

動的機械熱分析 (DMTA) による3Dプリントに 使用されるポリ乳酸ストランドの熱履歴の解明

著者

Fabian Meyer
Thermo Fisher Scientific
Karlsruhe, Germany

キーワード

ポリ乳酸、3Dプリント、熱履歴、
DMTA、結晶化、溶融

はじめに

3Dプリントは、従来の製造技術と比べて複雑な構造物を迅速かつ効率的に製造できるプロセスです。工業生産技術として使用される場合は、付加製造 (additive manufacturing) とも呼ばれます。現在、さまざまな種類の3Dプリント技術の利用が可能ですが。最も一般的な技術は、熱溶解積層法 (FDM™) または熱溶解フィラメント造形法 (FFF) です。FDMは、熱可塑性ポリマーを融解し層ごとに積み上げて構造物を形成する押し出し成形技術です。このプロセスでは、3Dプリンターヘッドにストランドとして供給されたプラスチック材料を溶融します¹。

3Dプリントに使用される典型的な熱可塑性材料には、ポリ乳酸 (PLA)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS)、ポリカーボネート (PC) などです。商業的に利用されている (特に3Dプリント用) PLAは通常、ガラス転移と融点を示す半結晶性の熱可塑性材料です。しかし、加工条件によっては、非晶質構造を示すこともあります。半結晶構造は、PLAの溶融物に核剤を添加したり、徐冷 (固化) させたりすることで得られます²。

急速冷却と核生成剤の使用回避により、最終製品の非晶質構造がより顕著になります。この構造の種類はPLAの外観に直接影響を及ぼします。非晶質部分は半透明 (着色剤を添加していない場合) に見え、半結晶性部分は不透明に見えます。結晶化度は、ガラス転移温度付近における材料の機械的挙動にも影響を与えます。レオロジー試験は、さまざまな物理的状態におけるポリマーの機械的特性を分析するための優れたツールであることが証明されています。

回転式レオメーターは、試験方法の範囲を動的機械熱分析(DMTA)の分野にまで拡張するために、特殊なクランプ治具を使用することで、固体試料の試験が可能です。DMTA試験では、材料を振動的な機械的励起させながら、温度を連続的に変化させます。得られたデータは、ガラス転移やポリマー・マトリックス内の溶融、または結晶化の発生など、特徴的な相転移を特定するために利用されます。さらに、DMTAは最終製品の性能を評価や、剛性、脆性、減衰、耐衝撃性など、アプリケーションに基づく関連特性の評価に使用できます。

PLAが急速に冷却されたか、それとも緩やかに冷却されたかは、DMTA試験を行うことで明らかになります。このアプリケーションノートでは、市販の3Dプリント用PLAフィラメントを用いて実施したDMTA試験の結果を紹介します。

材料と方法

全ての試験は、円筒形状の試料を用いてDMTAを実施するための固体クランプツールを使用したThermo Scientific™ HAAKE™ MARS™ iQ Air回転式レオメーターを用いて実施しました。固体クランプツールは上部シャフトと下部シャフトで構成されています。各シャフトの先端には、円筒断面の試料をクランプするためのコレットチャックが付いています。

異なる内径(クランプ径)のコレットが用意されており、さまざまなサイズの試料が可能です。このセットアップの温度制御は、TM-CR-O450温調器によって制御しています。図1は、固体クランプツールとPLAフィラメントを取り付けたレオメーターのセットアップを示しています。



図1. HAAKE MARS iQ Air回転式レオメーターとPLAフィラメントをセットした温度チャンバー

試験に使用したPLAサンプルは、3Dプリント用に巻かれた市販のフィラメント(フィラメント径2.85 mm)です。約50 mmの長さに切断したフィラメントを固体クランプツールに装着し、複数のDMTA試験を実施しました。全ての試験において、歪0.01%、周波数1 Hzで実行しました。

