

材料押出法で作製した ポリエーテルエーテルケトン造形体の機械的性質

福田 英次*

Mechanical Property of Polyether ether ketone Products Fabricated by Material Extrusion

Hidetsugu Fukuda*

Abstract

The Polyether ether ketone (PEEK) is a kind of super engineering plastics, and has good mechanical properties and high heat resistance. In this study, the mechanical properties of PEEK products fabricated by material extrusion were examined. Tensile tests were carried out by the mechanical testing machine. Tensile strength of PEEK products fabricated by material extrusion process was about 72 MPa, less than the typical value of molded PEEK.

1. 緒 言

付加製造 (Additive manufacturing) は、3次元モデルデータを2次元のスライスデータに変換して、そのデータに基いて断面形状を作製し、それを積み重ねていくことで3次元構造物を作製する技術である。付加製造は、従来の加工方法では困難であった複雑な3次元構造物や多孔質体、傾斜構造物を3次元モデルデータから直接作製できることから次世代の製造技術として自動車分野、航空宇宙分野、医療分野などで期待されている^{[1]-[5]}。

現在、ASTM (American Society for Testing and Materials) International では、付加製造の方法を、1) 材料押出法、2) 液槽光重合法、3) 材料噴射法、4) 結合剤噴射法、5) 粉末床熔融結合法、6) シート積層法、7) 指向性エネルギー堆積法の7つに分類している^[6]。その1つである材料押出法は、フィラメント状の熱可塑性樹脂を高温に熱したノズルに通して熔融し、ノズルあるいは造形テーブルを制御しながら、造形テーブルの上に積層造形することで3次元構造物を作製する (図1)^[7]。材料押出法の基本特許が2009年に切れたこともあり、低価格化が進み、広く普及した。材料押出法では、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS: Acrylonitrile butadiene styrene) やポリ乳酸 (PLA: Polylactic Acid) が主流であるが、近年、ゴム

のように柔らかい樹脂や透明性の高い樹脂、金属粉末や炭素繊維を混ぜた樹脂などその種類は年々増加している。

熱可塑性樹脂の1つにポリエーテルエーテルケトン (Polyether ether ketone) (以降、PEEKと記述する) がある。PEEKは、スーパーエンジニアリングプラスチックの1つで、フェニルケトンとフェニルエーテルの組み合わせた構造からなる結晶性高分子で、耐熱性、機械的性質、耐摩耗性、耐疲労特性に優れており、金属材料と比較して軽量であることから、自動車分野、航空宇宙分野、医療用分野において金属代替材料として有望視されている^{[8]-[12]}。したがって、材料押出法で、一般的な成形方法で作製されるPEEK成形体と同等以上の特性をもつPEEK造形体を作製することができれば自動車分野、航空宇宙分野、医療用分野において、これまでの加工方法では作製困難であった形状の実用製品が作製可能となる。しかし、PEEKの融点が高いことなどの理由から、材料押出法で作製したPEEK造形体に関する研究報告は極めて少ない^[13]。

そこで、本研究では、材料押出法でPEEK造形体の作製を試みるとともにその機械的性質を引張強度試験にて評価した。

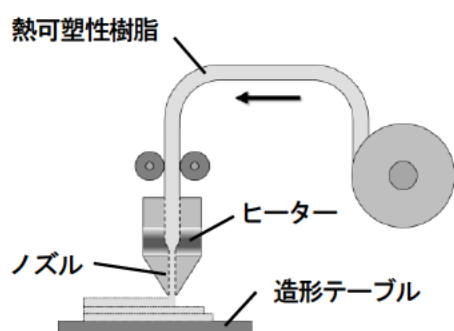


図1 材料押出法の原理

2. 実験方法

出発材料には、直径 1.75 mm のフィラメント状の PEEK を使用した。付加製造装置には、材料押出法の NF-700D (ニッポー株式会社) を使用した。作製する造形体は、JIS K 7139「プラスチック 試験片」に従って、図2に示すようなダンベル型の引張試験片とした。引張試験片は、3次元 CAD (Fusion 360, Autodesk) で設計した。

