

経常研究

ポリプロピレン樹脂の結晶化度制御による接着性向上

益子 朱音* 男澤 嶺* 大森 和宏*

Improvement of Adhesive Properties by controlling crystallinity of polypropylene
MASHIKO Akane, OTOKOZAWA Ryo and OMORI Kazuhiro

様々な熱プレス成形条件で作製した結晶化度が異なるPP成形板に対し、UV処理の後、SUS304との接着強さの評価を行い、結晶化度と接着強さの関係を調査した。結晶化度は冷却温度40℃で最も低く、徐冷で最も高くなり、プレス温度よりも冷却温度の影響が大きいことが確認された。PP成形板の水に対する接触角はUV照射20分で最も低下した。PPとSUS304の接着強さはUV照射3分又は20分で最大となり、UV照射60分では低下した。また、結晶化度が高い方が接着強さは大きくなる傾向が見られた。

Key words: 結晶化度, 接着強さ, UV処理

1 はじめに

自動車産業では、大型のバッテリー搭載等による車重の増加が課題となっており、燃費向上に向けた軽量化への要求は従来にも増して高まっている。このため、適材適所に材料を使用するマルチマテリアル化が進んでおり、様々な異種材料を接合するための接着技術の重要性が高まっている。

近年、自動車の重量に占める樹脂の構成比率は増加しており、現在は約1割に達すると推定され、その中で、ポリプロピレン(PP)は全樹脂の約50%を占める。PPは軽量かつ成形性に優れることから、インパネ、ドアトリム、ピラー等の内外装で多く使用されている一方、表面張力が小さく難接着性という欠点があり、PPを接着するためには表面処理が必要となる。樹脂の表面処理方法として、化学処理、火炎処理、プラズマ処理があるが、環境負荷や熱変形、基材表面が荒れる等の問題がある。一方、紫外線(UV)処理は試料にUVを照射することで表面に極性基を導入し濡れ性を向上させるため、環境負荷や基材表面へのダメージが少ないという利点がある。

他方、結晶性高分子において、酸化等の反応は非晶領域で起きることが知られており¹⁾、UV処理による表面改質効果は結晶化度等の表面構造の影響を受けると推察される。しかし、結晶化度とUV処理効果及び接着強度を結びつけた報告は少ない。

そこで本研究では、樹脂成形品の結晶化度の違いが、UV処理による改質効果や樹脂と金属の接着強度に及ぼす影響を検討したので報告する。

2 研究の方法

2.1 材料

PPはペレット(J106MG, プライムポリマー(株))を使用し、SUS304はテストピース(150mm×70mm×t0.8mm, TP技研(株))を使用した。接着剤はエポキシ樹脂(ボンドEセット、ユニシ(株))を使用した。

2.2 PP板の成形

PPのペレットをプラスチックカッティングミル(PLC-2M, 大阪ケミカル(株))を用いて粉碎した。粉碎材をミニテストプレス(MP-WNL, 株東洋精機製作所)を用いて、プレス温度180℃又は230℃で5分間、20MPaで熱プレス成形し、100mm×100mm×t0.5mmのPP成形板を作製した。PPの結晶化度を変化させるため、プレス後の冷却温度は40℃冷却、120℃冷却、徐冷の3通りとし、40℃冷却及び120℃冷却は5分間冷却し、徐冷は冷却速度約1℃/minで70℃以下になるまで冷却した。続けて、PP成形板を140℃の定温乾燥器内で30分、3時間、6時間保持し、熱処理PP成形板を作製した。

2.3 UV処理と接着

UVランプ(UV253MINI, フィルジェン(株))を用いて各PP成形板に対して、波長185nm及び253nmのUVを3、10、20、30、60分間照射した。なお、UVランプと試料間の距離は3mmとした。その後、速やかに接触角計(DMs-400, 協和界面科学(株))を用いてUV処理したPP成形板の水に対する濡れ性を接触角で評価した。測定には蒸留水を用い、滴下量は2μLとした。

次に、PP成形板を10mm×40mmの大きさに切り出し、UVランプを用いて10×10mm²の範囲にUVを1、3、20、60分間照射した後、速やかにUVを照射した範囲に接着

