

### 3 ゴム3Dプリンタ用新規ゴム素材の研究開発

鷲家洋彦, 兼吉高宏

#### 1 目 的

平成 26 年度から開始した SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)「リアクティブ 3D プリンタによるテーラーメイドラバー製品の設計生産と社会経済的な価値共創に関する研究開発」において、世界初の実用ゴム材料を用いた 3D プリンタを開発した<sup>1),2)</sup>。現状では、造形したモデルはその後加硫処理が必要であり、欠陥発生や変形が問題となっている。

本研究では、ゴム 3D プリンタで造形する際に加硫処理を行いながら造形する新たな技術を開発するため、高速加硫可能なゴム素材開発および加硫方法について検討することを目的とした。具体的には、加硫促進剤と気泡防止剤の変量による 3D 造形用ゴムの最適化、および、レーザー照射によるゴムの加硫等について検討した。

#### 2 実験方法

##### 2.1 3D 造形用ゴムの作製

ミキシングロール機 (日本ロール製造株式会社  $\Phi 200 \text{ mm} \times \text{L}500 \text{ mm}$ ) を用いて、エチレンプロピレンジエンゴムカーボンマスターバッチ (株式会社エラストミックス) 1000 g に対し、硫黄 (鶴見化学工業株式会社) 3.0 g、超加硫促進剤 TRA (大内新興化学工業株式会社) 5.0 g、および遅効性加硫促進剤 M-P (大内新興化学工業株式会社) 3.0 g を配合した。混練はロール設定温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、ロール回転数は前ロール 10 rpm、後ロール 9 rpm とした。配合剤の分散を促すため、最初にロール間隔 2 mm で切り返しを左右 5 回ずつ行った。次に、ロール間隔を 0.2 mm に変更し丸め通し 5 回、たたみ通しを 5 回行い、ゴムコンパウンドを得た。加硫特性の評価は、キュラストメーター®TYPE R 7 型 (JSR トレーディング株式会社) で行った。

##### 2.2 微小ゴム片の加硫評価

動的粘弾性測定装置 Rheogel-E4000 (株式会社ユービーエム) の s-s モードで測定した。試料の寸法は幅 3 mm×長さ 5 mm×厚さ 1 mm、引張り速度は 0.055 mm/sec とした。試料は歪み 36 %まで引張り、20 %伸長時の引張応力から加硫度を算出した。

##### 2.3 レーザー照射によるゴムの加硫評価

レーザー照射によるゴムの加硫の可能性を調査するため、レーザー加工機 Speedy 360 (トロテック・レーザー・ジャパン株式会社) を用いて、約 1 mm 厚の未加硫ゴムシートにレーザーを照射した。レーザータイプは  $\text{CO}_2$ 、最大出力 80 W、最大加工速度 3,550 mm/sec である。

##### 2.4 ゴム 3D 用押出機の改良

パンチングメタル (丸孔) を  $\Phi 10 \text{ mm}$  に加工し、ゴム 3D 用押出機のバレル先端部に取り付け、試験を行いその効果を検証した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 3D 造形用ゴムの最適化

3D 造形用ゴムを各設定温度で 900 秒間加硫したときの加硫曲線を図 1 に示した。加硫温度を  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  まで上昇させると、トルクが最小値から 5 %上昇するまでの時間 (スコーチタイム) は 93 秒から 23 秒まで短縮された。一方、加硫温度が  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  以上になると、加硫曲線は極大値が有り、加硫戻りが認められた。そのため、この配合の最適加硫温度は  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  程度であると考えられる。

