

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	誘電セラミックスを含有する熱可塑性接着層を用いた難接着樹脂材料の高周波誘電加熱接合に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	佐野勝
Author(English)	Masaru Sano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9862号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:佐藤 千明,香川 利春,堀江 三喜男,初澤 毅,松村 茂樹
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9862号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成26年度 博士学位論文

誘電セラミックスを含有する熱可塑性接着層を用いた
難接着樹脂材料の高周波誘電加熱接合に関する研究

指導教官 佐藤 千明 准教授

東京工業大学
大学院総合理工学研究科
メカノマイクロ工学専攻

佐野 勝

【 論文要旨 】

本論文では、自動車をはじめとする様々な分野において部材の軽量化を目的として今後
も利用が拡大していくと考えられるポリプロピレン (PP) 複合材, 中でも安価で軽量, 高
強度なガラス繊維強化ポリプロピレン (GF/PP) を短時間・高強度で接合する技術を新た
に開発することを目的とした。本論文は緒論と結論を含めて5章で構成されている。

第1章では本研究の必要性に関する社会的な背景について述べた。昨今の地球温暖化問
題や石油燃料価格の高騰を背景に、自動車分野において燃費の向上を目的とした軽量化が
求められている。自動車分野における軽量化の手法としては繊維強化熱可塑性樹脂 (FRTP)
の適用が期待されており, 中でも安価で軽量・高強度な PP 複合材が注目されている。しか
し PP は非極性で化学的に不活性なため接着剤による接合が非常に困難であることから,
PP を母材樹脂とする FRTP の適用範囲の拡大には短時間で高い接合強度が得られる PP の
接合技術が必須となってきた。そこでまず, 熱可塑性樹脂の一般的な接合技術につい
て概要をまとめ, 続いて PP 及び PP 複合材の接合技術についての最近の研究例を調査し現
状を把握した。その結果, 各接合技術に長所・短所があり, 様々な要求項目に応じて最適
な接合方法を選択するためには PP や PP 複合材の接合技術の選択肢を拡大することが非常
に重要であると考えられた。このため, これまで検討されていない高周波誘電加熱による
手法を用いて PP や GF/PP を短時間・高強度で接合することを本研究の目的とした。

第2章では誘電セラミックス複合材を熱可塑性接着層として用いた PP の高周波誘電加
熱接合を検討した。高周波誘電加熱では一般的には損失係数が高い材料が加熱されやすい
とされているが, PP は損失係数が低いため高周波では加熱されにくい。そこでまず初めに,
PP に種々の誘電セラミックスを複合した接着層の誘電特性を測定し, 損失係数が向上する
か検討した。その結果, 誘電セラミックスを添加することにより接着層の損失係数が PP よ
りも大きい値となった。次に熱可塑性接着層に高周波を印加した時の温度変化を測定し,
高周波によって接着層が加熱熔融されるか確認するとともに, 高周波印加による接着層の
加熱されやすさと誘電特性との関連性について調べた。その結果, 高周波の印加によって
熱可塑性接着層が軟化・熔融したが, 接着層の損失係数が大きかったにもかかわらず軟化
温度に到達しなかった接着層もあり, 高周波印加による接着層の加熱されやすさは必ずし
も損失係数と相関がある訳ではないことが示唆された。

続いて熱可塑性接着層を用いて実際に PP の高周波誘電加熱接合を行った。その結果 SiC,

ZnO 及び anatase 型 TiO₂ を含有した接着層を用いた場合に約 60 s で PP が接合し、接合試験片の引張せん断強度は材料破壊が起こる程高かった。

さらに、接着層を挟んだ積層構造体の高周波誘電加熱接合においては、接着層の誘電加熱のされやすさは損失係数ではなく今回新たに導入した接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値と相関していることが分かり、今後はこの値を指標として評価できることが明らかになった。

第 3 章では自動車をはじめとする部材の軽量化を目的として今後も利用が拡大していくと考えられる GF/PP を高周波誘電加熱により短時間・高強度で接合する方法を検討した。熱可塑性接着層に添加する誘電セラミックスには、比重が低く軽量で、様々な粒径の製品が容易に得られる SiC を選択し、接着層の誘電特性に対する SiC の粒径及び含有率の影響を検討した。その結果、SiC の粒径が小さくて含有率が高いほど接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きく、SiC 粒径が 0.54 μm 、含有率が 40 vol% の接着層を用いた場合に最短 24 s の高周波印加時間で GF/PP の接合が可能となり、得られた接合試験片の引張せん断試験では最大約 10 MPa の引張せん断強度が得られた。また、接着層の誘電特性と実際に行った高周波誘電加熱による接合試験結果との関係から、高周波による接着層の加熱されやすさは室温のみでなく、温度依存性も考えた $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値での評価が重要であることが明らかとなった。

第 4 章では ZnO 及び anatase 型 TiO₂ を含有する接着層を用いて GF/PP の高周波誘電加熱接合を行い、接着層に添加するセラミックスの種類及び含有率が接合強度や接合時間に与える影響を調べた。その結果、ZnO を含有した接着層では含有率が少ない場合でも $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が最も大きく、SiC や anatase 型 TiO₂ よりも短時間で GF/PP が接合できると推測された。続いて、実際に GF/PP の高周波誘電加熱接合を行ったところ、10 vol% 及び 20 vol% の ZnO を含有した接着層を用いた場合に非常に短い高周波印加時間 (18 s) で接合し、高い引張せん断強度 (約 14 MPa) が得られ GF/PP の材料破壊が起こった。また、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が高い接着層を用いた短時間接合が可能であっても接合強度が低い場合が見られたが、その原因として、接合後の接着層の厚さ、熔融接着層の接合領域からのみ出し形状及び接着層自体の材料強度が接合強度に影響を及ぼす可能性が示唆された。このため、短時間で高い接合強度を得るためには高周波による接着層の加熱されやすさの指標である $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値のみでなく、接合後の接着層の厚さや接着層自体の強度も考慮に入れた接合の設計が必要であると考えられた。

第 5 章の結論では本論文の各章で得られた結果を要約するとともに、今後の課題や展開

について述べた。本論文で検討した誘電セラミックスを含有する接着層を用いた高周波誘電加熱により、接着剤での接合が非常に困難であった **PP** や **GF/PP** を非常に短時間でしかも材料破壊が起こるほど非常に高強度で接合することが可能になった。今後は **PP** 以外の樹脂複合材や異種材料（種類が異なる樹脂同士あるいは金属と樹脂）等の接合に対しても本手法が適用可能か検討するとともに、様々な形状をした部位の接合や実際の使用目的や使用環境を考慮に入れた耐久性の評価を行う等、実用化に向けた検討を行っていくことが重要であると考えられた。これにより本手法が自動車部品をはじめとする幅広い分野での適用が期待でき、同時に **F RTP** の適用範囲も広がることによって軽量化社会に大きく貢献できるものと期待された。

【 目 次 】

第1章 緒論

1.1 研究の背景及び必要性.....	1
1.2 熱可塑性樹脂の接合技術.....	3
1.2.1 接着接合.....	4
1.2.2 機械的接合.....	6
1.2.3 溶着による接合.....	7
1.3 ポリプロピレン及びポリプロピレンを母材樹脂とする 繊維強化熱可塑性樹脂の接合技術.....	21
1.4 本研究の目的と論文構成.....	28

第2章 誘電セラミックス複合材を熱可塑性接着層として用いた ポリプロピレンの高周波誘電加熱接合

2.1 緒言.....	31
2.2 高周波誘電加熱の原理.....	32
2.3 実験方法.....	35
2.3.1 供試材料.....	35
2.3.2 熱可塑性接着層の作製.....	37
2.3.3 熱可塑性接着層の誘電特性測定.....	38
2.3.4 熱可塑性接着層の動的粘弾性測定.....	38
2.3.5 高周波印加時における熱可塑性接着層の温度特性.....	39
2.3.6 熱可塑性接着層を用いたポリプロピレンの高周波誘電加熱による接合試験.....	39
2.3.7 接合試験片の接合強度評価.....	41
2.4 実験結果及び考察.....	42
2.4.1 熱可塑性接着層の誘電特性.....	42
2.4.2 熱可塑性接着層の動的粘弾性挙動.....	47
2.4.3 高周波印加による熱可塑性接着層の温度特性.....	49
2.4.4 高周波誘電加熱によるポリプロピレンの接合試験及び引張せん断試験.....	52
2.4.5 電子顕微鏡による接合部断面観察.....	58
2.5 結言.....	59

第3章 炭化ケイ素複合材を熱可塑性接着層として用いた ガラス繊維強化ポリプロピレンの高周波誘電加熱接合

3.1 緒言.....	61
3.2 実験方法.....	62
3.2.1 供試材料.....	62
3.2.2 熱可塑性接着層の作製.....	63
3.2.3 誘電特性の測定.....	63
3.2.4 高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合試験.....	64
3.2.5 接合試験片の引張せん断試験.....	66
3.2.6 接合試験片の環境暴露試験.....	66
3.3 実験結果及び考察.....	67
3.3.1 熱可塑性接着層の誘電特性における SiC 粒径の影響.....	67
3.3.1.1 30 °C, 40 MHz における熱可塑性接着層の誘電特性.....	67
3.3.1.2 誘電特性の温度依存性.....	70
3.3.2 ガラス繊維強化ポリプロピレンの高周波誘電加熱による接合.....	74
3.3.2.1 ガラス繊維強化ポリプロピレンの誘電加熱接合における 溶融時間及び試料保持圧力の影響.....	74
3.3.2.2 ガラス繊維強化ポリプロピレンの誘電加熱接合における SiC 粒径の影響.....	80
3.3.3 接合試験片の引張せん断強度に対する温度・湿度の影響.....	83
3.4 結言.....	83

第4章 酸化亜鉛及びアナターゼ型酸化チタン複合材を熱可塑性接着層として用いた ガラス繊維強化ポリプロピレンの高周波誘電加熱接合

4.1 緒言.....	85
4.2 実験方法.....	85
4.2.1 供試材料.....	85
4.2.2 熱可塑性接着層の作製.....	86
4.2.3 誘電特性の測定.....	86
4.2.4 高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合試験.....	86
4.2.5 接合試験片の引張せん断試験.....	88

4.2.6	熱可塑性接着層の引張強度試験	88
4.2.7	接合試験片の環境暴露試験.....	88
4.3	実験結果及び考察.....	89
4.3.1	熱可塑性接着層の誘電特性.....	89
4.3.1.1	ZnO を含有した熱可塑性接着層の誘電特性.....	89
4.3.1.2	anatase 型 TiO ₂ を含有した熱可塑性接着層の誘電特性	91
4.3.2	熱可塑性接着層を用いたガラス繊維強化ポリプロピレンの 高周波誘電加熱による接合.....	93
4.3.2.1	ZnO 含有熱可塑性接着層を用いた ガラス繊維強化ポリプロピレンの接合	93
4.3.2.2	anatase 型 TiO ₂ 含有熱可塑性接着層を用いた ガラス繊維強化ポリプロピレンの接合	98
4.3.3	接合試験片の引張せん断強度に対する温度・湿度の影響.....	100
4.4	結言.....	101
第5章	結論	103
	参考文献.....	109
	本論文に関する公表文献.....	117
	謝辞.....	119

【 記号表 】

f	: 周波数 [Hz]
E	: 電界強度 [V/m]
D	: 電束密度 [C/m ²]
ε_0	: 真空の誘電率 8.854×10^{-12} [F/m = C/(V·m)]
ε'_r	: 誘電体の比誘電率 [-]
$\tan\delta$: 誘電体の誘電正接 [-]
$\varepsilon'_r \cdot \tan\delta$: 誘電体の損失係数 [-]
V	: 電極間の電位差 [V]
d	: 電極間距離 [m]
x	: 熱可塑性接着層の厚さ [m]
E'	: 貯蔵弾性率 [MPa]
E''	: 損失弾性率 [MPa]
η	: 動的粘性率 [Pa·s]
F_{max}	: 引張せん断試験における最大荷重 [N]
L	: 接合部位の重ね合わせ長さ [mm]
b	: 接合部位の重ね合わせ幅 [mm]
τ	: 引張せん断強度 [N/mm ² = MPa]

—第1章—

緒論

第1章 緒論

1. 1 研究の背景及び必要性

近年，自動車，航空・宇宙，船舶及び鉄道等の輸送分野において軽量化が要求されている．軽量化の目的は輸送手段によって異なるが，例えば航空分野においては低燃費化による燃料コスト削減，船舶分野においては燃料消費量の削減や高速化，そして鉄道においては電力消費量の節約や沿線の振動低減並びに保線作業の軽減等[1]が挙げられる．自動車分野においては主として原油価格の高騰に伴う低燃費化と地球温暖化対策の必要性から軽量化が求められている．図 1-1 に 1986 年以降のドバイ原油価格の推移を示したが[2]，2008 年に起こったリーマンショックによる一時的な価格の下落を除けば 2003 年のイラク戦争以降の急激な上昇から概して高止まりの状況にある．

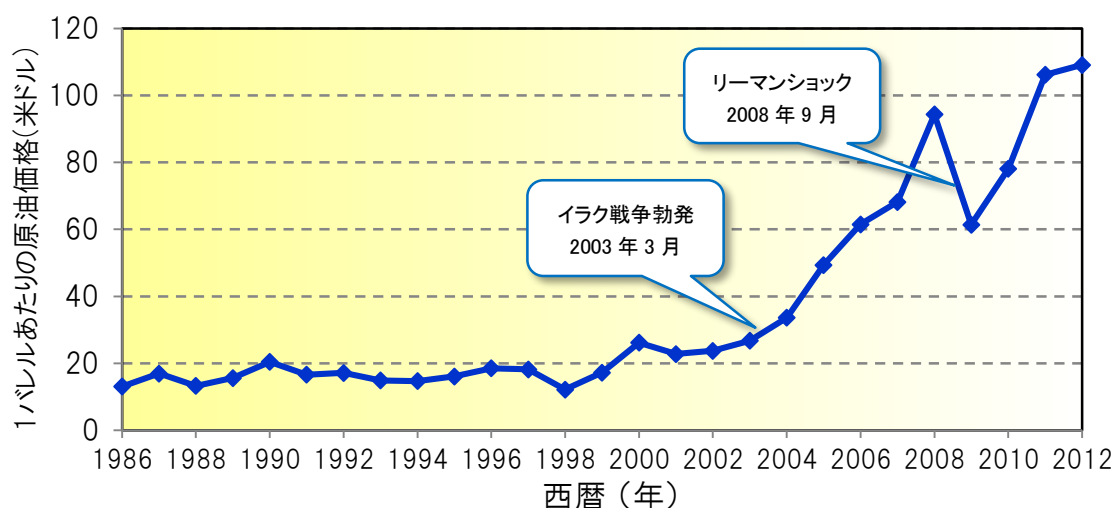


図 1-1 ドバイ原油価格の推移(1 バレル:約 159 L)

(BP Statistical Review of World Energy 2013 [2] より作成)

また，国際エネルギー機関 (International Energy Agency : IEA) の報告によると 2035 年までの世界の石油需要予測は，ペースこそ緩やかになるものの増加傾向をたどり，特に中国やインドをはじめとするアジア地域の需要が増大すると見込まれている[3]．原油価格は需給によるファンダメンタルズ要因だけではなく地政学リスクや投資・投機マネーによるプレミアム要因によっても影響を受けるため短期的な変動幅はあるものの，中長期的には上昇していくものと想定されており，自動車燃費の一層の向上が求められている．

一方，地球温暖化対策では，2013 年 11 月に開催された国連気候変動枠組条約第 19 回締

約国会議（COP19）において、我が国日本は 2020 年における温室効果ガスの削減目標を 2005 年と比較して 3.8%減とすることを表明した。温室効果ガスには二酸化炭素（以下、CO₂）、メタン及び一酸化二窒素等が挙げられるが、人為起源の温室効果ガス総排出量の約 4 分の 3 を占める CO₂ [4] を削減することが地球温暖化対策に於ける非常に重要な課題となっている。図 1-2 に 2012 年度の日本の各部門における CO₂ 排出量を示したが[5]、日本における CO₂ 総排出量のうち運輸部門が 17.7% を占め、その中でも自動車全体で 86.8%（日本全体の CO₂ 総排出量の 15.4%）を占めている。このため COP19 の目標を達成するためには、自動車部門における燃費向上や石油依存度の低減が可能な次世代自動車の普及による CO₂ の削減が必要とされている。

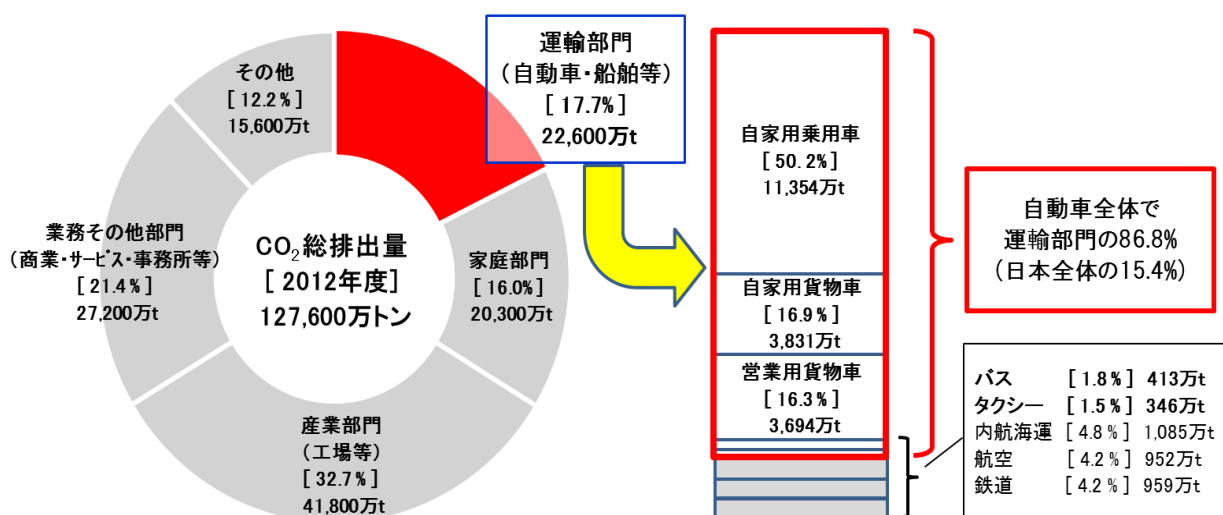


図 1-2 日本の各部門における CO₂ 排出量
(国土交通省環境政策課資料[5] より作成)

自動車の燃費にはエンジン性能及び転がり抵抗や空気抵抗等の走行抵抗が関わっているが[6 - 8]、車体重量は燃費支配要因の 40%程度を占めるとも言われており、燃費向上における車体軽量化の役割は非常に大きいとされている[9]。また、電気自動車や燃料電池車など次世代自動車の航続距離向上のためにも車体の軽量化が必須の課題とされている[10]。

自動車軽量化の手法としては車体構造の合理化による部品数削減の方法もあるが、普通鋼板よりも薄くて強度が高い高張力鋼への材料置換（鉄から鉄）[11 - 13]、比重が鉄の 1/3 で比強度が鉄よりも高いアルミニウムへの置換（鉄から非鉄金属）[14 - 16]、そしてアルミニウムよりもさらに比重が低い樹脂（鉄から樹脂）への材料置換が果たす役割も非常に大

さい。樹脂への材料置換としては繊維強化熱硬化性樹脂（**Fiber Reinforced Thermosetting Resin**：以下、**FRTS**）の使用が挙げられる。**FRTS**はエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂をガラス繊維や炭素繊維等と複合させたもので、要求される強度や剛性等の材料特性を満たしたまま軽量化が期待できることから、既に自動車のリアガーニッシュやトランクリッド及びトラックの導風板等に導入されている[17, 18]。しかし、**FRTS**は一体成形を用いることが多く製造設備が大型で高価になりやすいことや、硬化に時間がかかるために成形サイクルが長くなることが課題となっている。このため最近では、射出成形やプレス成形が可能で、成形時間の短縮によるコスト削減やリサイクル性等の観点で**FRTS**よりも優れる繊維強化熱可塑性樹脂（**Fiber Reinforced Thermoplastics**：以下、**FRTP**）を用いた車体の軽量化に期待が高まっている[19]。中でも同じ重さで比較した時の強度（比強度）が鉄鋼よりも高い炭素繊維や安価な補強材であるガラス繊維を複合させた**FRTP**は軽量・高強度な材料であり、これらを立体的に組み上げた準構造及び構造材料としての用途が期待されている。**FRTP**を用いた複雑形状の三次元構造体の作製には一体成形による方法も可能であるが、複雑で比較的大きい形状の金型が必要となり金型の初期投資が大きくなる。そのため、複雑な形状の部品は分割して成形した後で接合する方がコスト的に有利になることも十分考えられるとの報告もある[20]。

このような背景から、車体の軽量化を推し進めていくためにも**FRTP**の三次元構造化を可能にする接合技術の設計及び研究開発が非常に重要視されてきている。

1. 2 熱可塑性樹脂の接合技術

FRTPの接合においては、その母材樹脂である熱可塑性樹脂をいかに接合するかが非常に重要である。図1-3に熱可塑性樹脂の一般的な接合方法を示したが、大きく分けて接着接合、機械的接合及び溶着の3つに分類される。このうち溶着は被着材料である熱可塑性樹脂を加熱溶解して接合させる方法であるが、加熱の方法によって熱溶着、摩擦溶着及び電磁溶着の3つに分けられる。さらに、熱溶着には熱板溶着、熱風溶着、エクストルージョン溶着、赤外線溶着及びレーザー溶着があり、摩擦溶着には振動溶着、超音波溶着、摩擦攪拌溶着及び回転溶着、そして電磁溶着には抵抗溶着、誘導加熱溶着、誘電加熱溶着及びマイクロ波加熱溶着が挙げられ、被着材の熱的・電氣的・光学的性質等の物性や、大きさ、形状並びに接合面積等によって最適な方法が選択可能である。

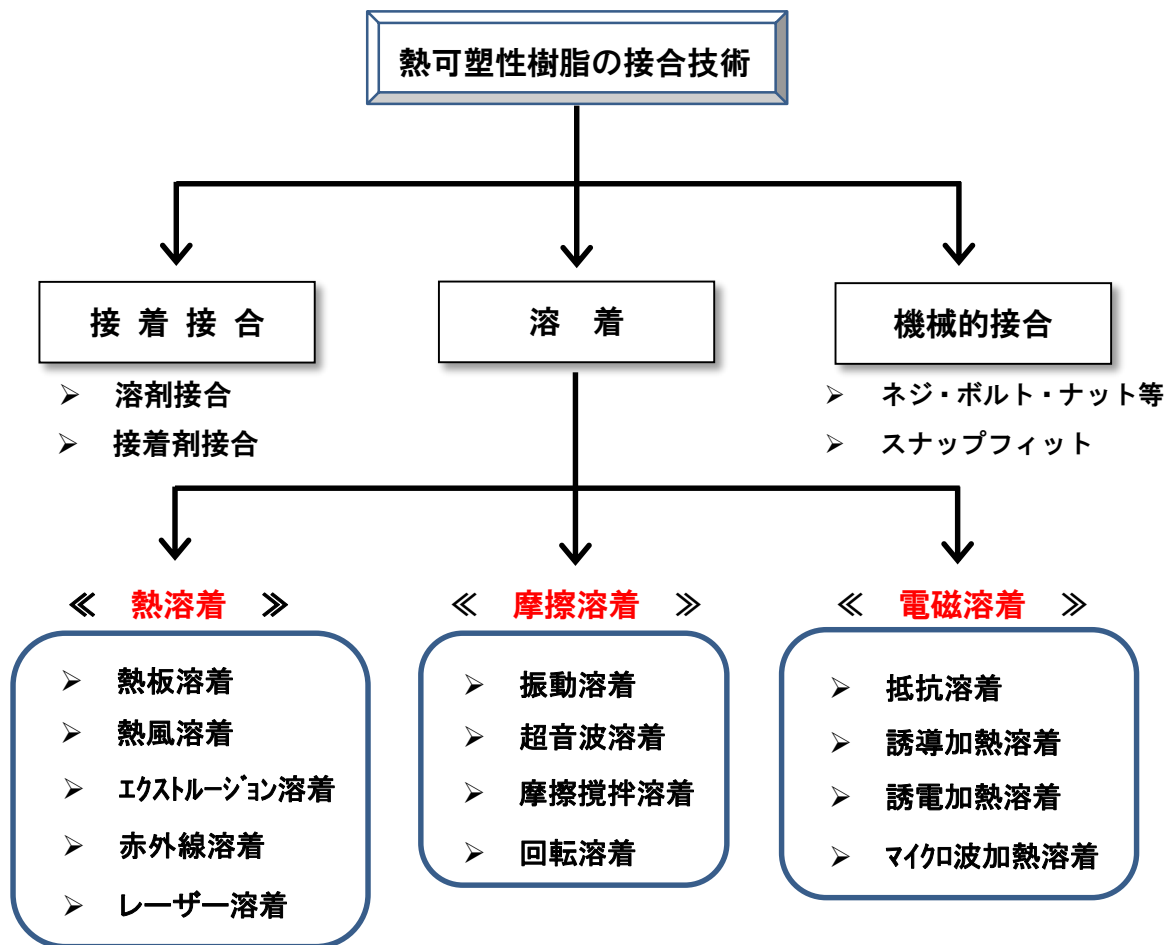


図 1-3 熱可塑性樹脂の接合技術

以下に各接合方法の概要について説明する。

1. 2. 1 接着接合 [21 - 23]

接着接合は接着剤を用いて同種あるいは異種の樹脂同士を接合する方法で、一度に広い面積の接合や、複雑な形状の接合面にも適用可能である。また部材にかかる応力が接合面全体に均一に分散されるため、接合部にかかる負担を軽減できる利点を有する。接合後に接着剤が残留するか否かにより溶剤接合と接着剤接合に分類できる。溶剤接合は被着材樹脂の表面に溶剤を塗布して化学的に軟化させた後に、被着材樹脂同士を加圧することにより接合する方法である。溶剤接合に用いる溶剤は接合面を軟化させるためだけに使用し、接合後は揮散させる。このため、溶剤の選択には樹脂の溶解しやすさだけでなく、溶剤の環境・人体への影響や火災等安全対策も考慮に入れる必要がある。また、接合部に溶剤が残留していると接合強度低下の原因となるため注意が必要となる。溶剤接合は非晶質ある

