

自動車ウェザーシール用高接着TPVの開発

Development of High Bonding JSR EXCELINK® TPV for Automotive Weather Seals

薄井 涼二*¹ 大野 法由*² 小林 雅人*³
Ryoji Usui Noriyoshi Oono Masato Kobayashi

鼎 健太郎*⁴ 早川 俊之*⁵
Kentarou Kanae Toshiyuki Hayakawa

Thermoplastic vulcanizates (TPVs) have been widely used in automotive applications for replacing conventional cured rubber because of its environmental benefits such as weight saving, processing ease, and recyclability. An automotive weather seal is produced by using TPV for bonding cured EPDM straight parts at its corner. Bonding strength between TPV and cured EPDM is important to reduce production failures and improve performances of weather seal. In this paper, we analyzed interfaces between TPV and cured EPDM, and speculated the essential issues to improve bonding strength in terms of polypropylene (PP) species which are main ingredients of TPV, its morphology, and surface roughness of cured EPDM. It was found kinds of PP contributed to its diffusivity into cured EPDM, morphology of TPV contributed to morphology at the interfaces between cured EPDM and TPV, and cutting surface roughness of cured EPDM contributed to strength of anchoring effect at the interface. Finally we have developed new high bonding JSR EXCELINK® TPVs which can apply to various parts with complex shape or requirement of bonding property with olefinic materials including cured EPDM.

1 緒言

近年、地球温暖化をはじめとする地球環境問題に対する意識の高まりを背景に、自動車産業では二酸化炭素排出量削減、リサイクルによる資源循環化が課題となっている。ゴム部材においてもその例外ではなく、従来使用されてきた加硫ゴムから、部材製造時のエネルギー消費が少なく、リサイクルが容易な熱可塑性エラストマーへの代替が進んでいる。

動的架橋型熱可塑性エラストマー (Thermoplastic vulcanizates = TPV) は、自動車用途に広く使用されている

熱可塑性エラストマーの一種である。TPVはマトリクス相である熱可塑性樹脂中に、架橋ゴム粒子がドメイン相として高密度に微分散した海島構造を特徴とする多相系高分子材料である。常温では架橋ゴム粒子由来のゴム弾性を示す一方で、高温では熱可塑性樹脂由来の流動性を示すため、プラスチック成形加工機により簡便に成形品を得ることが可能である。さらに、耐候性や耐熱性が加硫ゴムよりも優れる、低比重であるために部材の軽量化が可能、といったメリットも併せもった材料である。

TPVは熱可塑性樹脂とゴムの種類を任意に組み合わせた材料設計が可能であり、様々な製品が上市されているが、現在最も多く実用化されているのはマトリクス相としてポリプロピレン樹脂 (PP)、ドメイン相としてエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) に代表されるオレフィンゴムを組み合わせたオレフィン系TPVである¹⁾。

*1 2015年入社 機能高分子研究所高分子材料開発室
*2 2008年入社 機能高分子研究所高分子材料開発室
*3 1999年入社 機能高分子研究所高分子材料開発室
*4 1994年入社 エラストマー事業技術部
*5 1992年入社 機能高分子研究所高分子材料開発室

Figure 1にオレフィン系TPVが主に使用される自動車ウェザーシールの外観図を示す。多くの自動車ウェザーシールは、加硫EPDMから成る直線部分とTPVから成るコーナー部分から構成される。あらかじめ成形された加硫EPDMの直線部分をコーナー成形用金型へインサートした後、TPVを射出成形することで、直線部分とコーナー部分がTPVの熱融着により接着され、部材が製造される。直線部分とコーナー部分の接着性は部材としての使用耐久性や生産性に大きく関わるため、接着性の向上が重要課題として認識されている。

異種材料間の接着機構には材料間の化学反応、拡散、およびアンカー効果による分類があるが²⁾、本系のような化学反応を伴わない熱融着プロセスにおける接着因子には、

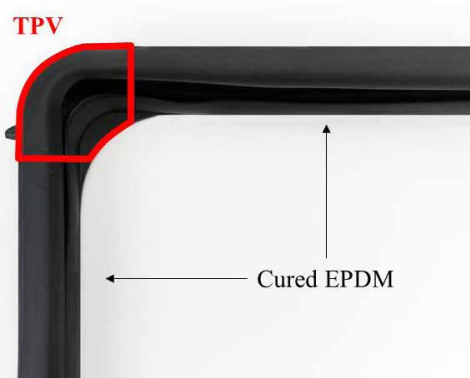


Figure 1 Structural image of automotive weather seals.