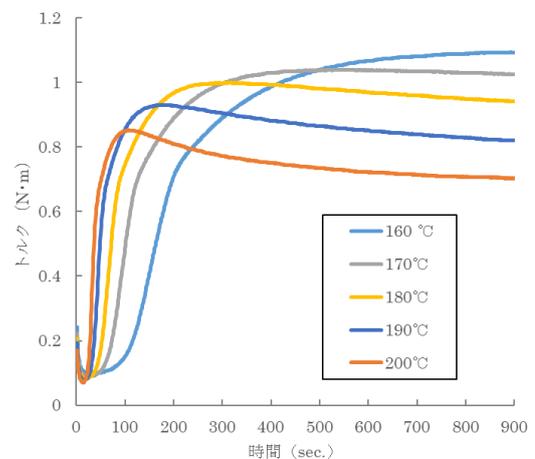


図 1 3D 造形用ゴムの加硫曲線

次に、上記の 3D 造形用ゴムに気泡防止剤 CML#21 (近江化学工業株式会社) を追加で配

合した。CML#21 の配合量は 5 phr、10 phr、20 phr とした。170 °C で 900 秒間加硫したときの加硫曲線を図 2 に示した。また、熱プレス成形 (170 °C×600 秒間) により作製した加硫ゴムのコントロールに対する物性の保持率を図 3 に示した。

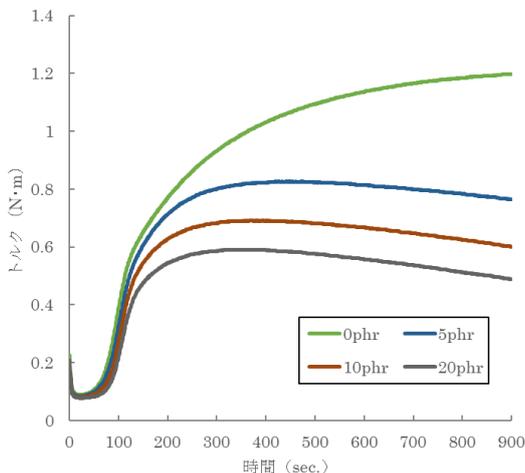


図 2 気泡防止剤を添加した 3D 造形用ゴムの加硫曲線

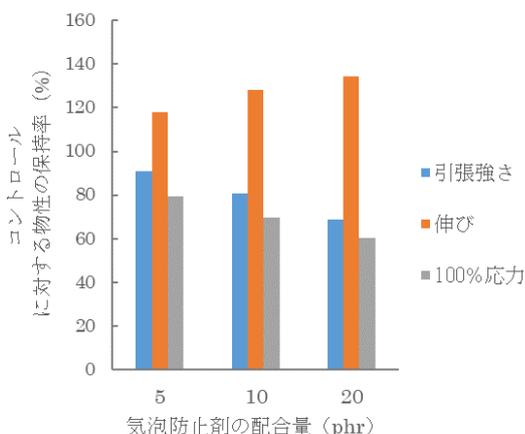


図 3 気泡防止剤の添加がゴム物性に及ぼす影響

気泡防止剤の主成分は酸化カルシウムである。ゴム中の水分と反応し、水酸化カルシウムに変化するため、無圧加硫時の気泡を抑制する効果がある。そのため、3D 造形用ゴムに必須の配合剤である。ゴム中の気泡防止剤を増量すると、図 2 のように加硫を阻害する。また、気泡防止剤を 5 phr 添加すると、引張強さは 10 %、100 %応力は 20 %低下した。3D 造形用のゴム配合を決める上で、ゴムに含まれる揮発性物質

(水) を吸収する最低限の気泡防止剤、加硫促進剤の併用による加硫速度の制御が重要であると推察した。

### 3.2 無圧加硫によるゴムの加硫評価

ゴム 3D プリンタで未加硫ゴムを造形しながら加硫させるためには、ゴム造形物の加硫度の評価が必要である。通常の未加硫ゴムであれば、キュラストメーターによる加硫試験が有効である。ところが、ゴム 3D プリンタ用押出機のノズル (Φ0.6 mm) から吐出されたゴムは、どの程度加硫が進んだのか不明である。そこで、微小ゴム片の加硫度を直接評価するため、動的粘弾性測定装置の s-s モードを利用した。3D 造形用ゴムを 170 °C で無圧加硫したゴムの s-s カーブを図 4 に示した。未加硫ゴム (0 sec) の 20 %引張応力は 106 kPa であった。図 1 から、最適加硫時間を経過した 30 秒間無圧加硫後の 20 %引張応力は 272 kPa であった。150 秒間無圧加硫すると 20 %引張応力は 172 kPa であるため、 $(172-106)/(272-106)=0.40$  が加硫度の目安となる。

