

# 難燃剤を用いた 3D プリンティング材料の高機能化

## Functionalization of Materials for 3D-Printing via Flame Retardants

中村 達人, 高根 涼, 酒井 敦史, 米澤 豊, 野村 和清

Tatsuhito NAKAMURA, Ryo TAKANE, Atsushi SAKAI, Yutaka YONEZAWA, Kazukiyo NOMURA

株式会社 ADEKA

ADEKA Corporation

### 【要約】

材料押出法(MEX)は最も普及している積層造形法の1つであり、近年では自動車や電子材料部品の製造などにも活用されている。一方で用途によってはプラスチックは性能が不足となる場合があり、その特性の1つが難燃性である。多くのプラスチックは燃えやすいが、難燃剤を添加することで火災発生時でも人命に深刻な影響を与えない材料とすることができる。本研究では難燃剤を配合したPC/ABS試験片をMEX式3Dプリンタで作成し、UL94準拠の燃焼試験でその難燃性を評価した。その結果、特定の難燃剤を使用することで、積層造形時の高い造形安定性と高い難燃性の両立を実現した。

キーワード: 3D, 材料押出(MEX)、フィラメント、難燃性、UL94、PC/ABS

### 【Abstract】

Material Extrusion, MEX, is one of the most promising methods in additive manufacturing of thermoplastics and this method has been used for the production of parts for automobiles and electronics recently. Meanwhile, performance of pure plastics is insufficient when applying it to specific applications. Most of thermoplastics are easy burning in nature and this could be a serious threat to human life when fire hazard occurs, so flame retardancy is required for some applications. To add flame retardants to the plastics is one of the representative methods to produce flame retarded materials. In this study, test specimen based on PC/ABS with flame retardant was prepared by MEX-type 3D printer and its flame retardancy was evaluated by UL94 combustion test. By using specific flame retardant, stability of material extrusion while 3D printing was achieved and it provided high flame retardancy to PC/ABS material.

Keywords: Material Extrusion (MEX), Filament, Flame Retardancy, UL94, PC/ABS

### 1. 序論

3D プリンティングは3D CADモデルと3Dプリンタを使用し、材料を積み重ねて成形を行う工法である。複雑な形状設計が可能なことや、金型を使用しないため少量多品種製品の製造に適するといった理由から、近年では航空機や鉄道部材、家電筐体といった実用部品分野での利用が広がっている。一方で用途拡大に伴い、3Dプリンティングで製造した部材にも高い安全性が求められてきており、中でも難燃性は火災事故において人命を左右する極めて重要な物性である<sup>1)</sup>。部材の難燃性を高める方法としては自己消火性を持つ樹脂材料を使用するほか、可燃性の材料に難燃剤を配合する方法が知られている<sup>2)</sup>。難燃剤は練り込む、もしくは表面に塗布することにより材料を燃え難くする添加剤である。近年の難燃剤の技術的進歩により、燃えやすいプラスチック製品が家電などに使用できるようになり、自動車や鉄道、航空機の部品では安全性を確保しながらの軽量化実現にも貢献している。

ここで3Dプリンティング手法としては、現在は多くの手法が実用化されているが、その中でも熱可塑性樹脂を材料としたMEX法(Material Extrusion, 材料押出法)は最も普及している工法の1つであるといえる<sup>3)</sup>。MEXはフィラメントと呼ばれる一定直径の樹脂材料を用い、先端ノズルから加熱溶解した樹脂を押し出してレイヤー

(層)を積み重ねていく方法である。ABS樹脂やPC/ABSアロイをはじめ、多くの熱可塑性樹脂が使用可能であり、材料の選択肢が広いことも本工法の特徴である。しかしながら熱可塑性樹脂の多くは可燃性である。

そこで本研究では樹脂フィラメントならびにMEX造形物の難燃化に有効な難燃剤の処方、および造形条件が難燃性に与える影響の検証実験について報告する。

### 2. 実験方法

二軸混練押出機を使用し、ポリカーボネート樹脂(MFR 15 dg/min.) 67.8質量部、ABS樹脂(MFR 60 dg/min.) 16.9質量部、難燃剤 15質量部、難燃助剤 0.3質量部からなるコンパウンドを混練温度 250℃で作成したのち、単軸混練押出機を使用して混練温度 250℃で該コンパウンドを押し出すことで、φ1.75mmのフィラメントを作成した。難燃剤としてはレゾルシノールビス(2,6-ジキリレニルホスフェート)(以下RDPと表記)、株式会社ADEKA製リン系難燃剤3D-FR01(開発品)を使用し、難燃助剤としてはポリテトラフルオロエチレンを使用した。

作成したフィラメントをMEX式3Dプリンタに取り付け、ノズル径0.4mm、ノズル温度280℃、ビルドプレート温度90℃、チャンバー温度40℃、積層ピッチ0.2mm、造形向きXY、ラスタ配向0°/90°の条件で125mm x 13mm

x 1.6mm 厚の試験片を作成した。

試験片の難燃性は UL94 規格準拠の垂直式燃焼試験を行い評価した。難燃性は V-0、V-1、V-2、Not V の 4 水準からなり、V-0 が最も難燃性が高い判定となる。

