

金型内一体成形による複合射出製品の高度化に関する研究開発 ～界面接着性能の改善～

三木靖浩^{*1)}、中井猛夫^{*1)}、西村敬一^{*1)}、三橋正典^{*2)}、横山敦士^{*3)}、大谷憲一^{*4)}、矢口修一^{*4)}、
遠藤宜裕^{*4)}、中川隆^{*5)}、上田好香^{*5)}、桐山明義^{*5)}、東守哉^{*6)}、石丸武^{*6)}、砂流雅之^{*6)}

Research and Development Concerning Advancement of Composite Product by Injection in Mold ~ Improvement of Interfacial Adhesion Performance ~

MIKI Yasuhiro^{*1)}, NAKAI Takeo^{*1)}, NISHIMURA Keiichi^{*1)}, MITSUHASHI Masanori^{*2)},
YOKOYAMA Atsushi^{*3)}, OTANI Kenichi^{*4)}, YAGUCHI Syuichi^{*4)}, ENDO Norihiro^{*4)},
NAKAGAWA Takashi^{*5)}, UEDA Yoshika^{*5)}, KIRIYAMA Akiyoshi^{*5)},
AZUMA Moriya^{*6)}, ISHIMARU Takeshi^{*6)} and SUNAGARE Masayuki^{*6)}

Advancement of composite product technique in mold was integrated to create the compound injection molding product which has the characteristic not obtained by a single resins, and the improvement of the adhesion performance of injection molding resins was examined. The current state of the adhesion performance between two kinds of resins was evaluated by using eleven kinds of marketed resins according to the value of the tensile strength. As a result, it was thought that the resin on the base side had to select either of resin of ABS, PA66, PA66+G30, PC or PC+G30 resins according to the use state of a real product when the urethane was molded on the surface side of the product. It has been understood that adhesion of between the PPO resin and the urethane resin, and POM resins with an on the whole difficult fabrication becomes possible, since the improvement of the adhesion performance between resins two kinds is examined with UV lamp. On the other hand, adhesion the resin with an on the whole difficult fabrication became possible by part heating the adhesive interface with the halogen lamp at about ten seconds. Especially, the adhesion performance of PP resins and POM resins were improved up to about 80% of matrix tensile strength in the maximum by part heating with the halogen lamp.

1. 緒言

近年、国内では産業空洞化など厳しい生産環境下にともない、プラスチック業界でも従来にない規模のコスト削減、高機能化・高付加価値化が求められている。従来、プラスチック産業は、同一の製品を多量に効率よく生産することによってコストの削減を図ってきた。しかしながら、これ以上の効率化を図るには限界があり、今後、プラスチック産業およびその関連産業が今後も持続的に発展していくためには、超精密化、超薄肉化およびプラスチック材料の複合化などによる高機能化・高付加価値化が最も重要な課題となっている。

一方、金型内で異なる樹脂を一体化して成形する方法として、主に二色成形法、混色成形法およびサンドイッチ成形法が用いられている¹⁻³⁾。しかしながら、これらの成形法は二つの加熱シリンダを有する専用の高価な射出成形機を必要とし、成形する製品に対する自由度が小さいため、他の製品への転用が困難である。そこで、単一のプラスチック材料では得られない機能を有する複合射出部品を創製するために、本研究開発では、金型内で異なるプラスチック材料を一体化して射出成形し、その接着性能を把握・評価するとともに、UVランプおよびハロゲンランプを用いて接着性能の改善を図った。

2. 実験方法

2.1 使用した樹脂、成形条件および成形方法

Table 1 に示した 11 種類の樹脂を用い、同種の樹脂どうしおよび異種の樹脂間の接着性能について検討し、Table 2 に示すように、射出成形における樹脂温度、射出圧力および射出速度を各々 2 水準ずつ設定し、射出成形した。一方、Table 1 に示した樹脂のうち、同種の樹脂どうしの接着がすべての成形条件において可能な樹脂、成形条件の選択により接着が可能な樹脂およびすべての成形条件において接着が不可能な樹脂を選定し、UVランプおよびハロゲンランプを用いて同種の樹脂どうしならびに Urethane 樹脂との接着性能の改善を図った。

試験片の成形には(株)日精樹脂工業製 FS120S-18SAE 型射出成形機を使用し、Fig. 1 に示すような JIS K7113 記載の 1 号形試験片が成形できる金型を取り付けた。その後、Fig. 2 に示す形状を有する真鍮製のプッシュを金型内に装着し、Table 1 および Table 2 に示す種々の成形条件で各樹脂の 1 次成形品を作製した。各樹脂どうしの接着性能を把握・評価する際には、2 次成形する樹脂の流動方向に対し接着面が垂直になるような真鍮製のプッシュを用いて 1 次成形品を作製した。その後、1 次成形品を再度金型内に装着し、一体成形を行った。