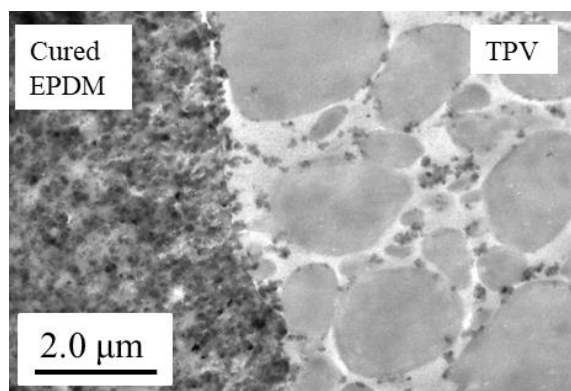


Figure 2 TEM micrograph of bonding interface between TPV and cured EPDM.

界面における材料の拡散と界面の凹凸に由来するアンカー効果の寄与が大きいと考えられる。Figure 2に加硫EPDMとオレフィン系TPVの接着界面のTEMを示す。図より加硫EPDMとTPVの界面には、TPV由来のマトリクス樹脂相の存在が確認できる。本事実を加味すると、加硫EPDMとTPVの接着性を向上させる為には、接着因子に対するTPVマトリクス樹脂の影響、TPVモルホロジーの影響、加硫EPDM断面粗さの影響、を考慮した上でTPV材料設計に反映させる必要がある。本論文では、接着界面構造観察による接着性向上に寄与する因子の検証、および検証結果を基にした高接着TPVの開発について報告する。

2 実験

2.1 原料

EPDMは鉍物油系軟化剤含有のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体を使用した。PPは結晶性と分子量の異なる3種類(PP-A, PP-B, PP-C)を使用した(Table 1)。架橋剤はジアルキル系有機過酸化物を使用した。

2.2 TPVの作製

動的架橋プロセスの概略をFigure 3に示す。EPDMとPP-A, PP-B, PP-Cをそれぞれ85:15の重量比で架橋剤とともにヘンシェルミキサーで30秒間混合し、二軸押出機(スクリュー径44 mm, 同方向回転噛み合い型スクリュー, スクリューフライト部の長さLとスクリュー直径Dとの比L/D=33.5)を用いて熔融混練を行うことでTPV-1, TPV-2, TPV-3を得た。またTPV-3と同一の配合組成で運転条件を変更して熔融混練を行うことにより、モルホロジーの異なるTPV-4を得た。

2.3 接着試料の作製

加硫EPDMとTPV, 或いはPPの接着試料はインサート成形により作製した。64×50×2 mmのダンベルカッターで打抜いた加硫EPDMシートを2 mm厚のシート金型内にインサートし、TPV或いはPPを射出成形機に供して、シリンダー温度230 °C、金型温度60 °Cの条件で射出成形を行い、120×120×2 mmのシートを得た。

Table 1 Characteristics of PP used in the experiment

	PP-A	PP-B	PP-C
Crystallinity	High (Homo polymer)	Low (Random copolymer)	Low (Random copolymer)
Molecular weight	Low	Low	High

✓Twin Screw Extruder ;D=44 mm , L/D=33.5

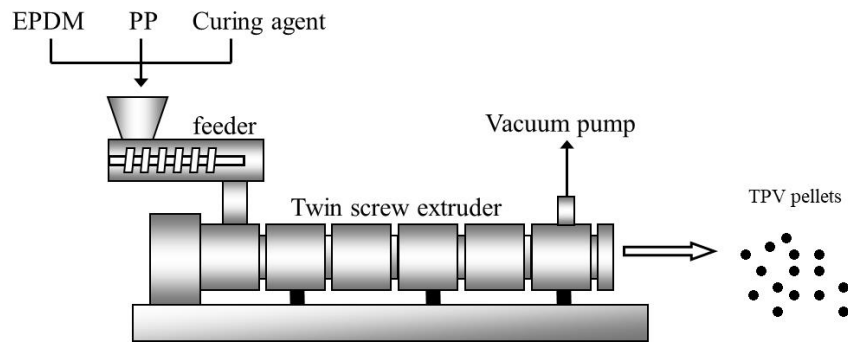


Figure 3 Schematic image of dynamic vulcanization process.

