同時複合射出成形法を用いた POM/PLA 二層成形品の界面接着強度

長 井 聡^{*1}・伊 東 顕^{*2}・Wongsriraksa Patcharat^{*3}・
Supaporn Thumsorn^{*3}・Yew Wei Leong^{*3}・
山 田 和 志^{*3}・濱 田 泰 以^{*3}

Interfacial Adhesive Strength of Two Layered Polyoxymethylene/Poly(lactic acid) Molding by a Simultaneous Composite Injection Molding Process

Nagai, Satoshi^{*1}/Itou, Akira^{*2}/Patcharat, Wongsriraksa^{*3}/
Thumsorn, Supaporn^{*3}/Leong, Yew Wei^{*3}/
Yamada, Kazushi^{*3}/Hamada, Hiroyuki^{*3}

Simultaneous Composite Injection Molding (SCIM) is an important method for evaluating interfacial adhesion between two distinct polymers. SCIM was performed to combine Polyoxymethylene (POM) and Poly (lactic acid) (PLA). These two polymers are different in terms of chemical as well as crystalline structures but successful combination of POM and PLA is possible due to the presence of compatible functional groups in both components. The interfacial strength between POM and PLA phases is evaluated by performing tensile tests on the SCIM specimens. The interfacial strength is extremely high because of the diffusion of the PLA molecules into the POM phase, particularly POM spherulite. The adhesion between PLA and POM or even POM/PLA blends is shown to be stronger than the adhesion between PLA and itself.

Key words : Polyoxymethylene, Poly(lactic acid), Simultaneous composite Injection Molding

1. 緒 言

ポリアセタール (POM) は高い結晶性を有し、機械的強度、耐熱性のバランスの取れたエンジニアリングプラスチックである。特に、摺動性、耐薬品性、耐疲労特性に優れたことを特徴としている。一方、衝撃強度や塗装・印刷

などの表面装飾性にやや劣っており、他樹脂とのブレンドによる改質が試みられている¹⁾。POM と他樹脂とのブレンドの研究としては、熱可塑性ポリウレタン (TPU) による耐衝撃性の改良²⁾などが行われている。最近、植物由来のポリマーであるポリ乳酸 (PLA) と POM のブレンド材料の研究もされている。特に POM 過剰組成において POM の伸びの 2 倍以上になるなど、POM に PLA を少量添加することで靱性が改良されることが著者らの研究において明らかになった³⁾。この POM と PLA のブレンド材料は、各々別個のガラス転移温度 (T_g) を示す非相溶系である。しかし、走査型電子顕微鏡観察において明確な海島構造を示さない。すなわち、極めて特異なモルフォロジーを有するブレンド材料であることが明らかとなっている。

POM の表面改質として、POM 表面に PLA 層を設けることは、塗装・印刷などの表面装飾に有用な方法である。また、最近の環境意識の高まりから、PLA のような植物由来のポリマーの利用が切望されている。逆に、PLA の表面改質として PLA 表面に POM もしくは POM/PLA ブレンド層を設けることは、摺動性や耐薬品性を向上させる方法となる。

^{*1} 三菱エンジニアリングプラスチックス(株)

第3事業本部技術部

平塚市東八幡 5-6-2 (〒254-0016)

Technology Department Business Division III, Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.

5-6-2, Higashiyawata, Hiratsuka, Kanagawa 254-0016, JAPAN

MEP0596@notesgw.m-ep.co.jp

^{*2} 三菱ガス化学(株)四日市工場

四日市市日永東 2-4-16 (〒510-0886)

Research and Development Department, Yokkaichi Plant, Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.

