新規異材樹脂接合技術

見 置 高 士*・望 月 章 弘・廣 田 晋 一・宮 下 貴 之

New Bonding Technology for Dissimilar Materials

Kohshi MIOKI*, Akihiro MOCHIZUKI, Shinichi HIROTA and Takayuki MIYASHITA (POLYPLASTICS CO., LTD., 973 Miyajima, Fuji, Shizuoka 416-8533, Japan) kohshi.mioki@polyplastics.com

Recently, it is increasing that double-shot molding technology using some engineering plastics is required particularly for molding parts such as sensors and connectors in automobile and electronics fields.

There are two major constraints in conventional double molding technology: (1) difference in melting temperature or softening temperature between primary and secondary materials, and (2) compatibility between primary and secondary materials. These limitations are obstacles to adopt double shot molding technology for joining molding parts with similar materials or dissimilar materials.

Joining mechanism of conventional double shot molding is fusing primary material by heat transfer and shear from secondary material flow. By changing from the fusion joining mechanism to use of a physical anchor, we thought it would be possible to overcome the aforementioned constraints and join between even if dissimilar materials.

As a result, we developed a technique that adopted laser etching on surface of primary material to remove resin and expose the glass fibers which then acts as an anchor for the secondary molding material. We named this process AKI-Lock® (Advanced Knitting Integrated Lock) and introduce its various features.

(Received on February 15, 2017)

Key Words : Double Molding, Dissimilar Material Joining, Laser Treatment, Physical Anchor, Airtightness

1. は じ め に

近年、自動車分野や電気・電子分野において部品のモジュール化や高機能化の影響から、樹脂-樹脂の接合技術を要求されることが増えている。例えば、センサ類やコイルボビンなど気密（水密）性が求められる部品には、PBT（ポリブチレンテレフタレート）樹脂やPPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂の二重成形技術が応用されてきた。PBTの二重成形においては、低融点PBTの活用や、PPSにおいては1次側成形時の金型温度を低く設定し、意図的に結晶化度を低くすることで2次側成形時の再熔融を促進させる工夫等が成されている。

しかし、従来の二重成形法は熔融した2次側樹脂からの伝熱と樹脂流動時のせん断によって1次側成形品を熔融させ融着する機構であり、制約として①1次・2次材料間の

融点差や軟化温度差、②1次・2次材料が同材もしくは相溶可能な材料、の2点がある。これらの制約ため、これまで異材樹脂接合へは広く適用が出来ないのが現状であった。

そこで、従来の二重成形の接合機構である熔融・融着を物理アンカーに変えることで上記①や②の制約が無くなるものと考え検討を行ってきた。その結果、レーザーエッチング処理によって1次成形品に添加されているガラス繊維を残したまま樹脂分を除去し、露出させたガラス繊維を2次成形時に物理アンカーとして機能させて接合する技術「AKI-Lock® (Advanced Knitting Integrated Lock)」を開発した。

本稿では、この新規異材樹脂接合技術の諸特性について紹介する。

2. 新規異材樹脂接合技術の概要

図1に本技術の作業手順について示す。初めに、ガラス繊維（GF）が添加された1次成形品を射出成形後、1次成形品表面にレーザーエッチング処理を施すことで接合させる箇所にガラス繊維が露出された状態を作製する。図2に1次成形品のレーザーエッチング処理面のSEM画像を示す。格子状にエッチング処理を施すことでガラス繊維がいずれの方向に配向していても、残存した樹脂部によってガラス繊維が保持できている様子が観察される。また、1次材料が除去された溝内には、突き出た多数のガラス繊維が四角形に残された1次材料表面の樹脂部間に橋渡し状に形成されており、これら露出したガラス繊維は2次側射出成形時に物理アンカーとして機能するであろうと考えられる（図3）。

3. 新規異材樹脂接合技術の諸特性

3.1 接合強度

表1、2に既存の二重成形（無処理）と本技術によって接合した同材および異材接合強さを示す。評価に用いた材料は、POM（ポリアセタール）、PBT、PPS、LCP（液晶

図1 本技術の流れ

図2 レーザーエッチング処理面（SEM）

図3 本技術における二重成形のイメージ図

ポリマー）である。試験片は長さ130 mm×幅13 mm×厚み6.4 mmの短冊状成形品を用い、二重成形後に引張り試験を行った。

表1、2より、無処理では評価を行ったすべての材料の組合せにおいて接合しない、もしくは接合強度が低いのがわかる。一方、本技術においては、1次材にガラス繊維が添加されていれば融点差や相溶性の有無にかかわらず異材であっても優れた接合強度が発現した。

これらの接合強度は、射出成形物のウエルド部分には劣るが、従来の二重成形や溶着技術より優れた接合強度である（PPS同材の接合 本技術：約55 MPa、ウエルド強度：約70 MPa、熱板溶着：約50 MPa、従来二重成形：約45 MPa）。

本技術は1次成形品に添加されているガラス繊維をアンカーとする物理的な接合であるため、従来の接合で必要不可欠であった材料間の相溶性や融点差が不要であり、材料を選ばない接合方法と考えられる。

3.2 耐久性

本技術はレーザーエッチング処理により1次成形品の樹脂分を除去する工程があるため、レーザーによって樹脂劣化物や炭化物が接合面に残留する可能性がある。短期機械特性として樹脂劣化物の影響が現れなくても、高温雰囲気中に長期放置された場合機械特性に影響を及ぼすことが懸念される。そこで耐久性の評価指針であるHA（ヒートエージング）特性の測定を行った。またレーザーエッチング処理によってガラス繊維の表面処理剤（収束剤等）も同時に除去されていると想定されるため、ガラス繊維と樹脂間の界面の耐環境性を評価することを目的にPCT（プレッシャーコッカー試験）も行った。

ガラス繊維強化PPSにおけるHA結果を図4、PCT結果を図5に示す。ともに縦軸は、初期強度を100とした相対値で示している。いずれの結果においても、本技術による

表1 無処理品の接合強度（単位：MPa）

1次材	2次材	POM		PBT	PPS		LCP
		非強化	GF強化	GF強化	GF強化	GF+無機	GF強化
POM	非強化	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず
	GF強化	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず
PBT	GF強化	接合せず	接合せず	接合せず	0.2	0.2	0.5
PPS	GF強化	接合せず	接合せず	接合せず	0.8	0.6	0.8
	GF+無機	接合せず	接合せず	接合せず	0.6	0.6	0.6
LCP	GF強化	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず

表2 レーザーエッチング処理品の接合強度（単位：MPa）

1次材	2次材	POM		PBT	PPS		LCP
		非強化	GF強化	GF強化	GF強化	GF+無機	GF強化
POM	非強化	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず	接合せず
	GF強化	10.7	23.8	23.8	23.8	23.8	16.8
PBT	GF強化	10.7	23.8	24.5	24.5	24.5	16.8
PPS	GF強化	10.7	23.8	24.5	53.3	29.0	16.8
	GF+無機	9.1	23.0	23.0	29.0	29.0	16.8
LCP	GF強化	10.3	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8

図4 ヒートエージング試験結果

図5 PCT試験結果

表3 気密性 (エアーリーク試験)

		2次材			
		POM (非強化)	PBT (GF強化)	PPS (GF強化)	LCP (GF強化)
1次材	PBT (GF強化)	> 0.4 MPa (母材破壊)	> 0.4 MPa (母材破壊)	—	—
	PPS (GF強化)	—	—	> 0.4 MPa (母材破壊)	> 0.4 MPa (母材破壊)
	LCP (GF強化)	—	—	> 0.4 MPa (母材破壊)	> 0.4 MPa (母材破壊)

接合品とPPS射出成形品（ダンベル試験片）とでは同様の結果を示し、樹脂劣化物等起因と思われる異常値は観察されなかった。また、IR（赤外分光光度計）における異物分析においても樹脂劣化物を示す吸収は観察されなかった。以上の結果からレーザーエッチング処理を行っても、樹脂劣化物や炭化による機械特性低下への影響はほとんどないと考えられる。

3.3 気密性

表3に本技術による気密性（エアーリーク試験）の試験結果、図6に試験方法の概略、図7に破壊に至った試験片を示す。1次成形品として、 $\phi 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}^t$ の円盤中央に $\phi 20 \text{ mm}$ の貫通穴が開いたドーナツ形状の成形品を用いた。レーザーエッチング処理は貫通穴に沿って5 mm幅で

図6 気密試験方法の概略

図7 試験片の破壊形態（母材破壊）

図8 接合面の表面

図9 接合部の断面

施し、2次成形品は1次側円盤中心の貫通穴を塞ぐように $\phi 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}^t$ で成形を実施し、エアーリーク試験を行った（図6）。なお、評価材料については1次材料にガラス繊維強化PBT（黒色）、ガラス繊維強化PPS（黒色）、ガラス繊維強化LCP（黒色）を、2次材料にはPOM（ナチュラル色）、ガラス繊維強化PBT（ナチュラル色）、ガラス繊維強化PPS（ナチュラル色）、ガラス繊維強化LCP（ナチュラル色）を用いた。異材料の組合せであっても気密性は維持されており、破壊に至るまで昇圧し気密性を確認したが、気体の漏れは発生しなかった（表3）。