2.4 評価

2.4.1 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

加硫EPDMとPPの接着界面の観察はTEMにより行った。観察面が接着界面と垂直になるように凍結マイクロトームを用いて切り出し、四酸化ルテニウムを用いて染色を行い観察用超薄切片とした。観察には日本電子株式会社製JEM-1400Flashを用いた。TEM像では明部がPP、暗部が加硫EPDMである。

2.4.2 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

加硫EPDMとTPVの接着界面の観察はAFMにより行った。観察面が接着界面と垂直になるように凍結マイクロトームを用いて観察面を平滑化し、タッピングモードで測定することで位相像を得た。観察には株式会社日立ハイテクノロジー製S-imageを用いた。AFM像では明部が加硫EPDM中に含まれるフィラーおよびTPV中に含まれ

るPPであり、暗部が加硫EPDMおよびTPV中に含まれる架橋EPDM粒子である。

2.4.3 接着試験

加硫EPDMとTPVの接着性は引張試験により評価した。JIS 2号ダンベルを用いてシート型の接着試料を打抜き、試験片を引張速度200 mm/minの速度で延伸することで、試験片の抗張積から接着性を評価した。

3 結果と考察

3.1 TPVマトリクス樹脂の影響

Figure 4に結晶性の異なるPP-AおよびPP-Bと加硫EPDMの接着界面のTEMを示す。図から接着界面ではPPの結晶ラメラが加硫EPDM内部に貫通して成長しており、結晶性の違いにより貫通している結晶ラメラの量、貫通深さに差があることがわかる。結晶性の低いPP-Bを用

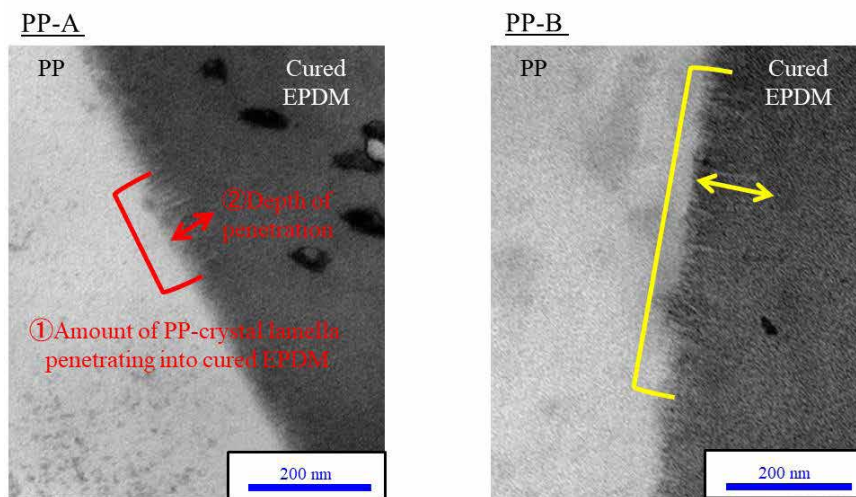


Figure 4 TEM micrograph of bonding interface with high-crystallinity PP-A (left) and low-crystallinity PP-B (right).

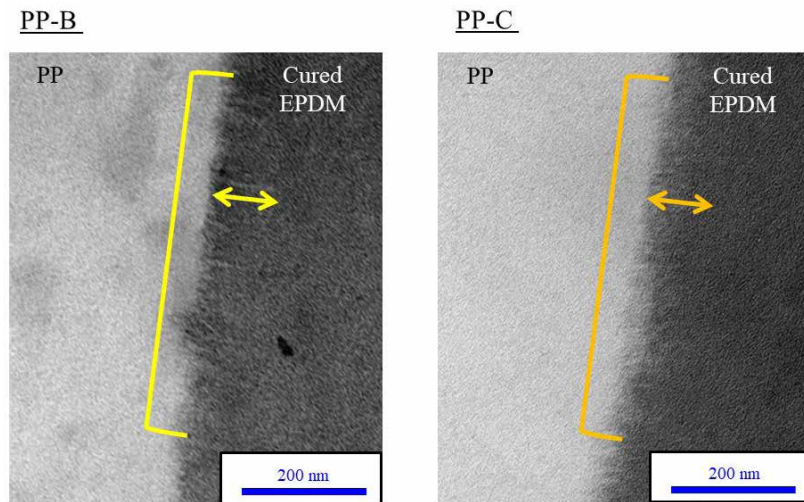


Figure 5 TEM micrograph of bonding interface with low-molecular weight PP-B (left) and high-molecular weight PP-C (right).

