

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05681

研究課題名(和文) 新規異種材料射出溶着法の開発 中間層マテリアルデザインのための制御指針解明

研究課題名(英文) Novel Welding Technique of Different Materials: Study of Control Methods to Design of Intermediate Layer Materials

研究代表者

境 英一 (Sakai, Eiichi)

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号：70581289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：中間層を被接合体間に射出成形することで非相溶系の異種高分子材料の熱溶着を可能にする新しい接合技術を提案した。この技術であれば、物性差により接合が困難な材料同士でも、中間層を両者と相性がいいように調整することで接合が可能になり、高い接合強度を与えられる。本研究ではこの新しい射出接合技術の開発を目的とする。結果として、開発した射出接合技術により非相溶系の樹脂同士でも高い接合強度を得られることが示され、その有効性が示された。

研究成果の概要(英文)：A novel multimaterial injection molding using an intermediate layer has been designed. The additional intermediate layer (IML) assures a sufficient adhesion of dissimilar thermoplastics as well as to compensate mechanical and thermal stresses. Higher joint strength of dissimilar thermoplastics is probably provided by this technology due to the adjustment of intermediate layer. The goal of this work is development of the multimaterial injection molding. The results of this work indicate that the weld strength increases by using our novel multimaterial injection molding.

研究分野：材料力学

キーワード：接合 材料設計

1. 研究開始当初の背景

近年、化石資源の枯渇化やCO₂排出による地球温暖化などの環境問題の観点から、特に輸送機の軽量化が求められており、従来の金属部材から軽量のプラスチックへの置換が進められている。これに伴い、組立部品は適材適所にますます様々な素材が組み合わされるようになってきているため、異種プラスチック材料接合体に求められる強度・耐久性などの要求値は、日増しに高度になっている。

異種材料の接合には、高強度・高耐久性を実現しやすい熱溶着の応用が望まれているが、材料同士の物性差に制限を受けるという大きな課題がある。このため、ほとんどが接着や機械的締結で行われているが、接着剤は耐熱性・耐寒性などに劣り、機械的締結は重量増加や応力集中などの問題を招く。この点を鑑み、申請者らは図1のような中間層射出溶着システムを新しい方法として提案した。これは、予め金型にインサートした被接合体(材料A、B)間に材料Cを中間層として高温熔融状態で射出成形し、熱伝導により熔融プールを両材料界面で形成、冷却・固化させることで溶着が完了する仕組みとなっている。この方法であれば、物性差の大きい材料同士であっても、中間層でそれらを緩和させることで接合可能となる。

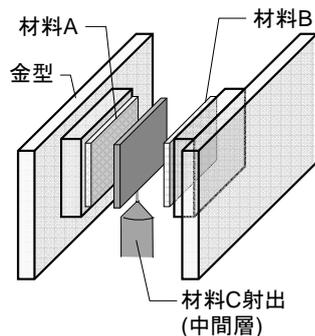


図1 中間層射出溶着システム

2. 研究の目的

本研究では、中間層射出による新規異種プラスチック溶着法の開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1). 供試材料

供試材料には市販のPC(パンライトPCL-1225L, 帝人化成(株)製)とPMMA(アクリペットMD, 三菱レイヨン(株)製)、ポリアセタール(POM)(TENAC-C 4520, コポリマー, 旭化成ケミカル(株)), ポリ乳酸(PLA)(Ingeo 3001D, NatureWorks LLC)のペレットを用いた。

(2). 被接合体および中間層材料の作製

接合対象は接合困難な非相溶系のものとし、力学特性・熱特性と高次構造の違いに焦点を置いて選ぶこととし、PC-PMMA(非晶-非晶)、POM-PMMA(結晶-非晶)とした。各々のペレットをスクリュー径16mm(スクリュー

断面面積約200mm²)の射出成形機((株)日精樹脂工業製, NP7-1F)により全長80mm, 幅4.5mm, 厚さ4mmの形状に成形し、その後、ゲート側を10mm切断し、長さ70mmに切断することで被接合体とした。

中間層材料はPC-PMMAについてはお互いのブレンド材(PC/PMMA)とし、POM-PMMAについては両者と比較的相性の良いPLAを用いた。PC/PMMAはブレンド比(重量比)をPC/PMMA=100/0, 95/5, 75/25, 50/50, 25/75, 5/95, 0/100とし、二軸押出機((株)テクノベル製, KZW 15TW-30MG-NH(-700)-AKTP)により温度240°C, スクリュー回転数100rpmで熔融二軸混練することで作製した。

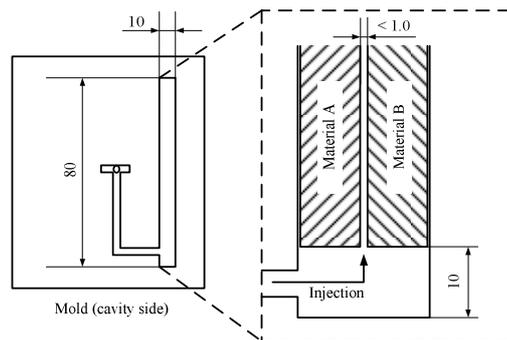


図2 接合の模式図(単位: mm)

(3). 接合

作製した被接合体を幅10mmの金型内部両端に各々固定し、被接合体間(幅1.0mm×厚さ4.0mm)に中間層(IML)材料を射出することで熱溶着した(図2)。接合条件は、射出温度 $T=270, 290, 310, 330^{\circ}\text{C}$, 射出速度 $v=20, 80, 140\text{mm/s}$, 金型温度 $T_m=80^{\circ}\text{C}$, 保圧を40MPa, 冷却時間を30sとした。

(4). 評価方法

①. 接合強度の評価

接合体中央部の両側に図3のように切欠きを中間層との界面まで入れ、万能材料試験機(Instron®製, Series 3360)により引張せん断試験に供した。両切欠きの間隔は2.0mmとし、せん断荷重が作用する $2.0 \times 4.0\text{mm}^2$ の断面積で最大荷重を除することでせん断強度を算定し、これを接合強度とした。このとき、チャック間距離30mm, 引張速度10mm/min, 室温 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ を試験条件とした。また、試験後の破断面の走査型電子顕微鏡観察や、デジタルマイクロスコープ(VHX-6000, (株)KEYENCE)を用いた破断経路の観察をすることで、破壊のメカニズムを考察した。

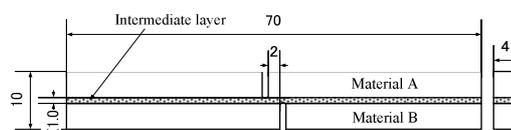


図3 接合体の切欠き(単位: mm)

②. 接合界面構造の評価

接合体の中央部を流動方向に垂直に 10mm の大きさに切断し、これをロータリーマイクロトームで厚さ 5, 10 μ m の薄片にした。この切片の被接合体-中間層界面を偏光光学顕微鏡 (ECLIPSE ME600D, (株) ニコン) により観察することで界面構造を評価した。また、赤外イメージ顕微鏡 (FT-IR) (Nicolet iN10 MX, サーマフィッシャーサイエンティフィック (株)) により接合界面近傍をラインマッピング測定し化学構造を評価した。測定条件は、透過モード, アパーチャサイズ 5 \times 300 μ m, 積算回数 32, 分解能 4.00cm⁻¹とした。測定範囲は界面を原点として、その近方 \pm 45 μ m とした。

加えて、接合体中央部を流動方向に垂直に切断し、エポキシ樹脂で埋め込んだ後、精密切断機で切削によって露出させた接合体断面に対し、ダイナミック超微小硬度計 (DUH-211, (株) 島津製作所) により界面近方の力学特性を評価した。試験条件は試験力 $F=10$ mN, 負荷保持時間 10s, 除荷保持時間 10s とした負荷-除荷試験とし、界面を原点として、その近方 \pm 45 μ m の範囲を 5 μ m ずつ移動して測定した。なお、試験前処理として、研磨機により鏡面研磨を実施した。

4. 研究成果

(1). PC-IML-PMMA の接合強度と界面構造の関係

図 4 に PC/PMMA ブレンド材を中間層 (IML) とした接合体の接合強度と中間層組成の関係を示す。このとき射出 (接合) 条件は $T=290^{\circ}\text{C}$, $v=140$ mm/s で固定した。中間層の PMMA 量を 0~25wt% まで増やしていくと、25wt% で最大接合強度約 49MPa を示し、それ以上では低下傾向を示している。事前に接合体と同様の形状で測定した PMMA 単体の引張せん断強度は 16MPa であり、界面の強度はそれらよりも高い値となった。すなわち両者のブレンド材を中間層に用いることで、非相溶の被接合体同士の接合を可能にし、強固にできるといえる。

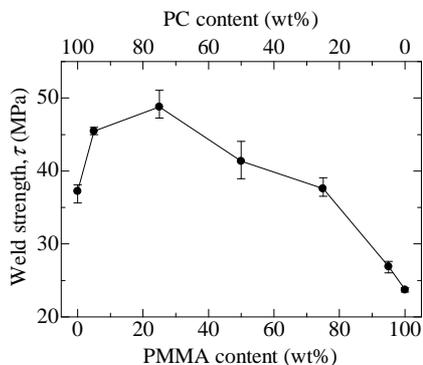


図 4 PC/PMMA ブレンド材を中間層 (IML) とした PC-IML-PMMA 接合体の接合強度と中間層組成の関係 ($T=290^{\circ}\text{C}$, $v=140$ mm/s)

図 5 (a)に PC/PMMA=100/0, (b)に 75/25 の中間層 (IML) -PMMA 界面を示す。図の(a)の場合では、粗く PMMA と中間層が混ざり合っているのがわかる。これは、中間層の PC 量が高いと非相溶関係より、明らかな異相分離をするためと考えられる。対して最も高い接合度を示した図の(b)では、きれいな界面を形成している。これは、中間層の PMMA 量が増えることで相溶性が増し、PMMA と微細なレベルで混じり合えるようになったことを示唆する。このため界面への応力集中が小さくなり、強度が向上すると考えられる。

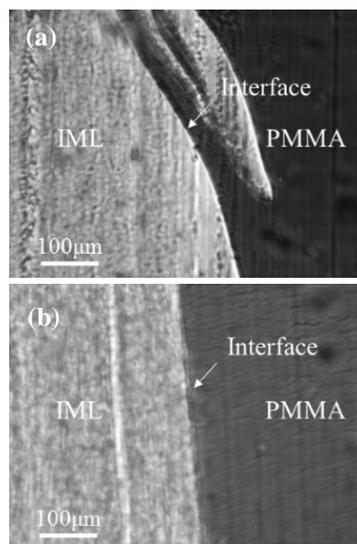


図 5 IML-PMMA 接合界面の様子 : (a) PC/PMMA=100/0, (b) PC/PMMA=75/25

図 6 に PC/PMMA=75/25 とした中間層を有する接合体の強度に及ぼす射出温度(a), 射出速度(b)の影響を示す。図において射出温度, 射出速度の上昇に伴い接合強度が上昇している。これは、接合時において、中間層として射出された樹脂が高温溶融状態で素早く被接合体間に到達することにより、被接合体の再溶融量と滞留時間が上昇したことによる原因があると考えられる。

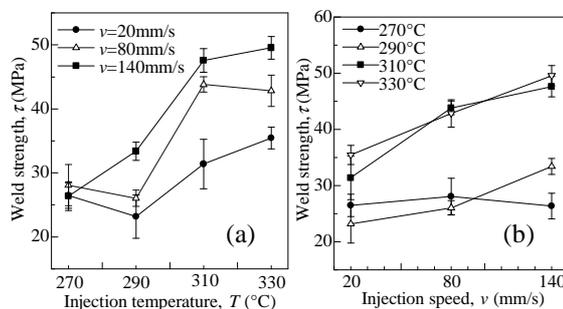


図 6 中間層を有する接合体の強度に及ぼす射出温度(a), 射出速度(b)の影響 (PC/PMMA=75/25)

図 7(a)に $T=270^{\circ}\text{C}$, $v=20$ mm/s, (b) $T=330^{\circ}\text{C}$, $v=140$ mm/s の PC-中間層界面の偏光光学顕微鏡写真を示す。図において、(a)の $T=270^{\circ}\text{C}$,

$v=20\text{mm/s}$ では熱影響部が明瞭に見られるのに対し、(b)の $T=330^\circ\text{C}$, $v=140\text{mm/s}$ では不明瞭である。これは接合時において、射出温度と速度が高くなったことで、界面到達時の中間層樹脂の温度と滞留時間が上昇し、応力集中の原因となりやすい熱影響部が消失するためと考えられる。これにより接合強度が向上すると推測される。

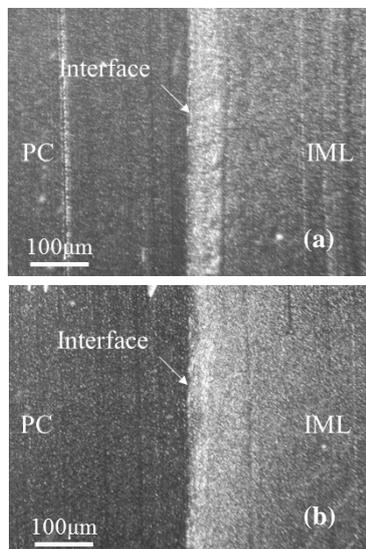


図7 PC-中間層 (IML) 界面の偏光光学顕微鏡写真：(a) $T=270^\circ\text{C}$, $v=20\text{mm/s}$, (b) $T=330^\circ\text{C}$, $v=140\text{mm/s}$

図8の(a)にIRマッピングにより得られたブレンド比ごとのPC-中間層界面近方でのPMMA由来のメチル基 CH_3 の変化を、(b)に中間層PC:PMMA=75:25の接合条件を変化させた接合体のPC-中間層界面でのPMMA由来のメチル基 CH_3 の変化を示す。図の値は、波数 1433cm^{-1} で得られる吸光度を、測定位置 $d=45\mu\text{m}$ での値 (PC単体が波数 1433cm^{-1} で示すと考えられる値) で標準化した相対量である。

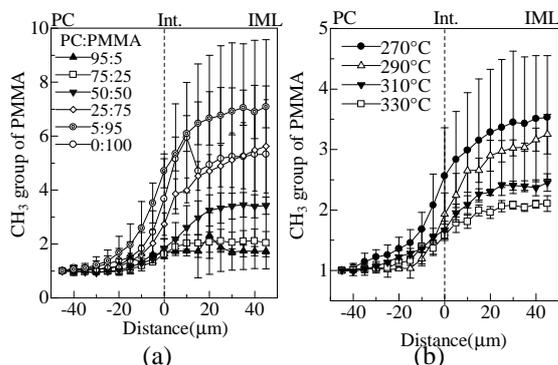


図8 IRマッピングにより得られたPC-IML界面近方でのPMMA由来のメチル基 CH_3 の吸光度比の変化：(a) 中間層組成の影響、(b) 射出温度の影響 (PC/PMMA=75/25)

図の(a)において、界面近方でメチル基の相対量がほぼ線形的に変化していることがわ

かる。このことから界面領域では化学的物性差が緩和しているといえる。図の(b)において射出温度が上昇することで相対量の変化が小さくなっている。これもまた化学的物性差の緩和を示しており、最大強度を示した条件と一致することから、中間層による被接合体間の化学的物性差の緩和が、接合強度向上に寄与したといえる。

以上より、非相溶系であるPC-PMMAの接合において、中間層を用いて接合する方法が有効であることが示された。

(2). POM-IML-PMMAの接合強度と界面構造の関係

図9にPLAを中間層 (IML) とした接合体の接合強度と接合条件の関係を示す。

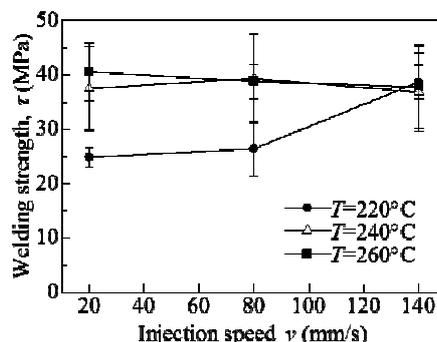


図9 PLAを中間層 (IML) としたPOM-IML-PMMA接合体の接合強度と接合条件の関係

射出温度 $T=220^\circ\text{C}$ では射出速度が高くなるにつれ、接合強度が大きく向上している。これは、速度が高くなるとPLAが、POMとPMMAとの界面に到達してからの時間が長くなるためと考えられる。このときの破断はほとんどがPOM-中間層PLA界面での離れであったことから、PMMA側界面で接合強度が高いことがわかる。PLAとPMMAは極めて相溶性が高く、この結果はそれに一致している。図10にこの界面はく離れた破断面を示す。図の(a)は $v=20\text{mm/s}$, (b)は $v=140\text{mm/s}$ であり中間層PLA側の様子を示している。大部分で滑らかな面が認められ、POM側の切欠きからはく離が生じている様子がわかる。また、試験片表面に変形の痕跡が認められた白化域があり、この領域で強く接合していたことが伺える。この白化域が射出速度の高い $v=140\text{mm/s}$ (図の(b)) で大きく見られるのは、被接合体との界面での中間層PLAの滞留時間が長くなり、POMの熔融プールが大きくなるためと考えられる。この傾向が試験片表面に強く現れるのは、冷却固化時に中間層PLAと再熔融したPOMが収縮を起こして密着を維持できないためと推測される。 $T=240^\circ\text{C}$, 260°C の接合強度は、すべての条件で高い値を示しており、 $T=260^\circ\text{C}$, $v=20\text{mm/s}$ のときに最大接合強度約 40MPa に達している (図9)。

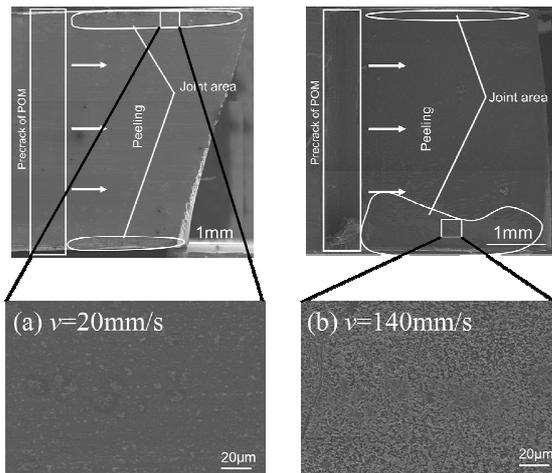


図 10 POM 側で破断 (はく離) したときの PLA 中間層断面の様子 ($T=220^{\circ}\text{C}$)

また、それらの値は POM のせん断強度とほぼ同等である。 $T=240^{\circ}\text{C}$ の破断形態は、高い強度を示す $v=80\text{mm/s}$ のときにほとんどで POM 母材破壊を示した。つまり、POM-中間層 PLA 界面の接合強度も高いことを示唆している。しかし、 $v=140\text{mm/s}$ になると強度が低下し、POM 側での界面ははく離が多かった。 $T=260^{\circ}\text{C}$ では、ほぼすべての条件で POM の母材破壊が起き、 $v=140\text{mm/s}$ で 1 本のみ界面はく離が見られた。 $v=140\text{mm/s}$ で界面はく離した接合体の破断面の違いをみると温度が高くなるにつれ白化域が拡大しており、 $T=260^{\circ}\text{C}$ では延性破壊の痕が認められた。これも POM の熔融プールが大きくなるためと考えられる。すなわち、射出温度と射出速度が高いほど PLA の界面到達時の温度と滞留時間が上昇し、強度も上がると考えられるが、これらよりも $T=260^{\circ}\text{C}$ の $v=20\text{mm/s}$ 、 $v=80\text{mm/s}$ で高強度である。また同じように母材破壊が起きているのにも関わらずそれらの強度には差がある。これは、POM の熱分解が原因だろう。

図 11 に接合体の界面構造を示す。POM-中間層 PLA 界面では POM のスキン層に再熔融時に形成されたと目される再結晶層が認められ、温度が高くなるにつれその層が大きくなっている。またそれは、界面に垂直方向に伸びる柱状結晶であることがわかる。この再結晶層は、接合時の再熔融により界面近傍で POM の結晶核が生成されたためだと考えられ、界面から POM 内部へ方向に一定の温度勾配が生まれるため、一次元方向に成長する柱状結晶となる。柱状結晶を含む再結晶層は、生成時に POM の内部方向に収縮する要因となるため、PLA と POM で溶けて強く混じり合わなければ密着低下の要因になる。一方、中間層 PLA-PMMA 界面では条件によって大きな差は確認できなかった。しかし $T=260^{\circ}\text{C}$ 、 $v=140\text{mm/s}$ では気泡の存在が PLA で明確に認められる。これは熱分解によるものであり、PLA もまた高温かつ滞留時

間が長くなると劣化することが示唆される。

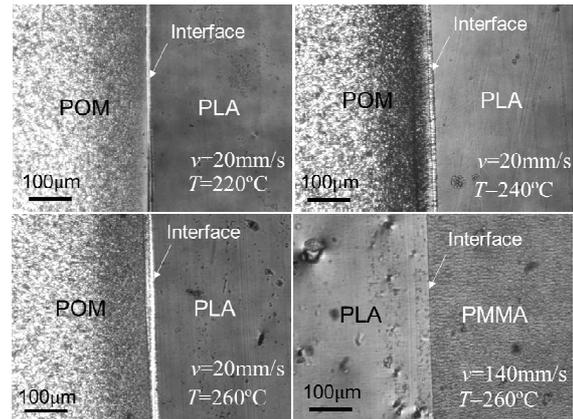


図 11 POM-中間層 (IML) 界面の偏光光学顕微鏡写真

POM, PMMA, PLA 単体の IR 測定をしたところ、PLA にのみ単独の吸収ピークが確認できた。本研究では POM-中間層 PLA 界面の 1760cm^{-1} 付近の C=O 伸縮の吸収強度と中間層 PLA-PMMA 界面の 1041cm^{-1} 付近の C-O 伸縮を抽出し、吸収強度の相対量の変化を調べた。図 12 にその結果を示す。

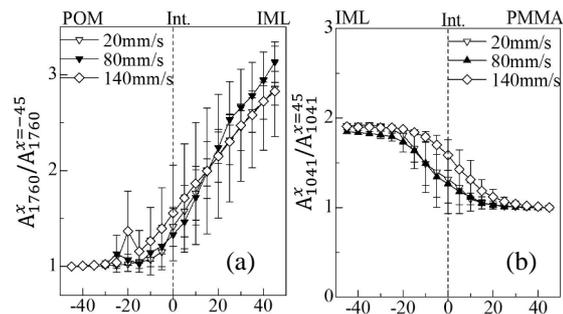


図 12 IR マッピングにより得られた POM-IML-PMMA 接合界面近方での化学構造の変化: (a) POM-IML 界面近方の C=O 伸縮, (b) IML-PMMA 界面近方の C-O 伸縮

POM-中間層 PLA の C=O の相対量(a)は温度、速度に関わらず $-20\mu\text{m}$ 付近から IML 方向に向かうにつれ高くなっていることがわかる。つまり界面近方で傾斜組成的に化学構造が緩和しているといえる。最大強度を示した $T=260^{\circ}\text{C}$ 、 $v=20\text{mm/s}$ では、 $-20\mu\text{m}$ の領域まで PLA が浸入していることが伺える。これにより高い接合強度を実現できると考えられる。中間層 PLA-PMMA の C-O の相対量(b)は $-20\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ においてほぼ線形的に変化していることがわかる。したがって PMMA 側界面近方においても、傾斜組成的に化学構造が緩和しているといえる。最大接合強度を示した条件では IML での吸収強度が最も低い。すなわち PMMA 界面では、IML に PMMA が大きく浸入していると考えられる。

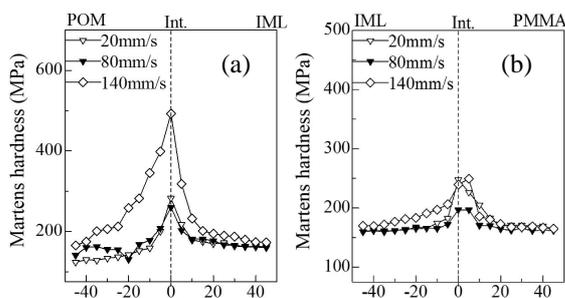


図 13 力学特性マッピングにより得られた POM- IML-PMMA 接合界面近方での微小硬さの変化: (a) POM-IML 界面近方, (b) IML-PMMA 界面近方

図 13 に界面近方の力学特性 (微小硬さ) マッピング結果を示す. POM-中間層 PLA(a) では界面 ($x=0$) 付近で硬さはピークを示しており, どの温度でも射出速度が最も速い $v=140\text{mm/s}$ で最大となっている. これは POM の再結晶層の生成に起因する. 最大接合強度を示した条件では他よりも低い値を示し, 両材料との差が小さい. 硬さに差があると, 応力集中の原因となるため, 強度低下を招くと考えられる. 界面近傍で力学特性の差が緩和されるため, この条件では高い接合強度を示すことが予測される. 中間層 PLA-PMMA(b) でも POM 側と同様に界面付近でピークを示している. したがって, 接合体の界面構造では再結晶層を明瞭に観察はできなかったが, この界面では PLA が再結晶化している可能性がある. これは PMMA と PLA の高い相溶性により, PMMA 分子鎖が PLA の結晶核として作用するためだろう.

以上より, POM-PMMA の接合に中間層として PLA を用いることで, 高強度の接合体を得ることが可能であり, 射出温度 $T=260^\circ\text{C}$, 射出速度 $v=20\text{mm/s}$ のとき最大接合強度 40MPa を示した. 界面近傍の化学構造の変化, 力学特性の変化を調査したところ高強度の接合体では化学構造, 力学特性の差より中間層が緩和することが明らかになった.

以上, 全ての結果を総合的に考察した結果, 高強度の異種材料接合体を得るためには, 接合対象の化学構造, 熱物性だけでなく, モルフォロジーや高次構造の制御も重要であり, その制御には射出成形条件が強く影響することが分かった.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 10 件)

- (1) 境 英一ら, 陽極酸化アルミニウム - ポリフェニレンサルファイド樹脂の接合強度に及ぼす前処理の影響, 日本複合材料学会第 42 回複合材料シンポジウム, 2017 年 9 月 14-15 日, 東北大学青葉山キャンパス (仙台市).
- (2) 境 英一ら, 木材 - 樹脂射出接合体の接合強度と接合条件の関係, 日本複合材料学会第 42 回複合材料シンポジウム, 2017

年 9 月 14-15 日, 東北大学青葉山キャンパス (仙台市).

- (3) 境 英一ら, 異材射出成形された POM-PLA-PMMA 接合体のせん断強度と界面構造の関係, プラスチック成形加工学会第 24 回秋季大会 (成形加工シンポジウム'16), 2016 年 10 月 26-27 日, 仙台国際センター (仙台市).
- (4) 境 英一ら, 中間層射出による PC-PMMA の接合強度と接合界面の分析, 日本機械学会東北支部第 52 期秋季講演会, 2016 年 9 月 17 日, 秋田県民会館ジョイナス (秋田市).
- (5) 境 英一ら, 陽極酸化アルミニウム - ポリフェニレンサルファイド樹脂の接合強度に及ぼす処理温度の影響, 日本機械学会東北支部第 52 期秋季講演会, 2016 年 9 月 17 日, 秋田県民会館ジョイナス (秋田市).
- (6) Eiichi Sakai et al., Characterization of welding interface generated by multimaterial injection molding, 12th China-Japan Joint Conference on Composite Materials (CJCC-12), 2016 年 9 月 14-16 日, 高知市 (国際会議).
- (7) 境 英一ら, 中間層射出による PC-PMMA 接合体の界面特性, 日本機械学会東北支部第 51 期秋季講演会, 2015 年 9 月 26 日, 福島工業高等専門学校 (いわき市).
- (8) 境 英一ら, ポーラス構造を有するアルミニウムとポリフェニレンサルファイド樹脂との接合, 日本機械学会東北支部第 51 期秋季講演会, 2015 年 9 月 26 日, 福島工業高等専門学校 (いわき市).
- (9) Eiichi Sakai et al., The relationships of welding strength and interfacial structure of PC-PMMA joined by injection of interposed material, 11th China International Congress on Composite Materials (CCCM-2), 2015 年 9 月 21-23 日, 中国鎮江市 (国際会議).
- (10) 境 英一ら, 樹脂との接合強度に及ぼす改質アルミニウムの表面微細構造の影響, 日本複合材料学会第 40 回複合材料シンポジウム, 2015 年 9 月 18-19 日, 金沢工業大学扇が丘キャンパス (野々市市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

境 英一 (SAKAI, Eiichi)

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号: 70581289

(2) 研究分担者

きゅう 建輝 (QIU, Jianhui)

秋田県立大学・システム科学技術学部・教授

研究者番号: 40244511