^{*1)}高分子技術チーム（現在、繊維・高分子技術チーム）

^{*2)}企画・交流支援チーム

^{*3)}京都工芸繊維大学工芸科学研究科

^{*4)}株式会社寺田ポンプ製作所

^{*5)}不二精機株式会社

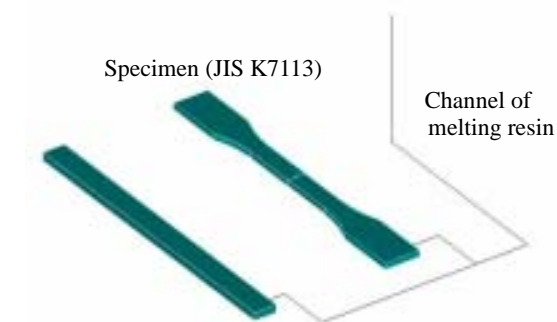
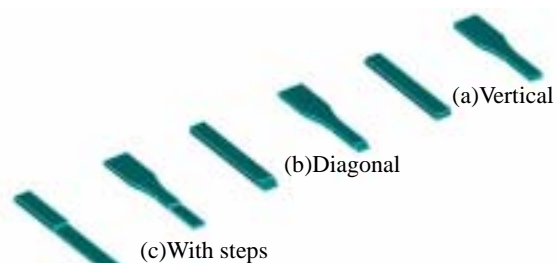
^{*6)}広陵化学工業株式会社

Table 1 Resins and standard conditions of injection molding

Resin	Brand	Manufacturing Company	Molding Temperature (K)	Molding Pressure (%)	Molding Speed (%)	Temperature of Mold (K)	
Polypropylene	PP	PS6900	Chisso Co., Ltd.	493	10	90	323
ABS	ABS	Kralastic K-2938A	Nippon A&L Inc.	503	55	90	323
Nylon 66	PA66	Amilan CM3001N	Toray Industries, Inc.	543	15	90	333
Nylon 66 + GF30%	PA+G30	Amilan CM3001G30	Toray Industries, Inc.	543	15	90	333
Noryl	PPO	731-701	GE Plastics Japan Ltd.	533	50	90	343
Acetal Copolymer	POM	Duracon M90S	Polyplastics Co., Ltd.	473	25	90	353
Polybutylene Terephthalate	PBT	Duranex	Polyplastics Co., Ltd.	508	40	90	353
Polyphenylene Sulfide	PPS	DIC-PPS FZ-1140	Dainippon Ink & Chemicals, Inc.	593	25	90	393
Polycarbonate	PC	Novarex 7025A	Mitsubishi Engineering Plastics Co. Ltd.	553	60	90	363
Polycarbonate + GF30%	PC+G30	Novarex 7025G30	Mitsubishi Engineering Plastics Co. Ltd.	553	60	90	363
Urethane	Urethane	Mirastran E998	Japan Mirastran Co., Ltd.	473	55	90	318

Table 2 Various conditions of injection molding

	Level 1	Level 2
Molding Speed	Condition described in Table 1 (Condition)	20% is decreased from the described condition in Table 1. (Condition)
Molding Pressure	Condition described in Table 1 (Condition)	20% is increased from the described condition in Table 1. (Condition)
Molding Temperature	Condition described in Table 1 (Condition)	It is 20K high temperature in Table 1 from the described condition. (Condition)

**Fig. 1** Appearance of injection molded specimen**Fig. 2** The forms of bush made of brass prepared for the first test specimen (Shape on adhesion side : Vertical, diagonal, and with steps for channel of melting resin)

UVランプにはシンクエンジニアリング(株)製 25-36A-S/N1450 型UV照射装置を用い、照射距離 20mm、UV光量 300mJ、照射時間 0、30、60 および 120 秒の諸条件で1次成形品の接着界面にUV光を照射したものを予め作製し、その1次成形品を用いて2次成形した。

一方、ハロゲンランプにはウシオ電機(株)製 UL-SH02 型ランプユニットを使用した。その際、接着面が2次側樹脂の流動方向に対し 60°傾いているダンベル形の1次成形品を用い、照射距離を 60mm とし、接着面に対し垂直な角度で 2、5、10 および 20 秒間照射した。Fig. 3 に示すように、ハロゲンランプを用いた場合、樹脂ごとに昇温速度が異なるため、PP および POM の接着面に対しては約 9K/sec の昇温速度で、PA66 および PPO の接着面に対しては約 12K/sec の昇温速度でそれぞれ1次成形品の接着界面を加熱した。

2.2 引張強度試験

インストロンジャパン(株)製インストロン 5565 型恒温機械的物性測定装置を使用し、室温 23 °C および相対湿度 50%の環境下で、試験速度を 5mm/min (Urethane 樹脂の場合は 10mm/min) および標線間距離を 50mm として一体成形品(試験片)の引張試験を行った。