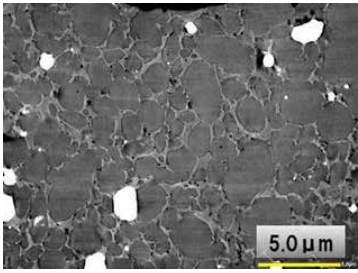
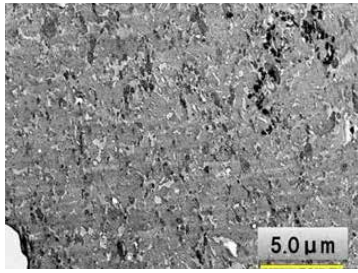
いた場合、加硫EPDM中に貫通している結晶ラメラ量は多く、貫通深さも深い。これはPP-Bの結晶化温度が低いために、射出成形時に加硫EPDM界面まで熔融状態のPPが充填されてから結晶化するまでの時間が長くなることで、PP分子鎖が加硫EPDM中に十分に拡散することが可能であったためであると考えられる。次にFigure 5に分子量の異なるPP-BおよびPP-Cと加硫EPDMの接着界面のTEMを示す。図から加硫EPDM内部に貫通している結晶ラメラ量および貫通深さに関して優位差が生じないことが分かった。一方でPPの分子量を増大させることで、高分子鎖の絡み合い効果の増大が想定されることから、分子量の高いPP-Cは加硫EPDMとの接着性が高いと考えられる。以上の考察に基づきPP-A、PP-B、PP-Cをそれぞれ用いて作成したTPV-1、TPV-2、TPV-3の加硫EPDMに対する接着性を評価したところ、考察通り結晶性が低く分子量が高いPP-Cを用いたTPV-3が加硫EPDMに対する接着性が最も高い結果であった。すなわ

ち、TPVのマトリクス樹脂であるPPの結晶性および分子量が加硫EPDMに対するTPVの拡散性に寄与し、結晶性が低く分子量の高いPPを用いることで、加硫EPDM内部への分子鎖の拡散を促進し、加えて高分子鎖の絡み合い効果を増大させることができ、接着性が向上すると考えられる。

3.2 TPVモルホロジーの影響

Table 2にTPV-3およびTPV-4のTEMと加硫EPDMに対する接着性を示す。TPV-3は架橋EPDM粒子とPPの分布が明瞭で架橋EPDM粒子の分散が均一なモルホロジーを示している。TPV-3の接着試験における接着性は高く、破壊モードは接着界面ではなくTPV側での材料破壊であった。一方、TPV-4は架橋EPDM粒子とPPの分布が不明瞭であり架橋EPDM粒子の分散が不均一なモルホロジーを示している。TPV-4の加硫EPDMに対する接着性は低く、破壊モードは界面剥離であった。本結果について考察を行うために、それぞれの接着試料について

Table 2 TEM micrograph and bonding fracture energy of TPV-3 and TPV-4

	TPV-3	TPV-4
Bonding fracture energy	High	Low
Fracture mode	Material fracture	Interface dedonding
Morphology of TPV		

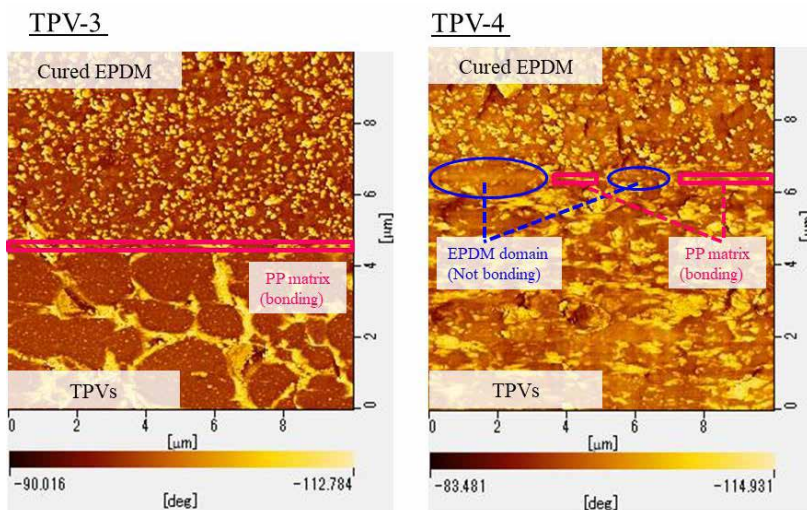


Figure 6 AFM micrograph of bonding interface with TPV-3 (left) and TPV-4 (right).