結果と考察

図2は、PLAフィラメントを用いて30 °C～160 °Cの温度範囲で行ったDMTA試験の結果を示しています。低温では、材料はガラス状態にあり、貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')がそれぞれ高い値を示しました。この状態では、 G' は約10⁹ Paに達し、 G'' よりも約2桁大きくなっています。tan δ が約0.01と低い値であったことから、PLAは常温ではかなり脆い材料であることが示唆されます。

約60 °Cまでの温度では、 G' はほぼ一定のままでしたが、 G'' は継続的に増加し、62 °Cで G'' は最大値に達しています。この温度はDMTAにおけるガラス転移温度の指標と考えられています。さらに温度が上昇すると両方の弾性率はほぼ3桁低下し、低いゴム弾性プラトー領域に入ります。90 °Cから100 °Cの間の温度では、両方の弾性率は再び急速に増加し始め、その後再びプラトー領域に達しました。140 °Cを超えると、サンプルが溶融しはじめ、弾性率は再び低下しました。90 °Cから100 °Cの間での弾性率の増加は、ガラス転移温度を超えて融点に至る前に起こる冷結晶化によるものと考えられます。冷結晶化は、元の試料が溶融状態から固体状態へと急速に冷却される方法で処理された場合にのみ発生します。このような場合、PLA鎖はガラス転移温度に達する前に整列して結晶ドメインを形成するのに十分な時間がありません。ガラス転移温度未満では、分子の運動性が大幅に低下するため、それ以上の結晶化は起こらず、PLAは主に非晶質構造を示します。図2に示すDMTA実験では、非晶質PLAを2 °C/分のゆっくりと加熱することで、試料が整列し、約150 °Cの融点に達する前に結晶ドメインを形成できました。

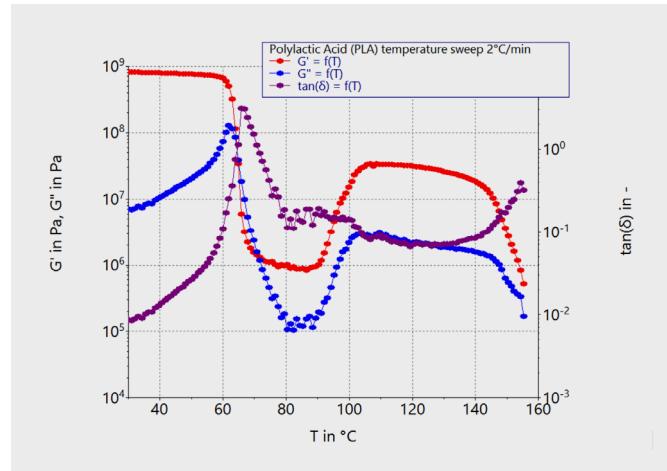


図2. PLAの貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、およびtan δ の温度依存性
本試験は、昇温速度2 °C/分で実施した。

図3は、図2のデータと、異なる熱履歴を持つPLAフィラメントのDMTA試験の結果を比較したものです。試験前に、試料は130 °C (冷結晶化温度以上) まで加熱し、その後、-2 °C/分の速度でガラス転移温度以下に冷却しました。この場合、冷結晶化は発生せず、ガラス転移温度以上かつ融点以下の温度において、広いゴム状弾性プラトーを示す典型的な半結晶性熱可塑性材料の熱レオロジー挙動を示したことがわかります。

