

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06085

研究課題名(和文) 電磁誘導加熱を用いたフッ素エラストマーと熱可塑性樹脂との多層圧縮成形法の開発

研究課題名(英文) Development of Multilayer Compression Molding Process with Fluoro-elastomer and Thermoplastic by Induction Heating

研究代表者

村田 泰彦 (Murata, Yasuhiko)

日本工業大学・基幹工学部・教授

研究者番号：00200303

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素エラストマーと熱可塑性樹脂は、分子構造や融点、硬化温度が異なることから一体成形が極めて難しい。本研究では、上型と下型が独立して温度制御のできる多層成形用誘導加熱・冷却圧縮成形金型を用いた両材料の多層成形プロセスの確立を目指して、両材料を二段階に分けて成形する二段階成形法を実施した。その結果、良好な界面形状の多層成形品が得られること、ポリエチレン、あるいは、ポリエチレンを含有した熱可塑性樹脂において接合が得られやすいこと、また、熱可塑性樹脂の接合面にラインアンドスペース形状を設けることにより界面の破壊強度が増加することを明らかにした。さらに、両材料の接合メカニズムを提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で確立した上型と下型が独立して温度制御のできる多層成形用電磁誘導加熱・冷却圧縮成形金型を用いた多層成形プロセスによって、フッ素エラストマーとポリエチレン、あるいは、ポリエチレンを含有した熱可塑性樹脂において接合が得られやすいことや、熱可塑性樹脂面へのラインアンドスペース形状の付与が接合強度に及ぼす影響を明らかにすることができた。さらに、接合のメカニズムが提示できたことから、学術的意義が大きいものと考えられる。また、良好な界面形状と高い接合強度を得ることができる本プロセスは、Oリングなどのシール材の高性能化と高機能化に大きく寄与する可能性を秘めており、社会的意義も大きいものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Fluoro-elastomer and thermoplastic are difficult to join because they have different molecular structures, melting points, and curing temperatures. This study aims to develop a multilayer forming process for joining the two materials by induction heating and cooling multilayer compression molding capable of temperature control, using independent upper and lower molds. 2-stage compression molding processes were carried out, and with the two-stage compression molding process, straight and smooth shape of the joined interface of multilayer molded products which was made with fluoro-elastomer and thermoplastic was obtained. The peeling test was conducted. It became clear that polyethylene or thermoplastic which contains polyethylene is easy to join. The results showed that fracture strength increases with increasing mold temperature, and that it increases when line-and-space patterns are machined beforehand on the joined interface of thermoplastic. Finally, a joining model was proposed.

研究分野：プラスチック成形加工

キーワード：フッ素エラストマー 熱可塑性樹脂 圧縮成形 金型 多層成形 電磁誘導加熱 接合

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フッ素エラストマーは、耐熱性や耐薬品性、耐油性などに極めて優れている。そのため、自動車の給油配管部品や、半導体製造関連装置の真空チャンバなどで用いられる O リングやパッキン、ガスケットなどのシール材として広く使用されている。フッ素エラストマー製のシール材は、単一の材質で作られていることがほとんどである。例えば、弾性体であるフッ素エラストマーと剛性を有した異種材料とが組み合わせられて一体構造化(多層化)され、しかも、両材料の界面の形状や層厚みなどの寸法精度、接合強度などが制御されたシール材ができれば、気密性や滑り性、耐久性、組立・メンテナンス性などの様々な性能の向上や、生産工程の合理化、材料コストの低減が期待できる。しかし、フッ素エラストマーと金属や、フッ素エラストマーとフッ素樹脂との組み合わせによる多層成形品については、多くの研究・開発事例が見られるものの^{1)~5)}、その一方で、フッ素エラストマーとフッ素樹脂以外のポリエチレンなどの熱可塑性樹脂の多層成形品については、事例がほとんど見あたらない。これは、フッ素エラストマーが樹脂の中で最も接着性が劣ること、また、フッ素エラストマーは加熱すると硬化し、熱可塑性樹脂は逆に熔融するといった正反対の材料特性を有し、その硬化(架橋)温度と融点とが異なる場合が多いこと、さらに、両材料の粘度特性などが全く異なることが、接合界面の形状や層厚みなどの寸法に高い精度を有し、かつ、適度な接合強度を有した多層成形品を実現するための高い障壁となっているためと考えられる。フッ素エラストマーは、一般的に 150℃以上の高温に保たれたホットプレス機と金型とを用いた圧縮成形により成形される。ホットプレス機では、金型の温度を急速に昇降させるなどの柔軟な温度制御が困難であることが、上記多層成形品の実現に対して問題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、本申請者がこれまでに開発した上型と下型の温度が独立して制御できる多層成形用誘導加熱・冷却圧縮成形金型⁶⁾を用いて、フッ素エラストマーとエンジニアリングプラスチックを含む熱可塑性樹脂との接合の可能性について検討を行うこと、また、接合状態が得られた場合には、その接合機構を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