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

剤を厚さ 0.3mm で塗布した。その後、10mm×70mm の大きさに切り出した SUS304 を張り合わせ接着した。なお、接着層の厚みは 0.3mm のステンレスワイヤーを挟んで調節した。接着剤が硬化した後、PP 成形板の接着面の逆側に別途 SUS304 を張り付けて補強し 23℃、45%RH で 3 日養生したものを接着試験片とした。

2. 4 評価

PP 成形板の結晶化度は、当該試料を約 5mg 切り出してアルミパンに詰め、示差熱量計 (DSC7020, 株式会社日立ハイテクサイエンス) を用いて 10℃/min の速度で 200℃まで昇温し、融解熱 ΔH を測定し、以下の式 (1) より算出した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = (\Delta H / \Delta H_c) \times 100 \quad (1)$$

ここで、ΔHc は PP 完全結晶体の融解熱であり、ΔHc = 207J/g² の値を用いた。

PP 成形板の結晶構造は、X 線回折装置 (RINT2100H, 理学電機工業株式会社) を用いて解析した。

PP と SUS304 の接着強さは、万能材料試験機 (AG-50KNI M2, 株式会社島津製作所) を用いて試験速度 1mm/min, つかみ具間距離 50mm で引張せん断接着強さ試験を行い評価した。

接着試験片の破壊形態は、引張せん断接着強さ試験を行った PP 側の接着破壊面を走査型電子顕微鏡 (JSM-6010PLUS/LA, 日本電子株式会社) を用いて観察し評価した。また、破壊後の SUS304 側に付着した接着剤をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-4600, 日本分光株式会社) 及び熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS-QP2010Ultra, 株式会社島津製作所) を用いて分析した。

3 結果及び考察

3. 1 PP 成形板の結晶化度および構造

プレス温度と冷却温度が異なる 6 種類の PP 成形板を作製し、成形条件が結晶化度に与える影響について検討した。表 1 に各成形条件における PP 成形板の結晶化度を示す。PP 成形板の結晶化度は、プレス温度 180℃及び 230℃において冷却温度 40℃で最も低く、徐冷で最も高くなった。また、プレス温度 180℃及び 230℃の条件で作製した PP 成形板の結晶化度を比較すると、すべての冷却温度条件においてプレス温度による差は見られなかった。このことから、プレス温度が結晶化度に与える影響は少なく、冷却温度による影響が大きいことが確認された。このため、以降の実験ではプレス温度は 180℃一定とした。また以降は、180℃でプレスした後 40℃で冷却し作製した PP 成形板を 180℃→40℃ (結晶化度 43.5%) と表記することとし、同様に 180℃でプレスした後 120℃で冷却し作製した PP 成形板を 180℃→120℃

(結晶化度 47.8%) , 180℃でプレスした後徐冷し作製した PP 成形板を 180℃→徐冷 (結晶化度 51.4%) とした。

表 1 各成形条件における PP 成形板の結晶化度

No	プレス温度 (℃)	冷却温度 (℃)	結晶化度 (%)
1	180	40	43.5
2	230	40	42.8
3	180	120	47.8
4	230	120	47.7
5	180	徐冷	51.4
6	230	徐冷	51.1

続いて、冷却温度が異なる 3 種類の PP 成形板を 140℃で所定の時間熱処理を行い、熱処理が結晶化度に与える影響について検討した。図 1 に各成形条件における熱処理 PP 成形板の結晶化度を示す。成形条件に関係なく、すべての PP 成形板で 140℃の熱処理により結晶化度が増加することが確認された。加熱保持中に結晶が成長したため、結晶化度が増加したものと考えられる。また、成形条件と結晶化度の増加量との間に明確な関係性は見られなかった。

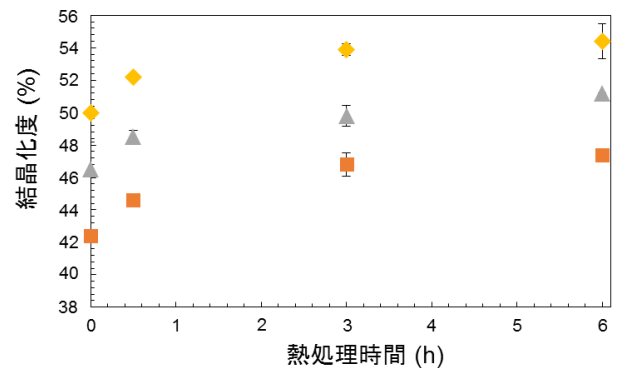


図 1 各成形条件における熱処理 PP 成形板の結晶化度；
 ■ 180℃→40℃ (結晶化度 43.5%) ,
 ▲ 180℃→120℃ (結晶化度 47.8%) ,
 ◆ 180℃→徐冷 (結晶化度 51.4%) .

