

第6回 複合材成形のための3Dプリンティングに関するワークショップ

フィラー入り3Dプリンタ材料の特徴と応用



大塚化学株式会社
化学品事業本部
化学品開発部
稲田 幸輔
2018年6月8日

本日のご説明内容

1. 大塚化学のご説明

- ・ 大塚グループについて
- ・ 大塚化学について
- ・ ティスモ、ポチコンについて

2. 大塚化学のフィラー入り3Dプリンタ材料開発

- ・ ターゲット
- ・ 課題と開発目標
- ・ 検討結果、研究トピックス

本日のご説明内容

1. 大塚化学のご説明

- ・ 大塚グループについて
- ・ 大塚化学について、製品使用事例、歴史
- ・ ティスモ、ポチコンについて

2. 大塚化学のフィラー入り3Dプリンタ材料開発

- ・ ターゲット
- ・ 課題と開発目標
- ・ 検討結果、研究トピックス

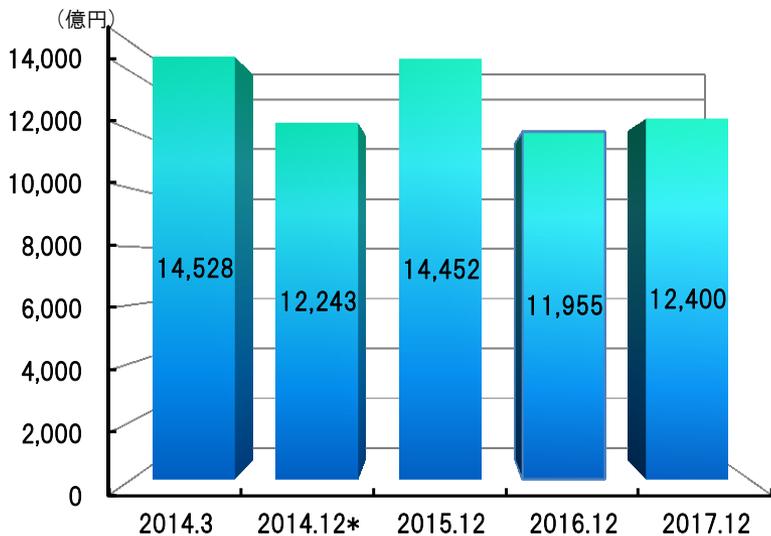
■大塚グループについて①

事業領域：◆医薬品 ◆食品 ◆飲料 ◆化粧品 ◆化学品 ◆物流 ◆家庭用品

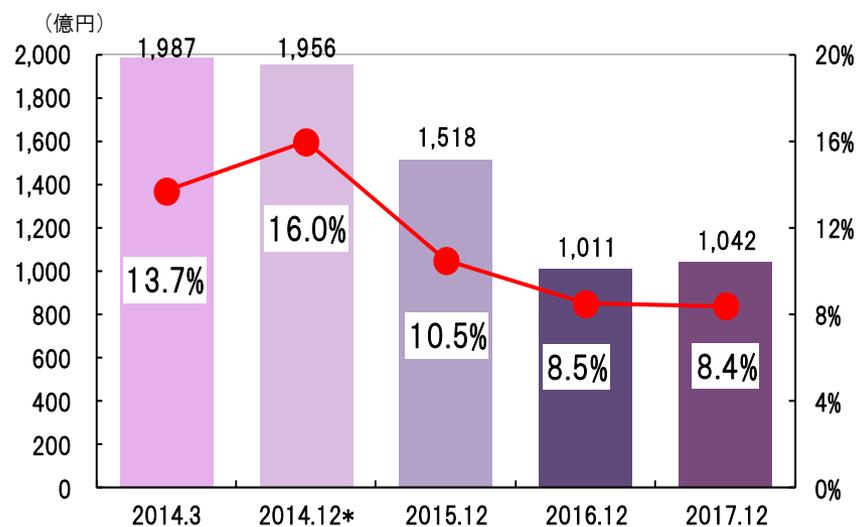
	世界	日本	海外
会社数	183社	50社	133社
工場数	177カ所	54カ所	123カ所
研究所数	45カ所	22カ所	23カ所
従業員数	約46,000人	約18,000人	約28,000人

※2017年12月末現在
※非連結会社を含む

■連結売上高



■連結営業利益



*2014年度は、2014年4月1日から2014年12月31日までの9カ月決算となります。
*2014.3~2015.12は日本基準、2016-2017はIFRS基準になります。

■大塚グループについて②

■主要事業会社

大塚ホールディングス

大塚製薬



大塚製薬工場



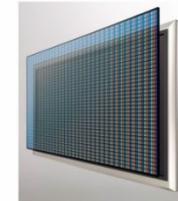
大鵬薬品



大塚倉庫



大塚化学



大塚食品



大塚メディカルデバイス



■大塚化学について①

大塚化学の概要

会社名	大塚化学株式会社 Otsuka Chemical Co., Ltd.
本 社	大阪府中央区大手通3-2-27
設 立	1950年8月29日
資本金	50億円
代表者	代表取締役社長 原島 文治
従業員	511名(単体) 1,927名(連結)
売上高	309億円 (単体) 638億円 (連結)

*2017年12月末現在

*連結:単体及び化学品事業会社(海外 現法人含む)の2017年1月~12月の合計数値



本社(大阪)

■大塚化学について②

■事業部紹介

大塚化学は素材の力を顧客と共に創造的に、かたちにする会社です。



OAプリンタ(ギア)



(タイヤ)



壁紙(軟質PVC)



テレビ・スマートフォン(ディスプレイ材料)



抗生物質医薬品(B-ラクタム化合物)