いは結晶性の低いアクリル樹脂，ポリカーボネート，ポリ塩化ビニル，ポリフェニレンオキシド，ポリスチレン及びABS樹脂等に適用可能である．一方，ポリプロピレン，ポリエチレン，ポリアセタール及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は溶剤での溶解が困難なため，溶剤接合は通常用いられない．

接着剤接合は接合面に接着剤が残留するが，接着剤の固化の状況等により反応型接着剤，溶剤型接着剤，ホットメルト接着剤及び感圧型接着剤に分類できる．

反応型接着剤は接着剤に含まれる成分が化学反応によって硬化して接着するものであり，主成分で分類するとエポキシ樹脂系，ウレタン樹脂系及びアクリル樹脂系等がある．硬化方法による分類では主剤と硬化剤を混ぜ合わせる二液混合型と，空気や物体中の水分と反応させて硬化させる一液型がある．熱可塑性樹脂同士だけでなく，熱硬化性樹脂，金属，ガラス等の異種材との接合も可能である．硬化が十分に進行して高い接合強度が得られるまでに時間がかかるものが多く，ポリプロピレンやポリエチレン及びPTFEのように表面エネルギーの低い樹脂には接着剤のみでの接合は困難で，事前にプライマー（下塗り剤）を塗布したり，特別な表面処理を行ったりすることにより被着材表面の接着性を改善する必要がある．

溶剤型接着剤は，溶剤に樹脂やゴムを溶解させた接着剤を被着材樹脂の表面に塗布して化学的に軟化させた後に被着材同士を加圧し，溶剤のみを揮散させることにより接合する方法である．溶剤接着と類似しているが，溶剤だけでは接合面を互いに密着させにくい場合や，塗布した溶剤が拡がりすぎてしまうのを防ぐ場合に用いられる．

ホットメルト接着剤は加熱により樹脂が熔融して流動状態になり，これを被着材同士の接合面に塗布して加圧し，冷却固化させることにより接合する方法である．ホットメルト接着剤の材質はポリエチレン，ポリアミド，エチレン酢酸ビニル共重合体並びにポリウレタン等が用いられ，固化までの時間が短いため自動組立ラインに適している．またポリウレタン系ホットメルトは，冷却固化後に空気中に含まれる水分と架橋反応することにより，従来のホットメルト接着剤では得られなかった高い耐熱性が得られることから自動車部品にも利用されている[24]．ホットメルト接着剤は揮発性の有機溶剤を使用せず，毒性も少なく，低コストで樹脂の接合が可能である．一方，熔融したホットメルト接着剤の冷却速度が非常に速いため温度不足による接着不良の可能性があり，これを防ぐために接着剤の熔融温度を上げ過ぎると接着剤が熱劣化を起こすこともあるので，温度設定には注意が必要となる．

感圧型接着剤は圧力を加えると粘着剤が流動化して被着材を接合するものであり、接合後も固化せずに粘着性が保たれている。液状のまま使用することもあるが粘着テープとしての利用が多く、アクリル樹脂系の粘着剤が多い。この方法はポリオレフィンを含むほとんどの樹脂に適用可能であるが、一定の応力が持続的にかかった状態では時間とともに歪みが増大するクリープ変形を受けやすいことや、耐荷重が比較的低い等の問題がある。

1. 2. 2 機械的接合

機械的接合にはボルト・ナットやネジを用いて部材を締結する方法やスナップフィットによる方法がある。ボルト・ナットやネジを用いる方法は短時間で高い接合強度が得られ、接合時の温湿度や被着材の表面状態の影響を受けず、さらには異種材料の接合や分解・再組立が容易であることから、現在も一般的に利用されている手法である[25]。この方法はボルト・ナットやネジを強く締め付けることによって接合性能を確保しているが、樹脂は金属と比較してクリープ特性が劣るため、使用中に締め付けトルクが少しずつ低下したり[20]、締結穴の周辺部に応力が集中して樹脂材料に亀裂が生じやすくなったりすることがある[25, 26]。さらにボルト・ナット等締結部材の使用で重量が増加し、軽量化目的で樹脂を使用する利点が薄れてしまうこともこの方法の課題である。

また、スナップフィットによる接合の例を図1-4に示したが、樹脂材料の弾性を利用してはめ込むことにより接合する方法であり、はめ込み部は Cantilever hook や Bayonet-Finger 等様々な形状がある[27, 28]。

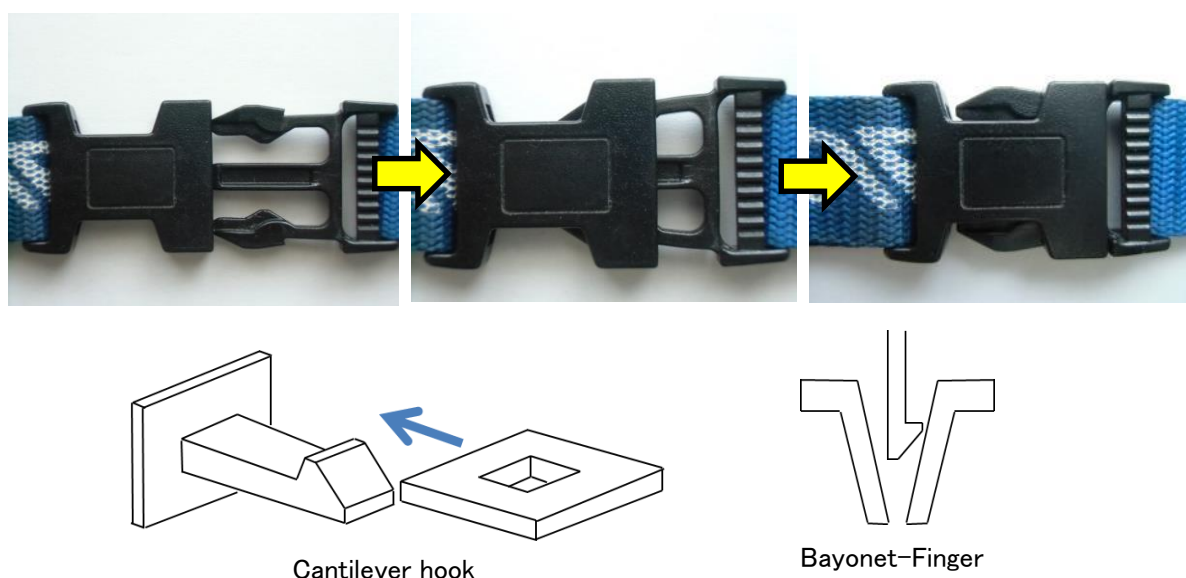


図 1-4 スナップフィットによる熱可塑性樹脂の接合例

スナップフィットは接着剤やボルト・ナット等が必要ないため低コストであり，組み立てが容易で，金属と樹脂のような異種材の接合にも有効である．一方，疲労による破壊を受けやすく，熱膨張や吸湿及び環境による影響等によって接合部にゆるみが発生することがある．

1. 2. 3 溶着による接合

熱板溶着 [23, 29 - 33]

熱板溶着は図 1-5 に示すように，加熱した金属板を用いて接合させる部位の表層樹脂を加熱し，十分に熔融軟化した時点で金属板を取り除き，熔融軟化した被着材樹脂同士を圧力をかけながら接触させ，冷却固化して接合する方法である．

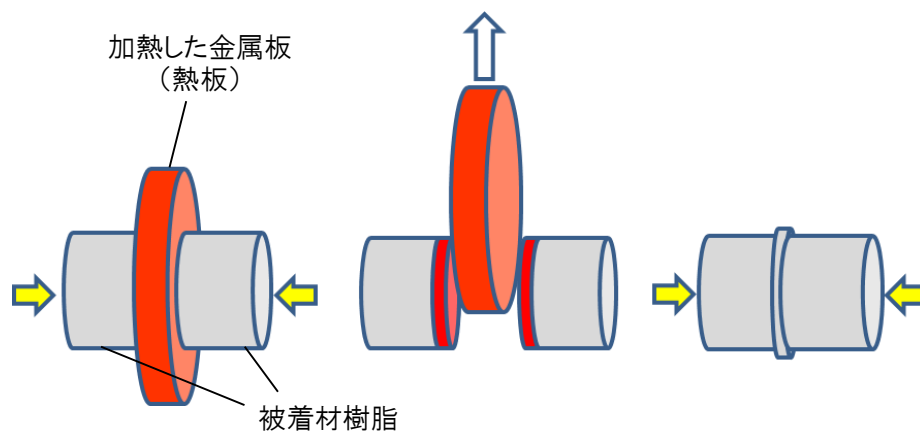


図 1-5 熱板溶着による樹脂の接合方法

この接合方法のプロセスは図 1-6 のように 4 段階からなる [33]．第 1 段階ではまず比較的高い圧力下で接合部位を熱板表面に十分に接触させる．熱板からの熱伝導により樹脂の温度が上昇して融点に達すると，熱板に接触している樹脂が熔融して圧力により押しつぶされる．第 2 段階では金属板に接触させている樹脂の圧力を減少させ，金属板からの熱を樹脂内部にさらに浸透させて熔融樹脂層を厚くする．熔融樹脂層が十分厚くなったら第 3 段階で圧力を解除して被着材樹脂を熱板から分離する．この段階では接合部位となる熔融樹脂表面の温度が低下するので，熔融樹脂が固化して接合が不十分になるのを防ぐためにできるだけ短時間で行う必要がある．第 4 段階では圧力下で接合部位を接触させ，熔融樹脂を接合面の外部に押し出しながら冷却固化して接合を完了する．

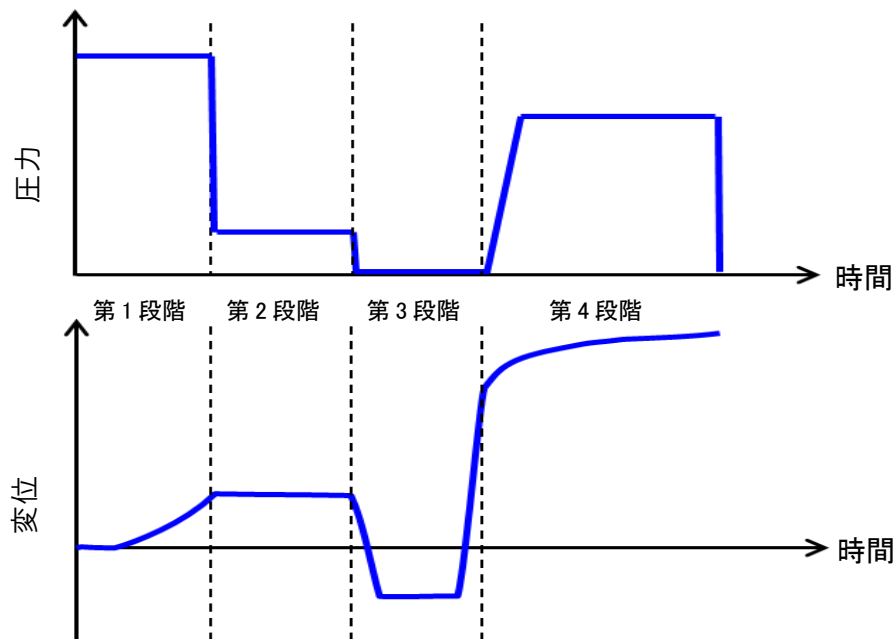


図 1-6 熱板溶着の各工程における時間と圧力及び変位の関係(文献[33]をもとに作成)

熱板溶着はほとんどの熱可塑性樹脂に適用可能で、高い接合強度が得られて自動化も容易な方法である。また、大きい部品の溶着も可能で、融点が異なる樹脂同士の接合でも相溶性がある場合は異なる温度の熱板を使用することにより溶着が可能となる。一方、樹脂は金属と比較して熱拡散率が低く、樹脂を溶融するのに高温を必要とするため樹脂が劣化しやすくなることや[34]、他の溶着方法と比較して工程時間が長いこと[23]及び溶融樹脂が熱板に付着しやすいこと[31, 32]が課題に挙げられている。熱板への樹脂の付着を防止するためにテフロンコーティングした熱板を用いたり、熱板と被着材との間にテフロンシートを挟んだりすることがあるがその分ランニングコストが増加する。

熱風溶着 [23, 30 - 32, 35]

熱風溶着は図 1-7 に示すように、被着材樹脂と同じ材質である溶接棒と被着材樹脂の両方を熱せられたガス（通常は空気）によって溶融軟化して溶着する方法であり、溶着技術の中でもコストが低い。この方法はあらゆる形や大きさ及び種類の樹脂の溶着が可能で、自動車バンパーの修理や薬品貯蔵タンクへの適用例がある[35, 36]。また、熱風溶着の装置は単純で持ち運びが可能であるため、接合対象物が大きすぎて作業場に持ち運びができないものでも現場で修理が可能である。

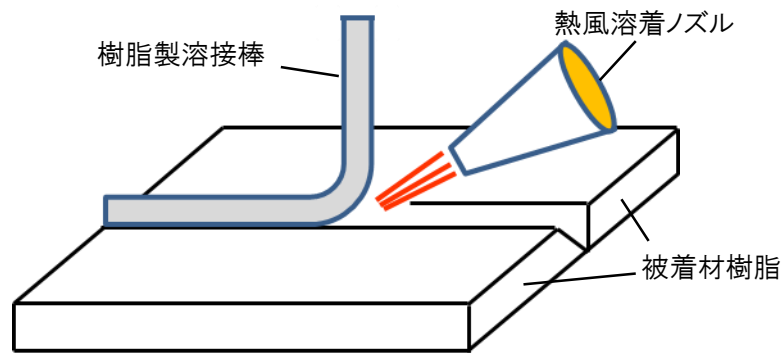


図 1-7 熱風溶着による樹脂の接合方法

一方、この溶着法は手動によるプロセスのため溶着の質は作業者のスキルと経験による
 ところが大きく作業者の訓練が必要となる[31, 35]。また、他の溶着法に比べて作業速度が
 遅くなるため大量生産には不向きである。

エクストルージョン溶着 [23, 30, 32, 35]

エクストルージョン溶着は図 1-8 に示すような装置（エクストルーダー）を用いて、接
 合部位と同じ材質の熱可塑性樹脂を加熱溶融しながら連続的に押し出して樹脂を溶着する
 方法である。

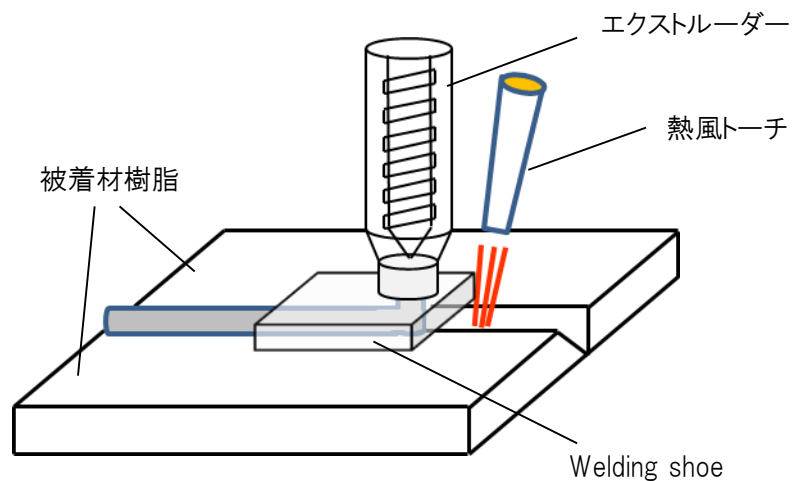


図 1-8 エクストルージョン溶着による樹脂の接合方法

熱風溶着と類似しているが一度に多くの溶融樹脂を吐出できるため、タンクやパイプな
 どの大きな熱可塑性樹脂の溶着に利用可能である。接合を容易に行うために、エクストル

ーダーから溶融樹脂が吐出される直前に溶着部位を熱風で予備加熱している。エクストルーダーの先端には、接合部の形状に合わせた **welding shoe** と呼ばれる交換可能な PTFE 製の部品を取り付けて溶融樹脂を吐出する。この方法は熱風溶着と同様に通常手動で行われるが、連続溶着のための自動化も可能である。一方、熱風溶着と比較すると装置が大きく重量もあるため垂直方向やコーナーあるいは狭い空間での溶着は困難である[23]。また溶着の質は作業者のスキルによるため、熟練のための訓練が必要となる[35]。

赤外線溶着 [23, 29, 31, 32]

赤外線溶着は図 1-9 に示すように、接合させる部位の樹脂表面に加熱した金属板や赤外線ランプから発せられる赤外光を照射し、十分に溶融軟化した時点で赤外光の熱源を取り除き、被着材樹脂を圧力条件下で接合する方法である。この接合方法のプロセスは3段階からなる[23]。第1段階では溶着部分表面は赤外光源から特定の距離を隔てて設置され、樹脂の溶融温度まで加熱される。溶融樹脂層がある厚さに達した後第2段階で赤外光源を取り除いて接合面を接触させる。この段階は熱板溶着と同様に接合部位となる溶融樹脂表面温度が低下するので、溶融樹脂が固化して接合が不十分になるのを防ぐためにできるだけ短時間で行う必要がある。第3段階では接合部分の溶融樹脂が冷却固化するまで圧力をかけ続けて溶着を完了する。

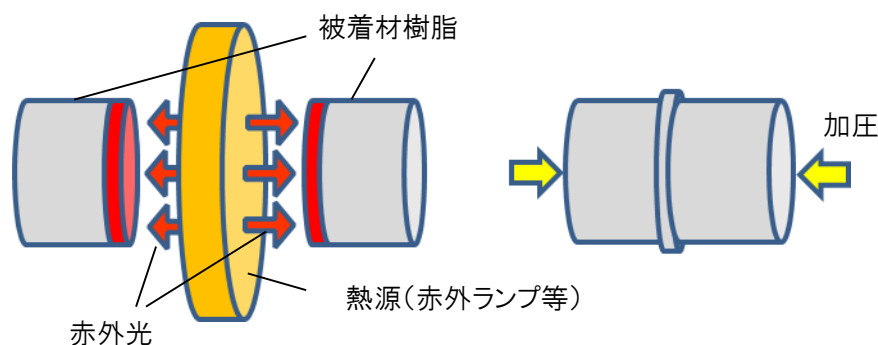


図 1-9 赤外線溶着による樹脂の接合方法

熱板溶着に似ているが、この方法では熱源に非接触で被着材樹脂を加熱することができるため、接合表面のコンタミネーションが少ないことや作業時間を短縮できることが熱板溶着よりも優れている。一方、透明樹脂を溶着する場合には、接合表面に赤外光を吸収する物質が必要となる。

レーザー溶着 [23, 29 - 32]

レーザー溶着はレーザー光を照射して接合面の樹脂を溶着する方法で2つの手法がある。1つは接合面にレーザー光を直接照射して溶着を行う直接レーザー溶着（図1-10）であるが利用例は少ない。

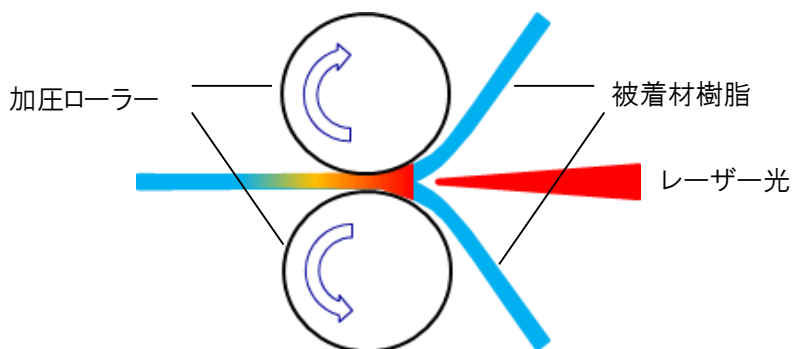


図1-10 直接レーザー溶着による樹脂の接合方法

もう1つの方法は図1-11に示すようなレーザー透過溶着（transmission laser welding）である。

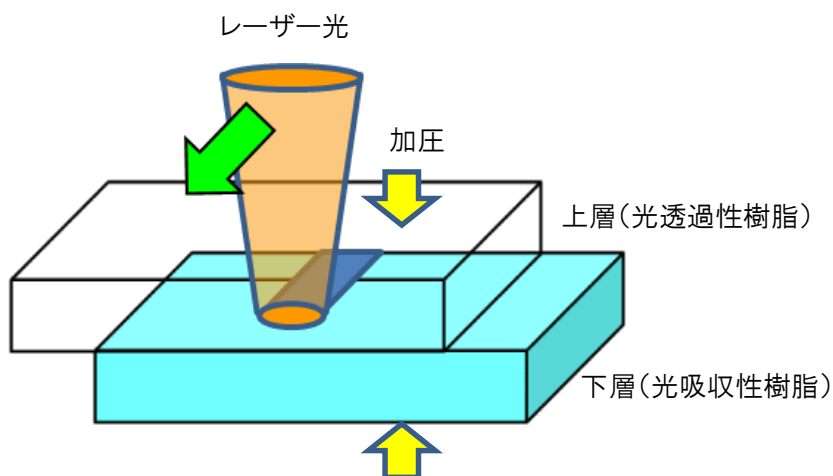


図1-11 レーザー透過溶着による樹脂の接合方法

レーザー透過溶着は、レーザー光を透過する樹脂（光透過性樹脂）とレーザー光を吸収する樹脂（光吸収性樹脂）を重ねた状態で適度な圧力で押しつけ、レーザー光の照射位置を移動させて接合面全体を加熱溶着して接合する方法である。レーザー光は上層の光透過性樹脂を透過して下層の光吸収性樹脂表面に達すると発熱し、光吸収性樹脂が熔融する。光吸収性樹脂表面付近で発生した熱は熱伝導によって光透過性樹脂内部にも伝わって樹脂を熔融し、熔融した両層の樹脂が混ざり合う。混ざり合った樹脂はレーザーが別の場所へ移

動するかレーザー照射を停止することにより冷却固化し、加圧を解除して接合が完了する。

レーザー透過接合におけるレーザー源としてはNd:YAG (ネオジウムをドープしたイットリウム・アルミニウム複合酸化物のガーネット構造結晶)、ダイオードレーザー及びファイバーレーザー等が用いられ、下層の樹脂中またはその表面に添加する吸収材は炭素系粒子やClearweld[®] (Gentex 社, USA) のような赤外線吸収剤が用いられている。

この方法による接合は無振動で行うことができ、熱の影響箇所が小さいため熱による樹脂へのダメージや残留応力が少なく、バリの発生もないため外観が良好で自動化も容易である。一方、接合する樹脂には制限があり、レーザー吸収剤をどちらかの樹脂または接合面に添加し他方の樹脂はレーザーを透過する必要があることや装置が高価であることがこの方法の課題となっている[23]。

振動溶着 [23, 30 - 32]

振動溶着は図 1-12 に示すように、被着材の接合部同士を接触させ、加圧した状態で 100～240 Hz 程度の周波数及び振幅が 5 mm 以下の往復運動を片方の被着材に与え、接合部材の接触面に摩擦熱を発生させて樹脂を溶着する方法である[23]。

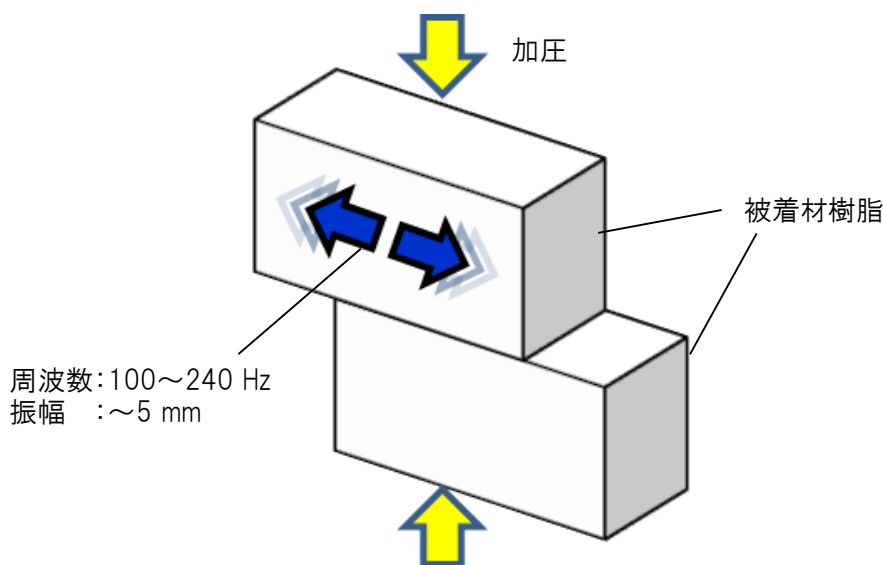


図 1-12 振動溶着による樹脂の接合方法

この方法による溶着工程における時間と熔融による変位との関係を図 1-13 に示したが、4 段階により行われる[30, 32]。第 1 段階では摩擦熱により接合境界面の温度が上昇し、非結晶性樹脂はガラス転移点、結晶性樹脂では融点に達する。この段階では樹脂はまだ熔融

しておらず固体の状態である。第2段階では接合境界面が溶融し始め、溶融樹脂が横方向に流れることによって溶融による変位が増加し始める。第3段階では溶融物の発生と変位の割合が同じになり、変位は時間とともに直線的に増加する。第4段階の始めに振動を止めて接合対象物の位置決めを行う。接合界面には溶融樹脂が残っているため、圧力を加えたまま溶融樹脂を冷却固化させて溶着を完了させる。

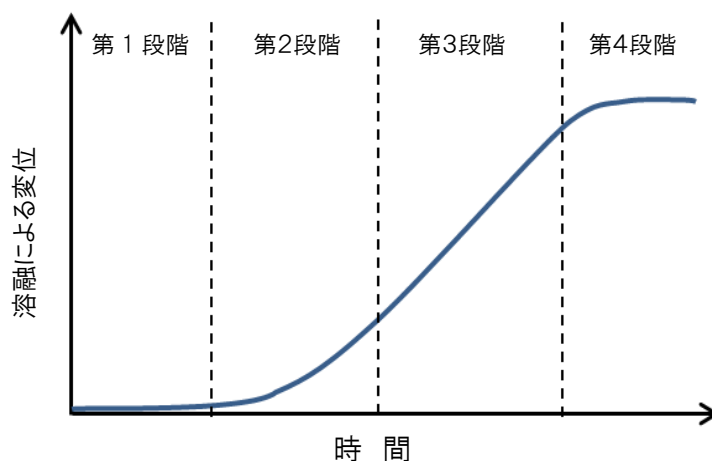


図 1-13 振動溶着の各工程における時間と変位の関係

振動溶着はほとんどの熱可塑性樹脂に適用可能であるがフッ素樹脂は摩擦係数が低いいため加熱されにくい。また、工程時間が短く、エネルギー効率も良く、局所的に加熱されるため熱板溶着のような過加熱による被着材の劣化が起こりにくい。さらに大きい材料の接合も可能であり、接合部位の表面に塗料や離型剤等のコンタミネーションがあっても振動溶着中に接合面外部に押し出されるため影響がほとんどない。振動溶着の自動車への適用例としてはインストルメントパネルとエアダクトとの溶着やリヤレンズが挙げられる[37]。

一方、圧力をかけながら振動させるためには特有の保持機構が必要であるとともに、被着材を保持した時の圧力で形が崩れないようにするためには被着材樹脂の硬さが要求される。接合部が曲がってしまうと摩擦力が働きにくく接合が不十分となるため、リブを設けて対応する場合もある。さらに振動の際に騒音が発生するため、防音壁を設けて許容レベルまで下げる必要がある[23]。

超音波溶着 [23, 29 - 32]

超音波溶着は周波数が 10～数十 kHz、振幅が 1～数十 μm 程度の機械的振動を与えることにより被着材樹脂の表面部分に摩擦熱を発生させて溶融接合する方法である(図 1-14)。

多くの場合、「energy director」と呼ばれる三角形の突起物（溶着リブ）を接合樹脂上部側に設けて超音波エネルギーを集中させ、溶着を開始する。

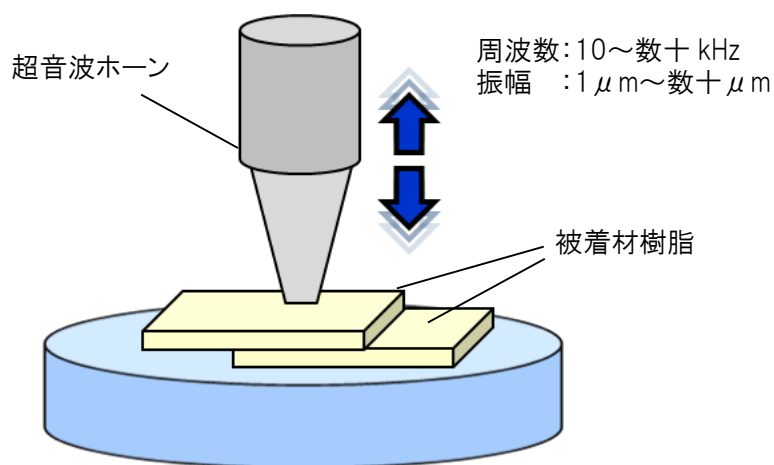


図 1-14 超音波溶着による樹脂の接合方法

超音波溶着は図 1-15 に示すとおり 4 段階からなる[23].