3.1 多層成形用誘導加熱・冷却圧縮成形金型の基本構造

多層成形用誘導加熱・冷却圧縮成形金型の基本構造を図 1 に示す。本金型は、加熱・冷却用下型とキャビティプレート、冷却用上型と加熱・冷却用上型で構成されている。本研究では、本金型を用いて、図 2 に示すように、射出成形により予備成形された熱可塑性樹脂板とフッ素エラストマーとを二段階に分けて成形する二段階成形法を行った。まず、図 2(1) に示す一次成形では、冷却用金型を用いてフッ素エラストマーの上面近傍を 80℃ に保ちつつ賦形を行い、加熱・冷却用下型を 160℃ まで加熱し、材料下面より架橋を行う。これにより上面近傍に未架橋部が残る。つぎに、図 2(2) の二次成形では、フッ素エラストマーの上に熱可塑性樹脂板を挿入し、加圧と金型全体の加熱を行って、フッ素エラストマー全体の架橋を行い、熱可塑性樹脂板を接合する。その後、金型を冷却してから成形品を取り出す。また、本研究では、比較のために、熱可塑性樹脂板とフッ素エラストマーを同時に挿入して圧縮成形する同時成形法も行った。

3.2 実験方法

誘導加熱には、据置型誘導加熱装置 SK-NF002SA(株十王)を、冷却には、金型温度調節機 TYPE TA-32(株シュトルツ)と GMCH-J-25J-OP(株松井製作所)の 2 台を使用した。実験に使用した圧縮成形機は、60tonf 手動プレス機(南福井エンジニアリング)である。また、熱可塑性樹脂板の成形には、全電動式射出成形機 ROBOSHOT α-50iAP(ファナック 株、最大型縮力 500kN, スクリュー直径 26mm)を使用した。フッ素エラストマーには、FFKM(ダイエルパーフロ GA105, ダイキン工業 株)を使用した。熱可塑性樹脂には、2 種類の高密度ポリエチレン HDPE(ハイゼックス 2100J, プライムポリマー 株、サンテック HD J-345, 旭化成 株)、低密度ポリエチレン LDPE(ミラソン 68, 三井住友ポリオレフィン 株)、ブロックコポリマー PP(プライムポリプロ J750HP, プライムポリマー 株)とランダムコポリマー PP(プライムポリプロ J2041-GA, 同上)の 2 種類のポリプロピレン、エンジニアリングプラスチックとして、POM(ユピタル F20-03, 三菱エンジニアリングプラスチック 株)と PC(ユーピロン S2000, 同上)を使用した。熱可塑性樹脂板の接合面が、(1)平坦形状に加えて、(2)板の長手方向にラ