食品添加物・他試薬

マテリアルソリューション
事業部

ケミカルソリューション
事業部

ケミカルサイエンス
事業部

テラセス
ティスモ ポチコン
Q-CHARGE RUVA

無機塩

シヤダン ユニフォームAZ

機能性
コンパウンド
技術

性能評価
品質管理
技術

マルトール

分子
設計
技術

工業化プロセス
開発技術

医薬中間体

結晶構造
制御技術

タゾバク

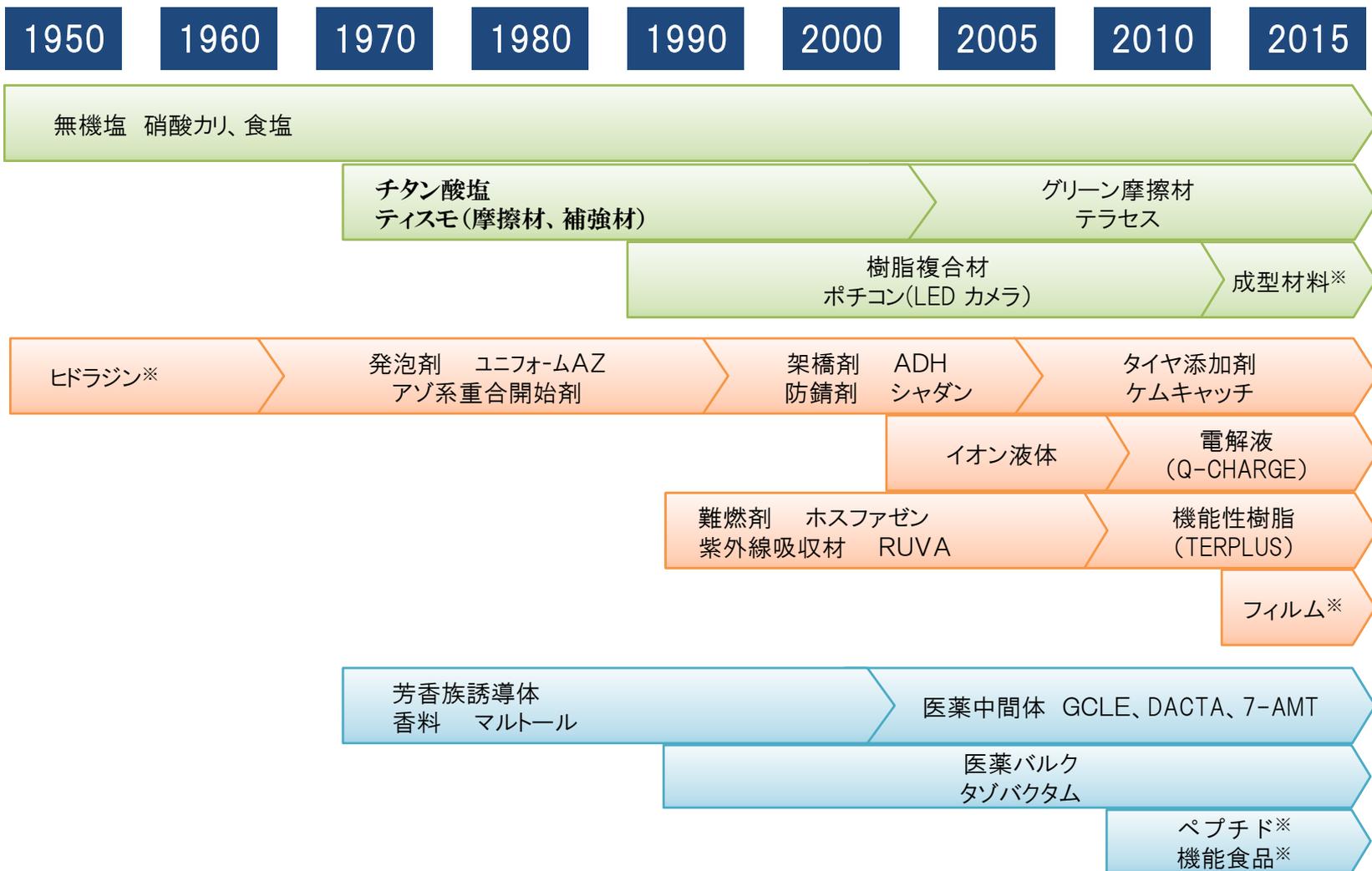
■大塚化学製品の歴史

沿革 -製品-

「無機系素材」

「有機系素材」

「ファイン」



※:大塚化学の子会社で主に製造販売を行っている製品

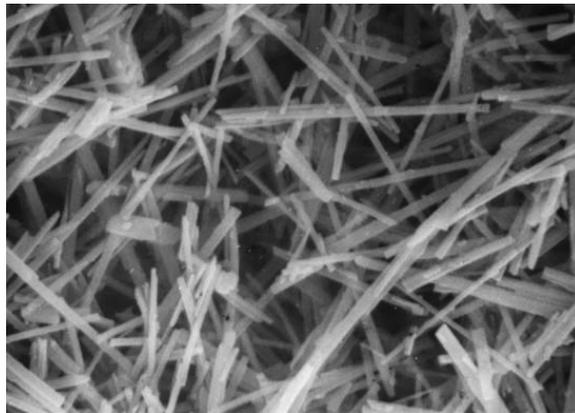
ティスモ・ポチコンとは？

「ポチコン」 (Potassium Titanate Compound)

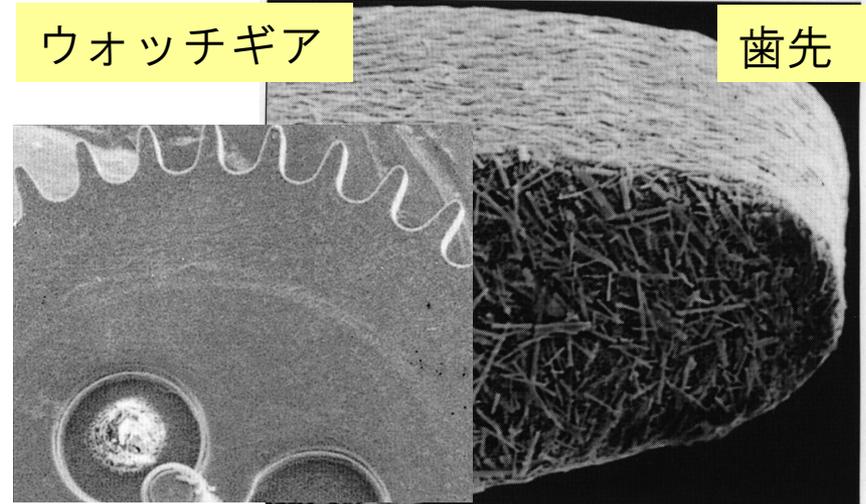
⇒チタン酸カリウム繊維「ティスモ」の優れた特性と、各種熱可塑性プラスチックの特性を巧みに組み合わせた高機能複合材料



ティスモ10~20 μm



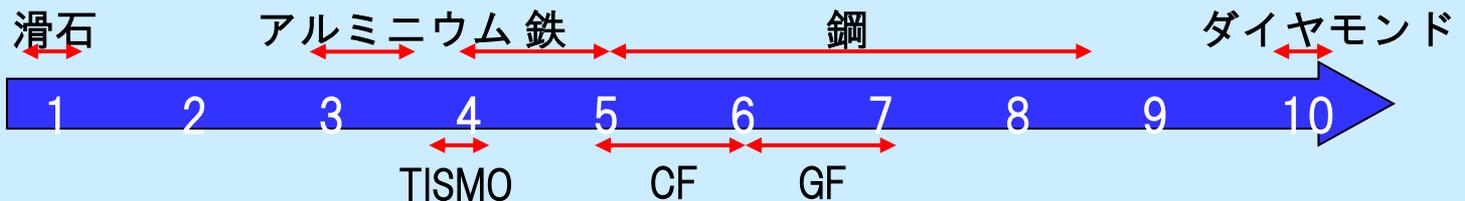
5 μm



(スパッターエッチング処理)

50 μm

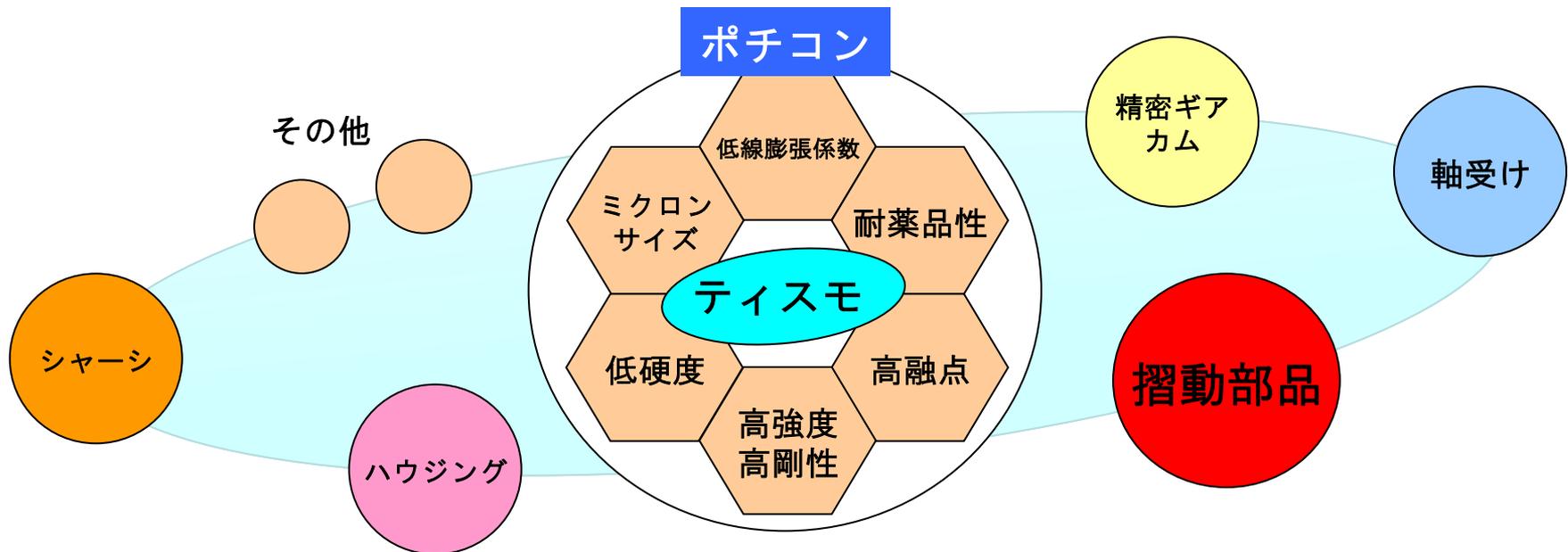
モース硬度



8

ポチコンの特長

1. ミクロ補強性 … 極小・超薄肉製品が成形可能
2. 摺動部に最適 … アルミ、快削鋼に対しても無潤滑摺動可能
3. 優れたリサイクル性
4. 優れた寸法精度と安定性
5. 極限の表面平滑性