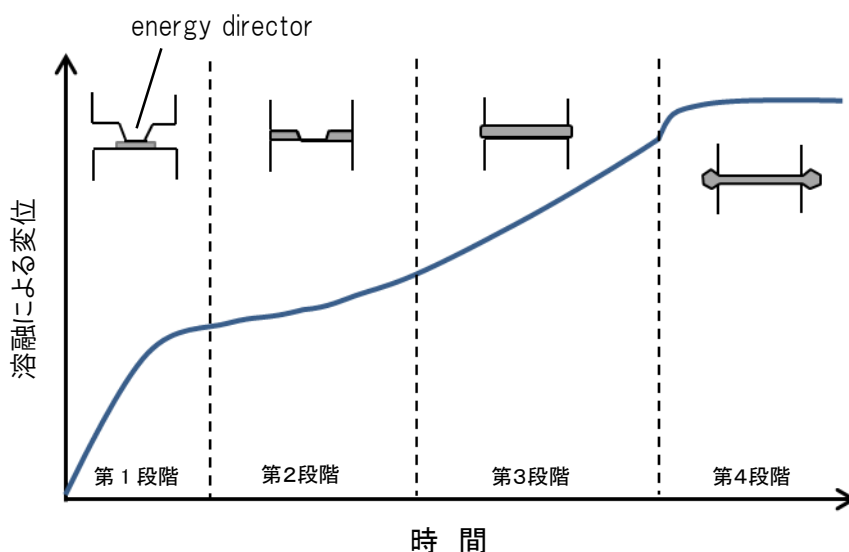


図 1-15 超音波溶着の各プロセスにおける時間と変位の関係(文献[23]をもとに作成)

超音波振動は溶着面に対して垂直に発信され、energy director が下部側の溶着面と繰り返し接触することによって摩擦熱が発生して溶融が始まり、接合面に流れ出す段階が第1段階である。この段階の初期では溶融による変位が急速に増加するが、溶融した energy director が接合面に広がり上部側と下部側の樹脂の接触面積が増加するとともに変位が低下する。第2段階では上部側と下部側の樹脂が接合面全体で接触し、溶融割合が増加し始

める。第3段階では一定の割合で双方の表面樹脂が溶融するが、一定時間経過後あるいは一定距離到達後に超音波振動を止める。第4段階では圧力を維持し、接合面外部に溶融樹脂を押し出すとともに冷却固化して溶着を完了させる。

超音波溶着は自動車、電気、医療及び包装等幅広い産業で利用されている最も一般的な溶着方法であり、溶着時間が短く、高い接合強度が得られる。一方、一度に広い面積の溶着を行うことが困難であること、並びに energy director や接合部の特別な設計が必要となること等がこの接合方法の課題である。

摩擦攪拌溶着 [23, 32]

摩擦攪拌溶着はイギリスの溶接研究機関である TWI (The Welding Institute) によって開発された技術で、図 1-16 のように先端に突起のある接合ツールに回転を与えることにより接合する樹脂に摩擦熱を発生させて溶融するとともに、接合ツールの回転力によって接合部周辺の溶融樹脂を攪拌混合することで部材を一体化させる接合方法である。摩擦熱の発生には突起の回転の他にもブレードを用いた接合方向に垂直な方向の往復運動による方法もある。この方法は厚い樹脂の接合が可能で多くの熱可塑性樹脂に適用可能であるが、直線的な接合に限られ複雑形状部材の接合には不向きである。

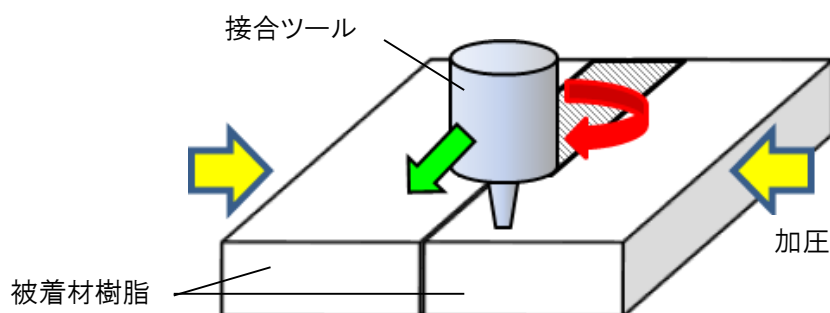


図 1-16 摩擦攪拌溶着による樹脂の接合方法

摩擦攪拌溶着はアルミニウム合金の接合方法として使用されており、樹脂への適用も可能であるがまだ実用例は少なく、現在多くの研究開発が進められている段階である。

回転溶着 [23, 31, 32]

回転溶着は被着材の一方を固定し、圧力をかけながら他方の被着材を高速回転すること

によって摩擦熱を発生させて熱可塑性樹脂を熔融接合する方法である（図 1-17）。

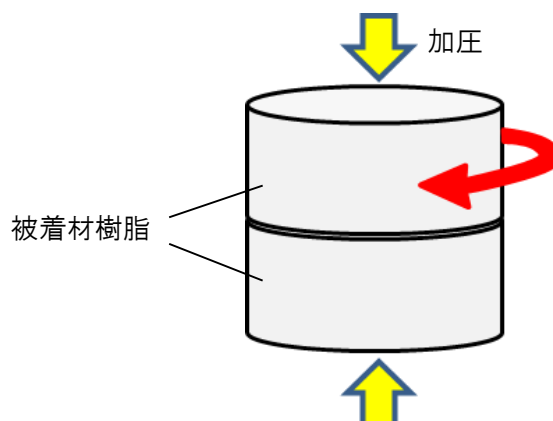


図 1-17 回転溶着による樹脂の接合方法

回転溶着の工程は図 1-13 に示した振動溶着の場合と同様 4 段階で行われる。実用的な工程条件は回転速度（接線方向の速度で 1～20 m/s）、回転摩擦時の圧力（0.08～0.15 MPa）並びに冷却時の圧力（0.1～0.3 MPa）で、溶着時間は回転速度と回転摩擦時の圧力にもよるが数秒～十数秒で接合が可能である[35]。

回転溶着はほとんどの熱可塑性樹脂の接合に適用可能で、溶着時間が短く大量生産が可能であるが、接合部位が円形の被着材に限られるという制限がある。また、発生する摩擦熱は接線方向の回転速度によるため、円形の中心よりも外縁の方が加熱されやすくなることから、厚みの薄い中空状の円形部品の接合により適している。

抵抗溶着 [23, 29, 31, 32, 38]

抵抗溶着は図 1-18 に示すように、被着材である熱可塑性樹脂の間に金属メッシュやワイヤーあるいは炭素繊維のような導体を設置し、この導体に電流を流してジュール熱を発生させて導体近傍の熱可塑性樹脂を加熱熔融し、同時に圧力を加えることによって接合する方法である。導体が接合面中に残るため、導体と熱可塑性樹脂との親和性が接合部の機械的強度に影響を与えたり、リサイクルが困難になったりする場合がある。また抵抗溶着においては絶縁体の設置が非常に重要な要素とされており、絶縁体を設置せずに被着材樹脂と熱伝導性の高い金属とが直接接触している場合には、接合部樹脂の加熱熔融に必要な熱が散逸してしまうため接合が不十分となる可能性がある[38]。

抵抗溶着は制御が容易で、ほとんどの熱可塑性樹脂の接合に利用可能であり、さらには

異種材（熱硬化性樹脂，金属及び種類の異なる熱可塑性樹脂同士）との接合も可能である．また，工程時間が比較的短く，平らな面でなくても接合が可能である．一方，導体からの距離が離れるにしたがって加熱が不十分となりやすく，接合強度が低下する可能性がある．

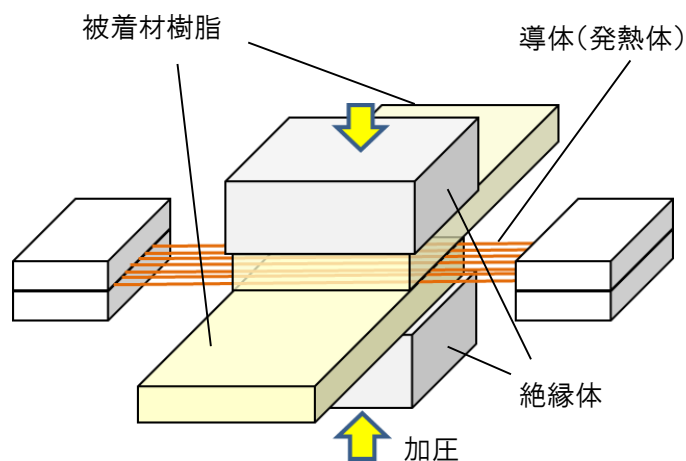


図 1-18 抵抗溶着による樹脂の接合方法(文献[38]をもとに作成)

誘導加熱溶着 [23, 29, 31, 32]

誘導溶着は図 1-19 に示すように，コイルに高周波電流を流して発生させた誘導磁界によって接合部に設置したインプラント（金属繊維，メッシュ及び磁性粉等の樹脂複合材）が発熱して熔融し，圧力をかけながら被着材の熱可塑性樹脂を接合する方法である．

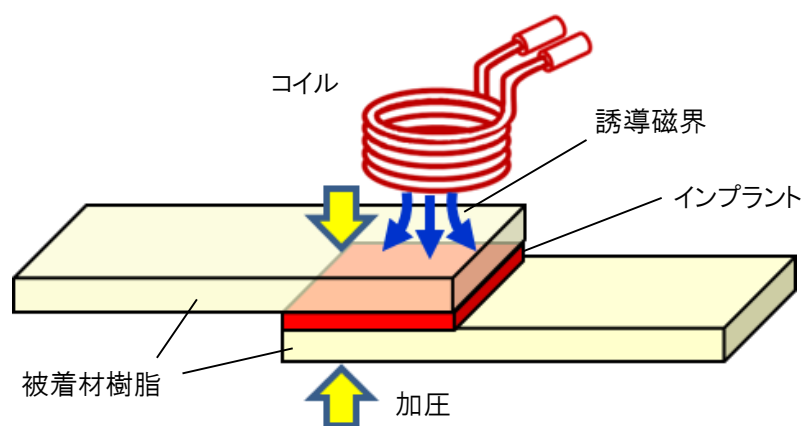


図 1-19 誘導加熱溶着による樹脂の接合方法

被着材樹脂自体に金属繊維やメッシュ及び磁性粉等が含まれている場合はインプラント

が無くても発熱するため、誘導加熱により溶着可能である。インプラントが発熱する原理は渦電流損とヒステリシス損がある。渦電流損については、コイルに交番電流を流すと磁界が変化して電磁誘導によりインプラントに渦電流が流れる。この渦電流によって発生したジュール熱が渦電流損である。またヒステリシス損は磁性材料を含むインプラントで発生するが、コイルに交番電流を流した時に生じる交番磁界に対して磁束密度は図 1-20 のようなヒステリシス曲線を描く[39]。これによるエネルギーの損失がヒステリシス損でありその大きさは曲線で囲まれた面積の大きさに比例する。

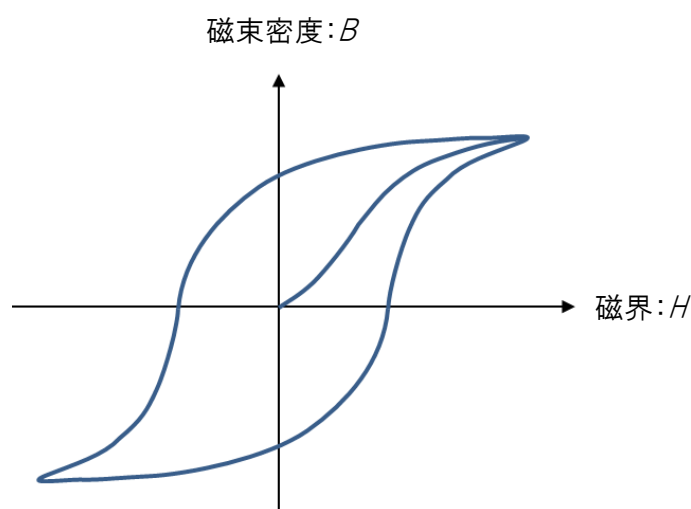


図 1-20 磁気ヒステリシス曲線

この方法はほとんどの熱可塑性樹脂の接合に利用可能で立体構造体の接合も可能であり、接合に要する時間も比較的短時間である。質の高い接合にはインプラントを均一に加熱することが必要であるが、使用するコイルのデザイン及びその配置が加熱の均一性に影響を与えるため、これらの最適な設計を行うことは非常に重要である。また、インプラントを加熱しすぎると接合部の樹脂が劣化して強度が低下することがあるため、接合時間と温度の最適化も重要である。また、発熱に利用される磁界からのエネルギーはコイルからの距離が離れると急激に低下するため、コイルと接合部との距離を適切に保つ必要がある。さらにインプラントに金属繊維やメッシュが含まれる場合には、リサイクルが困難になることがある。

誘電加熱溶着 [23, 30 - 32, 35]

誘電加熱はメガヘルツ帯の高周波を接合部に照射して樹脂材料を直接加熱し、溶融と同時に圧力を加えて溶着する方法である（図 1-21）。実際には国際電気通信連合により割り当てられ、工業用周波数帯として決められている 13.56 MHz、27.12 MHz 及び 40.68 MHz の周波数が使用されることが多い。

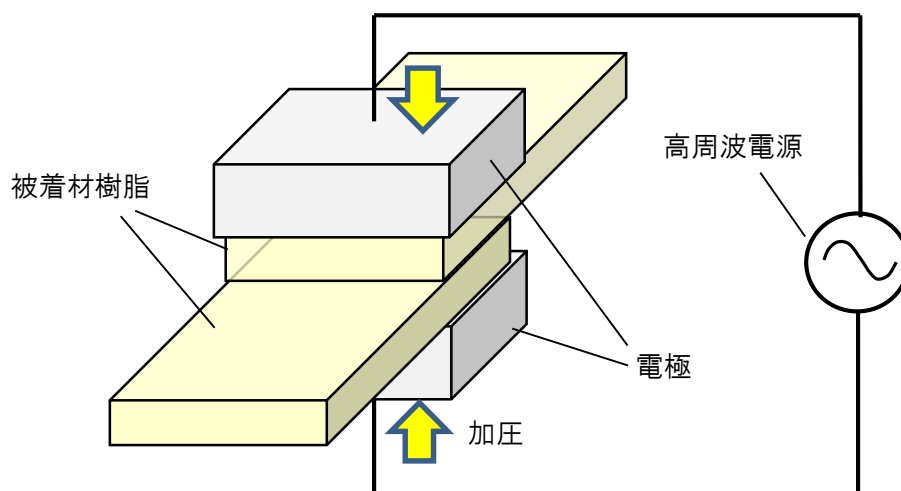


図 1-21 誘電加熱溶着による樹脂の接合方法

誘電加熱による発熱は誘電損によって起こる。これは 2 枚の電極の間に絶縁性の被着材樹脂（誘電体）を挟んで交番電界を加えると被着材を構成する分子は分極を起こすが、高周波領域では電界の変化に追従できずに分極が遅れ、エネルギーの損失が生じるために発熱するものである。誘電加熱により発生する単位体積当たりの熱量 P は以下の式で表されることが知られている[39]。

$$P = 2\pi\epsilon_0 \cdot f \cdot E^2 \cdot \epsilon_r' \cdot \tan\delta \quad (\text{W/m}^3)$$

[ϵ_0 : 真空の誘電率 8.854×10^{-12} (F/m), f : 周波数 (Hz), E : 電界強度 (V/m),

ϵ_r' : 誘電体の比誘電率 (-), $\tan\delta$: 誘電体の誘電正接 (-)]

この式によると、誘電加熱による発熱量は誘電体の比誘電率 ϵ_r' と誘電正接 $\tan\delta$ の積（＝損失係数： $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ ）に比例するため、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン及びポリアミドのように極性を有し損失係数が高い熱可塑性樹脂は高周波により加熱しやすいが、ポリプロピレンやポリエチレンのように非極性で損失係数が低い樹脂は高周波による加熱がしにくい。誘電加熱は被着材自身が発熱するためエネルギー効率がよく、短時間での接合や自動化も可能である。また、被着材の厚さが薄いほど誘電加熱を受けやすく、熱可塑性樹脂の

フィルムや薄いシートの接合に利用され、カードホルダーや医療用の輸液バッグの密封等への適用例がある[23, 35].

マイクロ波加熱溶着 [23, 29, 31, 32]

マイクロ波加熱溶着の概略を図 1-22 に示した. この方法は被着材樹脂の間に電磁波吸収材の薄い層を設置し, 圧力をかけながらマイクロ波を照射して電磁波吸収材を加熱することにより, 周囲に存在する被着材樹脂を溶融して接合する方法である.

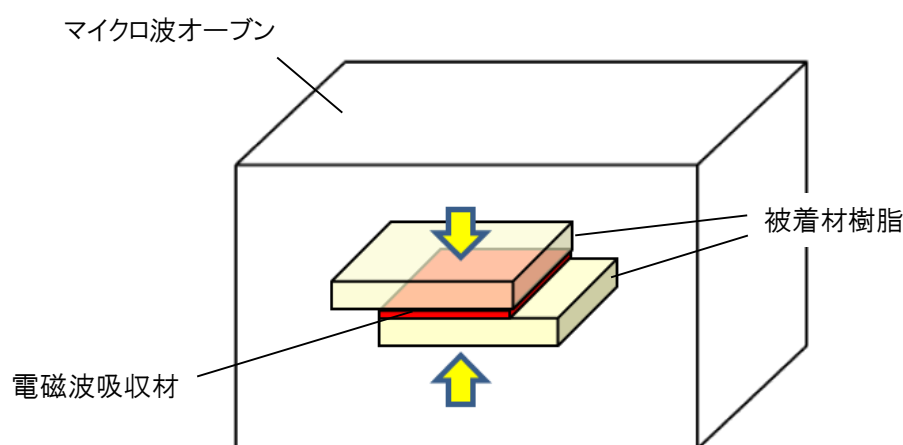


図 1-22 マイクロ波加熱溶着による樹脂の接合方法

ポリ塩化ビニルやナイロン並びにポリフッ化ビニリデンのように分子内に極性基を有する熱可塑性樹脂は電磁波吸収材を用いず, マイクロ波により直接加熱することも可能である. マイクロ波の周波数は国際規格で 2.45 GHz に統一されているがアメリカやカナダでは 915 MHz 帯も利用されている. 電磁波吸収材にはドーピングによって導電性を高めたポリアニリンやポリピロールあるいはカーボンブラック等が用いられる[40, 41]. 最近では, 耐熱性や機械的強度に優れる炭素繊維強化ポリエーテルエーテルケトン (CF/PEEK) をこの方法により接合する研究も行われている[42]. マイクロ波加熱接合では電極板を用いる誘電加熱接合に比べて電界の均一性を得ることが難しく加熱にムラが生じることがあるが, 加熱しようとする物質形状の自由度が高く複雑で三次元的な接合にも適応が可能である.

1. 3 ポリプロピレン及びポリプロピレンを母材樹脂とする

繊維強化熱可塑性樹脂の接合技術

自動車軽量化を目的として、金属代替としての **FRTP** の使用が注目されてきていることについては 1. 1 で述べた。FRTP の母材樹脂としてはポリプロピレン（以下、PP）、ナイロン 6、ナイロン 12、ナイロン 66 及びポリカーボネートが使用され、さらにはポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド並びにポリエーテルエーテルケトン等のエンジニアリングプラスチックも航空機部品等の特殊用途で用いられている[43, 44]。FRTP に用いられているこれらの樹脂のうち、PP は安価で軽量の汎用樹脂であるため現在市場で最も多く用いられており、強化繊維として最も多く使用されているガラス繊維と複合させたガラス繊維強化ポリプロピレン（以下、GF/PP）は Quick form[®]（東洋紡）、GMTex[®]（Quadrant）、Celstran[®]（Celanese）、TEPEX[®]（Bond-laminates）、Verton[™]（Sabic）、Twintex[®]（Owens Corning）、ファンクスター[™]（日本ポリプロ）、モストロン[®]（プライムポリマー）及びプラストロン[™]（ダイセル）等多くの商品が上市されている。これらの GF/PP はフロントエンドモジュールや、バックドアモジュール、ラジエーターコアサポートなど自動車部品の一部に既に利用されている[45 - 48]。しかしながら PP は非極性で化学的に不活性なため、反応型接着剤や溶剤を用いた接着剤による接合が非常に困難であり、立体構造体の組立部材には使用が制限されてきた。このため、PP を母材樹脂とする FRTP の適用範囲の拡大には短時間で高強度が得られる PP の接合技術の開発が必須となってきている。

PP 及び繊維強化 PP の接合には、1. 2 で説明した樹脂の接合方法のうち、被着材の表面処理を併用した接着接合に加え、溶着による接合に関する研究が数多く検討されてきた。溶着による接合方法では熱溶着（熱板溶着、熱風溶着及びレーザー溶着）、摩擦溶着（超音波溶着、振動溶着及び摩擦攪拌溶着）並びに電磁溶着（誘導加熱溶着、抵抗溶着）についてこれまでに検討されている。以下に、PP 及び繊維強化 PP に対するそれぞれの接合方法についての研究例を挙げる。

接着接合

先にも述べたが PP は非極性で化学的に不活性なため反応型接着剤や溶剤を用いた接着剤による接合は非常に困難である。このため、化学的に不活性な PP の表面を種々の方法によって活性化させ、接着剤との親和性を高めて接合する方法が検討されてきた。活性化の手法としてはコロナ放電処理、フレイム（火炎）処理、プラズマ処理、無水マレイン酸処

理及びフッ素化処理等が挙げられる。例えば M. Noeske らは常圧プラズマ処理後にポリウレタン接着剤で PP を接着接合することにより、無処理で接着した PP の引張せん断強度 (0.2 MPa) を 3.7 MPa まで向上させている[49]。この論文では、X 線光電子分光分析装置 (XPS) を用いて PP 表面の元素分布についても測定しているが、無処理では 3.1% であった酸素原子の割合が常圧プラズマ処理によって 8.7% まで増加しており、PP 樹脂表面が活性化されたことによって接着剤との親和性が向上し、引張せん断強度が高くなったと推定している。また、M.D. Green らは PP に様々な前処理を行って表面を活性化させ、ポリウレタン接着剤で接合した試験片の引張せん断強度を比較している[50]。その結果、前処理なしで接着接合した PP のせん断強度が 0.07 MPa であるのに対して、フレイム処理で 3.47 MPa、真空プラズマ処理で 3.35 MPa、フッ素化処理で 2.96 MPa、コロナ放電処理で 2.72 MPa まで強度が向上している。また N. Encinas らはポリウレタン接着剤を用いて PP を接合する際に、被着材 PP の表面に対して紙やすり処理、プライマー処理及び常圧プラズマ処理を施し、被着材 PP の表面エネルギーや接合試験片の引張せん断強度に及ぼす影響を調べている[51]。接触角測定による表面エネルギーの評価では紙やすりで PP の表面を荒らした場合は無処理の PP と変わらないが、常圧プラズマ処理では無処理の 2 倍以上の表面エネルギーが得られ、その増加分のほとんどが極性に由来する成分であった。これにより接合試験片の引張せん断強度は、無処理及び紙やすり処理を施した場合に 0.04 MPa であるのに対して常圧プラズマ処理では 0.23 MPa まで上昇し、さらに常圧プラズマ処理とプライマー処理を併用することにより、0.76 MPa まで向上している。このように PP の接着接合において PP の表面に前処理を施すことにより前処理がない場合と比較して接着強度が向上するが、接着剤による PP の接合自体に時間がかかるうえ、前処理工程の増加による作業時間とコスト上昇の問題が生じることが課題となっている。

熱板溶着

M.J.Oliveira らは熱板溶着による PP の突合せ接合において、熱板の温度や加熱時間等の条件を変えた場合の引張強度等への影響を検討している[52]。その結果、熔融層の厚さ L_0 と接合による熔融層の変位 d の比 RMD (ratio of melt displacement) $=d/L_0$ 及び溶接部の形態が接合部の品質に影響を与えており、RMD が高すぎる場合は接合面の外に押し出される熔融樹脂が多く接合面に残る熔融樹脂層が非常に薄いため接合強度は低下し、逆に RMD が低すぎる場合にも接合面にボイドが生じて強度の低下が見られている。また邱らは、熱

板溶着した PP における接合界面部の微細構造や接合強度及び破壊機構に及ぼす接合条件の影響を検討している[53]. 加熱温度と溶着圧力の増加により接合強度が向上し、条件の最適化によって母材の PP とほぼ同じ接合強度が得られている. また、高い接合強度を得るには接合面のボイドによる欠陥を完全に排除することが重要だとしている. さらに、接合面から必要以上に熔融樹脂を排出させると接合強度の向上が期待できないだけでなく、接合界面の流動層における PP の結晶配向が強くなり、この部分で破壊が生じ、結晶配向方向に沿って亀裂が進展しやすくなって疲労寿命を低下する恐れがあるとしている. このように熱板溶着による PP の接合は可能で高い接合強度が得られるが、接合面における熔融樹脂の形態が接合強度に影響を与えるため、条件の最適化が非常に重要である. また、被着材 PP を熔融するのに高温を必要とするため樹脂が劣化しやすくなることや熔融樹脂が熱板に付着しやすいことも考慮に入れておく必要がある.