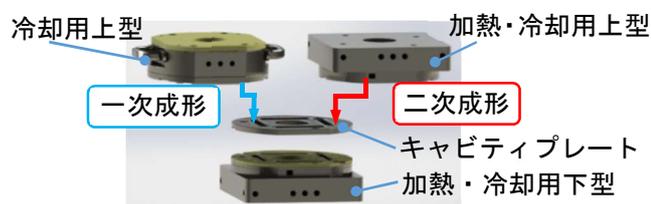


図 1 多層成形用誘導加熱・冷却圧縮成形金型の構造

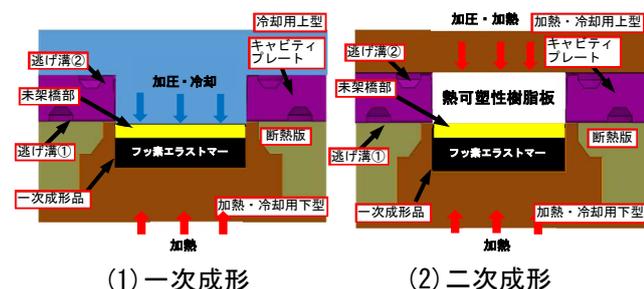


図 2 二段階成形プロセス

インアンドスペース形状(溝幅 0.5 mm×深さ 0.5 mm)を設けた縦ライン面、(3)同じ寸法の溝を幅方向に設けた横ライン形状になるようにそれぞれ射出成形した。フッ素エラストマー側の金型温度を 160℃に固定して、熱可塑性樹脂側の金型温度を、各樹脂の融点を考慮して任意の範囲内で変更しながら、二段階成形法と同時成形法を行った。多層成形品の破壊(剥離)強度の測定は、成形品端から中心の 40 mmまでの界面部分にポリイミドフィルムを挟んで非接合面を設けて成形し、得られた多層成形品の非接合面を掴み部として T 形剥離試験を行った。界面形状の観察と表面性状の測定には、3D レーザー顕微鏡 VK - 9700(株式会社キーエンス)を用いた。

4. 研究成果

4.1 フッ素エラストマーと各種熱可塑性樹脂との接合状態

二段階成形法と同時成形法を行って得られた、FFKM と各種熱可塑性樹脂との接合状態をまとめて表 1 に示す。2 種類の HDPE では、すべての成形法および接合面形状、金型温度において接合状態が得られた。LDPE においても、平坦形状のすべての金型温度で接合状態が得られた。ブロックコポリマーPP では、平坦形状において接合状態が得られなかったものの、ラインアンドスペース形状において概ね接合状態が得られた。ランダムコポリマーPP では、すべての接合面形状において接合状態が得られた。POM では、横ライン形状の 170℃と 180℃の場合にのみ、T 形剥離試験が行えるまでには至らないものの、わずかに接合状態が得られた。PC では、平坦形状のいずれの温度においても接合状態が得られなかった。

4.2 成形品断面観察結果

二段階成形法と同時成形法を行って得られた、HDPE/2100J の平坦形状および縦・横ライン形状の多層成形品の断面観察結果を図 3 に示す。平坦および縦ライン形状ともに同時成形品では、成形品の両端部において、HDPE が FFKM の方向にせり上がったような流動が見られ、また、横ライン形状では、接合界面にうねりが見られる。一方、二段階成形品では、せり上がり流動とうねりは見られず直線状の良好な界面となっている。また、HDPE 側の金型温度が変化しても、界面形状には大きな変化が表れていない。同時成形法では、キャビティ壁面付近の HDPE が、金型からの加熱によって流動性が増して逃げ溝へと流れることにより、湾曲した界面が形成される。一方、二段階成形法では、図 2 のように、一次成形時にすでに FFKM の接合界面近傍以外の部分が硬化しているため、せり上がり流動が抑止され、直線状の界面が形成されたものと推察される。

4.3 T 形剥離試験結果

T 形剥離試験後の HDPE/2100J の平坦形状成形品における破壊状態を観察した。その結果、FFKM と HDPE が、界面において完全に剥離する場合(界面破壊)、最初は剥離をしてから、その後、FFKM が引きちぎられる場合(界面破壊→材料破壊)、FFKM が、いきなり引きちぎられる場合