本日のご説明内容

1. 大塚化学のご説明

- ・ 大塚グループについて
- ・ 大塚化学について、製品使用事例、歴史
- ・ ティスモ、ポチコンについて

2. 大塚化学のフィラー入り3Dプリンタ材料開発

- ・ ターゲット
- ・ 課題と開発目標
- ・ 検討結果、研究トピックス

AM装置・3Dプリンタの方式

- AM装置としてさまざまな方式があり、それぞれに特徴と課題が存在
→造形精度が低い、使用できる材料が少ないことが課題！！
- 実部品用のエンブラが出力可能な方式は粉末溶融結合法(PBF)と材料押出法(ME)の2種 □ 枠

積層技術	英語名	別名	材料	手段	特長	用途	課題
液槽 光重合法	Vat Photo- polymerization	光造形法 SLA DLP	・感光性樹脂	・LASER ・ランプ	・高精度 ・高精細 ・大型	・試作	機械物性低 耐熱性悪
粉末床溶融 結合法	Powder Bed Fusion	粉末焼結法 SLS、SLM、 EBM	・PA12粉末 ・金属物	・LASER ・電子線	・実部品 (PA、金属)	・試作 ・製品	材料選択性低 表面粗度悪 リサイクル性悪
材料押出法	Material Extrusion	溶融樹脂積層法 FDM、FFF	・ABS ・PC etc.	・熱	・簡易 (ABS～スー パーエンブラ)	・形状確認 ・高性能試作	材料選択性低 造形精度悪
結合材 噴射法	Binder Jetting	インクジェット法 Z-Printer法	・石膏粉 ・砂 ・水系バインダー	・インク ジェット	・高速 ・フルカラー	・フィギュア ・砂型	材料選択性低 表面粗度悪 造形精度悪
材料噴射法	Material Jetting	PolyJet法 MJM法	感光性樹脂etc.	・インク ジェット	・比較的簡易 ・多彩な表現	・形状確認 ・表現	機械物性低 耐熱性悪
シート 積層法	Sheet Lamination	シート積層法 LOM法	・紙 ・プラスチックシート	・LASER ・カッターナイフ	・簡易 ・フルカラー	・立体地図	産業向き ではない
指向エネル ギー堆積	Directed Energy Deposition	LENS法 DED法	・金属粉末	・LASER	・金属	・金属部品	材料選択性低 造形精度悪

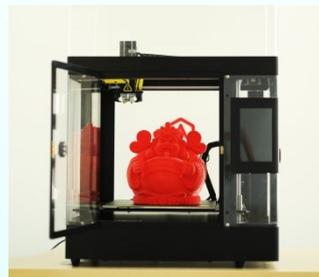
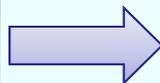
(参考) 横浜国立大学 萩原先生資料

3Dプリンタ用ポチコン材料/部品の全体流れ

熱溶解積層方式
(FDM、ME)



フィラメント



FDMプリンタ

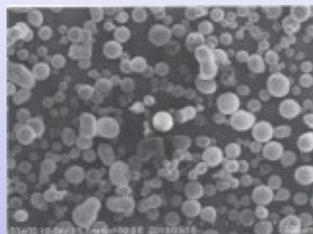


部品

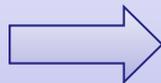


ポチコンペレット

大塚化学はポチコンペレットをフィラメント、球状粉末化
3Dプリンタにて造形を行い造形精度、形状安定性、強度を確認



球状粉末



SLSプリンタ



部品

粉末床溶融結合方式
(SLS、PBF)

各造型方式に対する課題と開発目標

エンブラ造型が可能な方式を選定：熱溶解積層方式(FDM)、粉末造型方式(SLS)

	熱溶解積層方式(FDM、ME)	粉末床熔融結合方式(SLS)
特徴	造型が簡易、多色造形可能	造形精度高い
現状課題	材料選択性低 →結晶性樹脂現状困難 造形精度悪 →仕上がり形状が悪い	材料選択性低 →非晶性樹脂困難 強度が低い →フィラー補強困難 表面粗度悪 →研磨が必要 材料リサイクル性悪 →材料無駄が発生
ポチコンで 解決できる こと	材料選択性拡大可能 →結晶性樹脂で寸法精度向上 造形精度向上 →造形精度を上げる細かいヘッドでもティスモは安定造形可能	強度向上 →ティスモのみ粒子内包による補強が可能 表面粗度改善可能 →ティスモで表面平滑性を改善
開発目標	繊維配向制御技術を確立し、独創的機能発現(強度、摺動性等.)	同方式で他繊維では不可能な補強性、剛性を発現


 Otsuka FDM(ME法) フィラー入り3Dプリンタ材料開発一検討配合

- ・ 全てFDM(ME法)では造形が難しい結晶性樹脂を選定
- ・ ティスモ添加量は樹脂流動性(MFR、MI)を考慮して設定

ベース樹脂	ティスモ量 (wt%)	ベース樹脂	ティスモ量 (wt%)
LEXTER*	0	PBT	0
LEXTER*	20	PBT	20
PA6	0	PPS	0
PA6	20	PPS	10
POM	0	PEEK	0
POM	30	PEEK	10

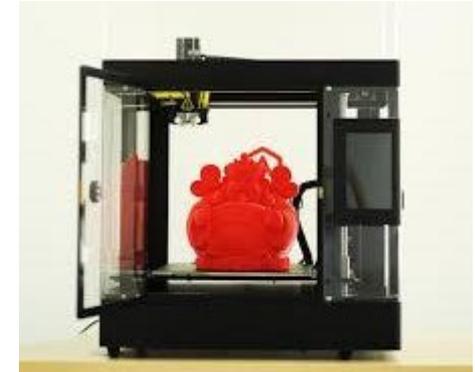
*) LEXTER® … 三菱ガス化学株式会社製の植物由来ポリアミド

FDM(ME法) — 造形条件

造形形状 造形安定性評価用 「曲げ試験片」 「遊星ギア」 「カエル」
 物性評価用 「ダンベル片」 「曲げ試験片」

3Dプリンタ設定

主な造形パラメータ	条件	設定値
ヘッド径	造形安定性評価用	0.2mm
	物性評価用	0.5mm
線幅	造形安定性評価用	0.2mm
	物性評価用	0.4mm
積層ピッチ	造形安定性評価用	0.05mm
	物性評価用	0.3mm
造形速度	造形安定性評価用	75mm/sec
	物性評価用	20mm/sec



使用プリンタ (RAISE 3D)



使用プリンタ (MUTOH MF1100)