次に、各 PP 成形板の結晶構造について X 線回折装置を用いて解析した。図 2 のとおりすべての PP 成形板で同一の回折ピークが観測されたことから、成形条件に関係なく同一の結晶構造を有することが確認された。

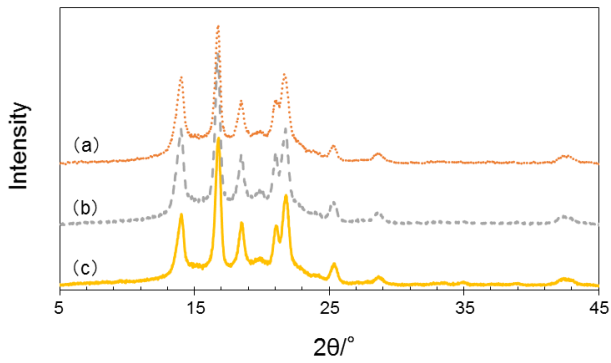


図2 各PP成形板のX線回折パターン；
 (a) 180℃→40℃（結晶化度 43.5%），
 (b) 180℃→120℃（結晶化度 47.8%），
 (c) 180℃→徐冷（結晶化度 51.4%）。

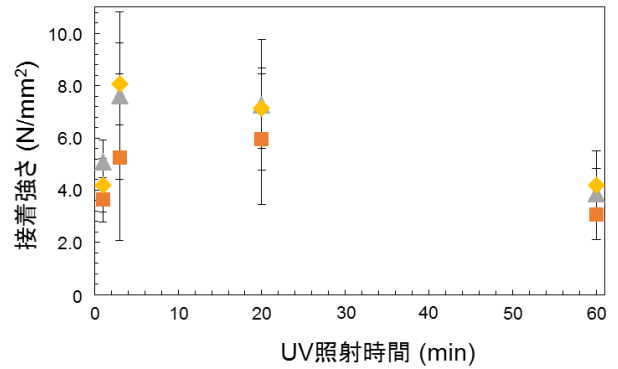


図4 UV処理によるPPとSUS304の接着強さ；
 ■180℃→40℃（結晶化度 43.5%），
 ▲180℃→120℃（結晶化度 47.8%），
 ◆180℃→徐冷（結晶化度 51.4%）。

3.2 PPのUV処理と接触角

図3に各PP成形板へのUV照射時間が接触角に及ぼす影響を示す。すべてのPP成形板でUV照射時間が10分までの間に接触角は急激に下がり、UV照射20分で最も接触角が低くなり、それ以降では接触角が上がった。UV処理により樹脂表面に親水基が生成したことで接触角が下がったと推察される。結晶性高分子は非晶領域で酸化等の反応が起きることが知られており、結晶化度が低いほど短時間で接触角が低下する又は接触角がより低下すると予想したが、本研究で検討した結晶化度の範囲においては結晶化度の違いによる明確な差は見られなかった。

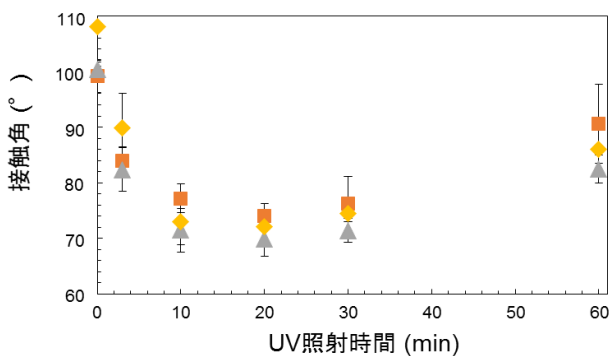


図3 各PP成形板におけるUV照射時間による接触角測定結果；
 ■180℃→40℃（結晶化度 43.5%），
 ▲180℃→120℃（結晶化度 47.8%），
 ◆180℃→徐冷（結晶化度 51.4%）。