熱風溶着

O. Balkan らが接合部の溝の形状 (Single-V または double-V: 図 1-23) や welding shoe の有無による PP 板の熱風溶着における接合強度への影響を検討している[54].

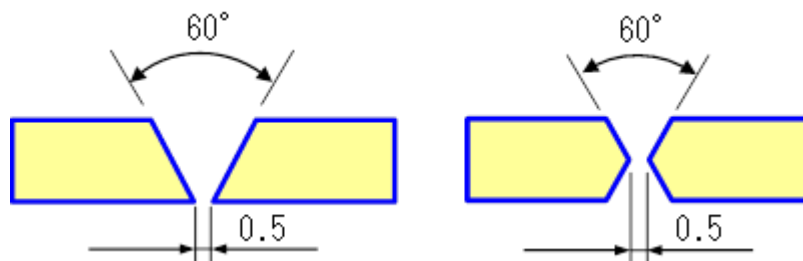


図 1-23 熱風溶着における接合部の溝の形状 [左: Single-V, 右: double-V]
(文献[54]をもとに作成)

welding shoe を用いることにより接合強度が向上するが、これは welding shoe の使用により接合部の溝が加熱されやすくなることや、接合部にかかる圧力 (1.4~2.8 MPa) が welding shoe を使用しない場合 (~0.7 MPa) と比較して高いことが原因としている. 接合強度は、溝の形状が double-V で welding shoe を使用した場合に最大値 16.88 MPa (母材 PP の 80%) が得られている. また B. Marcziš らは、PP 板の熱風溶着における溶着温度、溶着速度、吐出量及び圧力の影響を検討し、すべてのパラメータが接合試験片の引張強度に影響を与えていることを示し、最大で 19 MPa の接合強度が得られている[55]. この

ように、熱風溶着を用いて条件を最適化することにより PP の接合が可能で高い接合強度が得られるが、手動によるプロセスのため溶着の質は作業者の経験によるところが大きく、他の方法に比べて溶着のスピードが遅いため大量生産には向かないことを考慮に入れておく必要がある。

レーザー溶着

E. Ghorbel らがカーボンブラックを 2 wt%含む PP をレーザーダイオードの吸収材として用いて PP との接合を行っている[56]。レーザーの強度や溶着速度が接合部分の結晶性やボイドの生成に及ぼす影響について検討し接合条件の最適化を行っているが、レーザー強度が強すぎるかあるいは溶着速度が遅すぎる場合にはボイドの生成が進んで溶着の質に影響を及ぼすことを明らかにしている。また X. Wang らは、1 mm 厚の PET と 2 wt%のカーボンブラックを含有した 2.5mm 厚の PP をレーザー溶着する際に、レーザー強度や溶着速度等の条件とレーザー照射により形成される溶融池の形状及び引張せん断強度との関係について調べている (図 1-24) [57]。

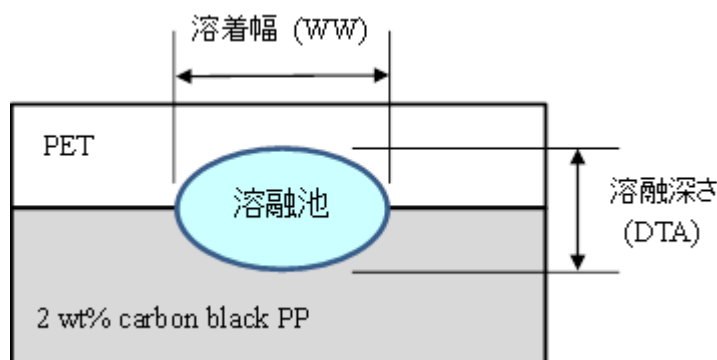


図1-24 PETと2 wt%カーボンブラック含有PPとのレーザー溶着における溶融池の概念図(文献[57]をもとに作成)

レーザー照射により形成される溶融池の溶着幅 (weld width : WW) および溶融深さ (molten depths in the transparent PET and absorbing PP : DTA) は、高いレーザー強度及び低い溶着速度で増加する傾向が見られた。また接合部に形成した溶融池の溶融深さと溶着幅の比 (D/W) は引張せん断強度に大きく影響を与え、この値が 0.6905 より小さい場合は D/W の増加とともにせん断強度も増加し最大で 11.59 MPa の強度が得られるが、 D/W が 0.6905 より大きくなるとせん断強度は急速に低下した。これは D/W が大きすぎる

場合は過剰なレーザーのエネルギーによって被着材の部分的な分解が起こることが原因と推定しており、高い引張せん断強度の接合を得るには接合部にできる溶融池の D/W 比を最適化することが重要であるとしている。このようにレーザー溶着法は、レーザー強度や溶着速度の最適化によって高い接合強度が得られるが、接合する一方の樹脂はレーザーを透過する必要があるため、例えば繊維強化 PP 同士の接合には向かない等材料に制限があるのがこの方法の課題である。

超音波溶着

S.J. Liu らが PP 又は GF/PP 同士の突合せ超音波接合において、L18 直交表を用いた田口メソッドにより 6 種類のパラメータ（超音波照射時間、超音波照射時の圧力、冷却時間、冷却時の圧力、energy director の形状及び振幅）が接合強度に与える影響について検討を行っている[58]。その結果、PP 及び GF/PP ともに超音波照射時間、energy director の形状及び超音波の振幅が接合強度に大きな影響を与えることが明らかとなり、最適条件による超音波溶着により PP 同士の接合で 13.8 MPa、GF/PP 同士の接合で 13.3 MPa の引張強度が得られている。また、E. Sancaktar らは種々の添加材（CaCO₃、タルク、マイカ及びガラス繊維）を含有した PP 複合物の超音波接合を検討している[59]。接合時間や圧力等の条件を最適化した結果、いずれの添加材を用いた場合でも添加材の含有率が高くなるにつれて接合強度が低下した。また、添加材種類の違いでは CaCO₃ やガラス繊維で接合強度が高く、タルク及びマイカで低い傾向が見られた。これは CaCO₃ やガラス繊維に対してのみ PP との親和性向上のためにそれぞれステアリン酸やシラン系処理剤による表面処理を施していることや、タルク及びマイカのような板状粒子は接合面に対して平行に配向していることが接合強度に影響を与えていると推測している。上述した 2 つの報告どちらにおいても超音波照射時間が 1 s 未満で PP あるいは GF/PP が接合しているように、超音波溶着法は非常に短時間で PP の接合が可能である。一方、この方法では一度に広い面積の溶着を行うことが困難であることや energy director 等接合部の特別な形状設計が必要となることも考慮に入れておく必要がある。

振動溶着

振動溶着については G. Jandali らが、連続ガラス繊維強化 PP の重ね合わせ接合における条件（クランプ圧、振動時間、振幅、接合する GF/PP の種類並びに振動方向に対するガ

ラス繊維の向き) について検討を行っている[60]. 接合試験片の引張せん断強度はクランプ圧力や振動時間及び振幅により影響を受け, 最大で 13.8 MPa の引張せん断強度が得られているが, 例えば振動時間が長すぎると強度が低下する場合もあるため, 条件の最適化は慎重に行う必要があるとしている. また X.Y. Dai らは, 不連続ガラス繊維強化 PP の振動溶着におけるガラス繊維の長さや接合時の圧力及び接合面の状態 (射出成型面又は機械的に切断された面) 等が接合試験片の引張強度に及ぼす影響について検討している[61]. 短繊維の場合は接合時の圧力増加とともに強度が低下するが, 長繊維の場合は圧力の増加とともに強度が向上した. 短繊維の場合は, 接合時の圧力が増加すると熔融樹脂が接合面から押し出されて接合部分の熔融層が薄くなり, 繊維が接合面に平行に配向しやすくなる. 一方, 長繊維の場合は, その繊維の長さが原因となって接着層が薄くても接合面に平行な繊維配向が起こりにくいため, 短繊維の場合と接合強度の傾向が異なって強度が向上したと推測している. また, 40%の長ガラス繊維を含む PP について機械的に切断した面同士を振動溶着した場合にはバルクより多くの繊維が接合面に存在しなおかつ接合面に垂直に配向した繊維が多く存在するため, 最大で 70 MPa の引張強度が得られている.

摩擦攪拌溶着

摩擦攪拌溶着については H. Ahmadi らが 4mm 厚の炭素繊維強化 PP 板同士の摩擦攪拌接合を行い, 接合ツール先端のピン形状 (図 1-25) がせん断強度に及ぼす影響について検討している[62]. ピン形状は接合部の表面状態や引張せん断強度に重要な影響を与え, 接合部表面に穴やボイドが少なくなるようなピン形状 (Threaded cylindrical - conical) で最大 5.7 MPa の引張せん断強度が得られている.

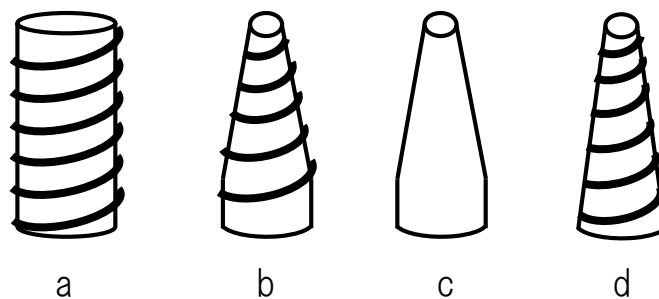


図1-25 摩擦攪拌接合溶着における接合ツール先端のピン形状(文献[62]をもとに作成)
a: Threaded cylindrical b: Threaded cylindrical-conical
c: Simple cylindrical-conical d: Threaded conical

一方, Simple cylindrical-conical (図 1-25 の c) では引張せん断強度が一番低く 3.8 MPa であった。これは摩擦攪拌により熔融した樹脂の攪流が, 他のピンを用いた場合よりも少ないことが原因と推定している。さらに接合試験片の引張せん断試験では, どのピン形状においても摩擦攪拌によって接合した部位での破壊が起こり, この部分が最も弱いことを明らかにしている。

また M.K. Bilici は, 4mm 厚の PP シートの摩擦攪拌スポット溶着において, 田口メソッドを用いた接合条件 (工具の滞留時間: 50~150 s, 回転速度: 700~1100 rpm 及び侵入深さ 5.7~6.7 mm) の最適化を行っている[63]。接合試験片の引張せん断荷重に最も影響を与える因子は工具の滞留時間で, 回転速度は影響が少なく, 最適条件 (滞留時間: 100 s, 回転速度: 900 rpm 及び侵入深さ 5.7 mm) を用いることにより引張せん断荷重が初期条件 (滞留時間: 150 s, 回転速度: 1100 rpm 及び侵入深さ 6.2 mm) での値 2884 N より 44.7% 向上 (4260 N) している。

誘導加熱溶着

V.K. Stokes が PP と金属添加材を混合したインプラント (Emaweld® 247403) を用いて PP の突合せ接合を行っている[64]。設定電力, 接合圧力及び接合時間の条件検討を行い, サイリスタ (SCR) 設定値で 71 %, 圧力 0.41 MPa 及び溶着時間 6 s の条件で引張強度の最大値 17.6 MPa (母材 PP 強度の 52.6 %) が得られている。また木村は, 直径 30~40 μm , 長さ 2.5~3.0 mm の鉄繊維を 40 wt% 含有した PP をインプラントとして使い, PP の突合せ及び重ね合わせ接合を行っている[65]。出力 5 kW, 周波数 400 kHz 及び印加時間 4 s の条件で突合せ接合した試験片では 10 MPa (母材 PP 強度の 45 %) の引張強度が得られ, 同条件で重ね合わせ接合した試験片では 4.6 MPa の引張せん断強度が得られており, 母材である PP での材料破壊が起こっている。

抵抗溶着

P.J. Bate らがガラス長繊維強化 PP とガラス連続繊維強化 PP の接合においてステンレスメッシュを加熱体のインプラントとして使い, 接合時間, 電流値及び接合時の圧力がステンレスメッシュ近傍の温度や圧縮せん断強度に及ぼす影響を検討している[66]。その結果, 高電流値ほど短時間で PP の熔融温度に到達し, 圧縮せん断強度は熔融時間が長い場合あるいは高い接合圧力の場合で最大約 20 MPa を示した。接合圧力が十分に高い場合は接合面

に存在する気泡が接合面の外に押し出されやすくなり、被着材同士の接触面積が増加することによって接合強度が増加するものと推定している。これと同様な研究が K. Panneerselvam らによって報告されている[67]。ステンレスワイヤーメッシュを加熱体として用いたシート状の GF/PP 同士の接合において、電流値 (20~40 A)、圧力 (3.6~14.53 MPa) 及び通電時間 (30~60 s) の条件について田口メソッドを用いて最適化し、電流値 (30 A)、圧力 (10.8 MPa) 及び通電時間 (30 s) の最適条件で 8.62 MPa の引張せん断強度が得られている。

このように PP 及び繊維強化 PP の接合には多くの方法があるが、あらゆる接合に適用可能な一つの方法はなくそれぞれの方法に長所・短所がある。また、接合方法の選択を誤ると生産性及び強度や耐久性等性能上の問題となる可能性があることから、接合面積、強度、接合部分の形状、工程時間、コスト及び環境影響等、様々な要求項目に応じて適した接合方法を選択することが非常に重要である[20]。これらの状況を考慮すると、PP の接合技術の選択肢を広げることは PP を母材樹脂とする FRTP の適用範囲の拡大にとって非常に重要であると考えられる。

1. 4 本研究の目的と論文構成

以上の背景を踏まえて、本研究では自動車をはじめとする部材の軽量化を目的として今後も利用が拡大していくと考えられる PP を母材樹脂とする FRTP、中でも安価で軽量・高強度で多くの商品が上市されている GF/PP を短時間・高強度で接合する技術を新たに開発することを最終的な目的とした。その方法として、溶着法の一つである誘電加熱による接合に着目した。誘電加熱溶着はポリ塩化ビニルの接合には既に広く実用化されているが[30 - 32, 35]、PP 自身は高周波による発熱がほとんど起こらないため、これまで PP の接合に誘電加熱溶着を用いた報告例は無かった。しかしながら誘電加熱による接合方法は外部加熱方式とは異なり、電界の作用によって物質内部が直接加熱されるため熱伝導を必要とせず、物質内部の必要な部分を短時間で選択的に加熱できるため加熱効率が高い手法である。このため、損失係数が小さい PP のような被着材でも、損失係数の大きい接着層を挟んで高周波により接着層のみを発熱させることにより、PP の接合が可能になるのではないかと考えた。そこで本研究では、誘電セラミックスを添加し誘電特性を改良した PP を熱可塑性接着層として被着材である PP 並びに GF/PP の間に挟み、高周波誘電加熱により熱可塑

性接着層のみを溶融させることによって、PP や GF/PP を短時間・高強度で接合する方法について検討を行うこととする。

第2章では GF/PP の母材樹脂である PP をまず被着材の対象とし、これを誘電加熱によって接合する方法について述べる。まず、種々の誘電セラミックスを添加した PP からなる熱可塑性接着層について、高周波による発熱と密接な関係がある誘電特性を調べ、どのようなセラミックスを用いた場合に接着層の誘電特性が向上するか検討を行う。また、熱可塑性接着層に高周波を印加した時の温度特性を測定し、作製した接着層が高周波によって加熱溶融されるかどうか評価するとともに、高周波印加による接着層の加熱溶融しやすさと誘電特性との関連性についても検討する。さらに各熱可塑性接着層を用いて実際に PP 板の高周波誘電加熱接合を行い、得られた接合試験片の引張せん断試験により接合強度の評価を行い、どのようなセラミックスを含有した接着層の場合に短時間・高強度で PP の接合が可能か検討する。

第3章では高周波誘電加熱による接合の対象を GF/PP に広げ、短時間で十分な接合強度を得るために行った条件検討について述べる。熱可塑性接着層に添加する誘電セラミックスとしては第2章で PP の高周波接合に利用可能であった誘電セラミックスの中から SiC を選択し、まず、接着層に添加する SiC の粒径及び含有率がその誘電特性に与える影響について調べる。また、接着層の誘電特性は温度によって変化することが考えられるため、温度による誘電特性への影響についても検討を行う。さらに、熱可塑性接着層を用いて実際に GF/PP の高周波誘電接合を行い、高周波接合する際の溶融時間、試料保持圧力、SiC の粒径及び含有率が接合時間や接合強度に与える影響を調べ、GF/PP を高周波誘電加熱によって短時間・高強度で接合する条件の最適化を図る。また、接合部品は様々な環境で使用されることが考えられ、実用性を考慮に入れると接合体の温度や湿度による強度の変化を知ることは非常に重要であると考えられるため、高周波誘電加熱によって得られた接合試験片について 50 °C, 80 %RH の環境下で 500 h 及び 1000 h の暴露試験を行った後の引張せん断試験を行い、接合強度への影響を評価する。

第4章では第2章で PP の高周波接合に利用可能であった誘電セラミックスのうち、第3章で検討した SiC 以外の ZnO 及び anatase 型 TiO₂ を含有する接着層を用いて GF/PP の高周波誘電加熱接合を行い、接着層に添加するセラミックスの種類が接合強度や接合時間に与える影響について述べる。まず、各誘電セラミックスを含有した接着層の誘電特性及びその温度特性に対する影響を調べ、どのようなセラミックスを含有する接着層で誘電特性

が向上し高周波により発熱しやすいか, 第3章で検討した SiC 含有接着層との比較検討を行う. また, これらの接着層を用いた GF/PP の高周波誘電接合を行い, 熱可塑性接着層に添加するセラミックスの種類が接合時間や接合強度に与える影響について調べる. さらに, 高周波誘電接合によって得られた接合試験片について 50 °C, 80 %RH の環境下で 500h 及び 1000 h の暴露試験を行った後の引張せん断試験を行い, 接合強度への影響を評価する.

第5章の結論では本論文の各章で得られた結果を整理するとともに, 今後の課題や展開について述べる.

—第2章—

誘電セラミックス複合材を
熱可塑性接着層として用いた
ポリプロピレンの高周波誘電加熱接合

第2章 誘電セラミックス複合材を熱可塑性接着層として用いた ポリプロピレンの高周波誘電加熱接合

2. 1 緒言

昨今の地球温暖化問題や石油燃料価格の高騰を背景に、航空機や自動車分野等において構造部材の軽量化による燃費向上が求められており、自動車分野においてはその軽量化技術の1つとして量産性に優れた射出成形が適用できリサイクルも可能なFRTPに対する期待が大きいことについて第1章で述べた。現在、FRTPの母材樹脂としてPPが多く使用されているが、PPは非極性で化学的に不活性なため反応型接着剤や溶剤を用いた接着剤による接合は困難であった。近年、プライマー（下塗り剤）等の特別な前処理なしにPPを接合することができる二液混合型アクリル系接着剤「スコッチウェルド™ DP-8010 クリア」が3Mから上市され作業性が向上した[68]。この接着剤で接合したPPは高い接着強度が得られ、接合試験片の引張せん断試験では材料破壊が起こるが、完全に硬化してその強度に達するまでには23℃において4時間以上必要であり、生産量が多い自動車部品等への適用は困難となっている。このため、PPやPPを母材樹脂とするFRTPの適用範囲の拡大には短時間で高強度の接合強度が得られるPPの接合技術の開発が必須となってきている。

PP同士の接合には溶着による方法も注目されており、熱板溶着、超音波溶着、振動溶着、誘導加熱溶着及び抵抗溶着等が挙げられるが、あらゆる接合に適用可能な一つの方法は無くそれぞれの方法に長所・短所がある。接合方法の選択を誤ると生産性及び強度や耐久性等性能上で問題となる可能性があり、接合面積、強度、接合部分の形状、工程時間、コスト並びに環境影響等、様々な要求項目に応じて適した接合方法を選択することが非常に重要である。このため、短時間で高強度の接合強度が得られるPPの接合技術を新たに開発し接合技術の選択肢を広げることは、PPを母材樹脂とするFRTPの適用範囲を拡大するために非常に重要であると考えられる。

そこで本論文では、自動車をはじめとする部材の軽量化を目的として今後も利用が拡大していくと考えられるガラス繊維強化ポリプロピレン（以下、GF/PP）を短時間・高強度で接合する技術を新たに開発することを最終的な目的とした。

本章では、GF/PPの母材樹脂であるPPをまず被着材の対象とし、これを誘電加熱によって接合する方法について検討した。1. 2. 3で述べたように、誘電加熱による発熱量は誘電体の損失係数（ $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ ）に比例することが一般的に知られており、損失係数が低い

PP 自身は高周波による発熱がほとんど起こらない。そこで、誘電セラミックスを添加して損失係数等の誘電特性を改良した PP を熱可塑性接着層として用いて被着材である PP の間に挟み、高周波誘電加熱により熱可塑性接着層のみを選択的に加熱・熔融することによって PP を短時間・高強度で接合させる方法を試みた (図 2-1)。

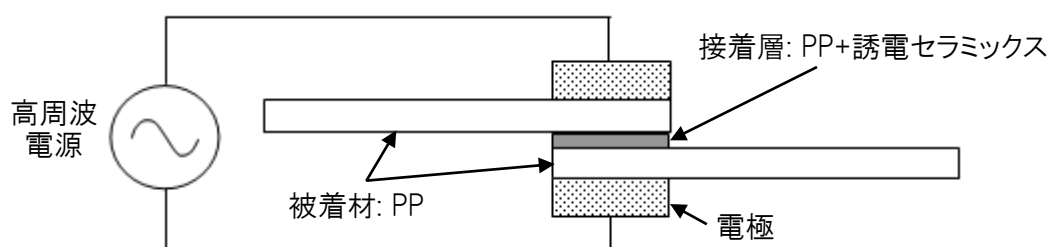


図 2-1 高周波誘電加熱による PP の接合の概念図

まず、種々の誘電セラミックスを含有する PP からなる熱可塑性接着層について、高周波による発熱と関係している誘電特性を調べ、どのようなセラミックスを用いた場合に接着層の誘電特性が向上するか検討を行った。

次に、熱可塑性接着層の軟化温度及び熔融後の粘性は、高周波誘電加熱による接着層の熔融並びに熔融した接着層の被着材表面へのぬれ性と関係することから、作製した各熱可塑性接着層についての動的粘弾性測定を行いこれらの特性を把握することとした。

また、熱可塑性接着層に高周波を印加した時の温度変化を測定し、作製した接着層が高周波によって加熱熔融されるかどうか確認するとともに、高周波印加による接着層の加熱熔融されやすさと誘電特性との関連性についても調べた。

さらに各熱可塑性接着層を用いて実際に PP 板の高周波誘電加熱接合を行い、得られた接合試験片の引張せん断試験により接合強度の評価を行うことによって、どのようなセラミックスを含有した接着層を用いた場合に短時間・高強度で PP の接合が可能か検討した。

2. 2 高周波誘電加熱の原理 [39, 69]

誘電加熱溶着の概略については 1. 2. 3 で述べたが、ここでは誘電加熱の原理について記述する。2 枚の電極に挟んだ誘電体に直流電圧が加えられると、誘電体中の電子やイオンのような荷電体の移動により分極が生じる。分極の種類には電子分極、原子分極 (イオン分極) 並びに配向 (双極子) 分極がある (図 2-2)。

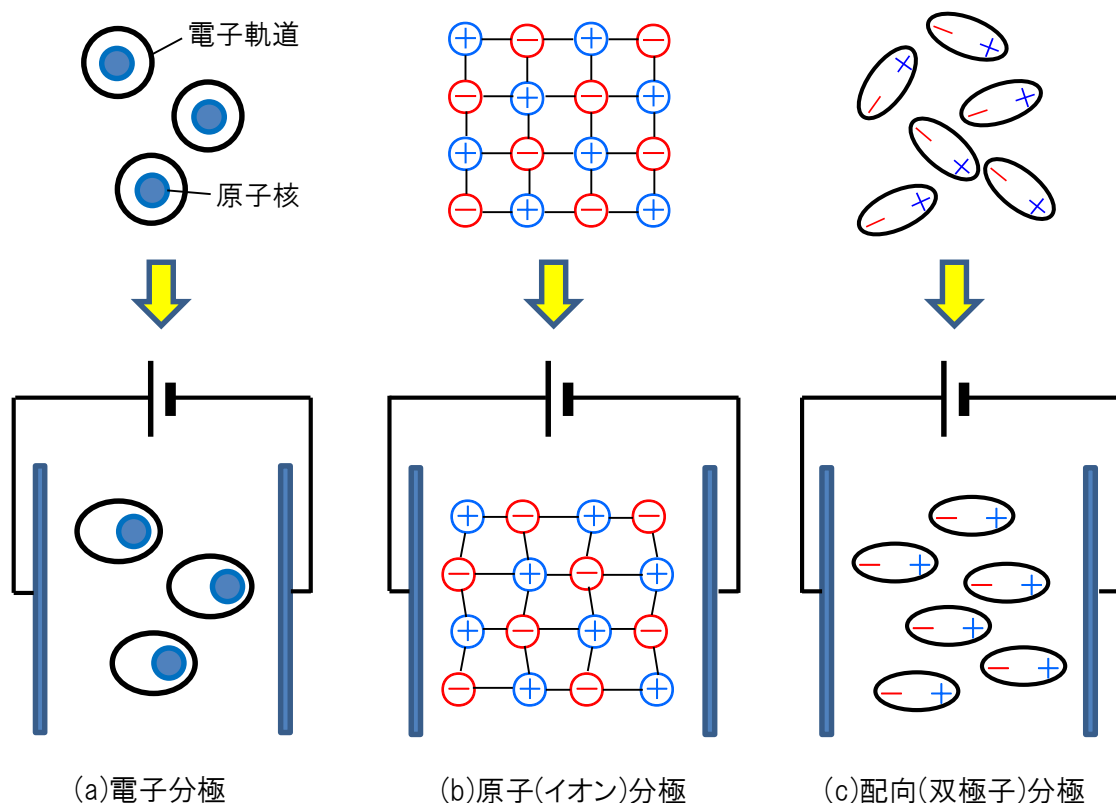


図 2-2 誘電体の分極の種類

電子分極は、電界により原子核とその周囲を回る電子との相対的な中心位置が変位して起こり（図 2-2(a)）、原子分極は隣接する原子間またはイオン間の距離が電界によって変位することにより起こる（図 2-2(b)）。また、水分子のように極性を有する分子は、電界がない場合には不規則に配向して分極は生じないが、電界が加わると双極子が電界の方向に揃えられることにより配向分極が生じる（図 2-2(c)）。これらの分極が生じている誘電体中では、隣接する荷電体の相反する電荷で相殺されるが、電極に接する誘電体表面では電荷が残るため、これを打ち消そうと電極上に電荷が蓄積される。これにより、電極間に誘電体を挿入して直流電圧を印加した場合に電極に蓄積される全電荷量 Q は次式で表される。

$$Q = Q_0 + Q_p \quad (1)$$

[Q_0 : 電極間に誘電体がない場合の電荷（真電荷）、 Q_p : 分極により蓄積された電荷]

式（1）は、電極間に誘電体を挿入することによって起こった分極の分だけ多くの電荷を蓄積できることを示している。誘電体のこのような性質は誘電率を用いて表し、さらに真空の誘電率に対する誘電体の誘電率の比を比誘電率 ϵ_r として、次式のように表すことがで

きる.