気密性の発現理由としては大きく二つの要因があると考えられる。一つは2次成形時の流動せん断によりレーザー加工溝がカシメられていること、もう一つは2次側材料の成形収縮による圧着効果が考えられる。気密性の発現メカニズムを検討する目的で、接合部の強制剥離面と接合断面

図10 収縮による圧着のイメージ図

図11 耐水圧試験片（試験管形状）

図12 破壊した耐水圧試験片

の観察を行った（観察を容易にするために、ここでは横縞のエッチングデザインを用いた）。図7～9で示したサンプルは1次材料にガラス繊維強化PBT（黒色）、2次材料にPOM（ナチュラル色）を用いた試験片である。

図8に2次成形前の接合面と2次成形後の強制剥離面を、図9には接合断面写真（切断後研磨仕上げ）を示す。2次成形後の強制剥離面から、2次材料の流動せん断によってレーザー処理溝が倒れ込み2次材料を溝内に挟み込んだ状態になっていることが観察された。接合断面観察においても同様であり、変形した溝と巻き込まれた2次材料の様子が観察できる（流動方向は写真右から左に進む）。これらの観察結果より、異材接合であっても気密性が発現する理由の一つとして、処理溝が2次材料の流動によってカシメられることが考えられる。

また、現時点では定量化や測定は難しいが、2次材料の成形収縮によって生まれる圧着力も気密性の発現理由として考えられる。ここでいう圧着力とは、2次材料が収縮する際、1次成形品によって拘束されていることにより接合面に発生する力であり、成形収縮によって発生する応力から応力緩和分を引いた力が圧着力として残留していると予

図13 谷（溝）面積のイメージ図

図14 谷面積と接合荷重（エラストマー）

想できる（図10に成形収縮によって溝ピッチが狭くなる方向の圧着のイメージを示す）。したがって、本技術では処理溝のカシメと2次材料の収縮による圧着効果によって、異材接合であっても気密性が発現していると考えられる。

3.4 耐水圧性

水廻り部品や配管分野においても接合のニーズがあるため、耐水圧性についての試験を行った。図11に示す試験管形状の試験片を用い、ガラス繊維強化PPS同材同士で接合させ評価を行った。その結果、水圧で25～30 MPaの耐圧性が確認された。更に、破壊においては図12に示すように接合部では破壊せず、2次成形品のウエルド部から母材破壊に至っていることが確認された。

4. エラストマーとの接合

本技術は1次材に添加されたガラス繊維を物理的なアンカーとして用いる接合技術であるため、溝に流れ込みガラス繊維のアンカーが転写できるのであれば、エラストマーとの接合も可能である。ガラス繊維強化PPSと熱可塑性

エラストマーであるEEA（エチレンアクリル酸エチル共重合体）を用い、接合強度を測定した。また、上記のように弾性率が大きく異なる材料同士の組合せにおいては（特にガラス繊維に保持される側の材料剛性が著しく低い場合）、接合面積に対する谷（溝）の面積比が強度に大きく影響することが予想される。そこで、谷（溝）の面積比の違いによる強度への影響について評価を行った。図13に示すように各処理ピッチ（大、小）に対し、谷（溝）となる処理部の面積比とその時の接合強度を求めた。その結果を図14に示す。図14より、本技術を用いればエラストマーであっても接合が可能であることがわかる。また、接合強度と谷（溝）面積比に対して直線関係が認められ、谷面積：70%以上から接合強度が上昇する傾向があり、90%でピークを迎えた。それ以上の比率では1次側の山にガラスの保持が出来ないと考えられるため、接合強度は低下する傾向が認められた。これらの結果より、エラストマーのような剛性の低い材料を2次材として接合させる場合には、最適な処理面積に調整することが必要であると考えられる。

5. 応用技術検討

これまで本技術の諸特性として、二重成形を前提として

各種データを述べてきた。二重成形による接合は成形コスト面や変形という観点から、溶着等の接合よりも劣る場合がある。特に変形については対策が困難である。なぜならば、溶着等と比較すると二重成形においては1次側と2次側との接合時の収縮差が著しく大きいからである。そこで、応用技術検討として溶着や接着の下処理として本技術の有用性を検証した。