温度は樹脂融点プラス30～60℃で調整

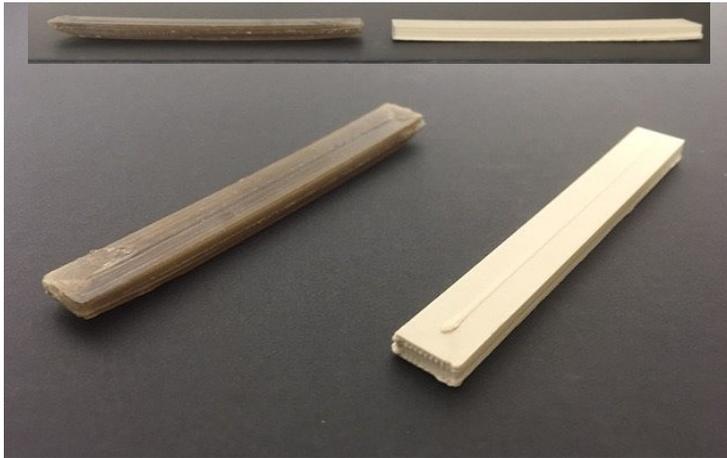
結果①-1 — 造形安定性確認

- ・ ティスモなしでは体積収縮率が高い樹脂の方がそりやすい
- ・ ティスモ入りではそりが大幅に低減しすべて造形は可能。
→ ティスモ添加により寸法安定性が大幅に改善されることを確認

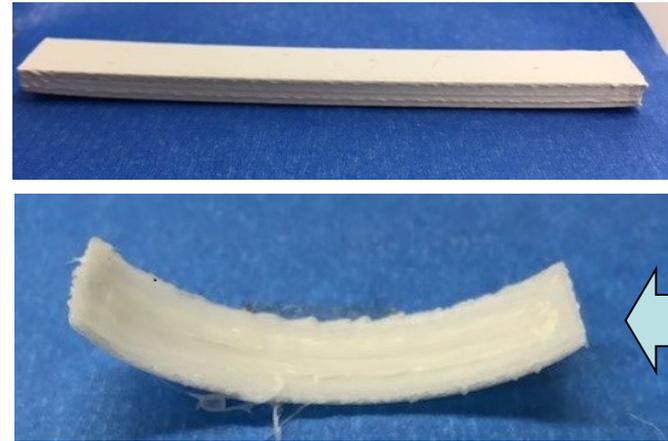
ベース樹脂	ティスモ量(wt%)	造形状態	ベース樹脂	ティスモ量(wt%)	造形状態
LEXTER	0	○そり小	PBT	0	×造形不可
LEXTER	20	◎そり無し	PBT	20	○そり小
PA6	0	○そり小	PPS	0	△そり小
PA6	20	◎そり無し	PPS	10	○そり無し
POM	0	×造形不可	PEEK	0	△そり大
POM	30	○そり小	PEEK	10	○そり小

結果①-2 ー 造形安定性確認

- ・ ティスモ入りはほぼ目的の形状となった



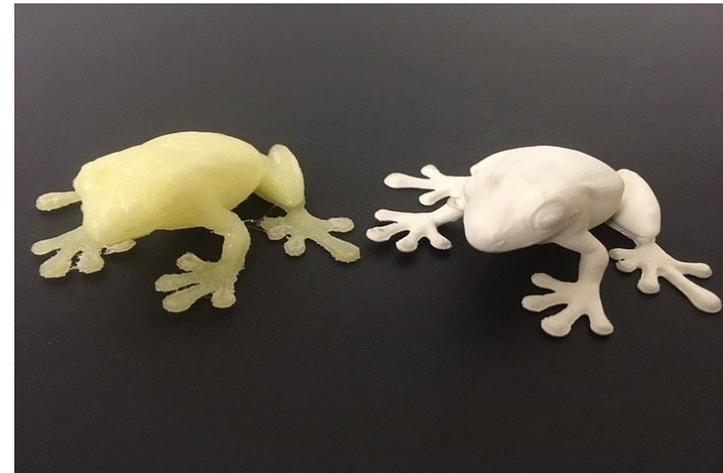
PEEK 曲げ試験片
左ティスモなし、右ティスモ入り



POM 曲げ試験片
下ティスモなし、上ティスモ入り



LEXTER 遊星ギア形状
左ティスモなし、右ティスモ入り

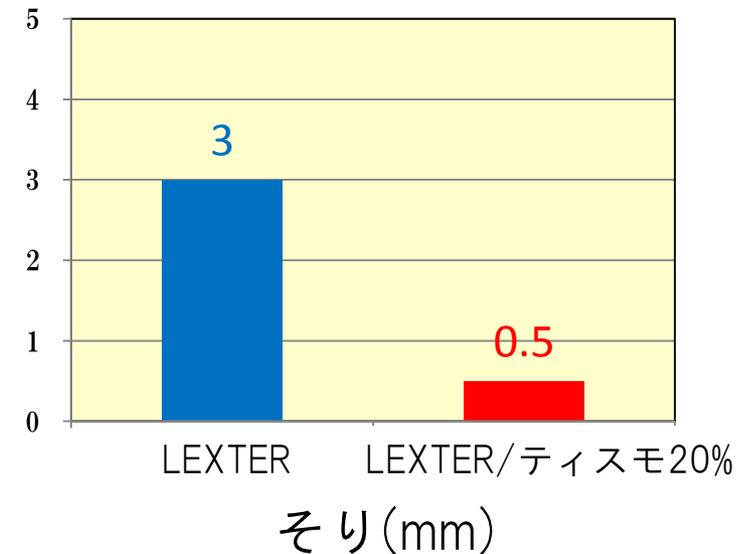
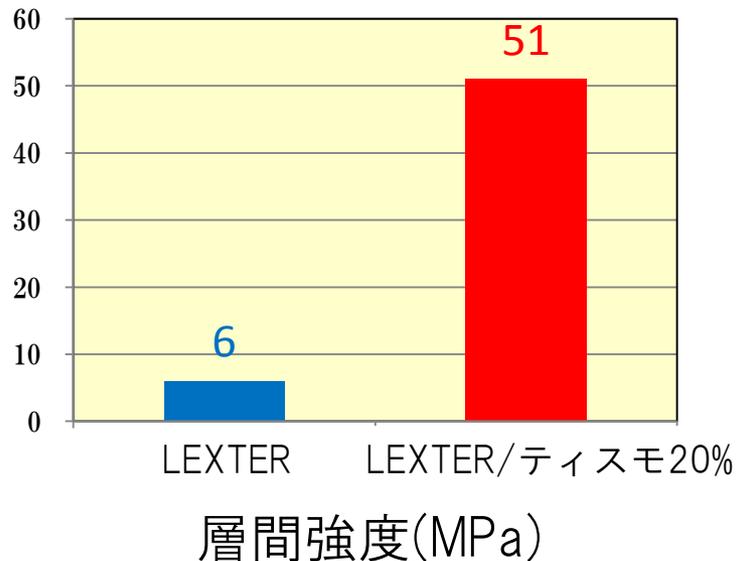
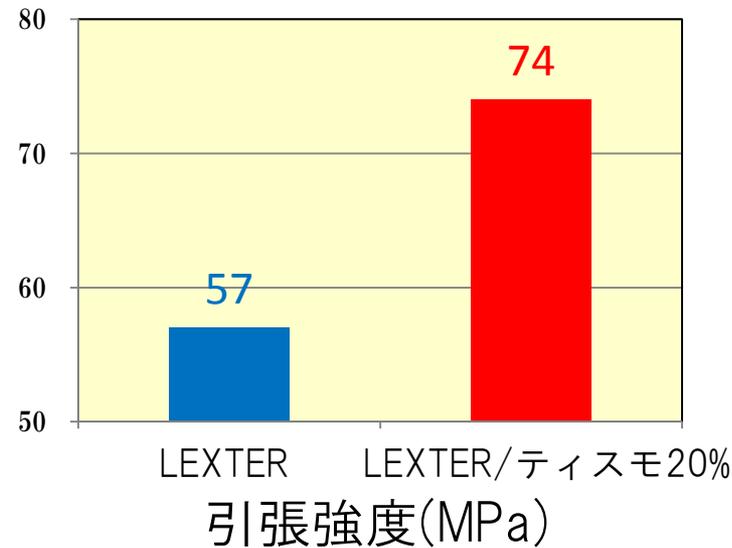


LEXTER かえる形状
左ティスモなし、右ティスモ入り

途中で
造形不可

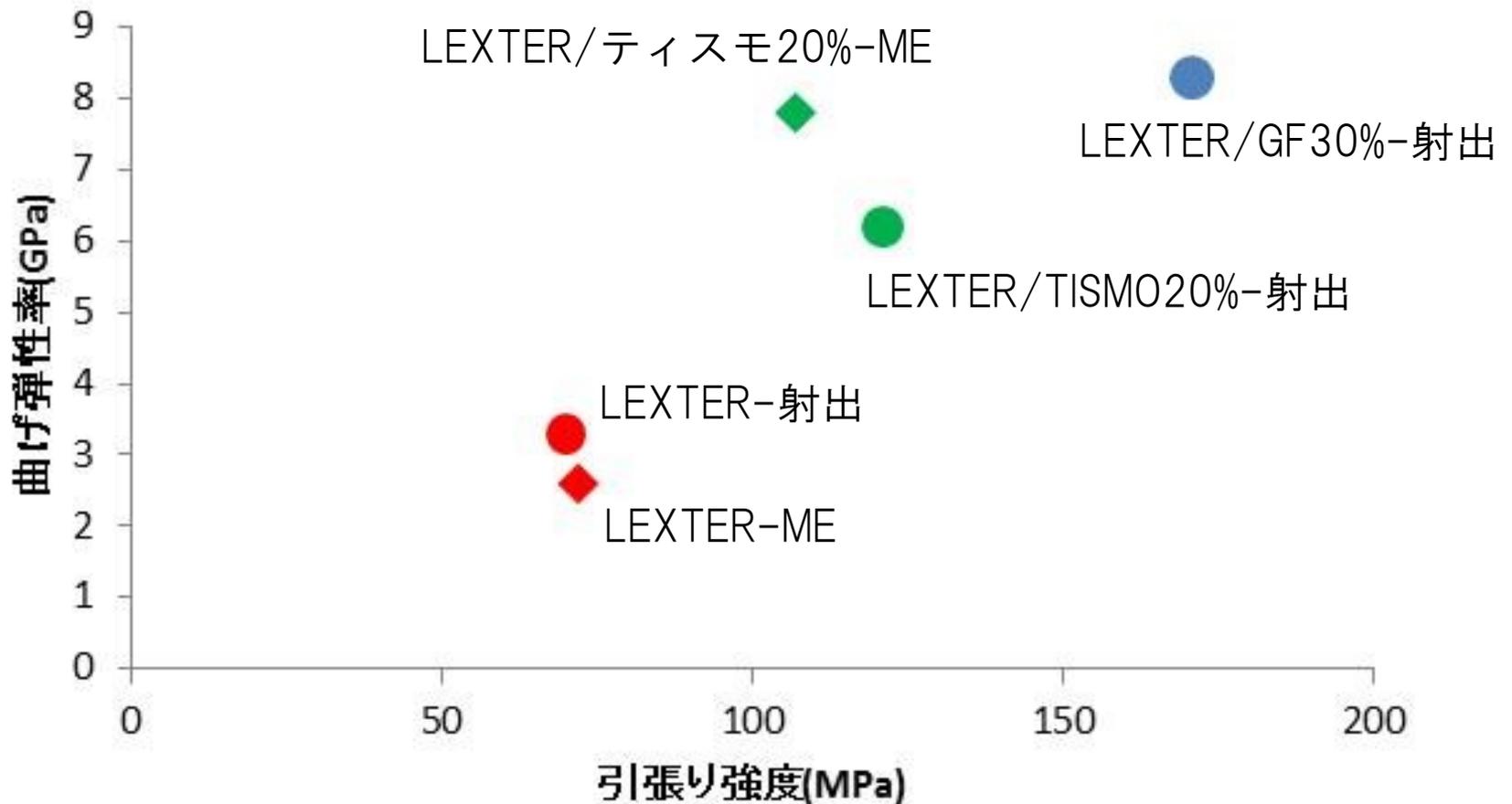
結果②-1 ー 物性評価結果

- ・ LEXTER系にてティスモ入りは引張強度、相関強度向上、そりが低減



結果②-2 — LEXTER系 物性比較

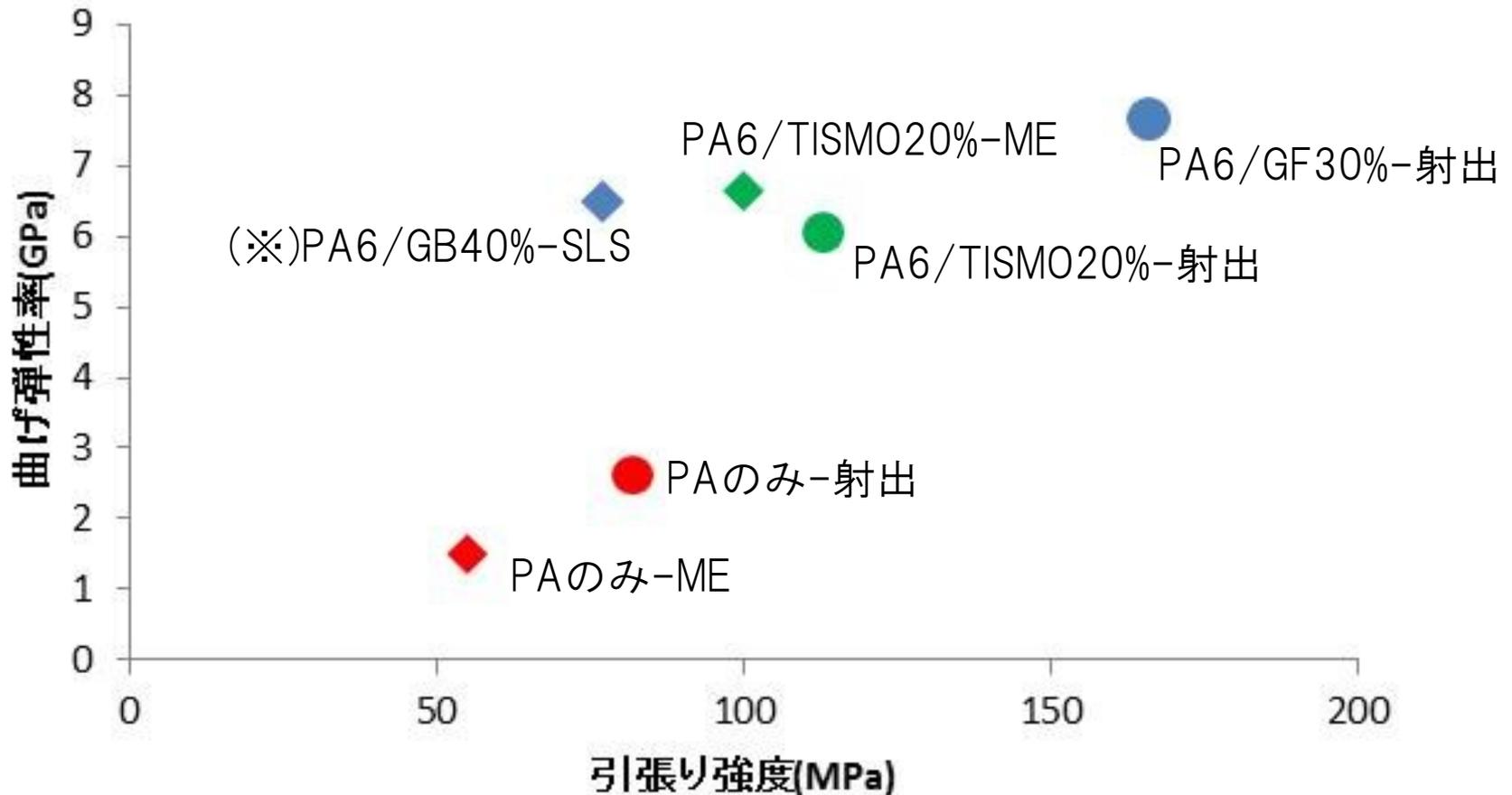
- ・ 樹脂のみおよびティスモ入りにおいて引張り強度は同等
- ・ 曲げ弾性率はティスモ入りが射出成型よりME法造形品の方が高い
→ME法での造形中に造形方向に繊維が配向し、曲げ試験における荷重方向に対して垂直な繊維が多く存在するためと考察



結果②-3 — 6ナイロン系 物性比較

- ・ ティスモ入り：引張強度、曲げ弾性率はME法、射出と同等
- ・ PA6のみ： ME法は射出成型品よりも強度、弾性率が低下
→造形時の樹脂界面密着性に関しフィラーの影響がある可能性あり

(参考)ガラス品では3D造形(SLS)は射出に比べ引張強度が大幅に低下



(※)PA/GB-SLSの物性データはRICOHカタログデータを参照

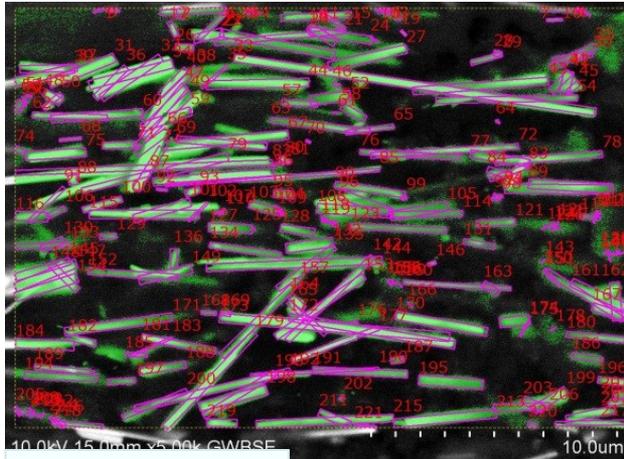
- ・ 3Dプリンタ用ポチコン材料の技術可能性
 - 市販材料はフィラーなしがメイン、CF、GF入りが存在
- ★ポチコン材料・技術によって下記課題を解決できる可能性有



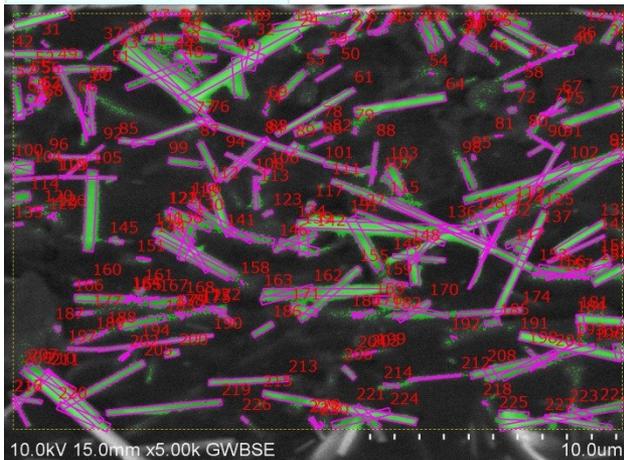
	既存材料 フィラーなし	既存材料 フィラー入り	大塚化学 3Dポチコン材料
材料選択性	× 結晶性樹脂不可	× 使用可能材限定	○ POM～PEEKまでOK
造形安定性	△ 樹脂物性依存	× ヘッド摩耗、詰まり有	○ 数百時間安定
造形精度	△ 反りやすい	△ 積層ピッチやや粗い	○ 反り無、精密造型可
表面粗度	△ 樹脂により異なる	△ 仕上がり感悪い	○ 平滑性高い
強度	×	△ 射出より低い	○ 射出と同等
剛性	×	○	○
摺動性	×	×	○ テイスモ効果有

Otsukaトピックス① フィラー配向制御、摩擦摩耗特性改善

フィラーの配向状態を自在に制御できる

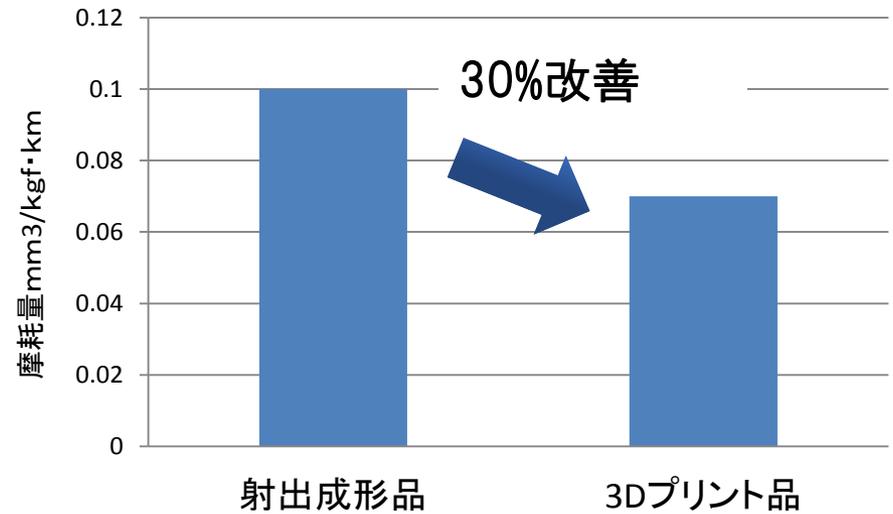


造型方向→



LEXTER/テイスモ20%品 配向状態

フィラー配向を利用し物性を改善できる可能性 … 摩擦摩耗特性改善

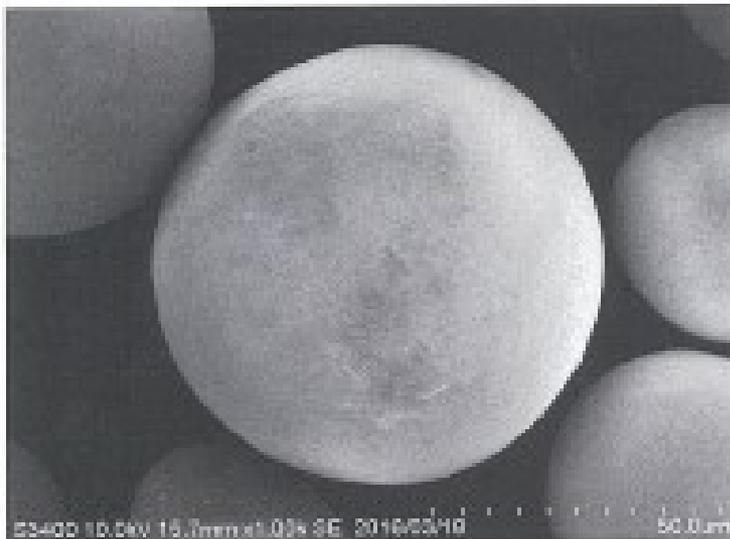
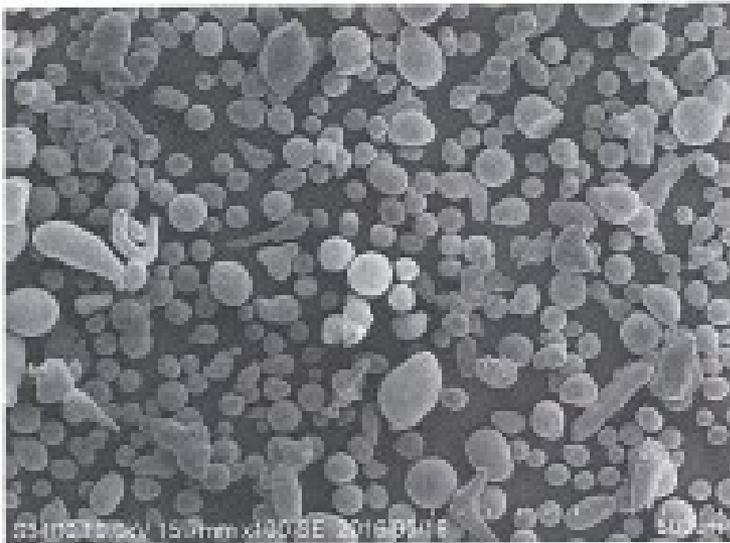