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r \quad (2)$$

[ε_0 : 真空の誘電率 $8.854 \times 10^{-12}(\text{F/m})$, ε : 誘電体の誘電率, ε_r : 誘電体の比誘電率]

誘電体に交番電界が加えられる場合には, 誘電率に影響を与える分極の種類は周波数によって異なり, 低周波数領域では先に述べたいずれの分極も電界の変化に追従可能であるが, 周波数が高くなると電界の変化に対して分極に遅れが生じる. 数 MHz~数百 MHz の高周波数領域では配向分極が誘電率に大きな影響を与え, この配向分極が高周波の正弦波状の電界の変化に追従できなくなり, ある時間遅れて変化する. この現象に対して複素誘電率を用いて考えると図 2-3 のようになる.

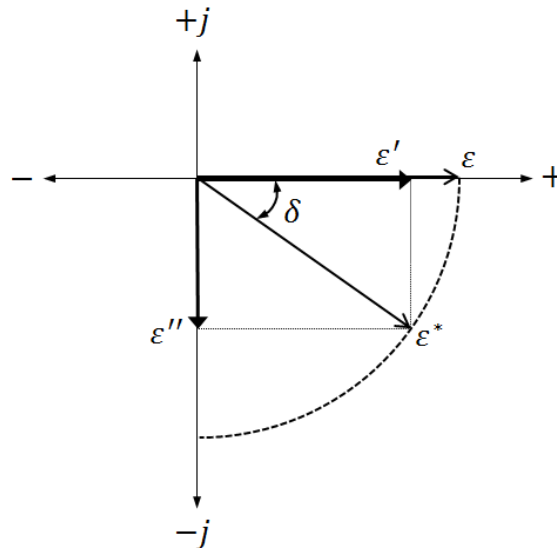


図 2-3 誘電体の複素誘電率のベクトル表示(文献[39]をもとに作成)

複素誘電率は, 複素平面上で静電界に対する誘電率 ε よりも位相が δ だけ遅れたベクトル ε^* で表せる. また ε^* は ε と同じ位相の ε' 及び ε よりも位相が 90° 遅れたベクトル ε'' との合成ベクトルとして考えられ以下の式で表される.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon' - j\varepsilon' \tan\delta = \varepsilon'(1 - j \tan\delta) \quad (3)$$

ここで ε' は高周波電界に対する実質的な誘電率を表し, ε'' は分極の遅れによって生じた誘電損を表し損失係数とも呼ばれている. 同様に, 比誘電率に対しては以下の式で表される.

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r' \tan\delta = \varepsilon_r'(1 - j \tan\delta) \quad (4)$$

式 (3) 及び (4) における $\tan\delta$ は誘電正接と呼ばれ, 次式 (5) のように比誘電率と誘

電損との比で表すことができる。

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (5)$$

式(4)中の分極の遅れに起因する損失係数 $\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' \cdot \tan\delta$ が誘電体の発熱に寄与しており、周波数 f 及び電界強度 E を用いて、誘電体の単位体積当たりの損失電力 (=発熱量) P は次の式で表すことができる[39]。

$$P = 2\pi\varepsilon_0 \cdot f \cdot E^2 \cdot \varepsilon_r' \cdot \tan\delta \quad [\text{W/m}^3] \quad (6)$$

式(6)によると、誘電加熱による発熱量は誘電体の比誘電率 ε_r' と誘電正接 $\tan\delta$ の積 (=損失係数: $\varepsilon_r' \cdot \tan\delta$) に比例し、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン及びポリアミド等極性を有し損失係数が高い熱可塑性樹脂は高周波により加熱しやすいが、PPやポリエチレンのように非極性で損失係数が低い樹脂は高周波による加熱がしにくい。実際、高周波誘電加熱を利用して樹脂を接合した製品はほとんどが損失係数が高いポリ塩化ビニルであり、PPへの適用例はない。しかしながら、誘電加熱による接合方法は外部加熱方式とは異なり、電界の作用によって物質内部が直接加熱されるため熱伝導を必要とせず、物質内部の必要な部分を短時間で選択的に加熱できるため加熱効率が高い[69]。このため、損失係数が小さいPPのような被着材でも、損失係数の大きい接着層を挟んで高周波により接着層のみを加熱させることにより、PPの接合が可能になるのではないかと考えた。

そこで本章では、誘電セラミックスを添加して損失係数等の誘電特性を改良したPPを熱可塑性接着層として用いて被着材であるPPの間に挟み、高周波誘電加熱により熱可塑性接着層のみを選択的に加熱溶解させることによって、PPを短時間・高強度で接合させる方法を開発することを目的とした。

2. 3 実験方法

2. 3. 1 供試材料

被着材には市販のPP板 (PP-8000, 積水成型工業) を切断して用いた。表2-1に実験で使用したPP板の物性値 (カタログ値) を示す。

PP板の表面は特級エタノール (関東化学) で洗浄し、紙製のウエス (キムワイプ, 日本製紙クレシア) で拭いた後に接合試験に供した。熱可塑性接着層の基材は、被着材であるPPとの親和性を考慮して市販のPPペレット (ノバテック MH4, 日本ポリプロ) を用いた。

表 2-1 実験に用いた PP の物性値(カタログ値)

	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (GPa)	比重 (g/cm ³)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
PP (PP-8000)	32	1.2	0.91	44	1.6

2-2 で述べたように、高周波誘電加熱では損失係数 ($\epsilon_r' \cdot \tan\delta$) が大きい材料ほど発熱には有利と考え、接着層に添加する誘電セラミックスには比誘電率 ϵ_r' が比較的大きい BaTiO₃ (関東化学), anatase 型 TiO₂ (図表中は「anatase-TiO₂」と表記, 関東化学), rutile 型 TiO₂ (図表中は「rutile-TiO₂」と表記, 関東化学), ZrO₂ (関東化学), ZnO (和光純薬工業) 及び SiC (大平洋ランダム, GMF15H) を用いた。また、各誘電セラミックスの粒度分布はレーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100, 島津製作所) を用いて測定し、メジアン径により表示した。この装置による粒度分布測定では、測定対象粒子の屈折率をどのように設定するかによって測定結果が異なる。このため、ある適当な屈折率で測定した後に屈折率の入力値を変更して再計算し、粒子径の分布形状が正規分布に近づくような屈折率をそれぞれのセラミックスに対して選択して測定値とした。

各誘電セラミックスの比誘電率の文献値、密度、粒度分布測定によるメジアン径及び粒度分布計算に使用した屈折率を表 2-2 に示す。

表 2-2 各誘電セラミックスの比誘電率(文献値)、密度、メジアン径及び粒度分布計算に使用した屈折率

セラミックス	比誘電率 ϵ_r' (-)	密度 ρ (g/cm ³)	メジアン径 (μ m)	屈折率
BaTiO ₃	1700 [70]	6.1	1.4	2.95-1.00i
ZnO	10~36 [71]	5.6	0.96	2.10-0.20i
ZrO ₂	12.5 [72]	5.5	14	2.15-0.10i
Rutile-TiO ₂	85.8 [72]	4.2	0.55	2.50-0.50i
Anatase-TiO ₂	48 [71]	4.2	0.64	2.25-0.50i
SiC	10~20 [70]	3.2	0.54	2.80-1.00i

2. 3. 2 熱可塑性接着層の作製

基材のPPペレットに、各誘電セラミックスを20及び40 vol%の割合で配合し、ラボプラストミル(10C100 R60, 東洋精機製作所)(図2-4)を用いて40 rpmの回転数で200℃, 6分間混練した。なお、ラボプラストミルの混練部に投入するPPと誘電セラミックスの合計体積は48 cm³(混練部容積60 cm³の80%)とした。次にラボプラストミルから取り出した混練物をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを敷いた2枚の銅プレート間に挟み、熱プレス機(SA-301, テスター産業)(図2-5)により200℃でプレスし、厚さ1 mm及び2 mmのシート状の熱可塑性接着層を作製した。接着層の厚さは、1 mm及び2 mmのステンレス板をスペーサーとして銅板に挟んで調整した。

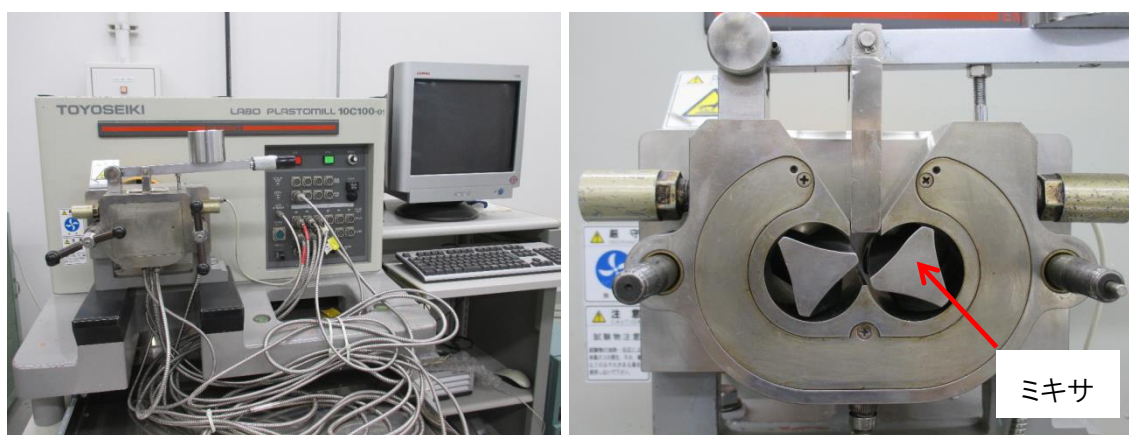


図 2-4 熱可塑性接着層の混練に用いたラボプラストミル:外観(左), 混練部(右)

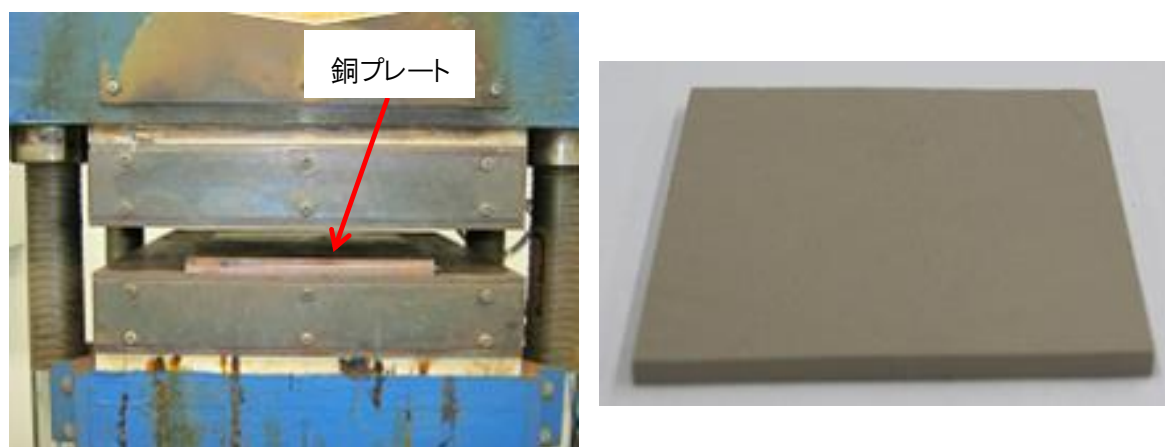


図 2-5 熱プレス機(左)及び作製した熱可塑性接着層(右)

2. 3. 3 熱可塑性接着層の誘電特性測定

図 2-6 に示すように、30 °C に保持した恒温槽 (ST-120, タバイエスペック) 内に設置した誘電材料テストフィクスチャ (16453A, 横河 HP) に 20×20×2 mm の熱可塑性接着層を配置し、インピーダンス/マテリアルアナライザー (4291A RF, 横河 HP) を用いて、10~300 MHz の範囲での比誘電率 ϵ_r' 、誘電正接 $\tan\delta$ 及び損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ を測定した。

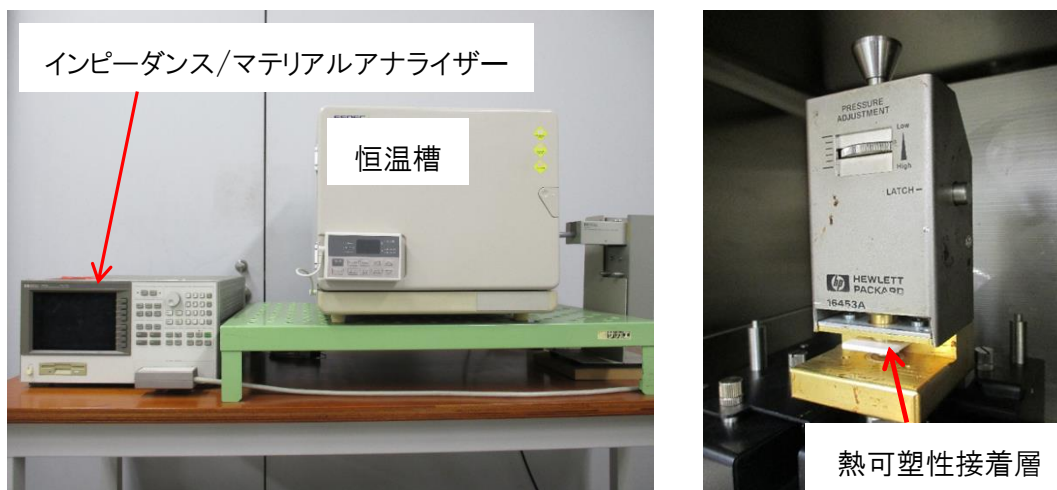


図 2-6 熱可塑性接着層の誘電特性測定に用いたインピーダンス/マテリアルアナライザー (左) 及び恒温槽内に設置したテストフィクスチャ(右)

2. 3. 4 熱可塑性接着層の動的粘弾性測定

各熱可塑性接着層の軟化温度及び溶融後の粘性は、高周波誘電加熱による接着層の溶融及び溶融した接着層の被着材表面へのぬれ性に関係し、接合のしやすさや接合強度にも影響すると考えられる。そのため、温度を変化させながら試料の弾性と粘性を同時に測定できる動的粘弾性測定装置 (NDS-1000, GM タイセイ) を用いて、各熱可塑性接着層を 80 °C から 220 °C まで昇温させたときの貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 及び動的粘性率 η' を測定した。貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' はそれぞれ弾性と粘性を表す指標であり、軟化が始まると E' (弾性) が低下し、 E'' (粘性) が増加し始める。測定は、変形モード：圧縮、試料厚：1 mm、周波数：3 Hz、振幅：20 μ m 並びに昇温速度：1 °C/min. の条件で行った。

2. 3. 5 高周波印加時における熱可塑性接着層の温度特性

熱可塑性接着層（ $23 \times 11 \times 1 \text{ mm}$ ）を高周波誘電加熱装置（FDA-102PJ-01，富士電波工機）の電極間に図 2-7 の状態で設置し，anode 電圧 3.5 kV ， 40 MHz の高周波を印加して，絶縁破壊が起こる直前の電流値まで徐々に上昇させた時の熱可塑性接着層の表面温度変化を測定した．高周波環境における温度測定では金属製の熱電対が使用できないため，光ファイバー温度計（Reflex-4，Neoptix）を用いて接着層表面の温度を測定した．

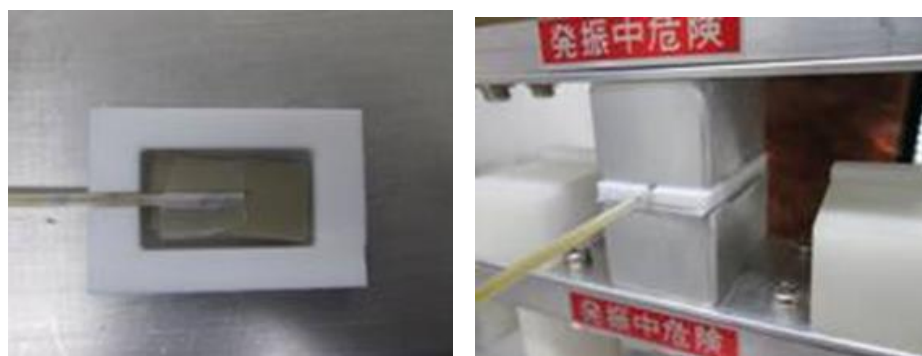
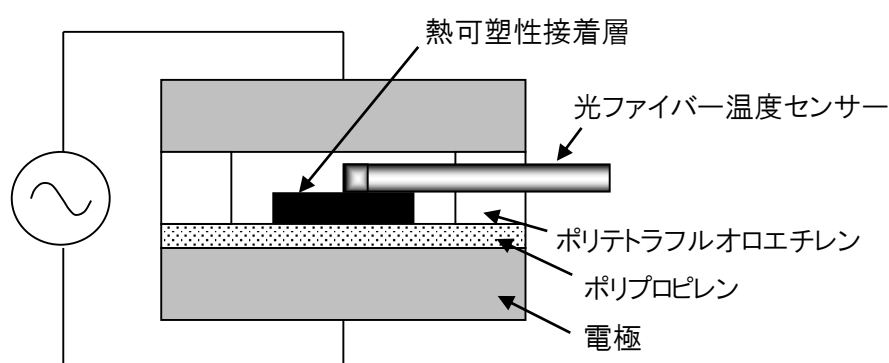


図 2-7 高周波印加(40 MHz)による熱可塑性接着層の温度特性測定：概略図(上)，熱可塑性接着層に設置した光ファイバーセンサー(左下)及び高周波誘電加熱装置への設置状況(右下)

2. 3. 6 熱可塑性接着層を用いたポリプロピレンの高周波誘電加熱による接合試験

接合試験片の作成は JIS K 6850 を参考にして行った．図 2-8 に示したように 2 枚の PP 板（ $25 \times 100 \times 1.5 \text{ mm}$ ）の間に熱可塑性接着層（ $23 \times 11 \times 1 \text{ mm}$ ）を挟んで高周波誘電加熱装置の電極間に 0.13 MPa の圧力で保持した．高周波印加中に熔融した接着層が接着領域からはみ出ると絶縁破壊（スパーク）を起こすことがあるため，接着層の大きさは接合領域の大きさ（ $25 \times 12.5 \text{ mm}$ ）よりも若干小さくした．

次に anode 電圧 3.5 kV 及び所定の anode 電流値にて 40 MHz の高周波を印加し，熱

可塑性接着層を熔融させて接合試験片を作成した。

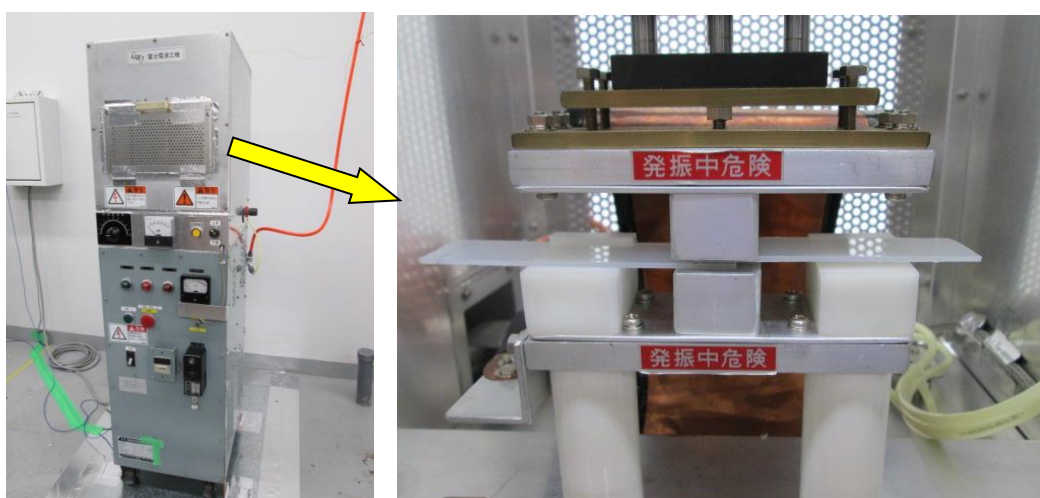
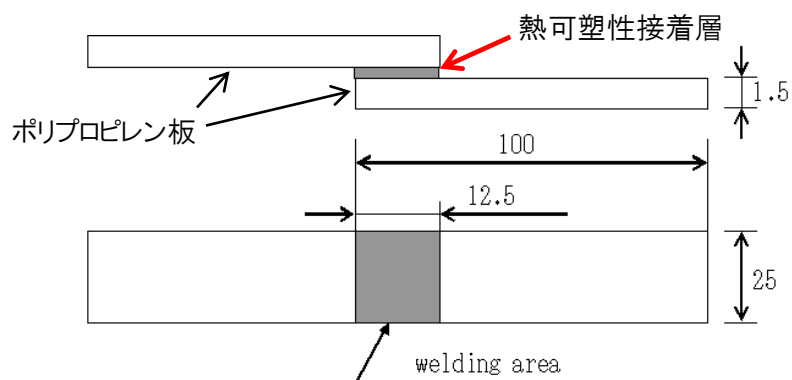


図 2-8 高周波誘電加熱接合による引張せん断試験片の作製

試験片寸法(上), 高周波誘電加熱装置外観(左下), 及び
高周波誘電加熱装置への設置状況(右下)

またこの装置を用いた高周波接合試験においては、高周波印加後に熱可塑性接着層の温度が急に上昇始めると設定した電流値が上昇し始める。電流値が上昇すると電極間での絶縁破壊が起こりやすくなるため、手動により電流を設定値に保持しながらさらに 5 s 高周波を印加して熱可塑性接着層を熔融軟化させた後、高周波の印加を停止した。高周波印加終了後 10 s 保持することにより熱可塑性接着層の温度を低下させて固化し、その後、試料保持圧力を解除し接合試験を完了した。

2. 3. 7 接合試験片の接合強度評価

2. 3. 6 で接合した試験片の接合強度は万能材料試験器 (AG-100KNI, 島津製作所) を用い, つかみ具間距離 112.5mm, 試験速度 100mm/min.にて引張せん断試験により評価を行った (図 2-9). また, つかみ部分には接合面に荷重が正しくかかるように 37.5×25×1.5 mm の当て板を使用した. 引張せん断強度は以下の式を用いて, 3 つの試験片の平均値から算出した.

$$\tau = F_{max}/(L \cdot b) \quad (7)$$

式 (7) 中の τ は引張せん断強度 (MPa), F_{max} は試験における最大荷重 (N), L は重ね合わせ部の長さ (mm), b は重ね合わせ部の幅 (mm) を示している.