2-4-16, Hinagahigashi, Yokkaichi, Mie 510-0886, JAPAN

^{*3} 京都工芸繊維大学

京都市左京区松ヶ崎橋上町 (〒606-8585)

Kyoto Institute of Technology

Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto City, Kyoto 606-8585, JAPAN

2010.11.29 受理

一方、射出成形技術による表面改質方法として、インサート成形法あるいは二色成形法などの複合成形法が代表的な成形法として実用化されている。しかし、インサート成形法は金属または他樹脂部品の製作工程や金型内への挿入工程を必要とする。また、二色成形法では一次射出成形品製作工程というように加工方法として二工程以上を要する。その結果、工程が複雑になる欠点を有する。そこで、更に簡略化した成形技術として、複数樹脂を一工程で射出成形し、一成形品を形成する複合射出成形法が開発されている。その代表的な成形法が1970年代の初めにイギリスのICI社で開発された共射出成形法（サンドウィッチ成形）である。共射出成形法は、一次と二次射出の開始時間をわずかにずらし、しかも共通ゲートを用いる。この方法により、スキン層となる一次射出材にコア層となる二次射出材が潜り込んだサンドイッチ構造を有する成形品を製作することが可能となった^{4)~10)}。

また、異なるシリンダーから2つの材料を交互に射出する二色成形法は、樹脂間の接着強度に課題がある。そこで、2つの樹脂が溶融状態で接着面を形成する射出成形法として同時複合射出成形法（Simultaneous Composite Injection molding）が筆者らによって提案された^{11)~12)}。

本研究ではPLAとPOMもしくはPOM/PLAのブレンド材料を用いて多層構造の射出成形品を作製した。更に、これらの成形体が、接合界面において十分な接着強度を有するかを検討した。また、併せてPOMとPLAの接着機構を解明する事を目的とする。

2. 実 験

2.1 材料およびその特性

本報告で用いた材料は、POMに三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製のコポリマー/ユピタル V 20-HEを用い、PLAにユニチカ(株)製のテラマック TE-2000を用いた。これら材料の基本的物性を表1に示す。

Table 1 Basic properties of POM and PLA

Resin Grade	Unit	POM	PLA
		V 20-HE	TE 2000
Comonomer Content	$[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ (By mol ratio)	20	—
MFR (@190℃, 2.16 kg)	g/10 min	10	10
Tc	℃	131	104 ^{a)}
Tm	℃	155	165
Tg	℃	-62.4	60.4
Crystallinity	%(Measured by DSC)	43	39 ^{b)}
Flexural Strength	MPa	62	98
Flexural Modulus	GPa	1.68	3.43
Tensile Strain at Break	%	146	3
Charpy Impact Strength	kJ/m ²	5.1	1.6

a) C. Migliaresi, D. Cohn, A. De Lollis and L. Fambri, *J. Appl. Poly. Sci.*, **43**(1), 83(1991)

b) Zhao, Youliang ; Shuai, Xintao ; Chen, Chuanfu ; Xi, Fu, *Chemistry of Materials*, **15**, 2836 – 2843(2003)

2.2 試料調整および試験片作製

POMとPLAのブレンド試料は、POM/PLAの重量比を80/20, 60/40, 40/60および20/80とし、池貝(株)製2軸押出機PCM-30を用いて作製した。シリンダー設定温度200℃、スクリー回転数120 rpmで押し出し成形を行い、押出機のダイを通過後、水冷、ペレタイズすることでペレットを得た。

物性測定用ウエルド試験片は、Po Yuen Co. Ltd.(株)製50 t 2シリンダー射出成形機を用いて作製した。2シリンダーは2つのノズルを有し、全く別個に動作するものである。異なる2種類の材料を各々のシリンダーに入れ、異樹脂の同時複合射出成形を行った。金型は、ASTM規格に準拠したものを用いた。また、表2に示す組合せでPOM又はPOM/PLAブレンド材とPLAの同時複合射出成形を行い、2材料間にウエルド界面を有する試験片を作製した。この際の試験片の模式図を図1に示し、射出成形条件を表3に示す。

また、比較に用いたウエルド無しの引張試験片は、住友重機械(株)製射出成形機Promat 240/100を用いて行った。シリンダー温度200℃、射出速度45 mm/sec、保圧40 MPa、保圧時間25 sec、金型温度80℃でASTM規格に準拠した引張試験片を作製した。

Table 2 Specimen designation of POM or POM/PLA blend with PLA or POM

Specimen Designation	Injection Unit 1 (POM : PLA Blend Ratio wt%)	Injection Unit 2
POM-PLA	100:0	PLA
80:20 PLA	80:20	
60:40-PLA	60:40	
40:60-PLA	40:60	
20:80-PLA	20:60	
PLA-PLA	0:100	POM
POM-POM	100.0

Fig.1 Illustration of weld line co-injection molding specimen

Table 3 Molding condition in two-layer molding

Mold Temperature (℃)	Injection Temperature (℃)	Holding Pressure (MPa)	Injection Rate (mm/sec)
80	200	40	45

2.3 評価

2.3.1 引張試験

引張試験にはインストロン型引張試験機の Instron Co. Ltd.製 Type 4206 を用いた。クロスヘッドスピードは5 mm/min, 測定温度27℃で行った。再現性を確認する為、最低5本の試験片評価を行った。

2.3.2 アイゾット衝撃試験

アイゾット衝撃試験用試験片は、引張試験片の両端を切断し作製した。ノッチ切削の代わりにウエルド部に生成したVノッチをノッチとみなし、東洋精機製作所(株)製アイゾット衝撃試験機にて試験を実施した。ハンマーには5 J用を用いた。再現性を確認する為、最低5サンプルの評価を行った。

2.3.3 試験片の界面観察

ウエルド界面の POM 表面の観察用サンプルは、試験片の中心部の小片をジクロロメタン (CH_2Cl_2) により PLA 部分のみを溶解抽出し作製した。溶解抽出は、超音波洗浄機で30分間、溶媒を替えて繰り返し3回行った。PLA 溶解後の小片の POM 側表面を Au-Pd 蒸着後、日立製作所製の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立 S-4200) で観察した。

また、POM と PLA の熔融状態での樹脂界面の冷却によるモルフォロジーの変化を観察するために、図2に示すサンプルを作製した。まず、顕微鏡用カバーガラス2枚に厚み約5 μm の POM/PLA のフィルムを重ねて挟み、200℃に設定したPMC社製ホットプレート DATA PLATE 上に置き樹脂を熔融した。熔融後約5秒後に机上に移し、室温下放冷した後、カバーガラスから複層フィルムを取り出した。さらに CH_2Cl_2 を用いて複層フィルムの PLA 部分を溶解抽出した。得られた POM フィルムの PLA 接着側表面を Au-Pd 蒸着後、FE-SEM 及び Digital Instruments 社製 Nanoscope IIIa 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。AFM による観察は、タッピングモードで行った。また、同様に作製した POM 単層フィルムについてもガラスプレート接触面を観察した。

3. 結果と考察

3.1 POM/PLA ブレンド試料と PLA の界面接着強度

3.1.1 引張強度

ウエルド引張試験片の引張試験後のサンプル形状観察写真を図3に示した。色相の変化している部位がウエルドラインであり、黒線は試験片の中心位置を示している。40:

Fig. 2 Sample preparation of melted film adhesion

60-PLA, 20:80-PLA および PLA-PLA のみがウエルド部で破断した。一方、POM 単体や PLA 添加量が 20 wt% 及び 40 wt% の場合では、POM 部分もしくは POM/PLA ブレンド試料部分で破断しており、ウエルド部以外での破断となった。

次に、引張強度の試験結果を図4に示した。ウエルドのある2色成形試験片の引張強度は、2種類の材料のうち、引張強度の低い材料の引張強度とほぼ同じ値を示した。このことは、ウエルド部での界面接着強度が著しく低下していないことを示す。

3.1.2 ウエルド衝撃強度

POM/PLA ブレンド材と PLA の界面接着強度をアイゾット衝撃試験により評価した結果を図5に示す。本試験ではウエルド部をノッチと見なして行っており、Vノッチを切削しない手法で評価を行った¹³⁾。その結果、POM 含有率が高いほど高い衝撃強度を示した。PLA と PLA 間の接着強度より、PLA と POM 間の接着強度が高いことは、異なる2種類の樹脂間に強い相互作用が存在していることを示唆しており、極めて特異な現象であると考えられる。

3.2 ウエルド面の表面構造

PLA と POM 又は POM/PLA ブレンド材のウエルド界面付近を CH_2Cl_2 で処理することで PLA を除去し、ウエルド界面の POM 表面を露出させた。それら試験片の FE-SEM 写真を図6に示す。POM-PLA では、POM の球晶

Fig. 3 Appearance of tensile fractured specimens: (a) POM-PLA; (b) 80:20-PLA; (c) 60:40-PLA; (d) 40:60-PLA; (e) 20:80-PLA; (f) PLA-PLA; I and II indicate the sections injected from units 1 and 2, respectively.

Fig. 4 Tensile strength of weld line specimens consists of POM/PLA blend and PLA

Fig. 5 Impact strength of weld line specimens consists of POM/PLA blend and PLA indicated by symbol

表面に無数の凹部が見られる．一方，POM/PLA ブレンド材の表面を観察すると，PLA 含有量の増加に伴い，凹部のサイズが小さくなり，球晶ドメインの界面が明瞭に区別される表面形態を示した．

3.3 POM フィルムと PLA フィルムの溶融接着面の観察-1

PLA と POM のウエルド界面で観察される POM 表面の凹部の生成の理由を調べる目的で，厚さ $5\mu\text{m}$ の POM フィルムと PLA フィルムとの溶融接着による球晶内の凹部の生成について検討した．それらの結果を図 7 (Sample A) および図 8 (Sample B) に示す．まず，POM フィルム単体で行った Sample A であるが，この場合 POM フィルムの表面は，ガラスに接触していることになる．図 7(a) の A 1 および A 2 部分を 3000 倍に拡大した際の FE-SEM 写真を図 7(b) および(c) に示す．A 1, A 2 共に薄く放射

Fig. 6 Etched morphologies at the weld line region for specimens: (a)POM-PLA; (b)80:20-PLA; (c)60:40-PLA; (d)40:60-PLA; (e)20:80-PLA

Fig. 7 FE-SEM photographs of POM surfaces contact with glass plate, Sample A

状の凹部が生成していることが判る。

次に、PLA と POM のフィルムの接着部分の FE-SEM 写真図 8 (Sample B) であるが、図 8(a) の低倍率の写真における B1 部分は凸部であり PLA と接触していた部分である。一方、B2 部分は PLA とは接触しておらず空気と接していた部分である。図 8(b) および (c) に示す拡大写真を比較すると、PLA と接触している B1 部分には深い凹部が観察される。しかし、空気と接触している B2 部分には B1 部分ほど大きな凹部は観察されない。B2 部分の形状は、ガラスと接触している A1 および A2 と類似した形状を示していることが FE-SEM 写真より見て取れる。従って、POM が PLA と接触した場合に深い凹部が形成されること、空気もしくはガラスと接触している部分では大きな凹部は生成しにくいことが明らかとなった。

3.4 POM フィルムと PLA フィルムの溶融接着面の観察-2

さらに詳細な知見を得るために、上記の Sample A と Sample B の表面を AFM で観察した結果を図 9 および図 10 に示す。図 9 に示すように、POM 単体からなる Sample A はほぼ平坦な表面である。一方、図 10 に示すように、POM および PLA の接着界面である Sample B を観察した AFM 像では深さ $2\sim3\mu\text{m}$ の凹部が観察され、図 10(b) のようにその内部には繊維状の POM のフィブリルが確認できる。すなわち、表層部の POM 球晶内には、PLA 部分と POM フィブリル部分が存在することがこれら AFM 観察結果より明らかとなった。

3.5 POM フィルムと PLA フィルムの接着機構

POM フィルムと PLA フィルムの接着機構について考察する。まず Sample A の POM フィルム単体の冷却固化時の表面固化機構をモデル化したものを図 11(A) に示す。POM がガラスプレートに挟まれて冷却固化する場合、表層の POM は球晶を形成しながら固化が進む。球晶の密度は周囲の溶融樹脂の密度に比べ大きい。従って、球晶成長に伴い球晶外部から球晶表面方向に溶融状態の POM が移

動しながら、POM 球晶は成長を続ける。その結果、球晶付近の体積は小さくなる。このようにして、結晶化により負圧が発生することは、多数報告されている^{14)~16)}。Sample A の場合では、POM 表面とガラス表面間に相互作用は小さく、POM 表面はガラス表面に固定されていない。その結果、POM フィルム全体が収縮することとなる。

一方、Sample B に示す POM フィルムと PLA フィルムの界面固化機構モデルを図 11(B) および図 12 に示す。POM と PLA では POM の方が結晶化温度が高く且つ結晶化速度も早い。逆に PLA の方が結晶化温度が低く結晶化速度も遅い^{17)~18)}。従って、POM 層で最初に球晶の成長が始まるが、その時点で PLA は結晶化温度に到達せず、溶融状態を維持したままである。POM の球晶成長に伴って負圧が発生し、負圧を補う為に、周囲から POM が球晶成長部へ移動する。次に、POM と PLA 界面近傍での POM 球晶成長について考える。本研究で用いた POM は、オキシメチレンとオキシエチレンのランダムコポリマーである。オキシエチレンのみから構成されるホモポリマーであるポリエチレングリコール (PEG) と PLA とは相溶化するこ

Fig.9 AFM image of POM surfaces contact with glass plate, Sample A

Fig.8 FE-SEM photographs of V 20 film surface after removal of PLA film treated by CH_2Cl_2 , Sample B

とが知られている¹⁹⁾。それ故、POMとPLAのブレンドにおいて、共重合体化されたPEG部分とPLAが部分的に相溶化されていると考えられる。その為、POM/PLA界面付近のPLAはPOMと容易に層分離しない。このようなPOMとPLAの部分的な相溶化があるが故に、POMの移動に追従してPLAも移動する事が可能となる。

また、Sample AのPOMフィルム単体では、フィルムの平面方向の収縮に制約が無いことは先に述べた。一方でPLAの結晶化度はPOMに比べて小さいことから、Sample

Bの場合のPLAフィルム部分の平面方向の収縮はSample AのPOMフィルム単体に比べ極端に小さいと考えられる。従って、Sample BではPLAフィルムの影響でPOMフィルムの平面方向の収縮は抑制される。その結果、POM球晶の成長過程において、平面方向のPOM球晶の中心間距離が固定される。従って、POM球晶成長に伴う平面方向の収縮を、厚み方向での熔融POMもしくはPLAの移動が補うこととなる。すなわち、POM層とPLA層の界面の熔融POMおよびPLAは、POM層内部への流動がよ

Fig. 10 AFM images of POM film surface after removal of PLA film treated by CH_2Cl_2 , Sample B contact with PLA film

Fig. 12 Penetration mechanism of PLA into POM phase

Fig. 11 Mechanism of film adhesion between PLA and POM

り起こりやすくなる。このように、POM 球晶の成長を発端として、負圧の発生、POM の移動、PLA の移動が起こり、図 8(B 1)に示すマイクロメーターサイズの PLA の楔形の浸入がおこったものと説明できる。

PLA-POM 界面に繊維状の POM フィブリルが観察されているが、このフィブリルの生成機構は次のように考えられる。POM と PLA 界面近傍で POM 球晶が発生し、成長する。この球晶は、POM/PLA 界面方向への成長において、POM フィブリルを形成しながら球晶が成長していく。この際、前述のように POM 球晶成長に伴う負圧が発生し、POM 及び PLA が POM 球晶成長部方向に流動する。POM の球晶成長先端が PLA 層に接したときに、POM 球晶表面は完全に形成されず、球晶成長先端の POM フィブリルのみが球晶最表面に形成される。その後も周囲の成長可能な POM 球晶表面部分の成長に伴い、溶融 POM および PLA は移動し、球晶表面の POM フィブリルは PLA に囲まれたまま取り残されたと推定される。PLA 層の浸入厚み、および POM フィブリル形成層厚みや結晶構造等の詳細なメカニズムについては十分に解明されておらず今後の課題としたい。

3.6 PLA と POM 又は POM/PLA ブレンド試料間のウエルド接着機構

PLA と POM のウエルド界面について考察すると、PLA フィルム-POM フィルムの接着機構と同様に考えることが可能である。図 11(B)の接着機構は、ウエルド界面の接着機構にも適応することが出来る。すなわち、フィルムの接着と同じように PLA が POM 層に楔形に浸入する。これにより、アンカー効果生まれ、POM-PLA 界面接着強度が発生していると考えられる。

次に、PLA と POM/PLA ブレンド材を考える。ブレンド材中の POM の結晶化度は、PLA に影響されず POM 分としてほぼ一定であることが示されている³⁾。従って、POM の含有量を下げると、POM の結晶化による収縮も比例して減少する。その為、楔形に浸入する PLA 量も少なくなり、アンカー効果も低下する。その結果、POM/PLA ブレンド材中の PLA が増加するに伴い、PLA 層と POM/PLA ブレンド層中の PLA との間の単純接着に近づくことが示唆される。

4. 結 言

同時複合射出成形法により、POM と PLA のウエルドに関する評価及び POM/PLA ブレンド試料と PLA のウエルドに関する評価を行った。また、その接着機構を解明するために、POM フィルムと PLA フィルムの溶融熱融着のモデル実験を行い次の結果を得た。

- 1) POM と PLA のウエルド強度を検討し、引張強度及びウエルド衝撃強度も高い値を示しており、極めて強いウエルド接着部を形成していることが明らかとなった。

- 2) POM/PLA ブレンド試料と PLA のウエルド強度を検討した結果、ウエルド衝撃強度から明らかなように、POM ブレンド比率の低下に伴い衝撃強度が低下しており、PLA-PLA と同等以上の強度を有していることが明らかとなった。
- 3) POM と PLA の高いウエルド強度発現機構に関して検討した結果、溶融樹脂界面の POM 層の解析により、POM 球晶内部に PLA が侵入し、POM/PLA 混合層を形成する特異なモルフォロジーが観察され、PLA の侵入が界面接着に寄与していることを示した。

参 考 文 献

- 1) Kusumgar, R., Natarajan, K. M. and Amond, C. A. : *U. S. Patent 4, 795, 477* (1986)
- 2) Chiang, W. and Lo, M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1685 (1988)
- 3) 長井聡, 岡村顕, Wongsriraksa, P., Leong, Y. W., 濱田泰以 : 成形加工'09, 365 (2009)
- 4) Eckardt, H. : *J. Cellular Plant*, **5**, 23 (1987)
- 5) Martin, M. F., Parsons, J. L. and Albrecht, L., *ANTEC 41*, 4036 (1995)
- 6) Donovan, R. C., Rabe, K. S., Mammel, W. K. and Lord, H. A. : *Poly. Eng. Sci.*, **15** (11), 774 (1997)
- 7) 濱田泰以, 仙波健 : 成形加工, **10** (6), 422 (1998)
- 8) 泊清隆, 早崎進, 高島弘樹, 夏明, 濱田泰以, 前川善一郎 : 成形加工, **5** (11), 813 (1993)
- 9) Hamada, H., Maekawa, Z. and Xia, M. : *International Polymer Processing*, **8** (2), 158 (1993)
- 10) Kadota, M., Cakmak, M. and Hamada, H. : *Polymer*, **40**, 3119 (1999)
- 11) 泊清隆, 澤田聡, 中野亮, 濱田泰以, 前川善一郎 : 成形加工, **5** (3), 197 (1993)
- 12) 浅井真吾, 高島奨, 濱田泰以 : 成形加工, **16**, 782 (2004)
- 13) 奥園敏昭, 長井聡 : *Polym. Prepr. JPN*, **40**, 2803 (1991)
- 14) Hashima, K., Nishitsuji, S. and Inoue, T. : *Polymer*, **5**, 3934 (2010)
- 15) Hashima, K., Usui, K., Fu, L., Inoue, T., Fujimoto, K., Segawa, K., Abe T. and Kimura, H. : *Poly. Eng. Sci.*, **48**, 1207 (2008)
- 16) Thomann, R., Wang, C., Kressler J. and R. Mülhaupt : *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1085 (1996)
- 17) Plummer, C. J. G. and Kausch, H. - H. : *Polymer Bulletin*, **32**, 117 (1994)
- 18) Migliaresi, C., Cohn, D., De Lollis, A. and Fambri, L. : *J. Appl. Poly. Sci.*, **43** (1), 83 (1991)
- 19) Nijenhuis, A., Colstee, E., Grijpma, D. W. and Pennings, A. J. : *Polymer*, **37**, 5849 (1996)