### 3. 難燃剤の種類が造形性と難燃性に与える影響

はじめに試験片の造形性ならびに外観について示す。難燃剤を含まない場合は造形に不具合は生じず、安定した造形が可能であった。一方で RDP を処方した場合は造形中のノズル付近にて相分離が認められ、これに伴って造形が不安定となった。また難燃剤無添加の場合と比べて試験片の層間密着性が弱く、試験片が脆い、試験片の黄変や焦げ付きが生じるといった不具合も認められた。一方で 3D-FR01 を処方した場合はこのような不具合は認められず、造形は非常に安定し、外観の優れる試験片を得ることが可能であった(図 1)

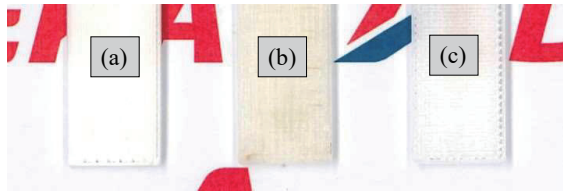


図 1 (a) 難燃剤無添加の造形試験片 (b) RDP を配合した造形試験片 (c) 3D-FR01 を配合した造形試験片

この要因として MEX 造形温度における難燃剤自身の耐熱性が挙げられる。RDP は PC/ABS 製の家電筐体向けに、現在は主流ではないものの広く使用実績のある難燃剤である。RDP を含むコンパウンドは射出温度 250℃ で問題なく成形できる一方で、MEX においては同温度で造形することはできなかつた。これは射出成形では加熱された長距離のシリンダー内で材料が熔融され、成形に十分な材料流動性が得られるのに対し、MEX 式 3D プリントにおける材料熔融は短い加熱ノズル内で行われることから、同じ設定温度であっても与えられる熱履歴が MEX で不足したからである。今回の評価で使用した PC/ABS 材料に関しては MEX においてはノズル温度を 280℃ 以上に設定することで安定した材料流動性を得ることが可能となったが、RDP は高温域での熱安定性が乏しいため、加熱に伴って RDP の分解が進行し、相分離や焦げ付きを誘発したと考えられる。

一方で 3D-FR01 は RDP よりも高い熱安定性を有している。具体的には 300℃ といった高温に長時間暴露しても大きく重量変化を起こさず、非常に安定である(図 2)。この結果から、成形時の揮発ガスも少ないことがわかる。

また 3D-FR01 は耐熱性だけでなく、難燃剤としての性能も RDP と同等以上である。表 1 に各試験片の UL94 規格準拠燃焼試験の結果を示す。本燃焼試験は試験片に対して垂直に接炎を 2 回行い、その燃焼挙動によって判定を行うものである。なお t1 は 1 回目の接炎後の消炎までの時間を、t2 は 2 回目の接炎後の消炎までの時間を示す。

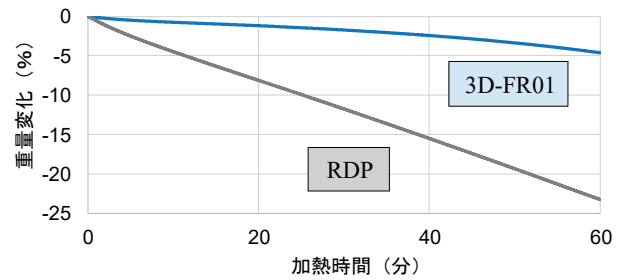


図 2 難燃剤の熱安定性(空気雰囲気下、300℃で難燃剤を単独加熱した際の重量変化挙動)

表 1 各種試験片の燃焼試験結果

難燃剤	なし	RDP	3D-FR01
t1 (秒)	>30(全焼)	2	0
t2 (秒)	-	2	3
樹脂ドリップ	あり	あり	あり
綿着火	あり	あり	あり
判定	Not V	V-2	V-2

難燃剤無添加の場合は第一接炎の時点で試験片が全焼してしまい、難燃性を示す V 判定は得られなかつた。それに対して RDP および 3D-FR01 を処方した試験片は明確に難燃性が向上しており、UL94 V-2 の判定となった。また 3D-FR01 を配合した場合は第一接炎後の消炎に要する時間が 0 秒、すなわち瞬時に消炎しており、RDP と比較して高い難燃性といえる。

以上より 3D-FR01 は MEX での部材造形性や部材外観に悪影響を与えずに難燃性を付与可能な、優れた難燃剤であるといえる。

### 4. 造形条件が難燃性に与える影響

3D-FR01 を処方した樹脂フィラメントを使用し、MEX 造形時の条件が難燃性に与える影響を検証した。具体的には試験片を造形する際の向きを XY 方向、XZ 方向、ZX 方向の 3 条件(図 3)で作成し、各試験片の燃焼試験時の燃焼挙動を比較した。なおいずれの条件においても試験片の造形性に顕著な変化は認められず、総じて安定に造形を行うことが可能であった。