また, 接合部の断面は電界放射走査電子顕微鏡 (JSM-6330F, 日本電子) により観察した.



図 2-9 万能材料試験機を用いた接合試験片の引張せん断試験

2. 4 実験結果及び考察

2. 4. 1 熱可塑性接着層の誘電特性

図 2-10~12 に各誘電セラミックスを 20 vol%含有した熱可塑性接着層の比誘電率，誘電正接及び損失係数をそれぞれ示す。

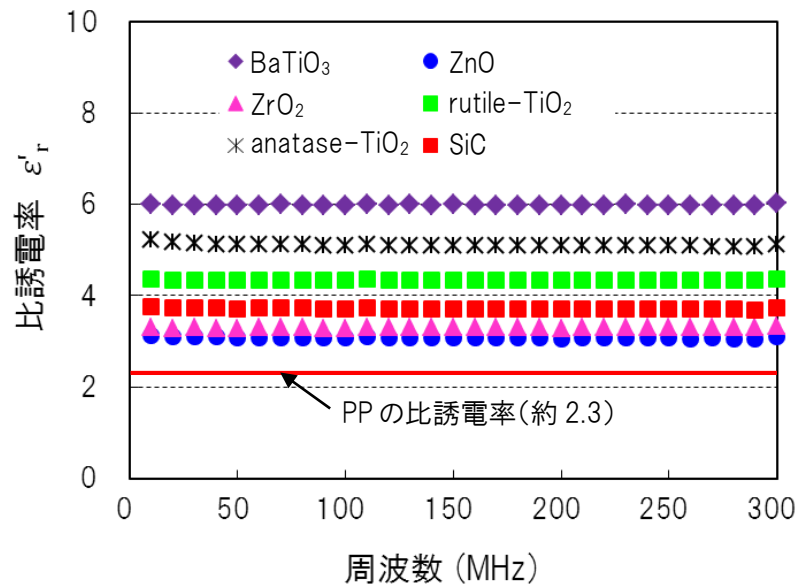


図 2-10 各誘電セラミックスを 20 vol%含有した熱可塑性接着層の比誘電率 ϵ'_r の周波数依存性 (熱可塑性接着層に含まれるセラミックスの種類は凡例に示した)

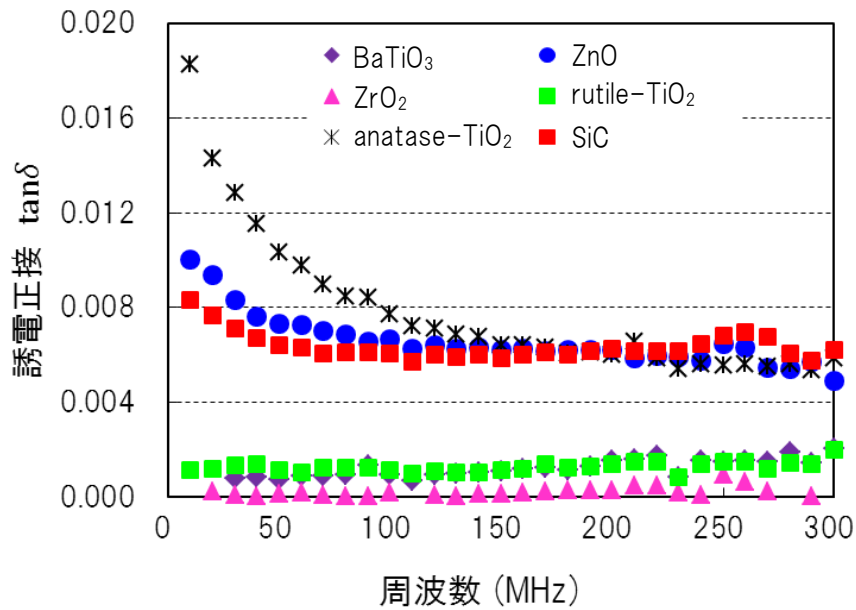


図 2-11 各誘電セラミックスを 20 vol%含有した熱可塑性接着層の誘電正接 $\tan \delta$ の周波数依存性
(熱可塑性接着層に含まれるセラミックスの種類は凡例に示した)

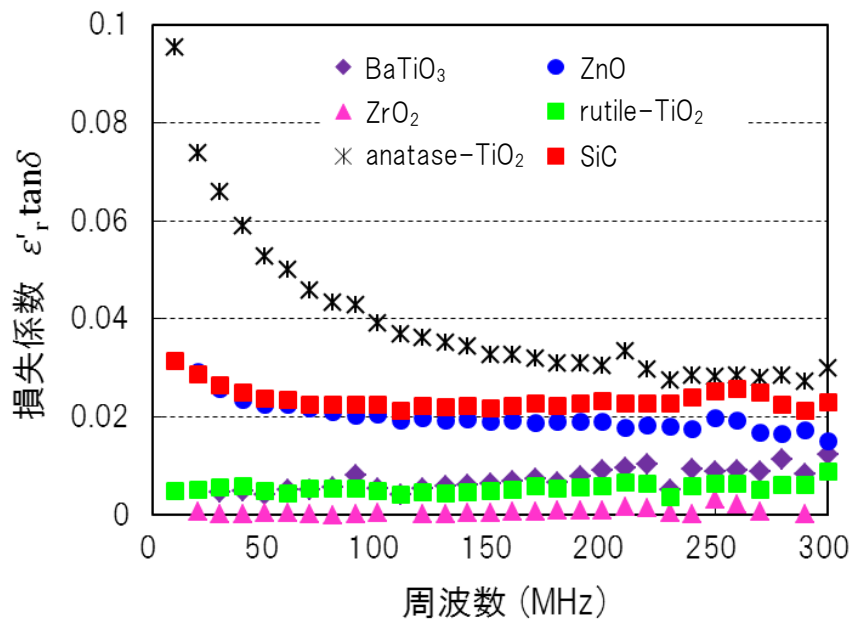


図 2-12 各誘電セラミックスを 20 vol%含有した熱可塑性接着層の損失係数 $\epsilon' \cdot \tan \delta$ の周波数依存性
(熱可塑性接着層に含まれるセラミックスの種類は凡例に示した)

各誘電セラミックスを 20 vol%含有した熱可塑性接着層の比誘電率は、いずれのセラミックスの場合も基材として用いた PP の比誘電率 2.3 よりも大きく、誘電セラミックスの添加によって接着層の比誘電率が増加することが分かった。また、いずれの接着層も周波数依存性は認められなかった。複合材の誘電率は Nielsen の複合則や対数混合則等によって説明されている[73]。これらによると、母材樹脂より比誘電率が高い添加材を加えると、母材樹脂と比較して複合材の比誘電率が大きくなるとされており、今回の結果は妥当であると考えられる。

熱可塑性接着層の誘電正接及び損失係数は anatase 型 TiO_2 、 ZnO 及び SiC を含有した場合に大きくなったが、他のセラミックスを含有した場合は誘電正接及び損失係数はそれほど小さくなく、 ZrO_2 を含有する接着層ではいずれの周波数においても PP とほとんど変わらなかった。また anatase 型 TiO_2 、 ZnO 並びに SiC を添加した場合、低周波数領域で誘電正接や損失係数が大きくなる傾向が見られ、anatase 型 TiO_2 でその傾向が顕著に見られた。このような現象は Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 効果によって説明されることがある[74, 75]。MWS 効果は今回の系の様に母材樹脂中に粒子が分散した不均一系において見られ、系中の束縛された自由電荷の存在により起こるとされている[74, 76]。MWS 効果の特性は、微量の水分や不純物、添加した粒子の物性並びに形状等様々な要因によって決まるとされており、今回一部の接着層で低周波数領域において誘電正接や損失係数が大きくなったのも MWS 効果によるものと推測しているが、詳細な原因についてはさらなる検討が必要と考えられる。

次に、各誘電セラミックスを 40 vol%含有した熱可塑性接着層の比誘電率、誘電正接及び損失係数を図 2-13~15 にそれぞれ示す。ここで anatase 型 TiO_2 を 40 vol%含有した場合は混練中に混合物が粒塊状となりシート状に成形できなかったため、以後の試験は実施しなかった。

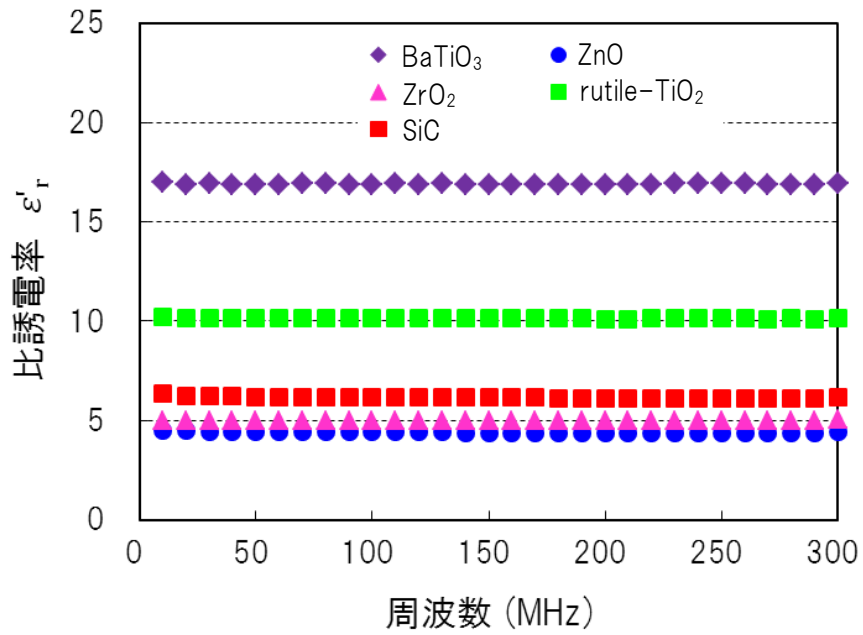


図 2-13 各誘電セラミックスを 40 vol%含有した熱可塑性接着層の比誘電率 ϵ'_r の周波数依存性 (熱可塑性接着層に含まれるセラミックスの種類は凡例に示した)

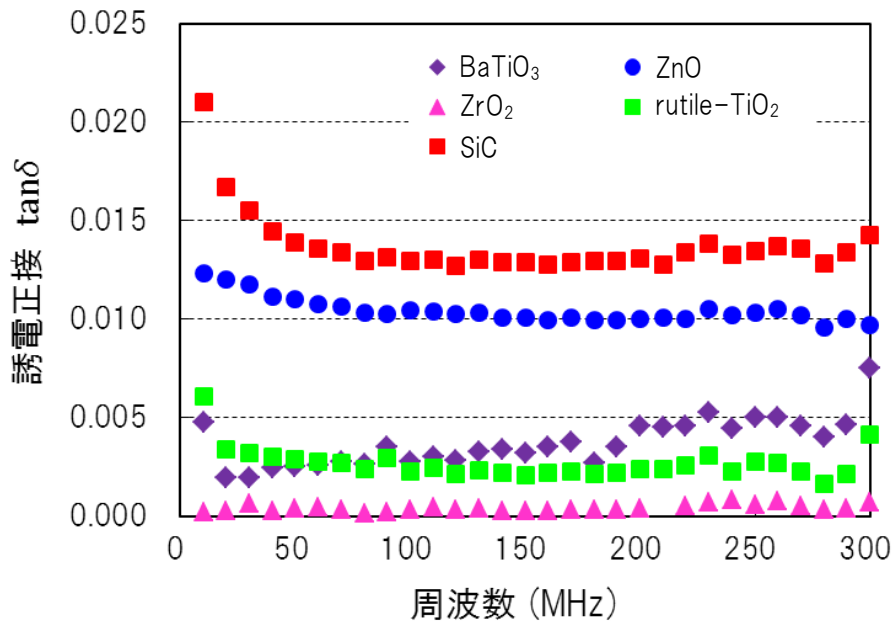


図 2-14 各誘電セラミックスを 40 vol%含有した熱可塑性接着層の誘電正接 $\tan\delta$ の周波数依存性 (熱可塑性接着層に含まれるセラミックスの種類は凡例に示した)

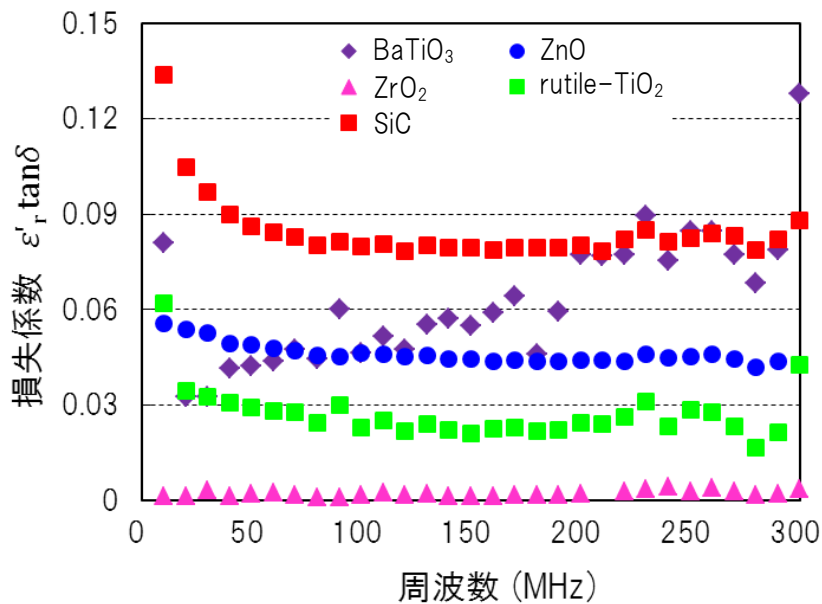


図 2-15 各誘電セラミックスを 40 vol%含有した熱可塑性接着層の
損失係数 $\epsilon'_r \cdot \tan\delta$ の周波数依存性
(熱可塑性接着層に含まれるセラミックスの種類は凡例に示した)

各誘電セラミックを 40 vol%含有した熱可塑性接着層では、いずれのセラミックスの場合も 20 vol%添加した場合より比誘電率が增大し、特に BaTiO₃ の上昇が顕著であった。また 20 vol%含有接着層同様、いずれも周波数依存性は認められなかった。誘電正接は SiC, ZnO の順で大きく、特に SiC 添加の場合に低周波数領域で大きくなる傾向が見られた。損失係数は SiC を添加した場合に最も大きく、次いで ZnO, BaTiO₃ が大きかった。BaTiO₃ を含有した接着層では、誘電正接は小さかったが比誘電率が極端に大きいため損失係数が大きくなった。

ここで 2. 2 の式 (6) より誘電体の発熱量 P は $P = 2\pi\epsilon_0 \cdot f \cdot E^2 \cdot \epsilon'_r \cdot \tan\delta$ で表されることから、高周波による接着層の加熱を容易にするためには周波数 f とその周波数における損失係数との積が大きい接着層が有利と考えられる。しかしながら 1. 2. 3 で説明したように、実際に使用可能な工業用周波数帯は国際電気通信連合により 13.56 MHz, 27.12 MHz 及び 40.68 MHz と決められている。このためこれまで得られた結果について、今回の接合試験に用いる高周波誘電加熱装置の発振周波数である 40 MHz におけ

る損失係数をセラミックス含有率に対してプロットした (図 2-16)。

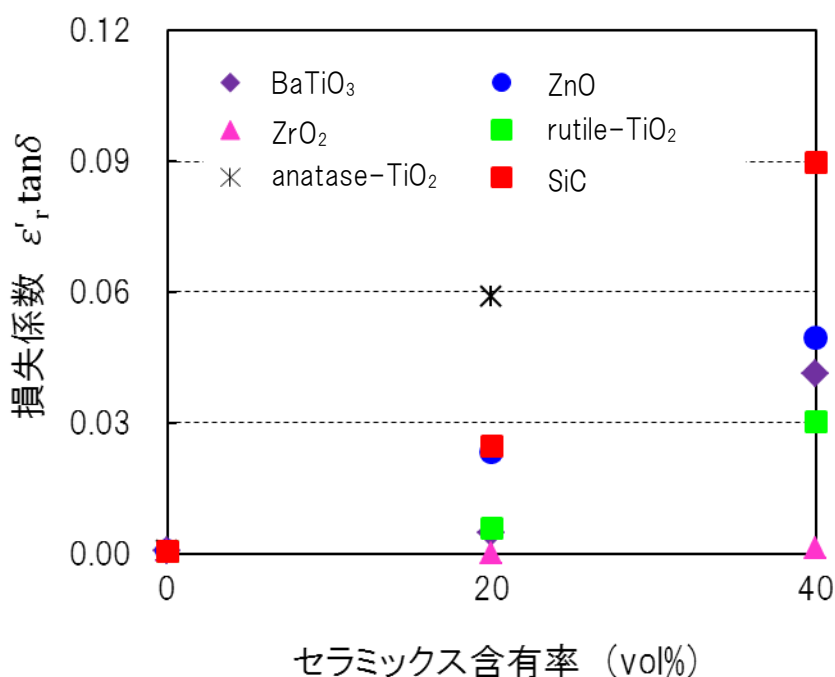


図 2-16 各熱可塑性接着層の 40 MHz における損失係数 $\epsilon'_r \cdot \tan\delta$ と接着層のセラミックス含有率との関係
(各点は図 2-12 及び図 2-15 中の 40 MHz における値を用いた)

セラミックスを添加した接着層では、PP 自体 (セラミックス含有率が 0 vol%) よりも損失係数が大きくなる傾向が見られ、SiC を 40 vol% 含有したときに最も大きく、20 vol% の anatase 型 TiO₂、40 vol% の ZnO、BaTiO₃、rutile 型 TiO₂ を添加した場合がそれに次いで大きかった。また、セラミックス含有率が増加すると損失係数も増大する傾向であったが、ZrO₂ は 40 vol% 添加しても PP の損失係数とほとんど変わらなかった。

2. 4. 2 熱可塑性接着層の動的粘弾性挙動

接着層の基材として用いた PP は、170 °C で弾性を表す貯蔵弾性率 E' の低下と同時に粘性を表す損失弾性率 E'' が上昇して軟化が始まり、185 °C で E' がほぼ一定となり完全に熔融した状態となった。一方、rutile 型 TiO₂ を 20 vol% 含有した接着層では、同様に 175 °C 付近で軟化が始まり、200 °C 付近で完全に熔融した (図 2-17)。

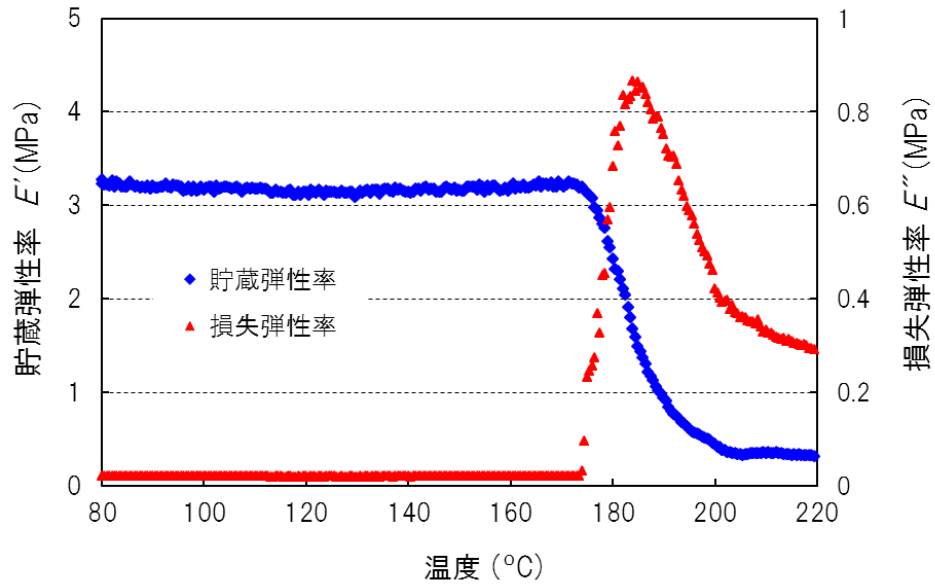


図 2-17 20 vol%の rutile-TiO₂を含有した熱可塑性接着層の貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' と温度との関係.

他の誘電セラミックスを 20 又は 40 vol%混合した熱可塑性接着層についても全て 170 から 180 °C の間で軟化が始まり, 190 から 205 °C の間で溶融が終了し, セラミックスの添加により軟化及び溶融温度が若干上昇する傾向が見られた. また各接着層の溶融温度以上である 210 °C における動的粘性率 η' を図 2-18 に示すが, 誘電セラミックスの添加により粘性率が上昇し rutile 型 TiO₂ 及び ZnO を 40 vol% 含有した場合に特に流動性が低下する傾向が見られた.

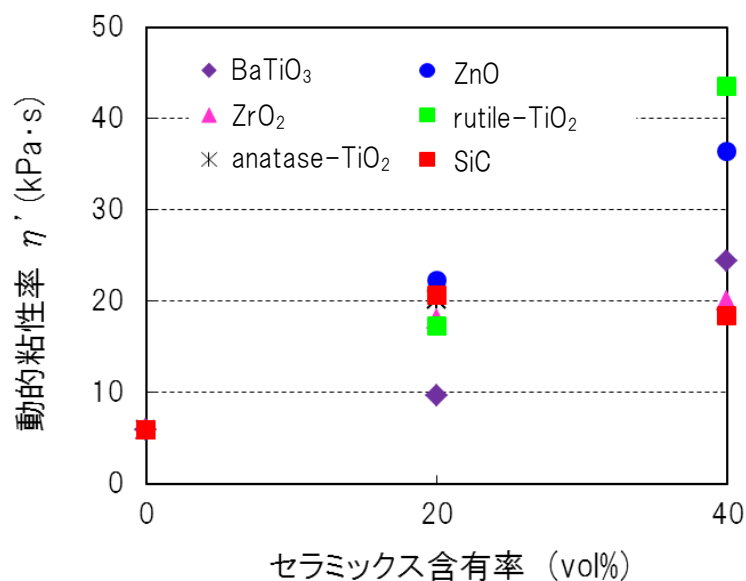


図 2-18 各熱可塑性接着層の 210 °Cにおける動的粘性率 η' と接着層のセラミックス含有率との関係
(熱可塑性接着層に含まれるセラミックスの種類は凡例に示した)

これは分散媒 (PP) に粒子 (誘電セラミックス) を添加すると流体の流れが摂動を受け、粒子が存在しないときと比較してエネルギーの散逸速度が増加することに起因すると推定される[77]. また, SiC を添加した場合には動的粘性率の添加量依存性が見られなかったが, 通常, 分散系の粘度は分散粒子の濃度に依存すると考えられることから, この挙動については今後検討する必要があると考えられる.

2. 4. 3 高周波印加による熱可塑性接着層の温度特性

2. 4. 1 では, PP に誘電セラミックスを添加することにより熱可塑性接着層の誘電特性が改良され, 式 (6) で表されるように高周波による発熱と関係すると考えられる損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ が向上することが分かった. また, 2. 4. 2 では, 誘電セラミックスを添加した各接着層の軟化・熔融温度を把握した. そこで, 各接着層が高周波印加によって発熱し, 軟化温度まで到達するか確認するため, 高周波印加時における各接着層の温度特性を測定した. 図 2-19 に BaTiO₃ を 20 vol% 及び SiC を 40 vol% 含有した接着層に高周波を印加した時の表面温度変化を示す.

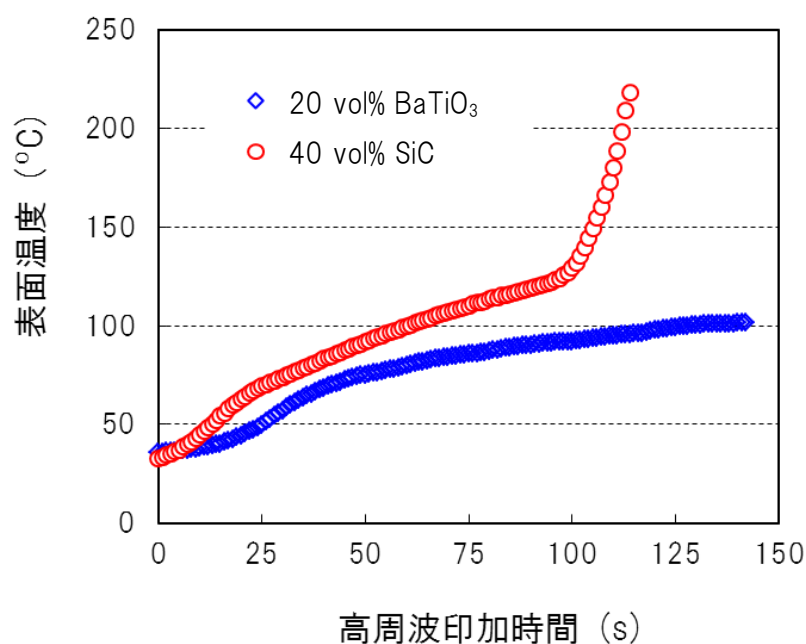


図 2-19 熱可塑性接着層に 40 MHz の高周波を印加した時の表面温度変化の測定結果例(測定方法は図 2-7 に示した)

BaTiO₃を 20 vol%添加した場合、絶縁破壊が起こる直前の 150 mA まで電流を上げたが、接着層の表面温度は 100 °C 付近までしか到達せず接着層は軟化しなかった。一方、SiC を 40 vol%添加した場合には 135 mA の印加により 130 °C 付近で急激な温度上昇が見られ、2. 4. 2 で算出された軟化温度より高い温度に達し、接着層が軟化・熔融した。他の接着層についても同様に測定を行い、高周波印加による各熱可塑性接着層の発熱・熔融状況を損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ と比較した結果を図 2-20 に示す。図中、絶縁破壊の起こる直前まで高周波電流を印加しても 2. 4. 2 で求めた各接着層の軟化温度に到達しなかったものを「熔融不可」、高周波印加により接着層の温度上昇が見られ、熔融温度まで到達したものを「熔融可能」と表記した。

高周波印加により接着層が軟化温度に到達したのは、損失係数が比較的大きかった 20 vol%の anatase 型 TiO₂、20 及び 40 vol%の ZnO 並びに SiC を含有した接着層であった。また、損失係数が低かった 20 vol%の BaTiO₃や rutile 型 TiO₂並びに 20 及び 40 vol%の ZrO₂ を含有する接着層では絶縁破壊の起こる直前まで電流を印加しても軟化温度に到達しなかった。これらの傾向とは異なり、40 vol%の BaTiO₃や rutile 型 TiO₂ を含有した接着層では、熔融可能であった 20 vol%の ZnO や SiC の場合より損失係数が大きかったにもかかわらず

わらず，高周波印加による温度上昇が少なく軟化温度まで到達しなかった．これらの結果から，高周波印加による接着層の温度上昇は，高周波による誘電体の発熱と関係していると言われている損失係数の大小と必ずしも相関がある訳ではないことが示唆された．

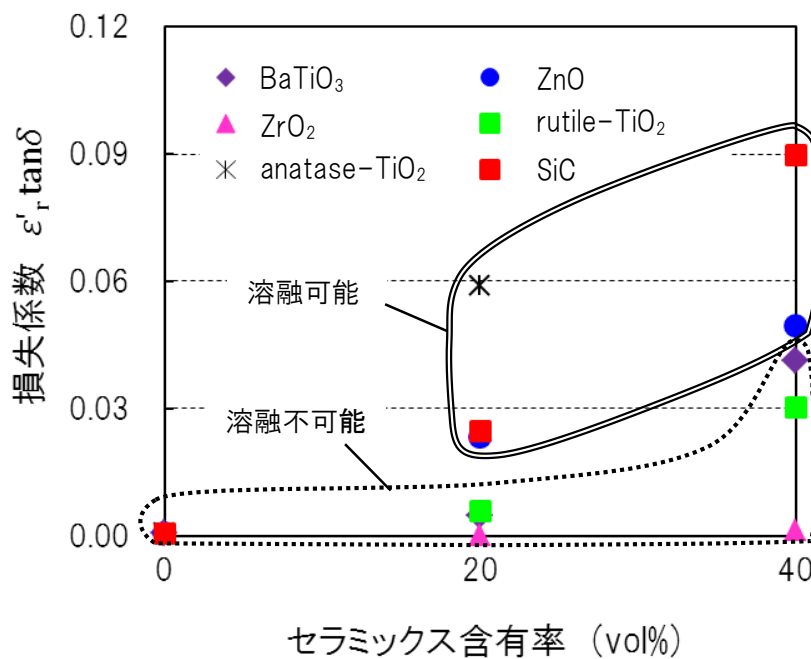


図 2-20 熱可塑性接着層の損失係数 $\epsilon'_r \cdot \tan\delta$ と高周波による接着層の発熱・溶融状況との関係

2. 4. 4 高周波誘電加熱によるポリプロピレンの接合試験及び引張せん断試験

各熱可塑性接着層を用いた高周波誘電加熱によって PP 板の接合試験を行った際の接合条件及び接合試験片の引張せん断試験結果を表 2-3 に示す。

表 2-3 熱可塑性接着層を用いたポリプロピレンの高周波誘電加熱接合及び接合試験片の引張せん断試験結果

No.	セラミックス種類	添加量 (vol%)	高周波接合及び引張せん断試験			
			印加電流 (mA)	高周波印加時間 (s)	引張せん断強度 (MPa)	破壊形態
1	BaTiO ₃	20	150	120	接合せず	—
2	BaTiO ₃	40	150	120	接合せず	—
3	anatase-TiO ₂	20	130	60	3.9	材料破壊
4	rutile-TiO ₂	20	150	120	接合せず	—
5	rutile-TiO ₂	40	150	120	接合せず	—
6	ZrO ₂	20	150	120	接合せず	—
7	ZrO ₂	40	150	120	接合せず	—
8	ZnO	20	130	40	3.8	材料破壊
9	ZnO	40	125	40	3.8	材料破壊
10	SiC	20	140	70	3.9	材料破壊
11	SiC	40	130	60	3.8	材料破壊

絶縁破壊が起こる直前まで電流値を上げ、かつ高周波を 120 s 以上印加しても接合しない水準については「接合せず」と表記した。

20 vol% の anatase 型 TiO₂, 20 及び 40vol% の ZnO 並びに 20 及び 40vol% の SiC を含有した場合に、40～70 s で高周波により熱可塑性接着層が熔融して、被着材の PP 板と強固に接合し、引張せん断試験において被着材での破壊（材料破壊）が起こった（図 2-21）。

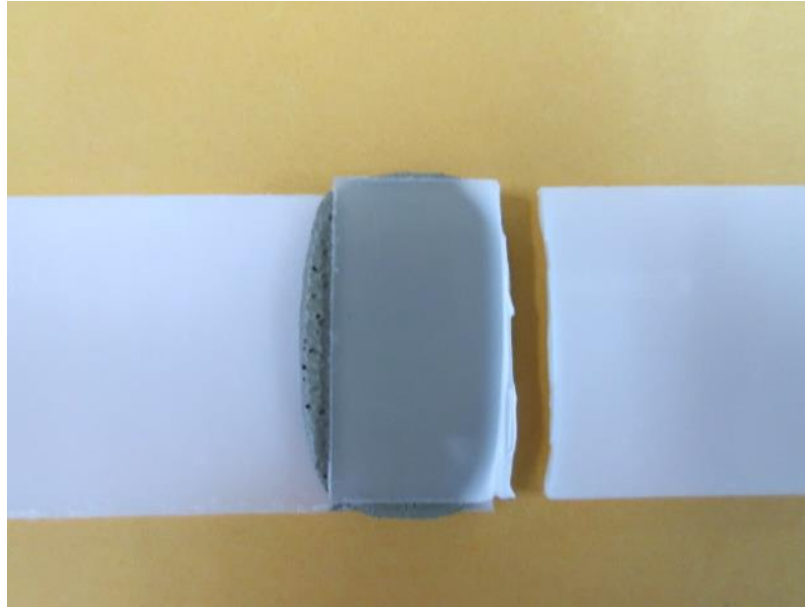


図 2-21 引張せん断試験により材料破壊した接合試験片
(SiC を 40 vol%含有した接着層を使用)

一方,高周波により接合した 20 vol%の SiC や ZnO より大きい損失係数を有する 40 vol%の BaTiO₃ や rutile 型 TiO₂ では高周波誘電加熱による接着層の熔融は起こらず, 被着材の PP 板は接合しなかった. この結果は 2. 4. 3 の図 2-20 で示した高周波印加による接着層の発熱・熔融状況と同じ傾向で, 接着層を用いた PP の高周波接合のしやすさと接着層の損失係数との間に明確な相関は見られなかった. これについては以下のように考えた.

図 2-22(a)に今回行った高周波誘電加熱による接合試験の模式図を示すが, 2 枚の PP 板の間に熱可塑性接着層を挟んだ状態で高周波誘電加熱装置の電極間に配置し, 高周波電界を印加した状態を示している. ここで, 被着材として用いた 2 枚の PP 板は厚さや誘電特性等の物性も同じであるため, この系は図 2-22(b)に示すように異なる 2 種類の誘電体 (PP と接着層) が平行電極の間に挟まれた状態と近似して表示することができる.

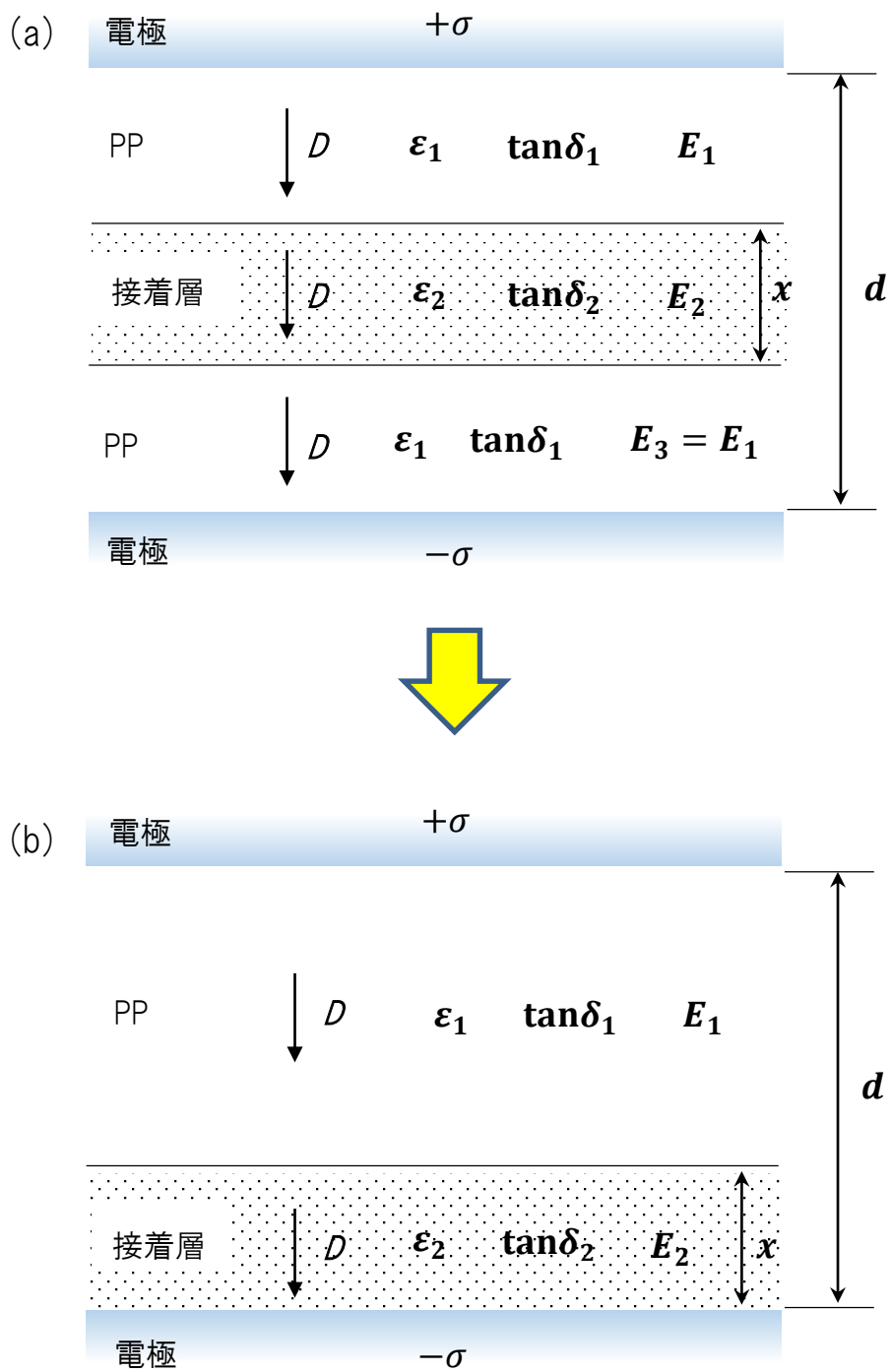


図 2-22 高周波誘電加熱による PP の接合の模式図

ここで PP 層の誘電率，電界強度をそれぞれ ϵ_1 ， E_1 ，接着層の誘電率及び電界強度をそれぞれ ϵ_2 ， E_2 とすると各層における電界強度は以下のように表すことができる[78].

$$E_1 = \frac{V}{d-x\left(1-\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right)} \quad [\text{V/m}] \quad (8)$$

$$E_2 = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} E_1 = \frac{V}{d-(d-x)\left(1-\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\right)} \quad [\text{V/m}] \quad (9)$$

[V : 電極間の電位差(V)， d : 電極間距離(m)， x : 接着層の厚さ(m)]

式(9)において今回の試験条件である anode 電圧 $V=3.5 \text{ kV}$ ，電極間距離 $d=4 \text{ mm}$ 及び接着層の厚さ $x=1 \text{ mm}$ とし，さらに PP と接着層の誘電率の比 (ϵ_2/ϵ_1) は 2 つの層の比誘電率の比 ($\epsilon'_{r2}/\epsilon'_{r1}$) に等しいことから，PP の比誘電率 $\epsilon'_{r1} = 2.3$ と接着層の比誘電率 ϵ'_{r2} を代入することにより接着層の電界強度 E_2 を求めることができる。

一方，これまで述べてきたように，高周波による接着層の発熱量 P_2 は式(6)により求められる。

$$P_2 = 2\pi\epsilon_0 \cdot f \cdot E_2^2 \cdot \epsilon'_{r2} \cdot \tan\delta_2 \quad [\text{W/m}^3] \quad (6)$$

ここで式(9)を用いて，接着層の比誘電率 ϵ'_{r2} を変化させた時の接着層の電界強度の 2 乗 E_2^2 をシミュレーション計算すると図 2-23 のようになる。

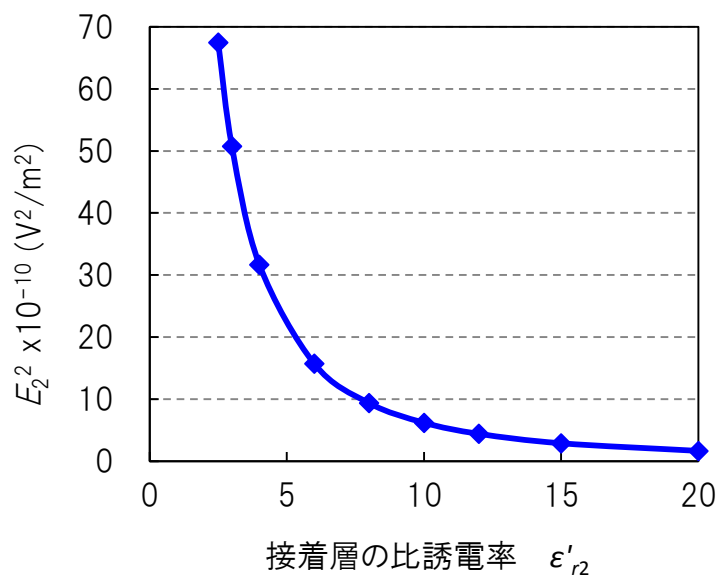


図 2-23 接着層の比誘電率と電界強度の2乗(E_2^2)との関係

接着層の比誘電率 ϵ'_{r2} が上昇するとともに接着層の電界強度の2乗 E_2^2 は急激に減少することが分かり、式(6)における接着層の発熱量は損失係数 $\epsilon'_{r2} \cdot \tan\delta_2$ に単純に比例するのではなく、 E_2^2 の値にも非常に大きな影響を受けることが考えられる。

また、図2-22(b)の系においては電極に存在する電荷密度 σ は均一で、各誘電体層を通過する電束密度 D は一定となる[39]。ここで、 $D = \epsilon \cdot E$ の関係から、PP及び接着層の電界強度 E_1 、 E_2 は

$$E_1 = D_1/\epsilon_1 = D_1/\epsilon_0 \epsilon'_{r1} \quad E_2 = D_2/\epsilon_2 = D_2/\epsilon_0 \epsilon'_{r2} \quad (D_1 = D_2)$$

で表すことができ、 $E_2 = D_2/\epsilon_0 \epsilon'_{r2}$ を式(6)に代入すると、接着層における発熱量 P_2 は式(10)のように変形できる。

$$P_2 = k \cdot f \cdot D_2^2 \cdot \frac{\tan\delta_2}{\epsilon'_{r2}} \quad (k: \text{定数 } [2\pi/\epsilon_0]) \quad (10)$$

ここで図2-23と同様に、接着層の電束密度の2乗 D_2^2 を接着層の比誘電率 ϵ'_{r2} に対してシミュレーション計算した結果を図2-24に示す。

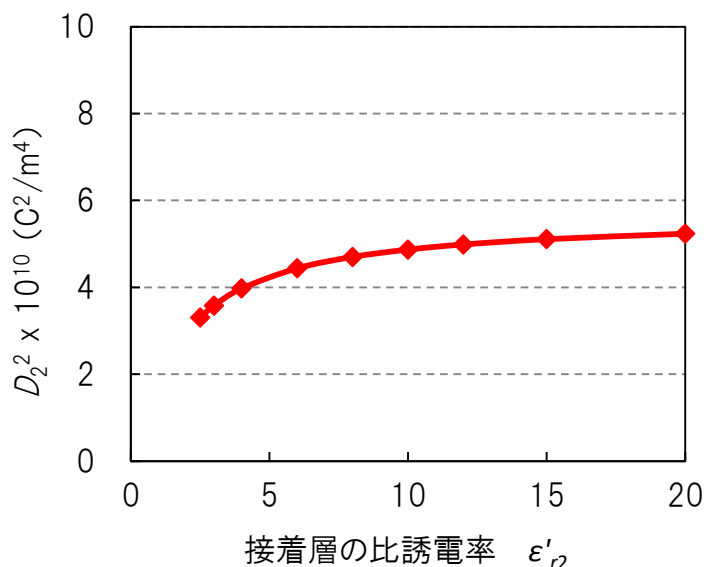


図2-24 接着層の比誘電率と電束密度の2乗(D_2^2)との関係

接着層の電束密度の2乗 D_2^2 は接着層の比誘電率 ϵ'_{r2} が変化しても影響は少ないと考えられることから、式(10)の接着層における発熱量 P_2 は近似的には接着層の $\tan\delta/\epsilon'_{r2}$ 値に比例すると考えられる。

そこで2. 4. 3で行った 40 MHz の高周波印加による各熱可塑性接着層の発熱・溶融状況を接着層の損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ ではなく $\tan\delta/\epsilon_r'$ で比較した (図 2-25)。

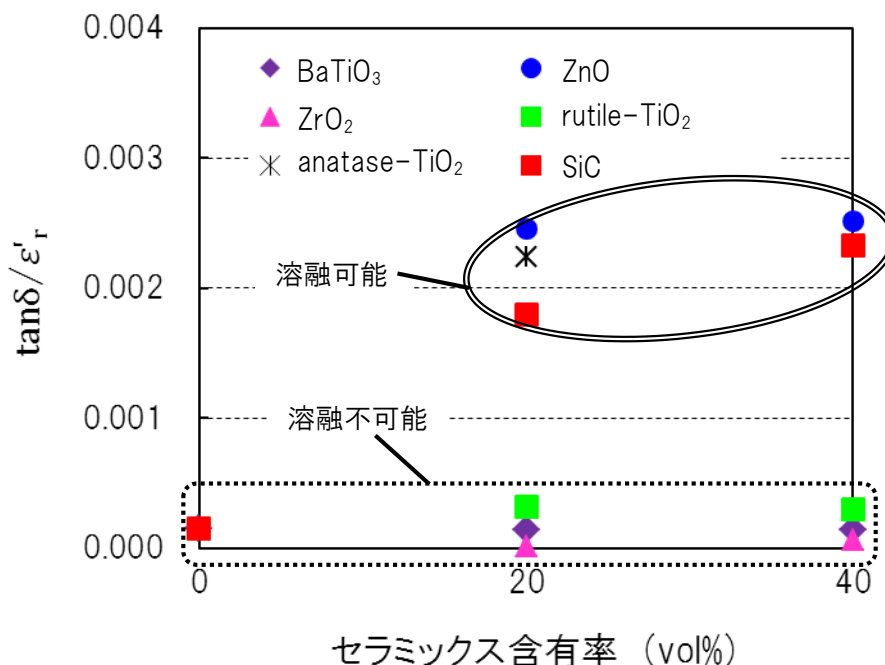


図 2-25 熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値と高周波による接着層の発熱・溶融状況との関係

高周波印加により接着層が溶融温度以上に達した 20 vol% の anatase 型 TiO₂, ZnO, SiC 及び 40 vol% の ZnO, SiC を含有した接着層はすべて $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きく, 逆に軟化温度まで達しなかった接着層ではすべて $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が小さい傾向が見られた. また, 表 2-3 で示した PP の高周波接合試験結果とも一致し, $\tan\delta/\epsilon_r'$ が大きい接着層を用いた場合に PP の接合が可能で, 小さい場合には接合できなかった, これらのことから, 接着層を挟んだ積層構造体の高周波誘電加熱接合において, 高周波による接着層の加熱されやすさは熱可塑性接着層の損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ ではなく $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値と関係していることが新たに分かり, 今後はこの $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値を指標とした加熱されやすさの評価が可能であることが明らかとなった.

2. 4. 5 電子顕微鏡による接合部断面観察

引張せん断試験において材料破壊が起こった試験片 (SiC を 40 vol%含有した接着層で接合: 表 2-3 No.11) の接合部断面の SEM 像を図 2-26 に示す.

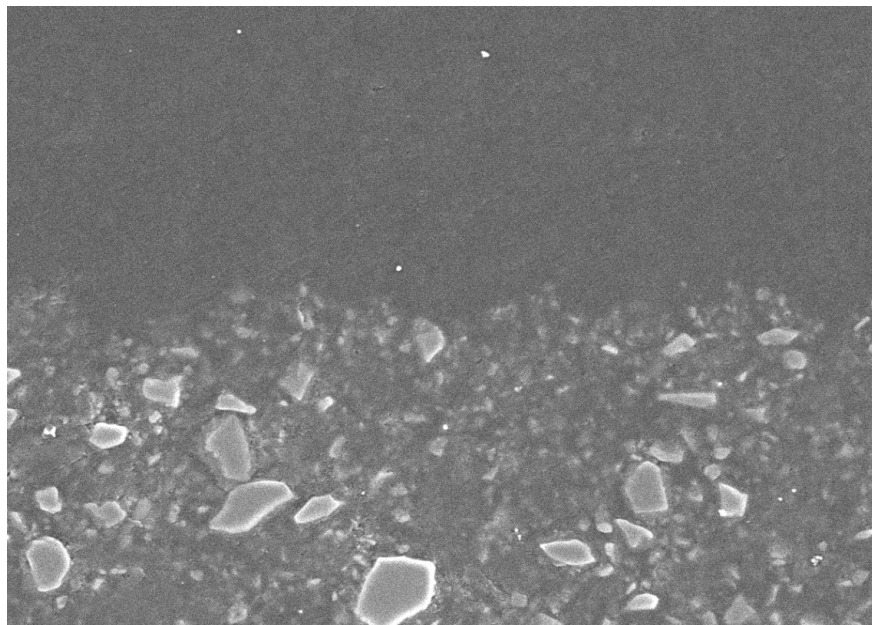


図 2-26 引張せん断試験において材料破壊が起こった接合試験片の接合部断面の SEM 像(倍率×5000).

([条件] SiC を 40 vol%含有した接着層で接合: 表 2-3 No.11)

上半分は被着材の PP 板, 下半分は SiC を 40 vol%添加した熱可塑性接着層

図 2-26 の上半分は被着材の PP 板, 下半分は SiC を 40 vol%含有した熱可塑性接着層で, 2 層の境界付近に気泡や空洞は見られず, セラミック粒子を含む接着層が熔融して被着材の PP と完全に融合し, 材料表面の凹凸に熔融樹脂が入り込んだ状態も観察された. このことから, 溶着だけでなく機械的結合効果 (投錨効果) も加わり強固な接合強度が得られたことも考えられる. 機械的結合効果は, 接着剤が被着材の空孔や表面の凹凸に入りこむことによって機械的に連結し, 接合するものと考えられている[79 - 81]. このモデルでは被着材表面の粗さと多孔性が接合の要因であるが, 高い接合強度を得るためには接着剤が被着材表面を十分に濡らすこと及び空孔に浸透するのに適した流動性を有していることが必要とされている. しかしながら, 表面凹凸がほとんどない被着材の間でさえ良好な接着が起こることがあるため, 機械的結合効果は木材や繊維等の接着には合理的な説明であるが, 一般的な接着理論モデルとみなすことができないとも言われており[80, 81], 今回の接合において機械的結合効果がどの程度寄与しているかについては別に議論が必要である.