表 1 FFKM と各種熱可塑性樹脂との接合状況

温度 (°C)	140	150	160	170	180		温度 (°C)	170	180	190	200
HDPE (2100J, J-345) 二段階・同時成形法 (平坦)	○	○	○	○	○		ブロックコポリマーPP 二段階成形法(平坦)	×	×	×	×
(縦ライン)	○	○	○	○	○		(縦ライン)	×	○	○	○
(横ライン)	○	○	○	○	○		(横ライン)	○	○	○	○
温度 (°C)	140	160					温度 (°C)	160	170	180	190
LDPE 同時成形法(平坦)	○	○					ランダムコポリマーPP 二段階成形法(平坦)	○	○	○	○
温度 (°C)	170	180	190	200			(縦ライン)	○	○	○	○
POM 二段階成形法(横ライン)	○	○	×	×			(横ライン)	○	○	○	○
温度 (°C)	160	170	180	190	200	300					
PC 同時成形法(平坦)	×	×	×	×	×	×					

注) ○ : 接合可 × : 接合不可

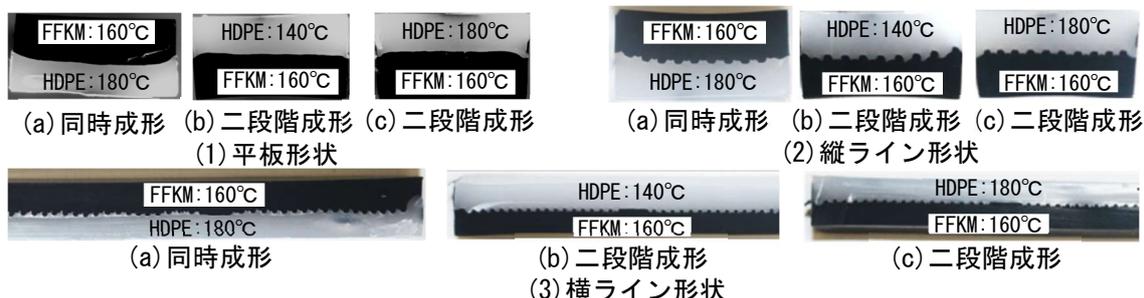


図 3 多層成形品の断面観察結果 (HDPE/2100J)

(材料破壊)の3つの破壊状況が発現することが確認された。なお、本研究で検討したすべての熱可塑性樹脂は、これらの破壊状況のいずれかに該当することを確認している。

T形剥離試験によって得られた、HDPE/2100Jにおける破壊強度とHDPE側の金型温度の関係を図4に示す。なお、破壊強度は、T形剥離試験によって得られた荷重-変位線図において、界面破壊した場合では、最大値と最小値の平均値、界面破壊→材料破壊および材料破壊した場合では、最大値とそれぞれ定義した。(1)の同時成形品では、平坦形状および縦・横ライン形状ともにHDPE側の金型温度の上昇に伴い、破壊強度が増加する傾向が見られる。(2)の二段階成形品では、同時成形品ほどではないものの、形状にかかわらず、上記金型温度の上昇に伴い破壊強度が増加している。両成形法を通じて、上記金型温度の上昇に伴い材料破壊の頻度が高くなっている。また、縦・横ライン形状の方が、平坦形状よりも破壊強度が高く、かつ、材料破壊の頻度が高くなっている。材料破壊の頻度が高い場合に破壊強度が高止まりしていることから、この場合では、界面の接合強度がFFKMの破断強度を上まわるほど、強固に接合されているものと判断される。

2種類のPPにおける破壊強度とPP側の金型温度との関係を図5に示す。なお、二段階成形法における結果を掲げた。平坦形状では、ブロックコポリマーにおいて接合状態が得られず、一方、ランダムコポリマーにおいて約3(N/cm)のわずかな接合状態が得られている。また、両材料ともにラインアンドスペース形状では接合状態が得られており、縦ラインよりも横ライン形状の方が、破壊強度が高くなっている。さらに、ブロックコポリマーよりもランダムコポリマーの方が、破壊強度が概ね高くなっている。