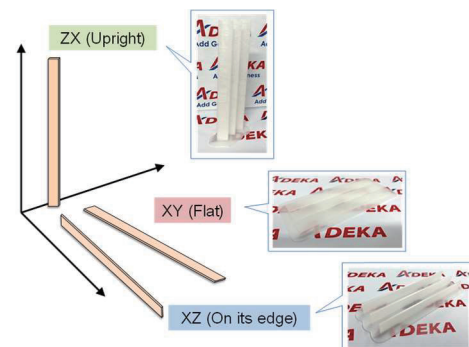





図 3 試験片の造形向き

各試験片の燃焼試験結果を表 2 に示す。XZ 方向で造形した場合は燃焼時の樹脂ドリップが大幅に抑制され、UL94 準抛燃焼試験で最高ランクの難燃性を示す UL94 V-0 を達成した。燃焼試験時に接炎部分で形成される炭化層が XY 方向で造形した試験片と比べて強固になったことが要因と考えている。一方で ZX 方向で造形した場合は XY 方向と比較して顕著な性能改善効果は認められず、UL94 V-2 の判定であった。ただし燃焼挙動に差異があり、ZX 方向で造形した試験片は第一接炎の時点で樹脂のたれ落ちが発生し、XY 方向で造形した試験片に比べて炭化層の形成が乏しかった。すなわち難燃性の観点からは同じ UL94 V-2 判定であっても、ZX 方向で造形した試験片と XY 方向で造形した試験片は同じ成形品とはいえない。

表 2 3D-FR01 配合試験片の燃焼試験結果

造形向き	XY	XZ	ZX
t1 (秒)	0	0	1
t2 (秒)	3	3	1
樹脂ドリップ	あり	なし	あり
綿着火	あり	なし	あり
試験後の試験片外観			
判定	V-2	V-0	V-2

このような挙動は試験片の積層方向と炎があたる方向の関係性にに基づいていると考察している。UL94 準抛燃焼試験は試験片の下から垂直方向に接炎させる試験であり、試験中に炎や熱は試験片の長辺方向に伝播していく。この際、その伝播方向に難燃剤が途切れなく、連続的に存在していることが炭化層形成や消炎の観点では好ましいと考えられる。

この仮説が正しい場合、MEX において炎と水平方向に積層された層(Horizontal Line to Flame; HLF)は、炎と垂直方向に積層された層(Vertical Line to Flame; VLF)よりも好ましいと推察され、試験片を構成する HLF の比率(%HLF)が高いほど、高い難燃性発現につながると考えられる(図 4)。

$$\%HLF = \frac{\text{Volume}_{HLF}}{\text{Volume}_{VLF} + \text{Volume}_{HLF}} \times 100$$

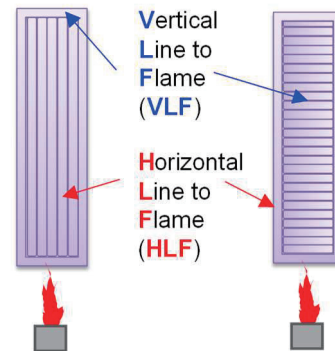


図 4 HLF、VLF および%HLF の考え方

実際に表 2 に示した燃焼試験結果について、各試験片の%HLF を算出して比較した場合、%HLF が高いほど優れた難燃性を示すことがわかる(表 3)。

表 3 3D-FR01 配合試験片の燃焼試験結果と%HLF の関係

造形向き	XY	XZ	ZX
判定	V-2	V-0	V-2
%HLF	52%	69%	0%

本結果は難燃性の部材を MEX で製造するにあたっては造形条件について最適化することで、難燃剤の性能を最大限に高めることが可能であることを示している。

## 5. 結論

MEX 造形用樹脂材料(フィラメント)および造形品の難燃化には適切な難燃剤の選択が望ましく、さらに造形条件を最適化することで、難燃性を最大限に高めることが可能である。特に MEX における造形温度などを加味して分子設計した 3D-FR01 は、高い材料流動安定性、色調安定性および高難燃性を実現する、性能バランスの優れた難燃剤である。このような難燃剤の使用ならびに適切な 3D プリンティング条件の確立が、3D プリンティング材料および部材の安全性向上につながり、さらなる技術活用の拡大に寄与することを期待している<sup>4)</sup>。

## 参考文献

1. M. S. Thompson *J. Vinyl Addit. Technol.* **2022**, *28*, 3.
2. J. Troitzsch (Ed.) *Plastics Flammability Handbook*, **2004**, 3rd Edition, Hanser Publications
3. S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10212.
4. 酒井 敦史, 中村 達人 *JETI* **2022**, *70*, 99.