5.1 超音波溶着の下処理としてのレーザーエッチング処理

レーザーエッチング処理を超音波溶着の下処理として用いると考えると、この処理によって片側のガラス繊維を露出させておき、溶着によって溶解した樹脂分を処理部に流し込みアンカーとして圧着する機構が考えられる。結晶性樹脂における超音波溶着では、一般的に接合強度の高いジョイント形状はシェアジョイント（図15）であるが、上記機構を考慮した場合、テーパ部を圧入し超音波を印加しせん断発熱させることから、摩擦によって処理溝が潰されてしまうことが予想できる。そこでエネルギーダイレクターについても併せて評価を行った（図15）。

測定結果を図16に示す。シェアジョイントでは、超音波を印加した段階で処理溝が潰されることを懸念していた

図15 ジョイント形状とレーザーエッチング処理部（太線：エッチング処理部）

図16 超音波溶着の下処理としてのレーザーエッチング処理の効果

図17 接着試験片 (網掛け部: エッチング処理部)

が、摺動するテーパー部だけでなく底面までレーザーエッチング処理を施した効果のためか、若干の破壊荷重の向上が認められた。また、エネルギーダイレクターにおいても接合強度の向上が確認された。特筆すべきは、通常の超音波溶着においてはほとんど接合しない異種材料の組合せにおいても接合できるという点であり、例えばガラス繊維強化PBTとガラス繊維強化PPSの組合せにおいても超音波接合が可能であった。相溶しない材料間においてもガラス繊維によって物理的に接合ができた。

5.2 接着剤の下処理としてのレーザーエッチング処理

通常、接着剤による接合は樹脂と接着剤の相性があるため最適な接着剤種を選択する必要がある。接着工程の下処理としてレーザーエッチング処理を行い、接着剤がガラス繊維と絡み合い強固に接合できれば、接着剤と樹脂の相性とは無関係に接合が可能であると考えられる。図17に評価に用いた試験片の概要、図18に試験結果を示す。レーザーエッチング処理は試験片双方の接合面に施し、一液エポキシ系接着剤を用いて評価を実施した。接合材料は、ガラス繊維強化POM、ガラス繊維強化PBT、ガラス繊維強化PPS、ガラス繊維強化LCPを用い、それぞれ全組合せについて評価を行った。超音波溶着の結果と同様、全組合せにおいてレーザーエッチング処理を下処理として施すことで破壊荷重の向上がみられ、特に接着が難しいPOMに

図18 接着の下処理としてのレーザーエッチング処理の効果

おける効果は大きいと考えられる。

おわりに

新規異材樹脂接合技術は、1次材に添加されたガラス繊維を物理的なアンカーとして用いることで接合力を発揮させる新たな接合技術であり、ガラス繊維の補強効果のある高強度な接合界面が形成できる画期的な手法である。また、2次成形時のカシメ効果や2次材料の樹脂収縮による圧着効果によって、異材接合であっても気密性も発現させることが可能である。原則として、1次材料側は繊維強化材料であることが求められるが、2次材料の選定には制約はなく、従来の二重成形よりも幅広い材料の組合せで接合が可能となる。例えば、成形品骨格に高剛性なガラス繊維強化樹脂を用い、表層には外観の優れた非強化樹脂を接合させれば高剛性と良外観の両立が可能となる。また、高剛性の骨格を持つ歯車の歯面に高摺動樹脂を接合することや、ガラス繊維強化樹脂のボディでありながら非強化PBTのヒンジ部を有したコネクタ、ガラス繊維強化樹脂のケースに非強化POMのスナップフィット部を接合させるといったことも可能と考えられる。

見置 高士；ポリプラスチックス(株) 研究開発本部テクニカルソリューションセンターデザイン物性グループ研究員 (〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地)。2011年ポリプラスチックス(株)入社。現在に至る。専門は、高分子成形加工、二次加工。

廣田 晋一；ポリプラスチックス(株) 研究開発本部テクニカルソリューションセンターデザイン物性グループ主任研究員 (〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地)。2006年ポリプラスチックス(株)入社。現在に至る。専門は、二次加工 (接着・溶着)、高分子物理。

望月 章弘；ポリプラスチックス(株) 研究開発本部テクニカルソリューションセンターデザイン物性グループ研究員 (〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地)。1984年ポリプラスチックス(株)入社。現在に至る。専門は、高分子成形加工、二次加工、機械加工。

宮下 貴之；ポリプラスチックス(株) 研究開発本部テクニカルソリューションセンターデザイン物性グループグループリーダー (〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地)。1990年ポリプラスチックス(株)入社。現在に至る。専門は、プラスチックメッキ、熱伝導材料。