接着界面のAFMを行った。Figure 6において、TPV-4を用いた試料の接着界面には架橋EPDM粒子が部分的に存在していることが確認された。架橋EPDM粒子は被着体である加硫EPDM中に分子拡散することができないために、接着に対する寄与が小さいと考えられる。TPV-4を用いた試料においては、接着に対する寄与の大きいPP相の接着界面に存在する割合が減少することで、接着性が低下したと考えられる。一方でTPV-3を用いた試料の接着界面には広範囲にわたって、接着に対する寄与の大きいPP相が存在しているために、高い接着性を示したと考えられる。すなわち、TPVのモルホロジーが加硫EPDMとの接着界面のモルホロジーに寄与し、TPVのモルホロジーを均一に制御することで、接着界面に存在するPP相の割合を増大させることができ、接着性が向上すると考えられる。

3.3 加硫EPDMの断面粗さの影響

Figure 7に被着体として使用した断面粗さの異なる加硫EPDMの断面形状プロファイルを示す。Figure 8に断面粗さの異なる加硫EPDMと32項で高接着性を示したTPV-3を用いた接着試料の接着試験の結果を示す。図より加硫EPDMの断面粗さが増大するほど、接着試料の抗張積が高く、接着性が向上することがわかる。加硫EPDMとTPV-3の接着界面では、加硫EPDMの断面凹凸に熔融TPVが入り込み固化することでアンカーが形成され、アンカー効果により接着性が強化されていると考えられる。断面粗さの大きい加硫EPDMを被着体とした場合にはより多くのアンカーが接着界面で形成されるために、高い接着性を示したと考えられる。すなわち、加硫EPDMの断面粗さが接着界面で働くアンカー効果に寄与し、加硫

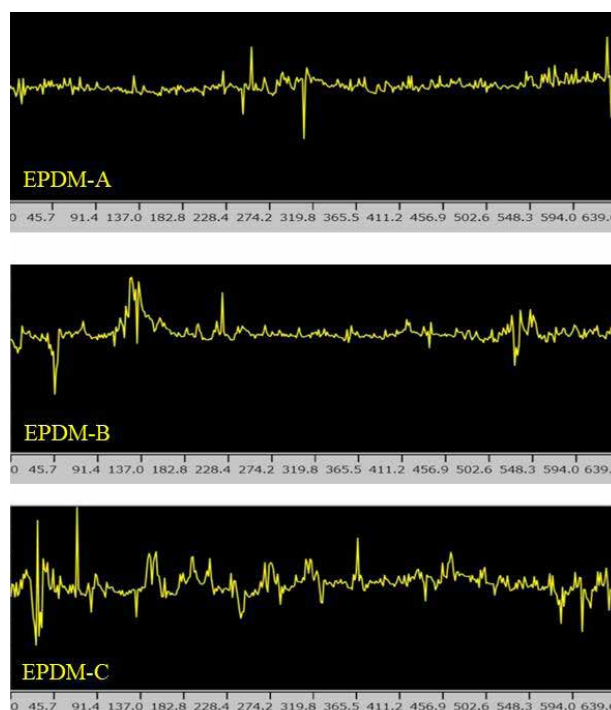


Figure 7 Cutting surface profiles of cured EPDM used in the experiment.

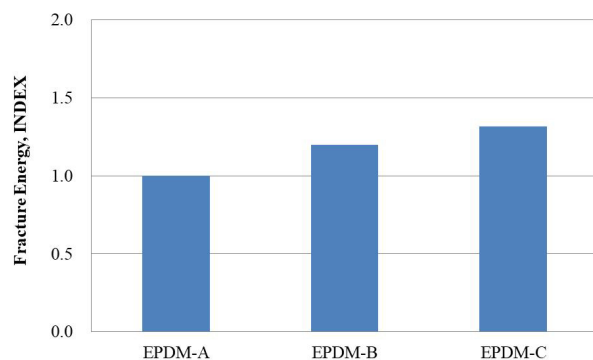


Figure 8 Bonding fracture energy between TPV-3 and cured EPDM with different surface roughness.