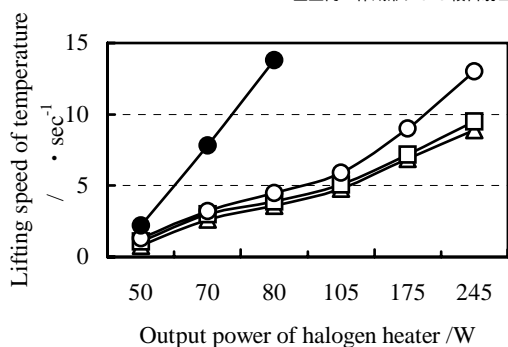


Fig. 3 Lifting speed of temperature on surface of resin by halogen irradiation
 (○ : PPO resin, □ : PA66 resin)
 (△ : PP resin, ● : POM resin)

3. 結果および考察

3.1 接着性の定性評価

Table 1 および Table 2 に示した各種樹脂および成形条件において射出成形した一体成形品の接着性能を定性的に評価した結果を、Table 3 に示す。表中の印は Table 2 に記載のいずれかの成形条件で接着できたことを示し、×印はいずれの成形条件においても接着できなかったことを示している。

同種の樹脂材料間での接着では、PA66+G30、POM および PC+G30 の場合を除き、接着が十分可能であることがわかる。ガラス繊維入りの樹脂材料の場合、接着界面と平行にガラス繊維が配向する傾向にあるため、同種の樹脂材料でも接着が困難であったものと考えられる。また、POM どうしの接着においては、POM 樹脂自体の収縮が非常に大きいため、2次成形後に金型内で冷却される際に接着界面に引張応力が生じ、剥離しているものと思われるが定かではない。

ABS / Urethane、PA66 / Urethane、PA66+G30 / Urethane、POM / PC、PBT / PC、PC / Urethane および PC+G30 /

Urethane (1次側樹脂 / 2次側樹脂) の計7種類の組合せでは、1次側樹脂と2次側樹脂とを入れ替えて成形しても、接着が可能であることがわかる。一方、PP / PPS、ABS / PBT、ABS / PPS、ABS / PC、POM / PPS、POM / Urethane、PBT / Urethane および PPS / Urethane (1次側樹脂 / 2次側樹脂) の計8種類の組合せにおいては、1次側樹脂と2次側樹脂とを入れ替えて成形すると、2次成形する樹脂の成形温度が高い場合においてのみ接着が可能となっている。

3.2 接着性の定量評価

ABS、PA66 および PPO の同種の樹脂どうしを一体成形した場合、成形条件を変えても引張強さは、ほとんど向上していなかった。しかしながら、PBT、PPS、PC および Urethane では、同種の樹脂どうしを一体成形した場合、射出圧力を増加させるか、もしくは樹脂温度を高くすることによって引張強さが大きくなっていった。とくに、これら4種類の樹脂どうしの一体成形する場合には、樹脂温度の影響が非常に大きいものと考えられた。

一方、ABS、PA66、PPO、PBT、PPS および PC の同種の樹脂どうしを一体成形した場合、いずれの樹脂においてもその引張強さは、各々の樹脂に対しウェルド成形した試験片の引張強さよりもかなり小さく、ウェルド成形品の約15~40%程度の引張強さを示していた。しかしながら、Fig. 4 に示すように、2次側樹脂の成形温度を20K高くし、PP および Urethane の同種の樹脂どうしを一体成形した場合の引張強さは、それぞれウェルド成形品の約70%および約65%の値を示し、他の樹脂と比較してウェルド強度により近い値を示していることがわかる。

異種の樹脂間で2次成形を行い、作製した一体成形品(試験片)の引張試験結果を、Fig. 5-1 および Fig. 5-2 に示す。これらの図からわかるように、1次側樹脂の成形温度よりも2次側樹脂の成形温度の方が高い場合、

Table 3 Qualitative result of adhesive property

Second resin	First resin										
	PP	ABS	PA66	PA66+G30	PPO	POM	PBT	PPS	PC	PC+G30	Urethane
PP		×		-	×	×	×	×	×	-	×
ABS	×		×	-	×	×	×	×	×	-	
PA66	×	×			×	×	×	×	×	-	
PA66+G30	-	-	×	×	-	-	-	-	-	-	
PPO	×	×	×	-		×	×	×	×	-	×
POM	×	×	×	-	×	×	×	×		-	
PBT	×		×	-	×	×		×		-	
PPS			×	-	×		×		×	-	
PC	×		×	-	×			×		×	
PC+G30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×	
Urethane	×				×	×	×	×			

: Combination of resin which can be adhered × : Combination of resin which cannot be adhered

接着強さは向上する。その場合、さらに接着性の向上、すなわち引張強さを増大するためには、射出圧力もしくは射出速度を調整することが必要となる。Table 4 は、異種の樹脂材料に対し接着が可能であった一体成形品について、引張強さに及ぼす成形条件の影響を示したものである。射出速度の影響が大きい樹脂の組合せは POM / PC および ABS / Urethane であり、射出圧力の影響が大きい樹脂の組合せは PP / PPS、PBT / PC および Urethane / PA+G30 である。また、2 次側樹脂の成形温度を約 20K