4.4 界面観察結果

FFKMと各種熱可塑性樹脂板との接合機構を検討するために、FFKMとHDPE/2100Jの接合界面の表面性状測定を行った。二段階成形法における成形前のFFKMの予備成形体とHDPE板の表面、一次成形後に取り出したFFKMの表面、二次成形後に界面破壊したFFKMとHDPEとの接合界面の表面性状測定結果を図6に示す。(1)のFFKM側では、成形前に現れていた凹凸が一次成形後にほぼ平滑化されている。そして、二次成形後に剥離した界面には凹凸が現れている。一方、(2)のHDPE側では、成形前では平滑面となっており、二次成形後の剥離した界面には凹凸

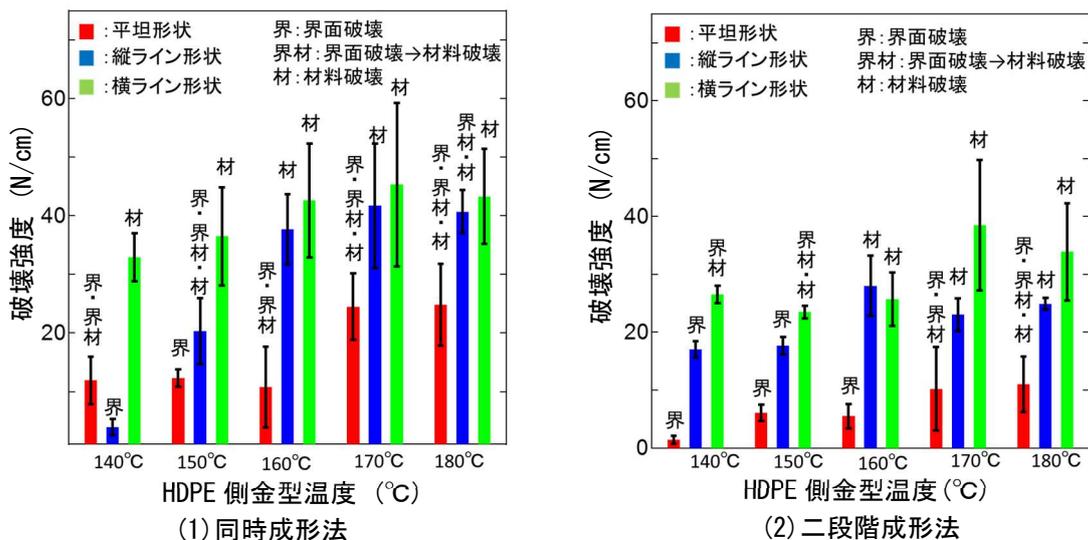


図4 HDPE/2100Jにおける破壊強度とHDPE側金型温度の関係

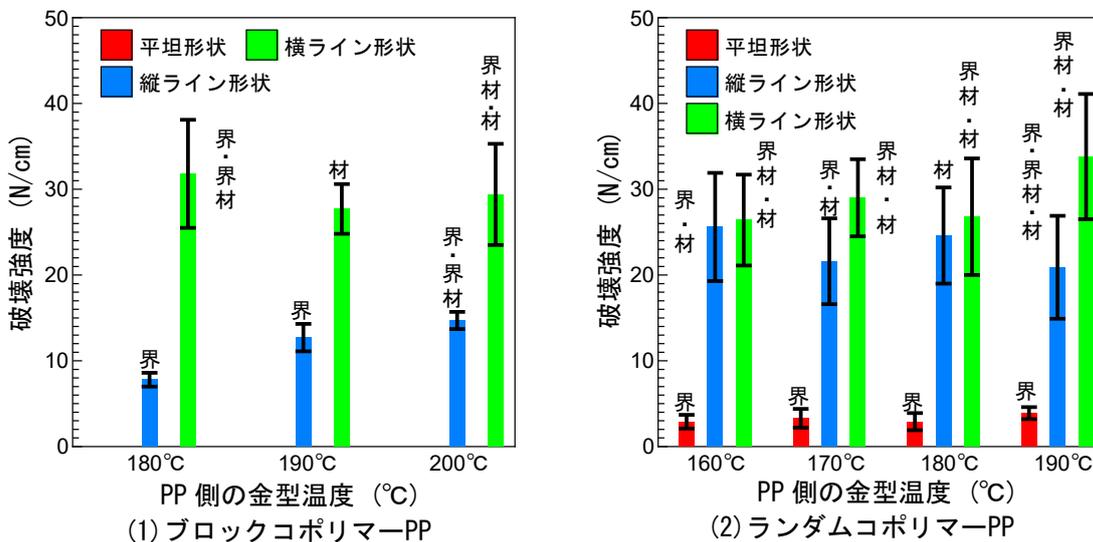


図5 PPにおける破壊強度とHDPE側金型温度の関係(二段階成形法)

が現れている。FFKM を一次成形した後に、HDPE 板を挿入せずにキャビティ内に空間を設けた状態で加熱を行って得られた成形品の表面性状を図 7 に示す。一次成形で平滑化された表面が、加熱を受けることによって、凹凸が再び現れている。

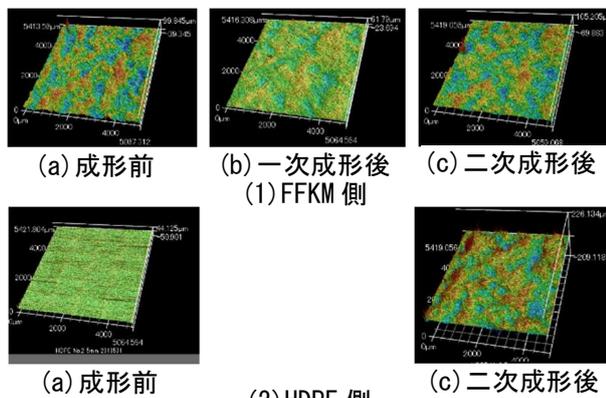


図 6 接合界面の表面性状測定結果(160°C)

4.5 接合機構

図 6 と図 7 に基づいて、二段階成形法における FFKM と熱可塑性樹脂板の接合機構を図 8 に提示した。凹凸のある FFKM の予備成形体の表面が一次成形の加圧によって一旦平滑化される。その後、熱可塑性樹脂板が挿入され加熱により熔融し、また、FFKM の液状化が起こる。液状化の途中で、一次成形によって平坦化していた凹凸の回復が起こり、FFKM の凸部が熔融状態の熱可塑性樹脂の中に入り込む。そして FFKM と熱可塑性樹脂の界面が入り組んだ状態で硬化および固化することでアンカー効果が生み出され、接合が行われるものと推察される。なお、平坦形状に比べてラインアンドスペース形状では、接触面積が増加し、より大きなアンカー効果が生み出されるために、破壊強度が高くなったものと推察される。

表 1 に示したように、熱可塑性樹脂の中で、HDPE および LDPE、ブロックコポリマーPP、ランダムコポリマーPP、POM において接合状態が得られた。特に、HDPE と LDPE については、ほとんどの条件で接合状態が得られた。これは、FFKM に、PE と架橋反応を起こしやすい架橋剤(トリアリルシヤヌレート TAIC)が含有されていることが原因の一つと推察される。また、ブロックコポリマーPP やランダムコポリマーPP、POM の中には少量の PE が含有されており、FFKM と架橋反応を起こすこと、PE が含有されることによって融点が低下することが、HDPE や LDPE ほどではないものの、接合状態が得られた原因と推察される。なお、ブロックコポリマーPP は、PE の周囲がエチレンプロピレンゴム EPR で覆われており、FFKM に直接接触して架橋反応を起こすことが難しいため、直接反応が可能なランダムコポリマーPP に比べて接合し難く、その結果、平坦形状では接合状態が得られなかったものと推察される。

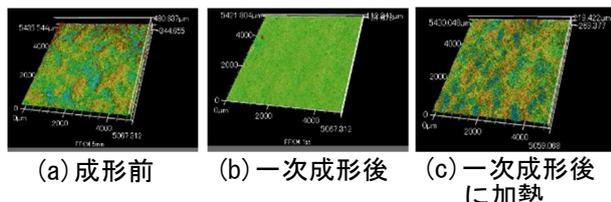


図 7 FFKM のみを加熱した場合の接合界面の表面性状測定結果(二段階成形法, 160°C)

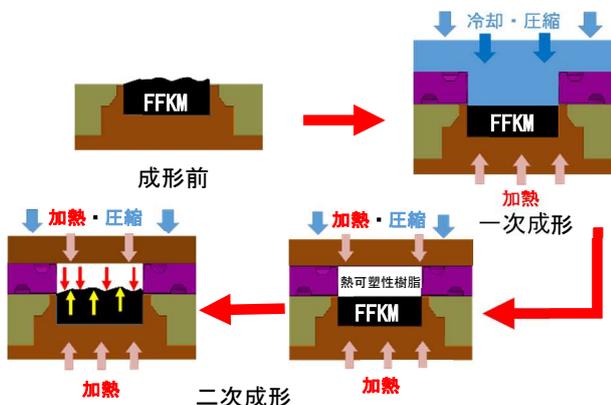


図 8 二段階成形品における接合機構の推察図

結言

本研究において得られた結果を、以下に列記する。

- (1) HDPE および LDPE、ランダムコポリマーPP では、ほとんどの条件で接合状態が得られた。また、ブロックコポリマーPP と POM では、一部の条件において接合状態が得られた。一方、PC では、接合状態が得られないことが明らかになった。
- (2) 多層成形品の界面形状について検討を行い、同時成形法では、せり上がり流動が見られ、湾曲した界面が得られる。一方、二段階成形法ではせり上がり流動が見られず、ほぼ直線状の良好な界面が得られることが明らかになった。
- (3) T 形剥離試験を行い、接合状態が得られた熱可塑性樹脂に関しては、熱可塑性樹脂側の金型温度の上昇に伴い破壊強度が概ね増加すること、平坦形状よりもラインアンドスペース形状の方が、アンカー効果により破壊強度が高くなることが明らかとなった。
- (4) FFKM と HDPE 板の接合界面の観察を行い、二次成形において FFKM に再び現れる凹凸により HDPE との間にアンカー効果がもたらされ、接合が行われるという接合機構を提示した。
- (5) FFKM に PE と架橋反応を起こしやすい架橋剤が含有されているため、HDPE と LDPE、PE が含有された熱可塑性樹脂において接合状態が得られやすいという接合機構を提示した。

(引用文献)

- 1) 六田：成形加工, 28, 2, 50 (2016)
- 2) 飯島：日本ゴム協会誌, 73, 4, 172 (2000)
- 3) 平原, 工藤, 森, 松野, 森: Journal of the Japan Society of Color Material, 86, 9, 321 (2013)
- 4) 山村, 大久保, 石原, 柴原, 長谷, 本田：特願 2014-181663
- 5) 本田, 長谷：成形加工, 16, 201 (2016)
- 6) 志田, 佐々木, 東城, 村田, 野口：成形加工シンポジウム, 15, 189 (2015)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安藤直博, 金谷 慧, 木田勇輝, 村田泰彦, 野口 剛
2. 発表標題 多層圧縮成形用誘導加熱・冷却金型を用いたフッ素エラストマーと熱可塑性樹脂との多層成形プロセスの開発
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回年次大会 成形加工2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安藤直博, 金谷 慧, 木田勇輝, 村田泰彦, 野口 剛
2. 発表標題 電磁誘導加熱・冷却圧縮成形金型を用いたフッ素エラストマーと熱可塑性樹脂との多層成形プロセスの開発
3. 学会等名 2018年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小森宅真, 安藤直博, 村田泰彦, 野口 剛
2. 発表標題 フッ素エラストマーと熱可塑性樹脂との多層圧縮成形用誘導加熱・冷却金型
3. 学会等名 型技術ワークショップ2019 in いばらき
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小森宅真, 鎌田悠希, 神山 翔, 村田泰彦, 野口 剛
2. 発表標題 多層圧縮成形用誘導加熱・冷却金型を用いたフッ素エラストマーと熱可塑性樹脂の多層成形プロセスの開発 -各種熱可塑性樹脂における検討-
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第31回年次大会 成形加工2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----