スラスト試験 摩耗量

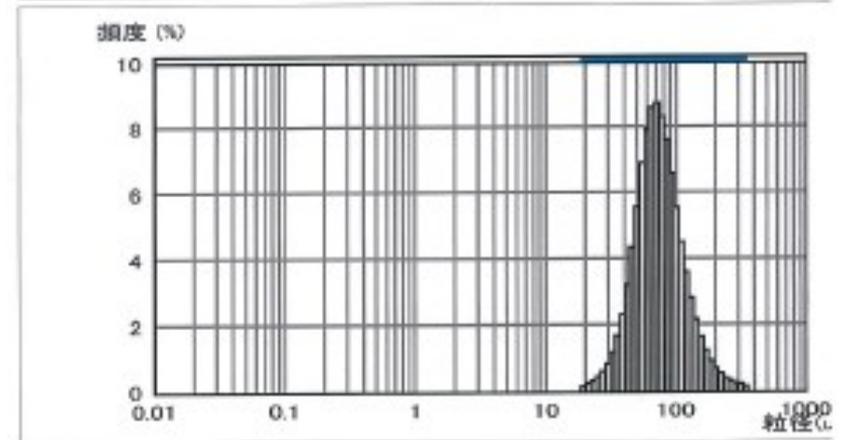
摩擦摩耗試験条件

面圧0.5MPa、周速度0.15m/秒
時間3hr、相手材：S45C

トピックス② — SLS方式用ポチコンPPS粒子

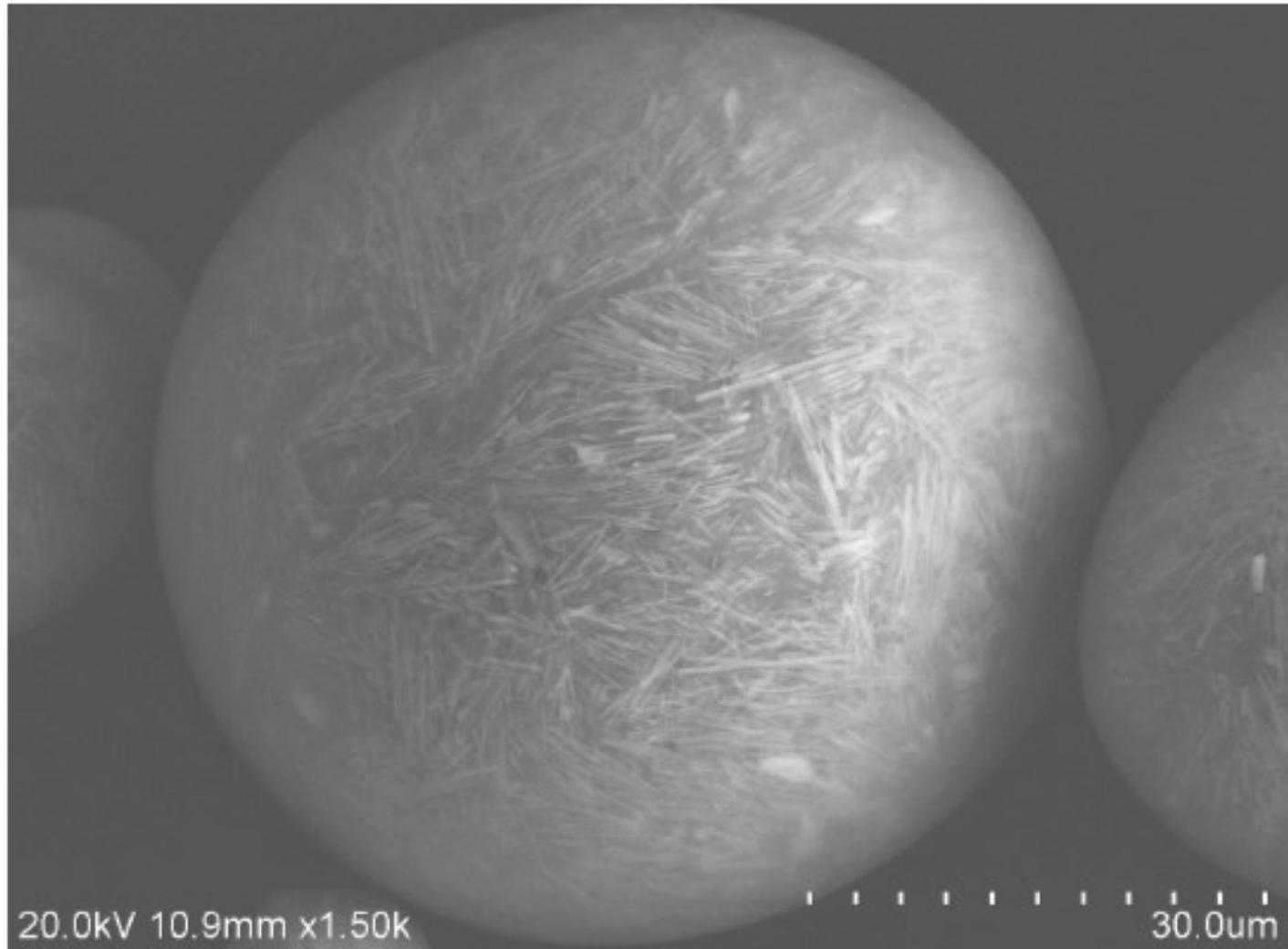


※ 要約データ ※		※ 測定条件 ※			
DV =	0.1382	MV(μm) =	81.22	粒子透過性:	透過
10%(μm) =	43.18	MN(μm) =	49.38	粒子形状:	非球形
50%(μm) =	72.01	MA(μm) =	66.81	粒子曲折率:	2.75
90%(μm) =	128.6	CS =	0.08961	泡核曲折率:	1.36
		SD(μm) =	31.25		

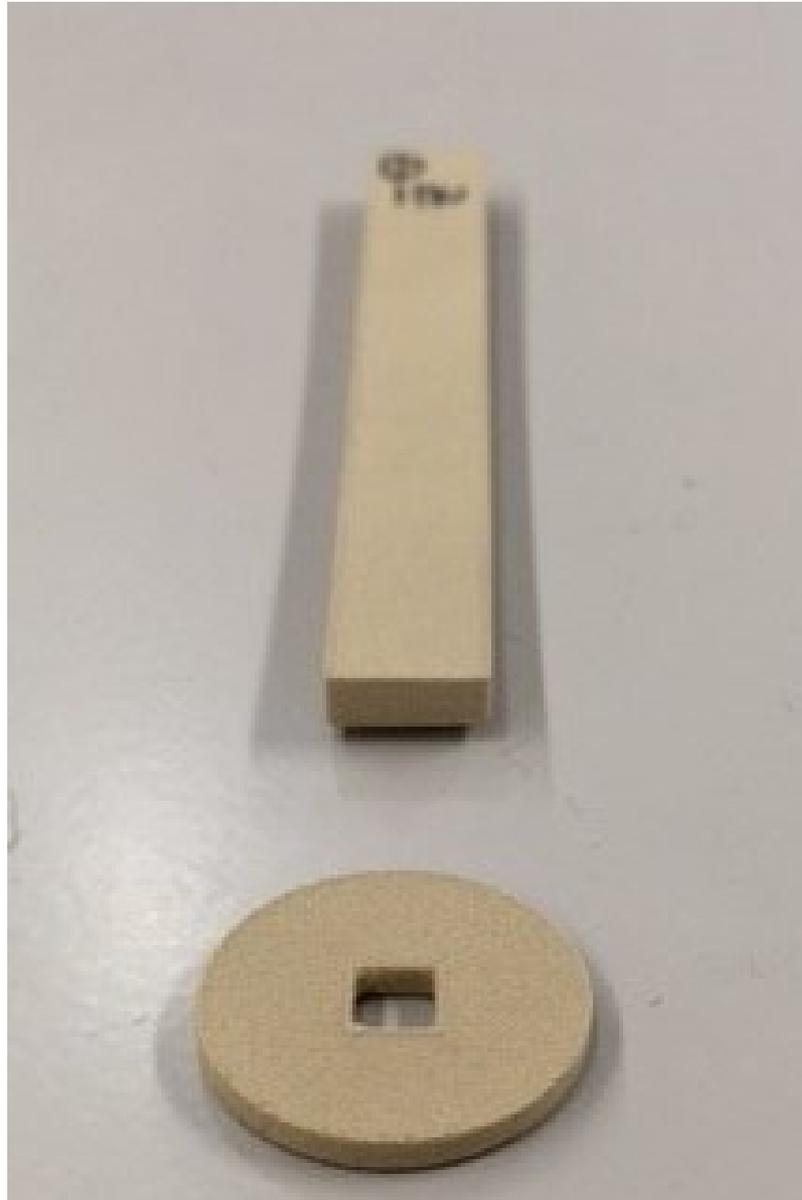


メジアン径: 72μm

トピックス②ーSLS方式用ポチコンPPS粒子拡大(イオンミリング後)