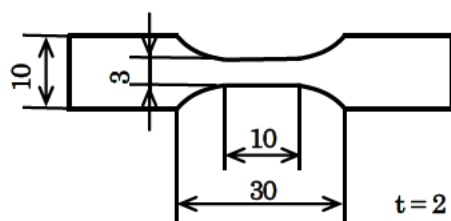


図2 引張試験片の形状

フィラメント状の PEEK をヒーターで 360 °C に熱したノズルを通して溶融させた後、直径 0.4 mm のノズルから押し出し、それを3次元モデルデータから作製した2次元の断面形状のデータを基に、断面形状の輪郭をなぞるように造形し、その後、その中を塗りつぶすように造形した。塗りつぶす方向を1層ごと交互に繰り返しながら造形した (図3)。断面形状を作製するための水平方向 (x,y 方向) の造形は、直線的な動きをするノズル (x 方向) と造形テーブル (y 方向) を制御し、造形する層を変える垂直方向 (z 方向) はノズルを直線的に制御して造形した。その他の造形条件は、

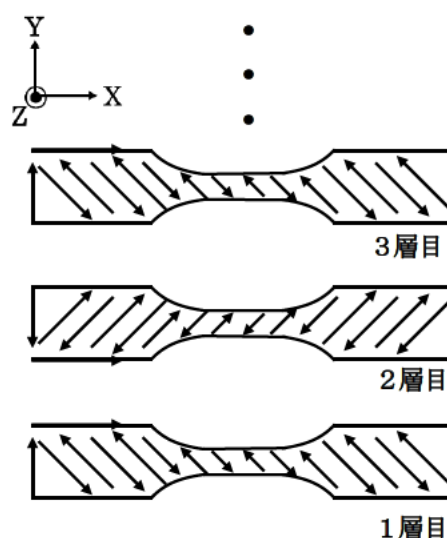


図3 水平方向の造形パターン

積層ピッチ: 0.2 mm, 送り速度: 5 mm/s とした。

引張試験は、容量 50 kN の万能材料試験機 (Model-3369, INSTRON) を用いて、室温大気中で、クロスヘッド速度 1.67×10^{-5} m/s にて行った。試験機のロードセルから最大荷重を測定して最大引張強さを求めた

3. 実験結果

図4に、材料押出法で作製した PEEK 造形体の外観写真を示す。3次元モデルに近い形状の造形体を作製することに成功した。得られた PEEK 造形体の最上面には、図3に示したような水平方向の造形パターンがみられた。PEEK 造形体の表面の色は、出発材料であるフィラメント状の PEEK のそれとは異なり、不均一で、部分的に透明であった。

材料押出法で作製した
ポリエーテルエーテルケトン造形体の機械的性質

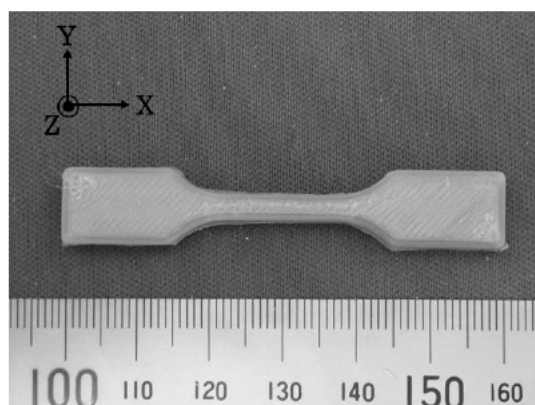


図4 PEEK 造形体 (引張試験片)

図5に、典型的な公称応力 - 公称ひずみ曲線図を示す。低ひずみ領域において弾性変形により直線的に応力が上昇した後、変形にともない応力は緩やかに上昇し、最大応力に到達後は、緩やかに応力が減少し破壊したことを示している。引張試験によって得られた PEEK 造形体の最大引張強さは $72 \pm 2 \text{ MPa}$ であった。