EPDMの断面粗さを増大させることで、接着界面で形成されるアンカーの数を増大させることができ、接着性が向上すると考えられる。

3.4 高接着TPVの開発

本研究の知見をもとに、加硫EPDMに対する高接着グレードを開発した。Figure 9に加硫EPDMとの接着試験の結果を、Table 3に主要物性を示す。高接着グレードはJSR EXCELINK® 既存グレード対比高い接着性を示す。本論文では加硫EPDMに対する接着性を検証したが、熱融着プロセスにおける接着因子に基づいて開発した本材料は、他のオレフィン系材料に対しても高い接着性を示すことが期待される。また高接着グレードは高い流動性を示すため、より複雑な形状の部材への適用が期待される。

4 結論

加硫EPDMとTPVの接着性向上に寄与する因子について検証を行った。結果として、以下の点が接着性を向上させるのに有効であることがわかった。

- 1) TPVのマトリクス樹脂であるPPの結晶性および分子量が加硫EPDMに対するTPVの拡散性に寄与する。

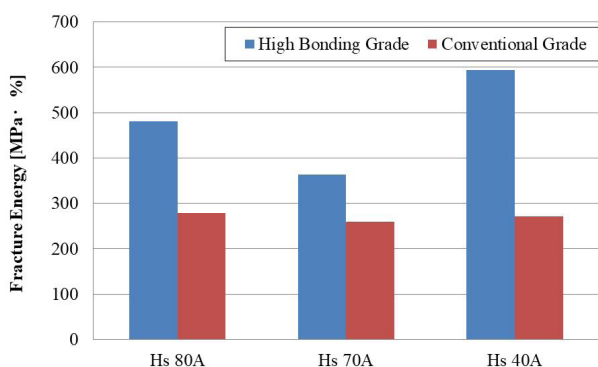


Figure 9 Bonding fracture energy of high bonding grades with cured EPDM.

結晶性が低く分子量の高いPPを用いることで、加硫EPDM内部への分子鎖の拡散を促進し、加えて高分子鎖の絡み合い効果を増大させることができ、接着性が向上する。

- 2) TPVのモルホロジーが加硫EPDMとの接着界面のモルホロジーに寄与する。TPVのモルホロジーを均一に制御することで、接着界面に存在するPP相の割合を増大させることができ、接着性が向上する。
- 3) 加硫EPDMの断面粗さが接着界面で働くアンカー効果に寄与する。加硫EPDMの断面粗さを増大させることで、接着界面で形成されるアンカーの数を増大させることができ、接着性が向上する。

本研究の知見をもとに開発したJSR EXCELINK® 高接着グレードは既存グレード対比高い接着性を示す。自動車ウェザーシールをはじめとする、加硫EPDMおよび他のオレフィン系材料との接着が求められる部材、あるいはより複雑な形状の部材への適用が期待される。

発表先

SPE TPO Automotive Engineered Polyolefins Conference, Oct. 2014.

SPE TPO Automotive Engineered Polyolefins Conference, Oct. 2016.

SMITHERS RAPRA TPE World Summit, Nov. 2016

TPE magazine, **8**, 186 (2017).

引用文献

- 1) 竹村康彦, 小瀧晶子:日本ゴム協会誌, **69**, 51 (1996).
- 2) 六田充輝:プラスチックエージ, **55**, 67 (2009).

Table 3 Representative properties of high bonding grades

Properties	Unit	Testing method	High bonding grade			Conventional grade		
			80	70	42	80	70	45
Hardness shore A	—	ISO 868	80	70	42	80	70	45
Melt flow rate (230 °C, 21 N)	g/10 min.	ISO 1133	50	43	21	16	2	2
Coefficient of friction; static	—	JSR method	0.18	0.20	0.23	0.15	0.15	0.11
Coefficient of friction; dynamic	—		0.13	0.12	0.17	0.12	0.11	0.08
Bonding strength at break with cured EPDM	MPa	JSR method	3.7	2.8	2.2	3.1	2.6	1.6
Bonding elongation at break with cured EPDM	%	Tensile speed: 200 mm/min	130	130	270	90	100	170
Weatherability test	—	SAE-J2527	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass