

紫外線硬化型3Dプリンタ用ゴム材料の 硬化反応その場観察と反応解析 II

In-situ observation and reaction analysis of curing reaction of rubber material II

神戸大院工¹, 住友ゴム工業², 富山大院理工³ ○(M2) 関戸翔太郎¹, 吉永尚生²
小柴康子¹, 森本勝大^{1,3}, 福島達也¹, 石田謙司¹

Kobe University¹, Sumitomo Rubber Industries, Ltd.², Toyama University³

○S. Sekito¹, H. Yoshinaga², Y. Koshiba¹, M. Morimoto¹, T. Fukushima¹, K. Ishida¹

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

はじめに: 3D プリンタは金型を必要とせず複雑な立体造形物を作製できるため、製品設計の時間短縮や少量ロット生産が容易といった利点がある。種々の樹脂材料が 3D プリンタ用素材として使用されているが、3D プリンタ用ゴム材料はまだ開発途上である。前回我々は、紫外線硬化型ゴムを母材とした 3D プリンタ用ゴム材料の紫外線照射による硬化反応観察と反応解析について報告した[1]。今回、ゴム材料中の母材である液状ゴム及び架橋剤のそれぞれの硬化反応をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) の迅速測定によりその場観察、反応解析し、詳細な硬化反応過程を解析した。

実験と結果: 液状ポリイソプレンゴム、ウレタンアクリレート系架橋剤、それぞれに光開始剤を混合した試料をステンレス板に塗布し窒素フロー下で、20-60°Cで紫外線 (365nm) 照射しながら FT-IR 迅速測定により IR スペクトルの経時変化を測定した。20°Cにおいて液状ゴムと光開始剤の混合試料に紫外線を照射すると、300 秒で十分に硬化した。紫外線照射前後の IR スペクトルを Fig. 1 に示す。架橋反応により減少する液状ゴム中の -O-CO-C=C- の C=O に帰属される 1725cm^{-1} のピーク強度の減少が観察された。一方、架橋剤と光開始剤を混合した試料では -C=C- に帰属される 810cm^{-1} の吸収ピーク強度の減少が観察された。観測された両ピークの強度減少は硬化速度を示すと考えられるため、吸光度変化率 A_r

を $A_r = (A_0 - A_t) / (A_0 - A_{300})$ (A_0 : 紫外線照射の吸光度、 A_{300} : 照射 300 秒後の吸光度と定義し、変化率 A_r を用いて反応速度論により反応解析した。吸光度の変化率の対数を時間に対してプロットすると (Fig. 2)、反応初期において直線になることから初期の光硬化反応は 1 次反応であると考え、直線の傾きから反応速度定数 k を液状ゴムでは $1.46 \times 10^{-2} \text{ 1/sec.}$ 、架橋剤では $5.83 \times 10^{-1} \text{ 1/sec.}$ と算出した。架橋剤の光硬化反応の速度定数は液状ゴムの約 40 倍である。また各温度での測定より算出した反応速度定数のアレニウスプロットから、光硬化反応の活性化エネルギーを液状ゴム 3.27 kcal/mol 、架橋剤 6.29 kcal/mol とそれぞれ算出した。

[1] 関戸ら 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 15a-P8-19

[謝辞]

本研究 (の一部) は、総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 「革新的設計生産技術」(管理法人: NEDO) によって実施されたものです。

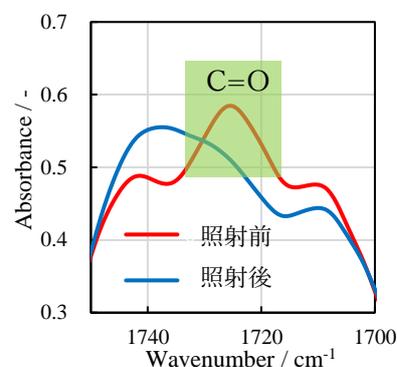


Figure 1. IR spectra of mixture of photoinitiator and liquid polyisoprene rubber before and after UV irradiation.

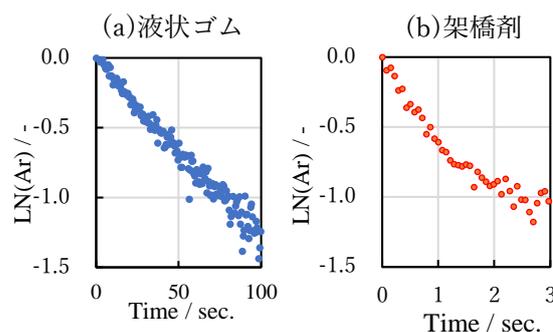


Figure 2. The fitting plots of the mixture of photoinitiator and (a) liquid polyisoprene rubber and (b) crosslinking agent