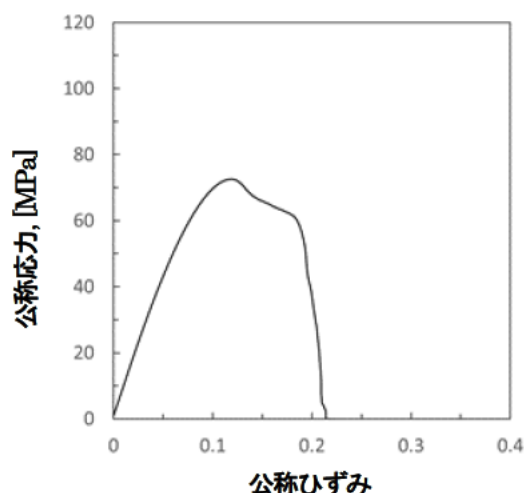


図5 PEEK 造形体の応力-ひずみ曲線

4. 考 察

材料押出法で作製した PEEK 造形体の引張強さ ($72 \pm 2 \text{ MPa}$) は、一般的な成形方法で作製された PEEK 成形体のそれ (100 MPa)^[4]と比較して 30 %程度低い値であった。また、材料押出法で作製した PEEK 造形体の色は均一ではなく、部分的に透明の部分が見られ

た。一般的に PEEK の成形加工では、金型の温度が低い場合、成形品表面層が急冷されるために結晶化度が低くなり、透明となる現象が見られると言われている^[4]。材料押出法は、室温環境下で造形しているため、ノズルから熔融された PEEK は比較的急速に冷却される。したがって、材料押出法で作製した PEEK 造形体の結晶化度は、一般的な成形方法で作製されたそれと比較して低いと考えられる。結晶性樹脂のもつ多様な特性は、結晶構造に大きく起因するといわれており、結晶性樹脂の結晶化度が各種性質に及ぼす影響は大きい^[4]。結晶性樹脂の結晶化度を高める方法のひとつにアニール処理がある。そこで、材料押出法で作製した PEEK 造形体に対して、電気炉を用いて図6に示すような条件下でアニール処理を施した後、引張試験を行い、機械的性質を評価した。

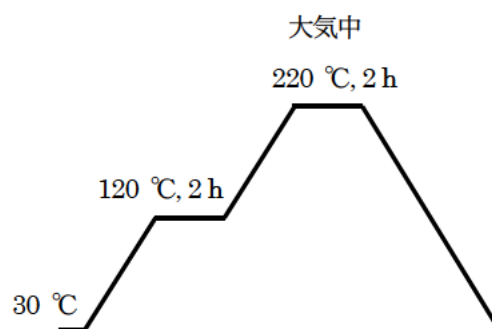


図6 アニール処理の条件

アニール処理後の PEEK 造形体の色には、透明な部分は認められず、出発材料であるフィラメント状の PEEK に近い色合いであった。したがって、アニール処理による結晶化度の増加が期待できる。

図7に、材料押出法で作製した PEEK 造形体、材料押出法で作製後、アニール処理を施した PEEK 造形体および一般的な成形方法で作製された PEEK 成形体の最大引張強さ^[4]を示す。材料押出法で作製後、アニール処理を施した PEEK 造形体の最大引張強度は $92 \pm 3 \text{ MPa}$ であった。このところより、材料押出法で作製した PEEK 造形体は、その後アニール処理を施すことで、一般的な成形方法で作製した PEEK 成形体の引張強さに近い値まで増加することが明らかになった。アニール処理により引張強さが増加した要因としては、アニール処理により PEEK 造形体の結晶化度が増加したためと推測される。

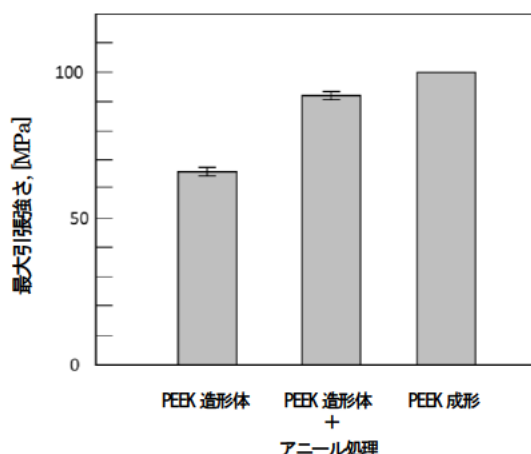


図7 最大引張強さの比較

4. 結 言

本研究では、材料押出法での PEEK 造形体の作製を試みるとともにその機械的性質について評価した。本研究で得られた知見をまとめると以下の通りである。

材料押出法にて本造形条件下で作製した PEEK 造形体の引張強度は一般的な成形方法で作製された PEEK 成形体と比較して 30 % 程度低い値であった。

材料押出法にて作製した PEEK 造形体に対してアニール処理を施すことで、一般的な成形方法で作製された PEEK 成形体の引張強さに近い値まで増加することがわかった。

以上より本研究では、材料押出法で作製した PEEK 造形体は、その後のアニール処理を施すことで、一般的な PEEK 成形体に近い引張強さが得られることを明らかにした。このことは、材料押出法で作製した PEEK 造形体を自動車分野、航空宇宙分野、医療用分野において実用製品として使用できる可能性が高いことを示唆している。

参考文献

- [1] D. Bak : Rapid prototyping or rapid production? 3D printing processes move industry towards the latter, *Assem. Autom.* 23, 340-345, (2003)
- [2] C.K. Chua, K.F. Leong, C.S. Lim, *Rapid Prototyping : Principles and Applications*, second ed., World Scientific, (2002)
- [3] J. Manyika, M. Chui, J. Bughin, R. Dobbs, P. Bisson, A. Marrs, *Disruptive Technologies : Advances That Will Transform Life, Business, and the Global Economy*, McKinsey & Co., New York, (2013)
- [4] Y. Zhai, D.A. Lados, J.L. LaGoy, *Additive manufacturing : making imagination the major limitation*, *JOM* 66, 808-816 (2014)
- [5] L.E. Murr, S.A. Quinones, S.M. Gaytan, M.I. Lopez, A. Rodela, E.Y. Martinez, D.H. Hernandez, E. Martinez, F. Medina and R.B. Wicker: Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2 (2009) 20-32.
- [6] ASTM International : ASTM F2792 Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (2012)
- [7] M. Too, K. Leong, C. Chua, Z. Du, S.F. Yang, C.M. Cheah, S.L. Ho : Investigation of 3D non-random porous structures by fused deposition modelling, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 19, 217-223, (2002)
- [8] G. Menges and T.A. Oswald : *Material Science of Polymers for Engineers*, Hanzer, 3-13, (1997)
- [9] J. Brandrup, E.H. Immergut and E.A. Grulke : *Polymer Handbook 4th Edition A Wiley-Interscience Publication VI*, 385, (1999)
- [10] D.A. Ivanov, R. Legras and A. M. Jonas : Interdependencies between the Evolution of Amorphous and Crystalline Regions during Isothermal Cold Crystallization of Poly (ether-ether-ketone), *Macromolecules* 32-5, 1582-1592 (1999)
- [11] J.R. Atkinson, J.N. Hay and M.J. Jenkins : Enthalpic Relaxation in Semi-crystalline PEEK, *Polymer*, 43 -3, 731-735, (2002)
- [12] T. Liu, Z. Mo, H. Zhang, H. Na and Z. Wu :

Variation of Crystallographic Parameters in PEEK with Heat Treatment Temperature, European Polymer Journal, 33-6, 913-918, (1997)

- [13] C. Yang, X. Tian, D. Li, Y. Gao, F. Zhao, C. Shi : Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material, Journal of Materials Processing Tech., 248, 1-7, (2017)
- [14] 前田 光男 : 図解プラスチック成形材料 4-5 ポリエーテルエーテルケトン, 149-152, (2011)
- [15] C.L. Wei, M. Chen, F.E. Yu : Temperature Modulated DSC and DSC Studies on the Origin of Double Melting Peaks in Poly (ether ether ketone), Polymer 44-26, 8185-8193 (2003)