高くすることによって、ABS / PC、PBT / PC、PC / PBT、PA+G30 / PA、Urethane / PA+G30 および Urethane / PC+G30 の 6 種類の樹脂の組合せにおいて引張強さは顕著に大きくなっている。

以上のことから、耐摩耗性樹脂として Urethane を製品の表面側に一体成形する場合、接着性の観点から実製品の使用状況に応じて 1 次側樹脂に ABS、PA66、PA66+G30、PC もしくは PC+G30 のいずれかの樹脂を選択すればよいものと考えられる。

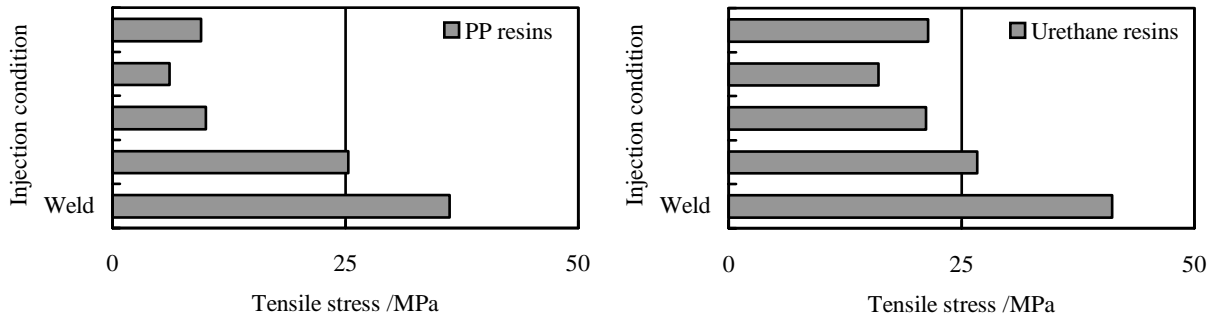


Fig.4 Tensile stress of PP and Urethane resins compound by injection in mold

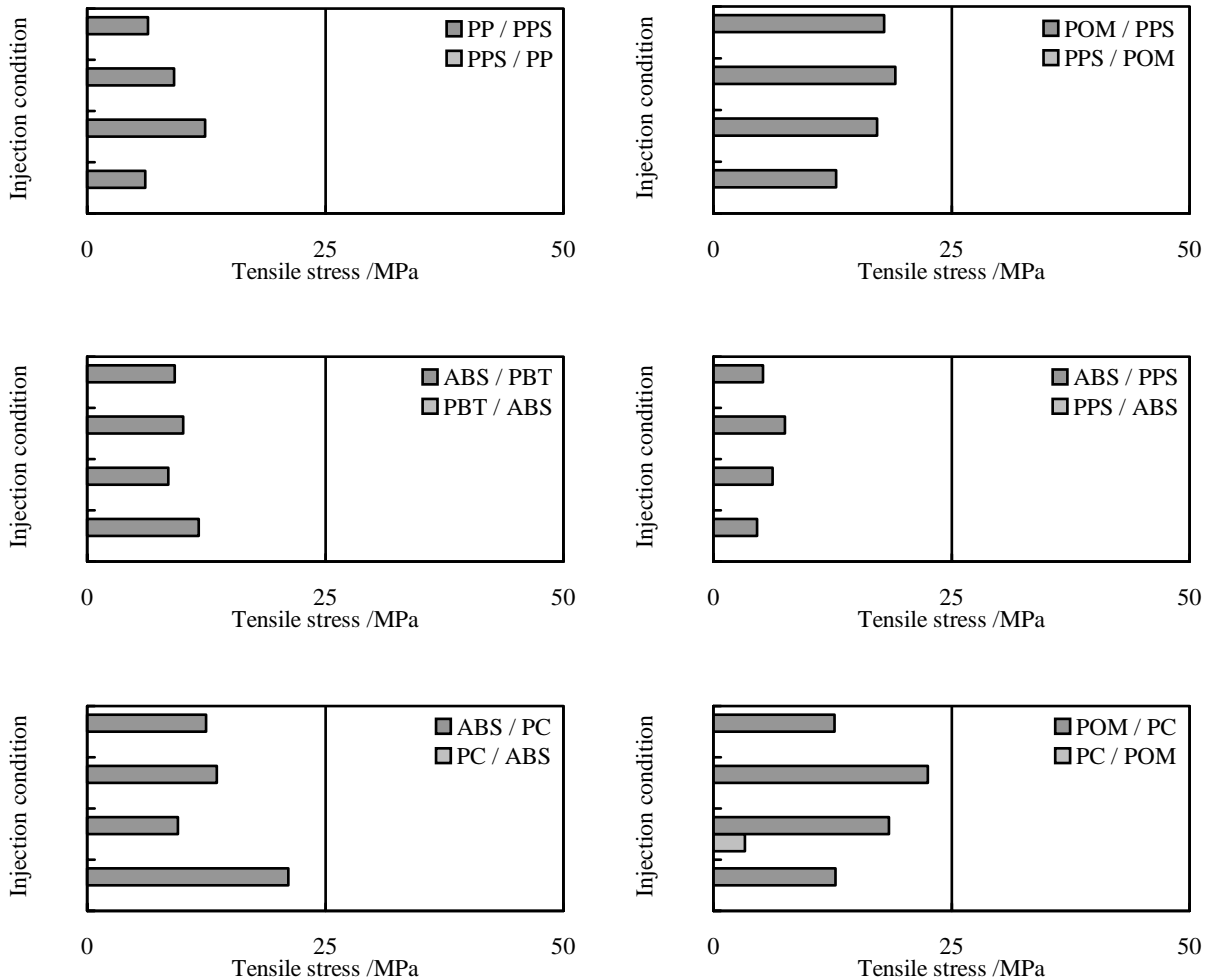


Fig.5-1 Tensile stress of between two kinds of resins compound by injection in mold

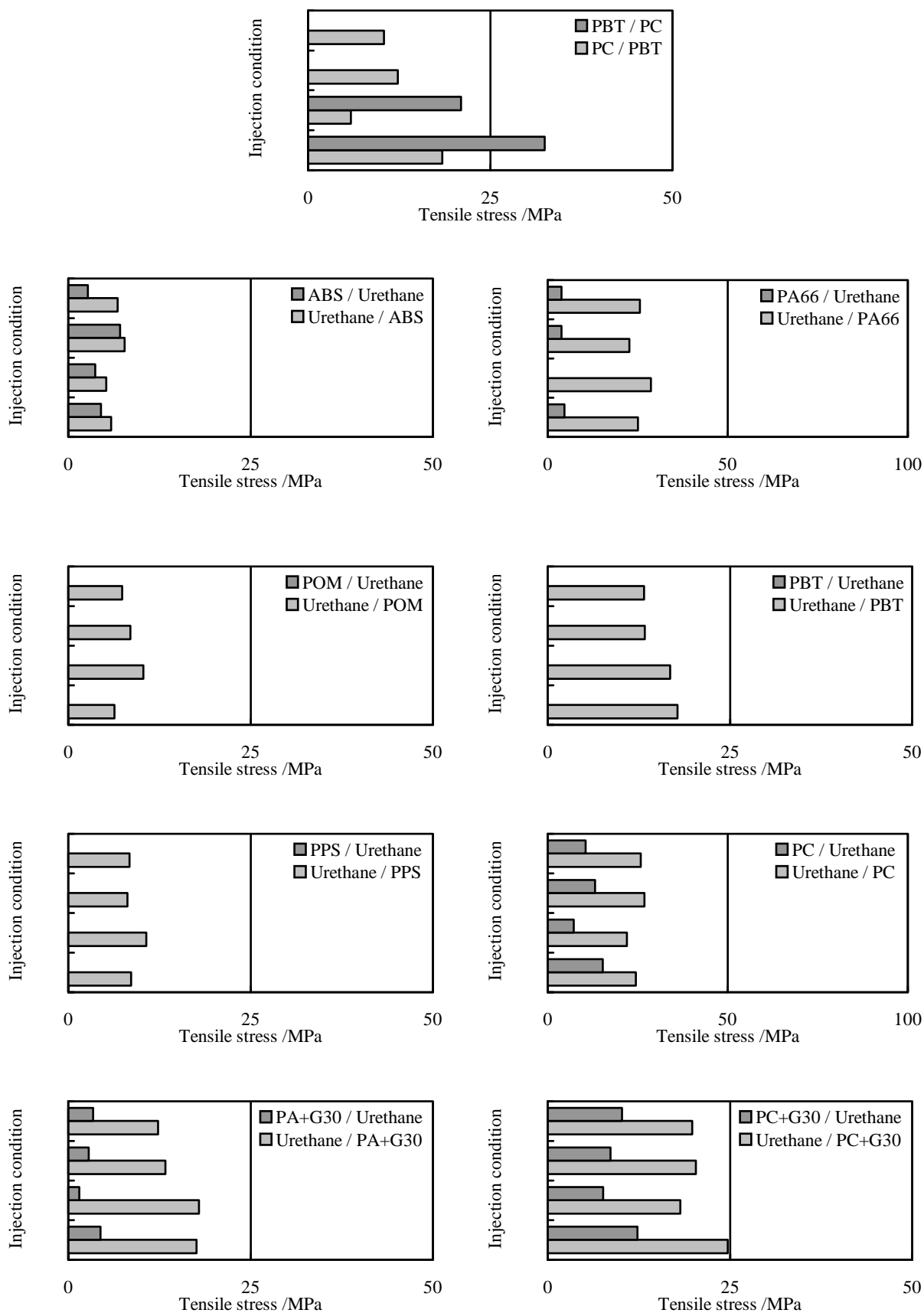


Fig.5-2 Tensile stress of between two kinds of resins compound by injection in mold

Table 4 Influence of injection condition on tensile stress

First resin	Second resin	Molding Speed	Molding Pressure	Molding temperature
PP	PPS	Small	Large	
POM	PPS	Small		
ABS	PBT	Small	Small	
ABS	PC	Small		Large
POM	PC	Large	Small	Small
PC	POM		Small	-
PBT	PC		Large	Large
PC	PBT	Small		Large
ABS	Urethane	Large	Small	Small
Urethane	ABS	Small		
PA66	Urethane			Small
Urethane	PA66		Small	
Urethane	POM	Small	Small	
Urethane	PBT		Small	Small
Urethane	PPS		Small	
PC	Urethane	Small		Small
Urethane	PC	Small		
PA+G30	PA	Small		Large
PC	PC+G30			
PA+G30	Urethane			Small
Urethane	PA+G30	Small	Large	Large
PC+G30	Urethane			Small
Urethane	PC+G30	Small		Large

3.3 UVランプによる界面接着性の改善

Table 1 に示した樹脂のうち、PA66、PPO、POM および Urethane の計 4 種類の樹脂を用い、同種樹脂間および Urethane 樹脂との接着性について検討した。接着界面に UV ランプを照射した場合の定性的な結果を、Table 5 に示す。また、一体成形が可能であった成形品の引張強さ

を、Fig. 6 に示す。Table 5 から、UV ランプの照射によって一体成形が不可能であった PPO と Urethane および POM どうしの接着がそれぞれ可能となることがわかる。

また、Fig. 6 に示すように、接着界面への UV ランプの照射は、PA66 どうしの接着および PA66 と Urethane との接着には殆ど効果はないものの、POM どうしの接着および PPO と Urethane との接着の場合、UV ランプの照射時間とともに接着界面の引張強さは増大しており、それぞれ約 9MPa (照射 120 秒) および約 3MPa (照射 60 秒) まで大きくなっていることがわかる。

通常、接着には最適のぬれ指数が存在し、被着体界面における極性成分および分散成分の表面張力がともに等しく、その結果界面張力がゼロになるとき、接着力は最大になる⁴⁾。UV ランプを用いて樹脂表面を照射することによって接着界面のぬれ指数が変化し、その結果、接着界面の引張強さに影響を及ぼしたものと考えられる。

Table 5 Improvement of interfacial adhesion performance by UV lamp

Second resin	First resin		
	PA66	PPO	POM
PA66			
PPO			
POM			
Urethane			×

: Combination of resin which can be adhered

× : Combination of resin which cannot be adhered

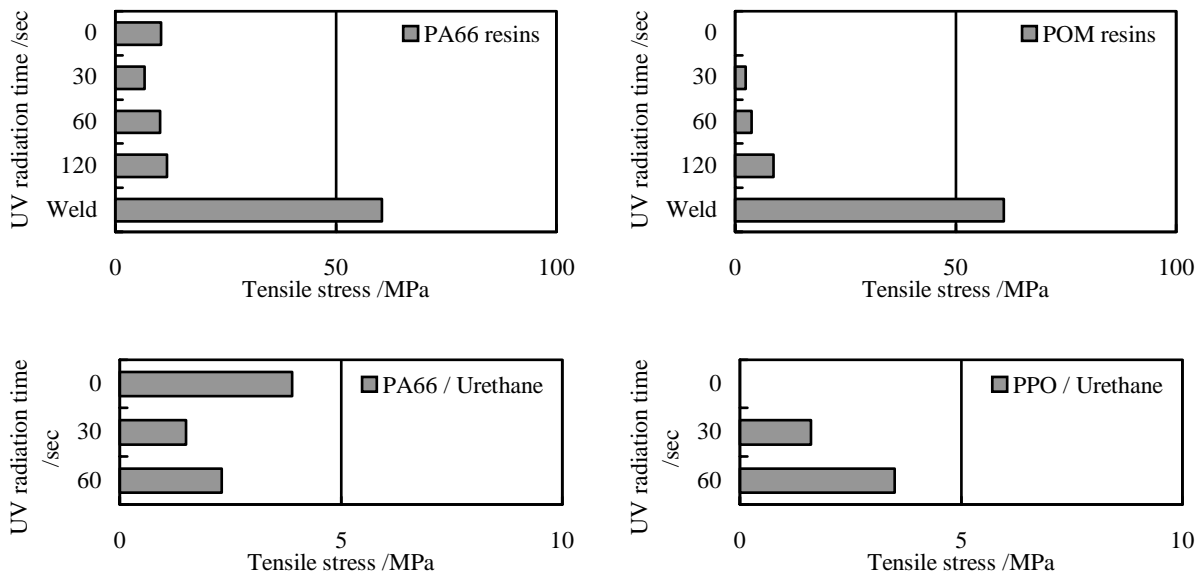


Fig.6 Tensile stress of between two kinds of resins compound in mold by UV radiation

3.4 ハロゲンランプによる界面接着性の改善

Table 1 に示した樹脂のうち、PP、PA66、PPO、POM および Urethane の計 5 種類の樹脂を用い、同種樹脂間および Urethane 樹脂との接着性について検討した。ハロゲンヒータで接着界面を局部加熱した場合の定性的な結果を、Table 6 に示す。また、一体成形が可能であった成形品の最大引張強度を、Fig. 7 に示す。なお、Fig. 7 には、Fig. 3 から予測される局部加熱直後の接着界面の温度を表示している。

Table 6 Improvement of interfacial adhesion performance by halogen lamp

Second resin	First resin			
	PP	PA66	PPO	POM
PP				
PA66				
PPO				
POM				
Urethane	x			

○ : Combination of resin which can be adhered
x : Combination of resin which cannot be adhered

Table 6 の結果からわかるように、ハロゲンランプを用いて接着界面を局部加熱すると、使用したほとんどの樹脂において接着性の向上が確認できる。PPO 樹脂どうしの接着については一体成形時には接着しているものの、冷却後、金型から取り出す際に剥離する現象が確認できた。これは、PPO 樹脂の収縮が非常に小さいことに起因するものと考えられる。一方、Fig. 7 からわかるように、PP および POM の同種の樹脂どうしを接着した場合、局部加熱による接着効果は非常に大きく、それぞれウレド成形品の引張強度の 77% および 82% まで達していた。しかしながら、PA66 どうしを接着した場合には、局部加熱による接着効果がほとんど現れていない。

本研究において使用した PPO は黒色を呈しており、Fig. 3 からわかるように、樹脂表面での熱の吸収が非常に大きい。また、本研究において使用した PA66 は薄黄色を呈しており、樹脂表面での熱の吸収は POM および PP よりも僅かに大きい程度であるが、接着界面からより深い領域まで伝熱していない可能性がある⁵⁾。そのため、PPO および PA66 の場合、ハロゲンランプを用いた局部

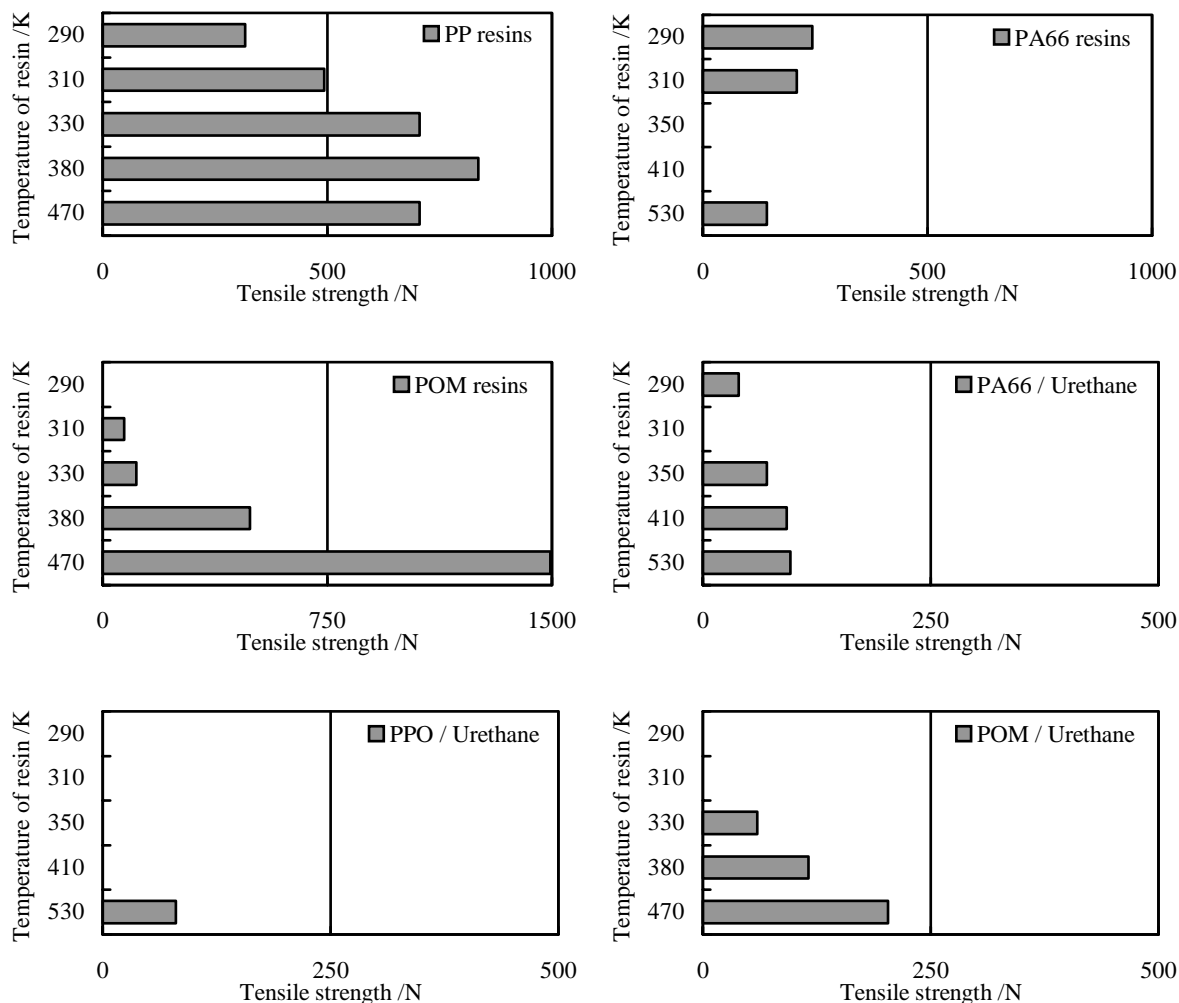


Fig. 7 Tensile strength of between two kinds of resins compound in mold by halogen radiation

加熱によって接着界面近傍のみが加熱され、接着効果が非常に小さくなったものと考えられる。したがって、接着面積および樹脂の表面温度とを考慮し、使用する樹脂に応じた最適な加熱条件を選定する必要がある。

一方、PA66/Urethane においては 10 秒の照射時間で未処理に対し約 2 倍の引張強度を示している。また、接着界面をハロゲンランプで局部加熱することによって、一体成形が不可能な樹脂に対しても接着が可能となり、接着性能の顕著な向上を確認することができる。とくに、PPO もしくは POM と Urethane とを接着した場合には、局部加熱による接着効果は非常に大きいことがわかる。

4. 結言

11 種類の樹脂材料を用い、引張強さの値により 2 種材料間の接着性能の現状について評価するとともに、UV ランプおよびハロゲンランプを用いて接着性能の改善を図った。結果は、次の通りである。

- 1) 接着性能の向上策として、2 次成形時の樹脂温度を高くすることが効果的であった。
- 2) Urethane などの耐摩耗性樹脂を製品の表面側に一体成形する場合、界面接着性能の観点から実製品の使用状況に応じて 1 次側樹脂として ABS、PA66、PA66+G30、PC もしくは PC+G30 が妥当であった。
- 3) 接着界面への UV ランプの照射によって、一体成形が困難な PPO 樹脂と Urethane 樹脂との接着および POM 樹脂どうしの接着が可能となった。
- 4) ハロゲンランプで 1 次成形の直前に接着界面の局部加熱を行うことによって、一体成形が困難な樹脂どうしの接着は 10 秒程度の時間で可能となり、接着性に劣る PP 樹脂および POM 樹脂では、母材強度の約 80% の引張強度まで接着性能を改善することができた。

以上のことから、接着界面を UV ランプで照射するか、もしくはハロゲンランプで局部加熱することによって、金型内で異なるプラスチック材料を、接着性能に優れた

状態で一体化して射出成形することが可能となった。

なお、本事業は、経済産業省「平成 13 年度補正即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業」の一環として、平成 14 年度において開発したものである。紙面の都合上、本稿では界面接着性能について報告した。本コンソーシアム研究開発では、実製品として水中ポンプ用耐摩耗性インペラの開発を行い、インペラの外面にウレタン樹脂を一体成形した製品の耐摩耗性について評価するとともに、水中ポンプ運転時のインペラの変形予測技術、1 次射出成形品の変形状態、界面破壊に関する数値モデルの構築およびインペラの実用性評価等についても実施した。詳細については、経済産業省から公開されている成果報告書を参照されたい⁶⁾。

最後に、本研究開発の実施に際し、懇切なご指導およびご教示を賜りました独立行政法人産業技術総合研究所高分子成形加工チーム長中山和郎様、財団法人プラスチック技術振興センター所長尾浦正幸様、奈良県プラスチック成型協同組合理事長奥田昭孝様ならびに国立奈良工業高等専門学校機械工学科教授小島耕二様に深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大塚正彦, 岡本利喜弘; NEC 技報, 53, No.3 (2000).
- 2) 前田丈志, 中山和郎, 堀内伸; 日本レオロジー学会第 13 回高分子加工技術討論会講演要旨集, 40(2001).
- 3) 安藤直樹; プラスチックスエージ, 49, No.3, 110(2003).
- 4) 畑敏雄; 日本接着協会誌, 18, 420(1982).
- 5) 尾浦正幸, 木原武久, 上田誠一; MOULDING, 13, No.2, 4(1989).
- 6) 平成 13 年度(第 1 次補正予算)地域新生コンソーシアム研究開発事業成果報告書「金型内一体成形による複合射出製品の高度化に関する研究開発」(2003).