラインを描く。自由端に到着した時間を0として、その後のひずみ変化を測定する(図2参照)。

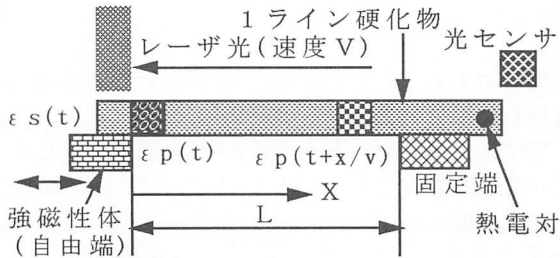


図2 ひずみ解析説明図

1ライン硬化物のひずみを $\varepsilon_s(t)$ とし、微小領域でのひずみを $\varepsilon_p(t)$ とする。 $\varepsilon_s(t)$ とは、レーザ光を走査速度Vで走査したときに照射開始時間が少しずつずれている $\varepsilon_p(t)$ が合成されたものである。この関係を式により表すと、

$$\varepsilon_s(t) = \frac{1}{L} \int_0^L \varepsilon_p\left(t + \frac{x}{V}\right) dx = \frac{V}{L} \int_t^{t+\frac{L}{V}} \varepsilon_p(u) du$$

これより微小領域でのひずみ $\varepsilon_p(t)$ は、次の漸化式として表される。

$$\varepsilon_p(t) = -\frac{L}{V} \frac{\partial \varepsilon_s(t)}{\partial t} + \varepsilon_p\left(t + \frac{L}{V}\right)$$

充分時間が経過したら1ライン硬化物のひずみは定常状態に落ち着いており、長さ方向では一様な状態と考えてよいから、1ライン硬化物のひずみと微小領域でのひずみは一致する。

$$\varepsilon_s(\infty) = \varepsilon_p(\infty)$$

したがって、測定データより $\varepsilon_s(t)$ を求め、それを後代入することにより、反応初期から定常状態に至るまでの $\varepsilon_p(t)$ を求めることができる。

### 4. 実験結果と考察

1ライン硬化物に生じる、ひずみと反応熱の時間変化の測定結果を図3に示す。測定は通過光を光センサで検出してから開始される。温度、ひずみの時間対応は走査速度によるレーザ光の到達時間のずれをそれぞれ計算し補正している。縦軸のひずみであるが、ひずみが正ということは収縮を表しており、負ということは、のびを表している。グラフより、微小領域においては照射直後ののびが発生してその後、収縮すること

がわかる。レーザパワーは3種類用いたが、パワーを上げるほど反応熱は高くなり、微小領域における照射直後ののびは大きくなった。

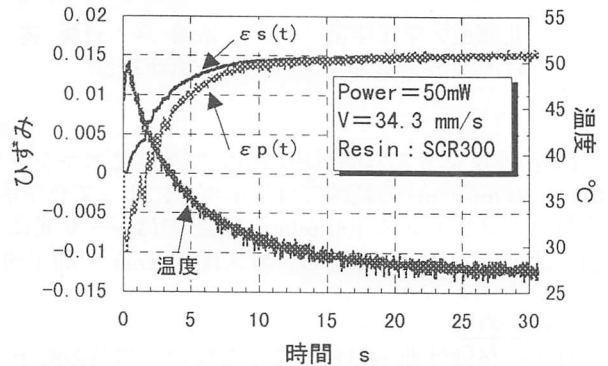


図3 ひずみと反応熱の時間変化

次に、温度に対する微小領域でのひずみをプロットしたものを図4に示す。温度上昇後、温度低下に伴ってひずみが直線的に増加しているのがわかる。また、熱の発生が少ない硬化物ほど、ひずみは小さな値に収束している。温度がピークに達したところで微小領域におけるひずみ $\varepsilon_p(t)$ が負の値を示しているが、これはつまり、反応熱によって樹脂が体積膨張を起こしているものと考えられる。その後、冷却収縮によってひずみが増加しているのではないだろうか。これらのことより、照射直後の硬化物のひずみは熱の影響を受けていると考えられる。

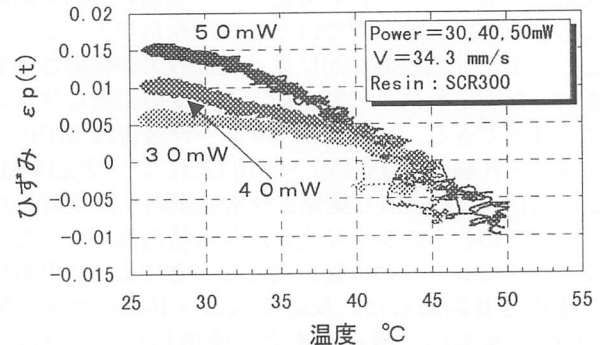


図4 温度とひずみ $\varepsilon_p(t)$ との関係

### 5. 結論

- 測定値と微小領域でのひずみの関係を定式化し、微小領域でのひずみの解析方法を示した。
- 照射直後の硬化物のひずみは、反応熱の影響を受けていることを明らかにした。

### 参考文献

- 近藤賢二ほか：光造形法のそり変形メカニズムの解明に関する研究—材料定数測定装置の開発—、1995年度精密工学会北海道支部講演文集(1995)、p3-4
- 楯原弘之：光造形用感光性樹脂の硬化収縮特性、第10回ラピッド・プロトタイプングシンポジウム(1996)、p19-24