トピックス②ーSLS方式用ポチコンPPS造形例



強度

内部充填率を上げる

問題

造形が不安定

(反り / 造形不可)

原因

材料の**過**不足

- ・フィラメントの径が不揃い
- ・材料の粘度
- ・ノズルの加速、減速

結果

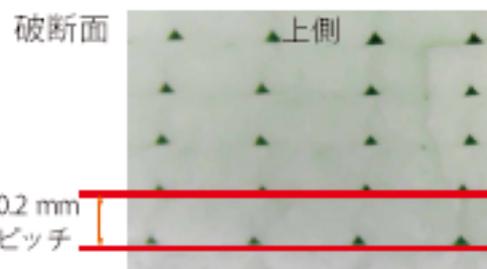
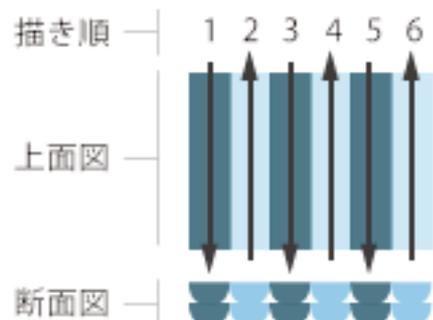
過:ノズルの詰まり

不足:強度低下

FDM造形専用ソフトNEONITE(ケイワイ社)による物性改善方策

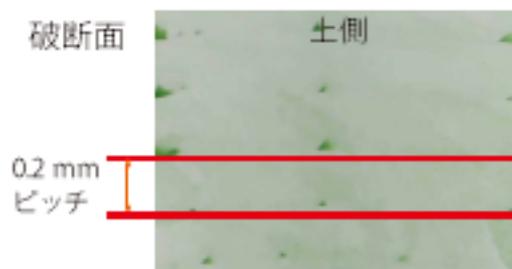
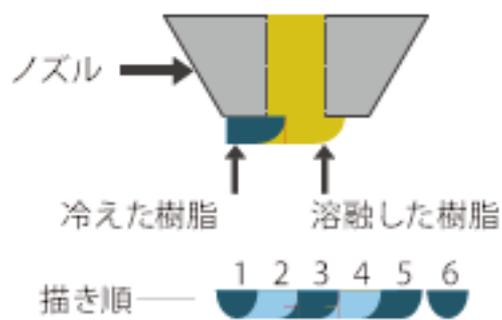
描き方による強度向上例

通常



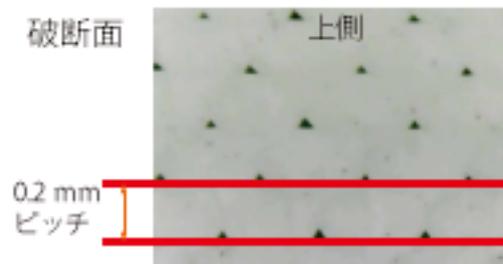
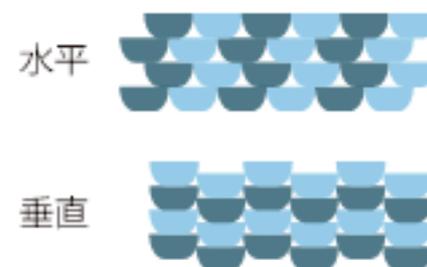
隙間なく造形した場合でも断面では空隙が存在します。

オーバーラップ



線を重ねて塗ることで空隙が埋まります。

はめ合い

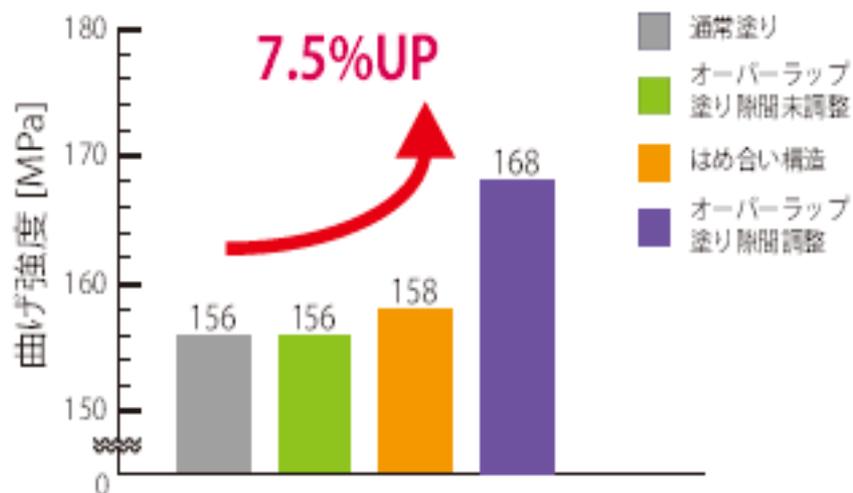


空隙をずらした結果、衝撃強度が向上します。

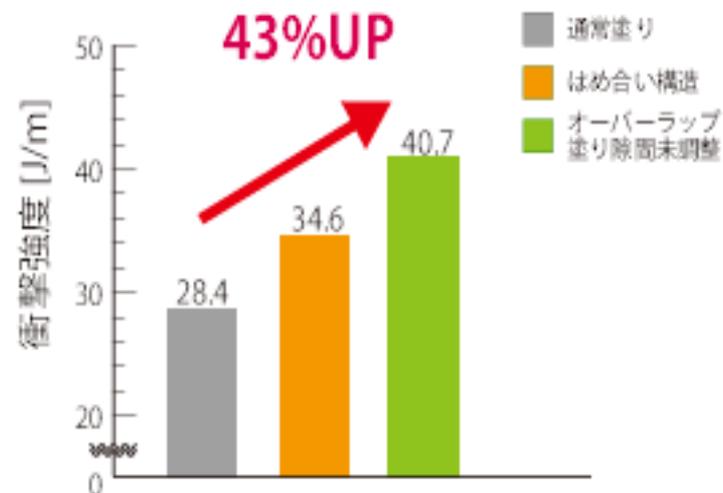
FDM造形専用ソフトNEONITE(ケイワイ社)による物性改善方策

描き方による強度向上例

曲げ試験 (JIS K7171 準拠)



アイゾット衝撃試験 (JIS K7110 準拠)



※フィラメントはLEXTER/ティスモ20%配合品を使用

同じ材料を使用しても、描き方で強度、衝撃強度の向上が可能！！

まとめ

- ◆ 各種結晶性樹脂にテイスモを添加することで3Dプリント時のそりを抑制することができ、結晶性樹脂単体では難しいとされていた目的の形状を造形できた
- ◆ 強度は射出成型と同等の物性を得ることが可能
- ◆ 現段階ではフィラー添加量に限界があり、添加量を増加させ強度向上検討が必要。その際には樹脂物性改良を含めた材料設計が必要
- ◆ フィラー配向を能動的に活用した3Dプリンタによる造形は複合材料としての可能性が広がり、今後の研究課題

ご清聴ありがとうございました