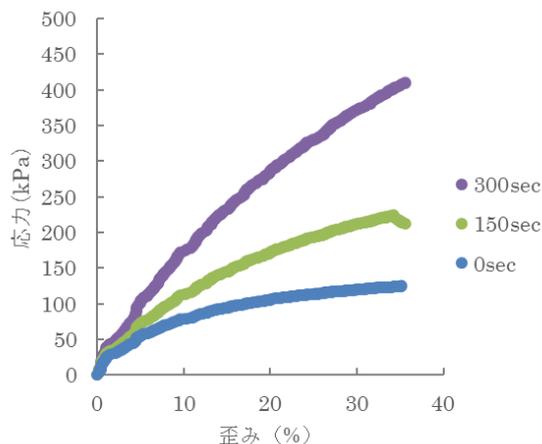


図 4 3D 造形用ゴムの無圧加硫時の s-s カーブ

図 1 の加硫曲線 (170 °C) の 150 秒経過時は、加硫曲線が上昇途中の半加硫状態である。図 4 から算出した 150 秒間無圧加硫時の加硫度 0.40 と比較すると、いずれも半加硫であり妥当な結果である。ゴム 3D 造形時に押出機から吐出されるストランドについても、5 mm~10 mm 程度の長さのサンプルがあれば、どの程度加硫が進んでいるか把握することができると考えられる。

### 3.3 レーザー照射によるゴムの加硫評価

ゴムシートにレーザー照射の様子を図 5 に、3D 造形用ゴムにレーザーを照射した後のゴムシートを図 6 に示した。Power 10 %は最大出力 80 W に対し 8 W、Speed 10 %は最大加工速度 3,550 mm/sec に対し 355 mm/sec である。加工速度を遅くすると単位面積当たりのレーザー照射量が増えるため、ゴム表面に彫刻のような溝が形成された。さらに出力を大きくすると、ゴムを貫通し照射部のゴムが消失した。表面はレーザーによって焼けたような状態になり、3.2 と同様の評価方法によってレーザー照射後のゴムの加硫評価を実施したが、いずれも加硫に伴う応力の変化は認められなかった。

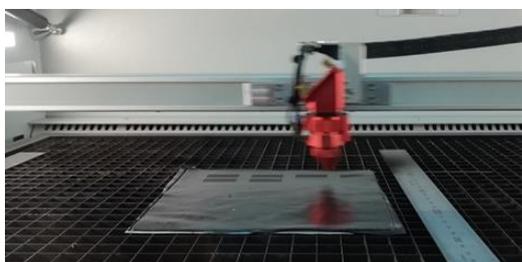


図 5 レーザー照射の様子

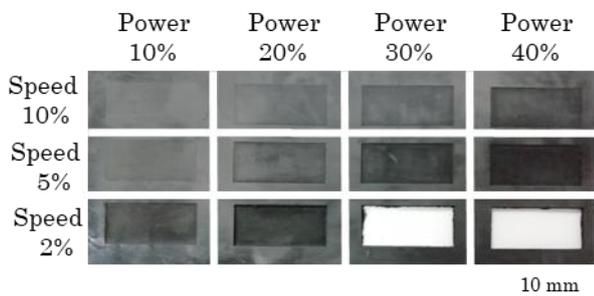


図 6 レーザー照射後のゴムシート

低速かつ低出力で同一面に複数回レーザー照射することでゴムの加硫が進行する可能性がある。そこで、ブタジエンゴム (BR) にジクミルパーオキサイド (DCP) 3 phr を配合したゴムシートに対し Power 2 %、Speed 0.5 %でレーザーを 2 回照射すると、ゴムの架橋に伴う応力の変化が認められたが、10 mm×20 mm の面積をレーザー処理するのに 50 分を要した。一方、3D 造形用ゴムに同様の条件で加硫実験を行っても、応力の変化はなかった。BR と DCP の配合物は外観が透明であるため、レーザー照射が有利に働いた可能性があるが、僅かな面積を処理するために長時間を要するため、現時点

のニーズである汎用のカーボン配合ゴムの 3D 造形に応えることは困難である。レーザー照射は、極小領域の加熱に適するが、使用できる加硫剤が限定される。

### 3.4 ゴム 3D 用押出機の改良

パンチングメタルを  $\Phi 10$  mm に加工したブレーカープレート (図 7) を押出機のパレル先端部に取り付け、ゴムの押出が可能かどうか調査した。ブレーカープレートとは混練効果を高め、ゴムの発熱を促すために使用される孔の空いた板であり、汎用のゴム押出機に装備されることが多い。

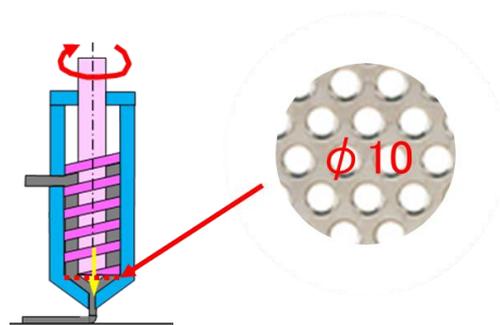


図 7 ブレーカープレート

図 8 に、ブレーカープレートを取付けたゴム 3D プリンタで造形後、オープン中で無圧加硫 (110 °C×4 時間、150 °C×30 分) したゴムを示す。有無は気泡防止剤の有無である。

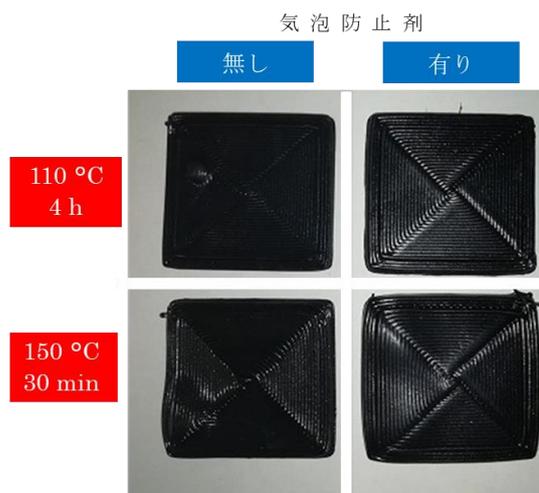


図 8 無圧加硫で造形したゴム

ゴムの押出は可能であり、気泡防止剤を配合したゴムに膨れは認められなかった。これは、

主として気泡防止剤の効果であるが、ブレーカープレートは異物を除去し背圧を高めてゴム中の気泡の量を少なくする作用が期待できるため、使用が望ましいと考えられる。

#### 4 結 論

3D 造形用ゴムは、複数種の超加硫促進剤および遅効性加硫促進剤で加硫速度を制御するが、酸化カルシウム等の気泡防止剤の添加は、ゴム物性へ与える影響が大きいため 5 phr に留める必要がある。

動的粘弾性測定装置の s-s モードは微小ゴム試験片の加硫度の判定に有効であり、3D 造形によるゴムストランドの加硫評価に使用できる。

レーザー照射によるゴム加硫は、極小領域の加熱に適するが、現時点では、使用できる加硫剤が限定される。

ゴム押出機のパレル先端部にブレーカープレートを実装したが、これは、混練効果を高め、ゴムの発熱を促すとともに、ゴムの異物を除去し、ゴム中の気泡の量を少なくする作用が期待できる。

#### 謝 辞

本研究の実施にあたり協力頂いたスマートものづくりセンター神戸の福地雄介氏に深く感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 福地雄介他：特許第 6323823 号
- 2) 兼吉高宏他：特開 2019-19324

(問合せ先 鷲家洋彦)