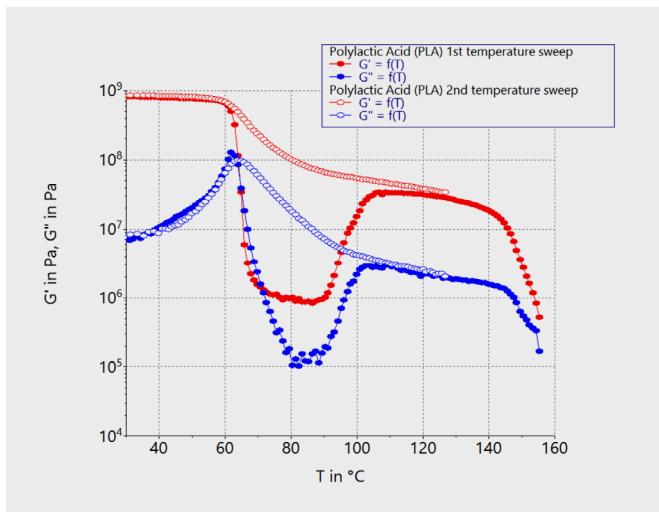


図3. 図2のデータは、冷結晶化温度以上に加熱し、その後緩やかに冷却したPLAサンプルのデータについて、温度の関数としての貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、および $\tan \delta$ の比較

DMTA試験を2 °C/分より速い加熱速度で実施すると、冷結晶化の発生を抑制、または少なくとも低減できます。図4は、元のPLAフィラメントと2 °C/分および20 °C/分の加熱速度で実施したDMTA試験の比較を示しています。加熱速度が速いほど、ガラス転移点を超えた領域におけるサンプルの再結晶化が大幅に抑制されました。ガラス転移点を通過した後、弾性係数データは広範囲にわたり低いゴム弾性プラトー状態を示し、130 °Cを超える温度で再びわずかに増加しました。加熱速度の増加により、全ての相転移は、低い加熱速度で試験したサンプルと比較して、高い温度で発生しました。

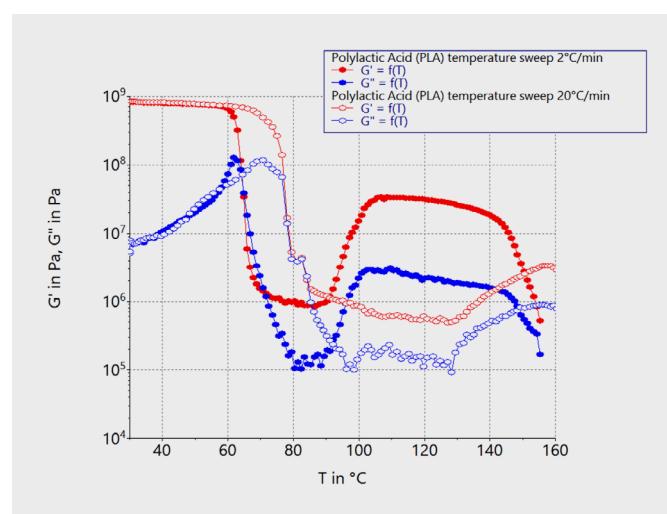


図4. 異なる加熱速度でテストされたPLAサンプルの温度の関数としての貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、および $\tan \delta$ の比較

まとめ

3Dプリンティング用途に使用されるPLAフィラメントの熱レオロジー挙動を調査するため、固体クランプツールを使用した回転式レオメーターを用いてDMTAを実施しました。得られた結果は、広い温度範囲にわたる材料の一般的な機械的特性を特定しただけでなく、その熱履歴を明らかにし、冷却速度と加熱速度が冷結晶化の発生に及ぼす影響を示しました。冷結晶化は、PLAサンプルを低速で加熱した際に観察される現象です。結晶化度は、熱可塑性ポリマーの光学特性と機械的特性に直接影響を及ぼします。

References

- Á. Serrano-Aroca et. al, *Fused deposition modelling: Current status, methodology, applications and future prospects*, Additive Manufacturing, 47, 2021,
- L. Aliotta, P. Cinelli, M. B. Coltell, M. C. Righetti, M. Gazzano and A. Lazzeri, *Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid) (PLA)*, European Polymer Journal 93, 822–832, 2017.

■ 詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/rheometers

研究用にのみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2025 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

FDM is a trademark of Stratasys Ltd.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc MC514-A2512OB

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

お問い合わせはこちら thermofisher.com/contact

thermo scientific