3.3 接着強さ

図4にPP成形板のUV処理時間とSUS304との接着強さの関係を示す。接着強さはすべてのPP成形板においてUV照射3分又は20分で最大となり、UV照射60分

は低下した。

引張せん断接着強さ試験における破壊形態は、UV照射1分及び60分ではPP成形板と接着剤の界面での破壊であり、UV照射3分及び20分ではPP成形板と接着剤の界面での破壊又はPP成形板の材料破壊であった。UV照射1分では、UV処理による改質が不十分であったためPP成形板と接着剤の界面で剥離したと考えられる。一方、UV照射60分で接着強さが低下したことについて考察するため、引張せん断試験を行ったPP成形板の接着破壊面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。図5にPP表面のSEM画像を示す。引張方向に対して垂直に線状の跡が生じており、一部塑性変形しPP表面が剥がれたと思われる様子が観察された。

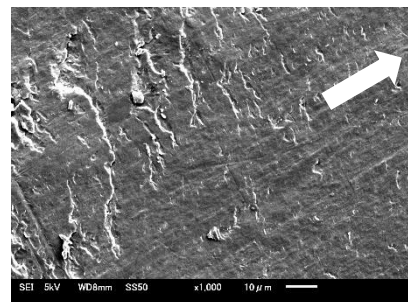


図5 PP接着破壊面のSEM画像；
 矢印は引張方向を示す。

また、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 及び熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (熱分解 GC-MS) を用いて PP 成形板と接していた側の接着剤の分析を行ったところ、FT-IR で $1,378\text{cm}^{-1}$ に PP 由来と思われる成分が検出され、熱分解 GC-MS ではリテンションタイム 5.5 分に PP の熱分解生成物である 2,4-ジメチル-1-ヘプテンと思われるピークが検出された。以上より UV を 60 分

間照射したPP成形板はPP表面で破壊したことが明らかになった。UV処理を過剰に行うと極性基が導入され濡れ性は向上するが、同時に表面の分子鎖は切断され低分子量化することが知られている³⁾。UV照射60分で接着強さが低下したのは、低分子量化により生成した脆弱層によるものと考えられる。

また、UV処理したPP成形板の水に対する接触角(図3)と接着強さ(図4)を比較すると、180℃→120℃(結晶化度47.8%)及び180℃→徐冷(結晶化度51.4%)はUV照射3分で接着強さが最大となり、接触角が最も低下した条件で接着強さが最大となるわけではないことが明らかになった。このことは、UV照射によるPP表面の改質は非晶領域における極性官能基の導入による濡れ性向上の効果よりも脆弱層の形成による強度低下の影響の方が大きかったためと推察される。

また、接着強さはPP成形板の結晶化度が高い方が大きくなる傾向が見られた。結晶性樹脂は結晶化度が高くなると弾性率が高くなることが知られており⁴⁾⁻⁵⁾、結晶化度が高くなることにより、表面の剛性が高くなったことが一つの要因と考えられる。

4 おわりに

様々な成形条件で熱プレス成形によりPP成形板を作製し、成形条件による結晶化度の影響を確認した。また、結晶化度の違いがUV処理による改質効果や樹脂と金属の接着強度に及ぼす影響について評価し、以下の知見を得た。

- (1) 結晶化度に関係なく、PP成形板でUV照射時間が10分までの間に接触角は急激に下がり、UV照射20分で最も接触角が低くなり、それ以降では接触角が上がった。
- (2) PPとSUS304の接着強さは、UV照射3分又は20分で最大となり、UV照射60分では低下した。また、結晶化度が高い方が接着強さは大きくなる傾向が見られた。
- (3) UVを60分間照射した後SUS304と接着強さ試験を行ったPP成形板は、表面に形成された脆弱層で破壊したことが分かった。

参考文献

- 1) 角岡正弘：“日本ゴム”，68(5)，274，(1995)
- 2) Roger L. Blaine：THERMAL APPLICATIONS NOTE
Polymer Heats of Fusion, Table 1 - Polymer Heats of Fusion
- 3) 小川俊夫：“プラスチックの表面処理と接着”，共立出版，95，(2016)
- 4) 刈茅孝一，高橋清久：“日本複合材料”，21(1)，8，(1995)
- 5) 植松市太郎，植松淑子：“高分子”，10(3)，285，(1961)
- 6) 杉村博之：“成形加工”，30(3)，107，(2018)
- 7) 北尾幸一，鶴田秀和：“高分子論文集”，52(8)，497，(1995)
- 8) 佐藤千明：“表面技術”，67(12)，644，(2016)