2. 5 結言

誘電セラミックスを添加して誘電特性を改良した熱可塑性接着層を被着材 PP の間に挟み、接着層を高周波誘電加熱により溶融することによって、PP を短時間・高強度で接合させる方法を検討した。

高周波による誘電体の発熱量は一般的に誘電体の損失係数に比例すると言われていたことから、まず種々の誘電セラミックスを含有した PP を基材とする接着層の誘電特性を測定した。その結果、誘電セラミックスを添加することにより接着層の損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ が向上することが分かり、高周波誘電加熱装置の発振周波数である 40 MHz では 40 vol% の SiC を含有した接着層で最も大きかった。

次に高周波を印加した時の熱可塑性接着層の温度変化を測定し、高周波によって接着層が加熱溶融されるか確認するとともに、接着層の損失係数と高周波印加による接着層の加熱溶融されやすさとの関連性についても調べた。その結果、高周波の印加によって接着層の溶融温度に到達したのは、損失係数が大きい 20 vol% の anatase 型 TiO₂、20 及び 40 vol% の ZnO 並びに SiC を含有した熱可塑性接着層であり、損失係数が小さい接着層では軟化温度に到達しなかった。一方、40 vol% の BaTiO₃ や rutile 型 TiO₂ を含有した接着層では損失係数が大きかったにもかかわらず軟化温度に到達しなかった。このため、高周波印加による接着層の温度上昇は、高周波による誘電体の発熱と関係していると言われている損失係数の大小と必ずしも相関がある訳ではないことが示唆された。

さらに、各接着層を 2 枚の PP 板に挟み 40 MHz の高周波を印加した結果、20 vol% の anatase 型 TiO₂、20 及び 40 vol% の ZnO 並びに SiC を含有した接着層を用いた場合に 40 ~ 70 s で熱可塑性接着層が溶融して PP が接合した。得られた接合試験片の引張せん断試験では高い接合強度が得られ、被着材である PP での材料破壊が起こった。また、高周波による PP の溶融接合のしやすさと接着層の損失係数との間には、接着層の温度特性の結果同様、明確な相関は認められなかった。そこで、今回行った高周波誘電加熱による接合試験の系を簡略化して、高周波加熱接合の際にかかる接着層の電界強度等をシミュレーション計算した。その結果、接着層の比誘電率 ϵ_r' が大きくなると接着層の電界強度の 2 乗 E^2 は急激に減少するため、接着層の発熱量 ($P = 2\pi\epsilon_0 \cdot f \cdot E^2 \cdot \epsilon_r' \cdot \tan\delta$) は損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ に単純比例するのではなく、 E^2 の値にも非常に大きな影響を受けることが分かった。さらに考察したところ、今回の系のように被着材の間に接着層を挟んで高周波接合を行う場合には、接着層の発熱量は近似的にはその $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値に比例すると考えられた。そこで、高周波印加

による接着層の温度特性や接合試験結果を損失係数ではなく $\tan\delta/\epsilon_r'$ と比較したところ、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ が大きい場合には接着層の溶融温度に達して PP の高周波誘電接合が可能になるが、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が小さい場合には接着層が軟化温度に到達せずに PP が接合しない傾向が見られた。このことから、接着層を挟んだ積層構造体の誘電加熱接合においては、接着層の誘電加熱のされやすさは熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値と関係していることが新たに分かり、今後はこの $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値を指標とした加熱されやすさの評価が可能であることが明らかとなった。

—第3章—

炭化ケイ素複合材を熱可塑性接着層として用いた
ガラス繊維強化ポリプロピレンの
高周波誘電加熱接合

第3章 炭化ケイ素複合材を熱可塑性接着層として用いた ガラス繊維強化ポリプロピレンの高周波誘電加熱接合

3. 1 緒言

第2章では種々の誘電セラミックスを含有した熱可塑性接着層を用いてPPの高周波誘電加熱接合について検討し、SiC、ZnO及びanatase型TiO₂を含んだ接着層によりPPを40~70sで接合することが可能となった。また、得られた接合試験片の引張せん断試験では高い接合強度が得られ、被着材PPでの材料破壊が起こった。さらに、高周波による熱可塑性接着層の加熱されやすさは接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値を指標とした評価が可能で、この値が大きいほど高周波による加熱を受けやすいことを新たに見出した。これまで誘電加熱による接合方法はポリ塩化ビニルのように損失係数が高く薄いフィルム状の材料にほぼ限定されていたが、第2章で検討した熱可塑性接着層を用いることによって誘電加熱接合の対象材料とされていなかったPP、しかも比較的厚い板状材料の接合が可能になった。

1. 4で述べたが、本研究の最終目的は自動車をはじめとする部材の軽量化を図るために今後も利用が拡大すると考えられるFRTP、中でも安価で軽量・高強度であり、構造材への適用が可能で多くの商品が上市されているGF/PPを短時間・高強度で接合する技術を新たに開発することである。

そこで本章では、高周波誘電加熱による接合の対象をGF/PPに広げ、短時間で十分な接合強度を得るための条件検討を行った。熱可塑性接着層に添加する誘電セラミックスとしては、第2章でPPの誘電加熱接合が可能であったSiC、ZnO及びanatase型TiO₂を含んだ接着層のうち、ZnOやanatase型TiO₂より比重が小さく軽量で種々の粒径の製品が容易に得られるSiCを選択した。

まず、接着層に添加するSiCの粒径及び含有率とその誘電特性（比誘電率、誘電正接及び第2章で得られた新たな指標である $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値）に与える影響について検討した。また、接着層の誘電特性は温度によって変化することが考えられるため、室温のみでなく高温域までの誘電特性を調べることは高周波による接着層の発熱過程を予測するためには重要であると考えられるが、第2章において検討していなかった。そこで添加したSiCの粒径や含有率が異なる接着層について、温度による誘電特性への影響について検討した。さらに、接着層を用いて実際にGF/PPの高周波誘電加熱接合を行い、

高周波接合する際の熔融時間，試料保持圧力，SiC の粒径及び含有率が接合強度や接合時間に与える影響を調べ，GF/PP を高周波誘電加熱によって短時間・高強度で接合する条件を検討した．また，接合した部材は様々な環境で使用されることが考えられ，実用性を考慮に入れると接合部材の接合強度に対する温度や湿度の影響を知ることは非常に重要である．そこで，高周波誘電加熱接合によって得られた接合試験片について 50 °C，80 %RH の環境下で 500 h 及び 1000 h の暴露試験を行った後の引張せん断試験を行い，接合強度への影響を検討した．

3. 2 実験方法

3. 2. 1 供試材料

被着材には 45 vol% のガラス連続繊維を含有する市販の GF/PP 板 (TEPEX® dynalite104, Bond-Laminates GmbH, Germany) を切断して用いた．表 3-1 に，実験で使用した GF/PP 板の物性値 (カタログ値) を示す．

表 3-1 実験に用いた GF/PP 板の物性値 (カタログ値)

	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (GPa)	比重 (g/cm ³)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
GF/PP (TEPEX)	415	20	1.7	365	18

第 2 章で被着材として使用した PP 板の物性 (表 2-1) と比較すると，GF/PP はガラス繊維を含有しているため比重は約 2 倍であるが，引張・曲げ強度及び弾性率が 10 倍前後の値となっており，同じ重さで比較したときの強度 (比強度) が非常に高い．

GF/PP 板の表面はエタノールで洗浄し，紙製のウエス (キムワイプ，日本製紙クレシア) で拭いた後に接合試験に供した．

熱可塑性接着層の基材は，被着材との親和性を考慮してポリプロピレンペレット (ノバテック MH4，日本ポリプロ) を用いた．接着層に添加する SiC は，粒度分布が異なる市販の 4 製品 (大平洋ランダム，密度 $\rho=3.2 \text{ g/cm}^3$) を使用した．SiC は硬度が高く研磨材としての用途も多いため，様々な粒径のものが市販されており容易に入手可能である．SiC の粒度はレーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100，島津製作

所)を用いて測定し、メジアン径により表示した。表 3-2 に、使用した SiC 粒子の名称、メジアン径及び粒度分布計算に用いた屈折率をそれぞれ示す。

表 3-2 実験に用いた SiC の製品名、粒径(メジアン径)及び
粒度分布計算に使用した屈折率

SiC製品名	GMF15H	GMF6S	NGF220	NGF80
メジアン径 (μm)	0.54	2.0	77	270
屈折率 [※]	2.80-1.00i	2.25-0.10i	2.70-0.10i	2.70-0.10i

※粒度分布計算に使用した屈折率

また、SiC は物性が異なる多くの結晶形態を有することで知られており、その数は 200 種類以上確認されている。そのため、試験に供した 4 種類の SiC の結晶構造を X 線回折装置 (SmartLab-RPA, リガク) により測定したところ、すべて 6H-SiC と一致した。6H-SiC は炭素原子が 6 周期で六方晶をなす結晶構造であり、研磨材や発熱体および半導体デバイス材料として工業的に非常に多く生産されている。

3. 2. 2 熱可塑性接着層の作製

基材のポリプロピレンペレットに、表 3-2 に示した SiC 粒子を所定量 (10, 20, 30 及び 40 vol%) 混合し、ラボプラストミル (10C100 R60, 東洋精機製作所) を用いて 40 rpm の回転数で 200 °C, 6 分間混練した。その他の操作は 2. 3. 2 と同じ方法により行い、熱可塑性接着層を作製した。

3. 2. 3 誘電特性の測定

所定の温度 (30, 50, 75, 100, 125 及び 150 °C) に設定した恒温槽 (ST-120, タバイエスペック) 内に設置した誘電材料テストフィクスチャ (16453A, 横河 HP) に 20 × 20 × 2 mm の熱可塑性接着層を配置し、インピーダンス/マテリアルアナライザー (4291A RF, 横河 HP) を用いて、40 MHz における比誘電率 ϵ_r' 及び誘電正接 $\tan\delta$ を測定し、これらの値から損失係数や $\tan\delta/\epsilon_r'$ の値を算出した。

3. 2. 4 高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合試験

接合試験には発振周波数が 40 MHz の高周波誘電加熱装置(FDA-102PJ-01, 富士電工機)を用いた。図 3-1 に示すように、熱可塑性接着層 (23 × 11 × 1 mm) を 2 枚の GF/PP で挟み、高周波誘電加熱装置の電極間に保持し、anode 電圧 3.5 kV にて所定の電流値で高周波を印加して熱可塑性接着層を熔融させ、重ね合わせ接合試験片を作成した。

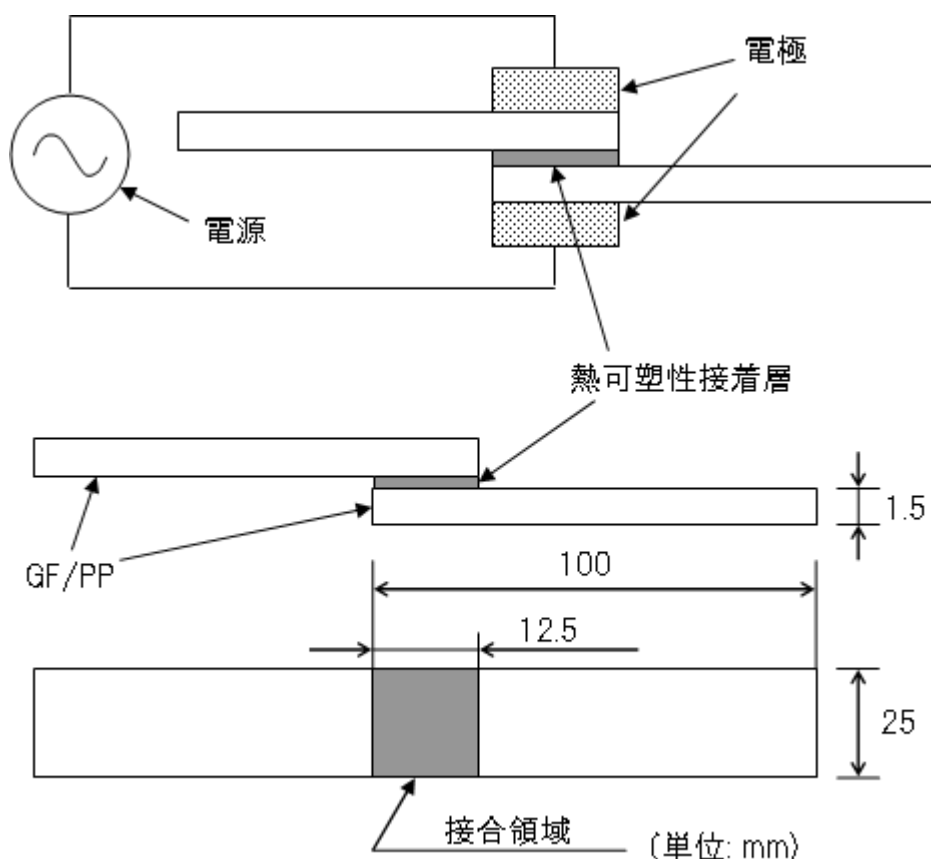


図 3-1 熱可塑性接着層を用いた GF/PP の高周波誘電加熱接合の
模式図及び重ね合わせ接合試験片の寸法

この装置を用いた GF/PP の高周波誘電加熱接合における電流値及び試料保持圧力の時間経過の概略を図 3-2 に示すが、次の 3 段階で行った。第 I 段階では、0.03 MPa の低い圧力で試料を保持し、所定の電流値で高周波の印加を開始した。第 II 段階では接着層の急激な温度上昇とともに設定した電流値が上昇し始める。電流値が上昇すると電極間での絶縁破壊が起こりやすくなるため、手動により電流を設定値に保持しながら所定の時間高周

波を印加して接着層を十分に溶融軟化させた後、高周波の印加を停止した。ここで第Ⅱ段階に要した時間を溶融時間とし、高周波印加時間（第Ⅰ段階+第Ⅱ段階に要した時間）と区別した。第Ⅲ段階では試料保持圧力を所定値まで上げ、溶融した接着層を押しつぶした状態で 10 s 保持した後、試料保持圧力を解除し接合試験を完了した。この段階で接着層は温度が低下し、十分に固化することを確認した。

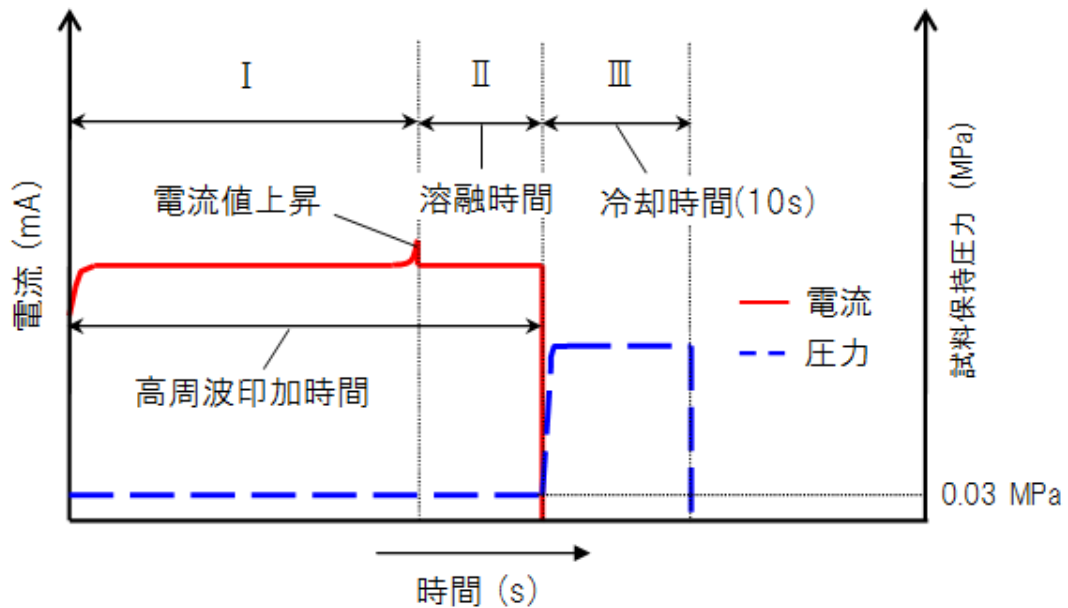


図 3-2 高周波誘電加熱接合工程における電流，試料保持圧力と時間との関係の模式図。（高周波印加時間，溶融時間，電流値及び第Ⅲ段階における試料保持圧力は試験条件により異なる）

また高周波誘電加熱接合の際には、高周波印加時の絶縁破壊を避けるために次の3点について特に注意を払った。1つは上述したように設定した電流値が上昇すると電極間での絶縁破壊が起こりやすくなるため、手動により設定電流値に保持した。2つ目は高周波印加中に溶融した接着層が圧力により押しつぶされて接合領域からはみ出ると絶縁破壊を起こすことがあるため、接着層の大きさを接合領域の大きさ(25×12.5 mm)よりも若干小さく(23×11 mm)した。3つ目は高周波印加中に溶融接着層が接合領域からはみ出すのを極力防ぐために、高周波印加中は試料保持圧力を低く設定し、高周波の印加を停止してから試料保持圧力を上げ、溶融した接着層と被着

材の GF/PP とを十分に接触させた。

高周波誘電加熱接合による接合領域の厚さ減少量は、接合前の接合領域の厚さ（接着層の厚さ+2枚の GF/PP の厚さ）から接合後の接合領域の厚さを引いて算出した。また接合後の接着層の厚さは、接合後の接合領域の厚さから2枚の GF/PP の厚さを差し引いて算出した。すべての厚さはマイクロメーター（MDC-25MJ, ミットヨ）を用いて測定した。

3. 2. 5 接合試験片の引張せん断試験

万能材料試験機（AG-100KNI, 島津製作所）を用いて、つかみ具間距離 90 mm, 試験速度 2 mm/min.にて重ね合わせ接合試験片の引張せん断試験を行い、接合強度を評価した。引張せん断強度は第2章の式（7）を用いて、5つの試験片の平均値から算出した。また、引張せん断試験後の破断面は走査型電子顕微鏡（S-2150, Hitachi）を用いて観察した。

3. 2. 6 接合試験片の環境暴露試験

粒径が 0.54 μm の SiC を 20, 30 及び 40 vol%含有した熱可塑性接着層を用いて表 3-3 の条件で高周波誘電加熱接合を行った。

表 3-3 環境暴露試験用の試験片作製条件

誘電接合条件	設定値
anode電流	130 mA
anode電圧	3.5 kV
熔融時間(第Ⅱ段階に要する時間)	5 s
冷却時間	10 s
試料保持圧力(第Ⅰ及びⅡ段階)	0.03 MPa
試料保持圧力(第Ⅲ段階)	0.19 MPa

得られた接合試験片の環境暴露試験は Pint ら[82] の条件を参考に行った。50 °C, 80 % RH に設定した恒温恒湿器（SSE-24TR-A, カトー）内に接合試験片を配置したまま 500 h 及び 1000 h 暴露し、各時間経過後の引張せん断試験を 3. 2. 5 と同じ方法により行った。

3. 3 実験結果及び考察

3. 3. 1 熱可塑性接着層の誘電特性における SiC 粒径の影響

3. 3. 1. 1 30 °C, 40 MHz における熱可塑性接着層の誘電特性

粒径が異なる SiC 粒子を 10, 20, 30 及び 40 vol%含有した熱可塑性接着層の 30 °C, 40 MHz における誘電特性を図 3-3~3-6 に示す。

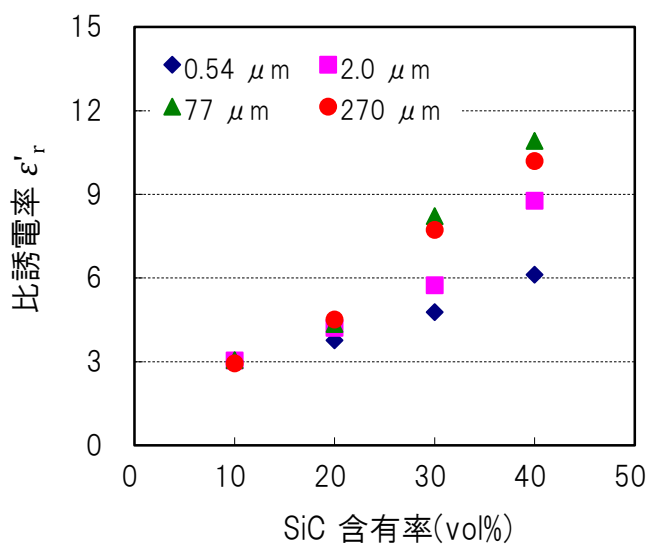


図 3-3 熱可塑性接着層の 30°C, 40MHz における比誘電率に対する SiC 粒径及び含有率の影響

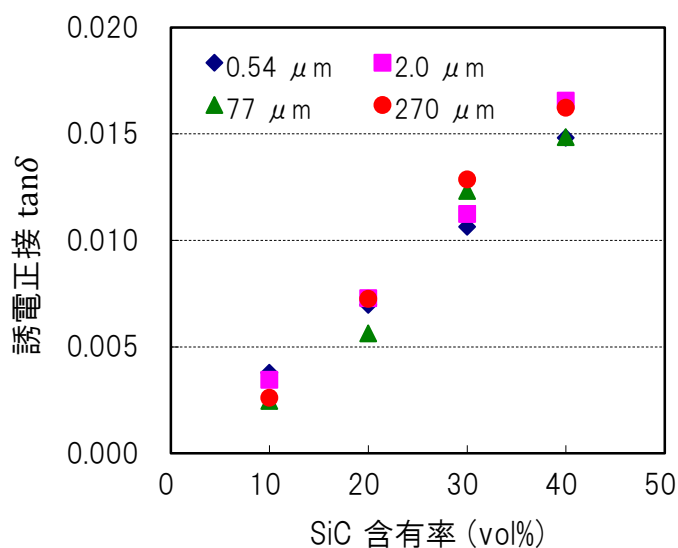


図 3-4 熱可塑性接着層の 30°C, 40MHz における誘電正接に対する SiC 粒径及び含有率の影響

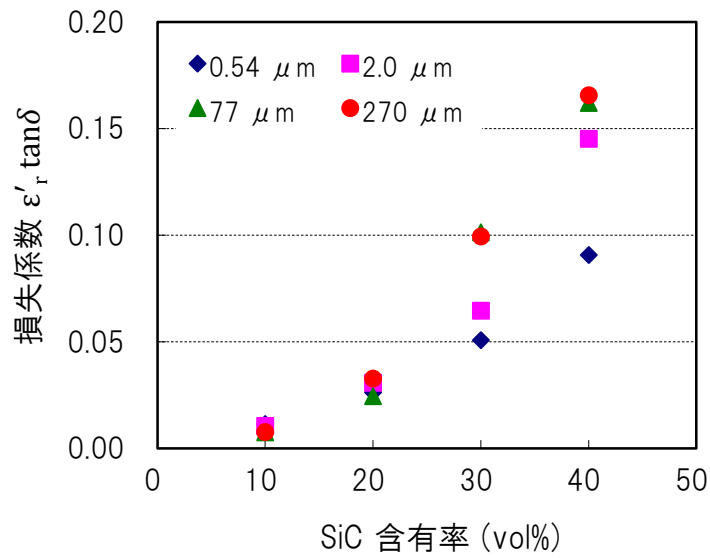


図 3-5 熱可塑性接着層の 30°C, 40MHz における損失係数に対する SiC 粒径及び含有率の影響

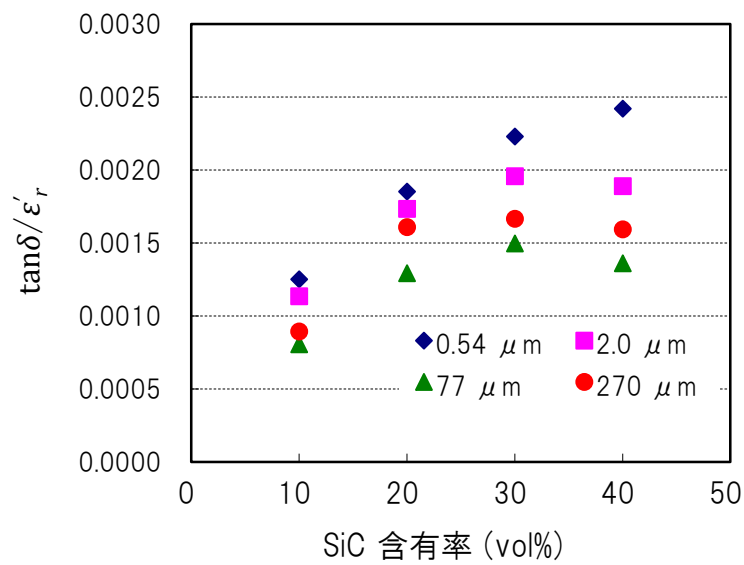


図 3-6 熱可塑性接着層の 30°C, 40MHz における $\tan \delta / \epsilon'$ 値に対する SiC 粒径及び含有率の影響

比誘電率はいずれの粒径の場合も SiC 含有率の上昇とともに増加し、30 vol%以上では粒径が大きい場合に比誘電率が高くなる傾向を示した（図 3-3）。複合材料において、誘電性材料の添加によって比誘電率が増加する傾向は、例えば樹脂に BaTiO₃ のような誘電率が高い添加材を分散した系において報告があり [83, 84]、Nielsen の複合則や対数混合則 [73] によって説明されている。これらによると、2 成分系複合材料の比誘電率は樹脂及び添加材の比誘電率とその割合から以下の式により見積もることができるとしている。

$$\varepsilon^n = V_f \cdot \varepsilon_f^n + V_m \cdot \varepsilon_m^n \quad (\text{Nielsen の複合則})$$

$$\log \varepsilon = V_f \cdot \log \varepsilon_f + V_m \cdot \log \varepsilon_m \quad (\text{対数混合則})$$

[ε : 複合材料の比誘電率, V_f , ε_f : 添加材の体積割合及び比誘電率, V_m , ε_m : 樹脂の体積割合及び比誘電率]

複合材料における比誘電率の予測式はこの他にも Smith 式 [85] や有効媒質理論式 (Effective medium theory equation : EMT 式) [85, 86]、Maxwell-Garnett 式 [86] 等数多く報告されているが、実験値がどの式に近似するかは添加材の大きさや形状、樹脂と添加材の複合形態等が関係すると言われている [87]。

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_m(1-V_f) + \varepsilon_f V_f \left[\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \right] \left[1 + \frac{3V_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \right]}{1 - V_f + V_f \left[\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \right] \left[1 + \frac{3V_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \right]} \quad \text{Smith 式}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[1 + \frac{V_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + n(1 - V_f)(\varepsilon_f - \varepsilon_m)} \right] \quad \text{EMT 式 (n: 補正係数)}$$

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = V_f \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} \quad \text{Maxwell-Garnett 式}$$

本研究においては実験に用いた SiC 自体の比誘電率を測定することが困難であったため表 2-2 に示した文献値を引用すると、いずれの式においても SiC 含有率とともに比誘電率が増加する傾向が見られ、特に小粒径の場合は Maxwell-Garnett 式とほぼ一致し、大粒径の場合は Nielsen の複合則に概ね従うものであった。

また、複合材料における比誘電率の粒径依存性については、例えばマグネシウムニオブ酸鉛/エポキシ樹脂複合系 (PMN/EP 系) で検討されている [88]。PMN/EP 系では、PMN 含有率が 30 % より低い場合は比誘電率の粒径依存性は少ないが、40 % の含有率では粒径が大きいほど比誘電率が高い傾向であった。この現象は、PMN 含有率が高く粒径が大きいと

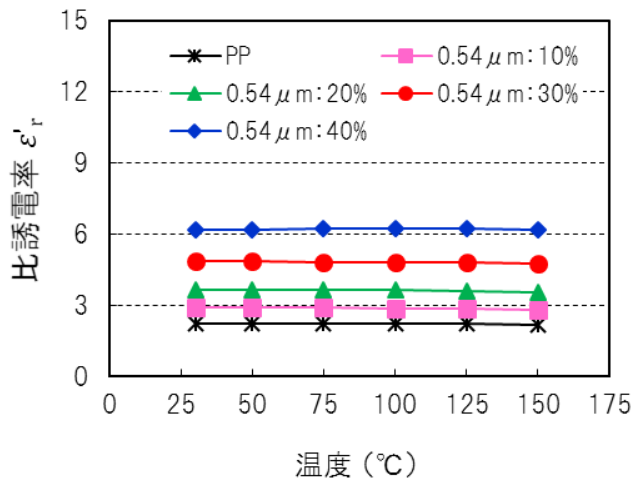
粒子同士がより接触しやすくなることや、粒径が大きいと同体積でも表面積が小さくなり、母材樹脂との界面に欠陥が少なくなることが原因と推定されている。この他、BaTiO₃/エポキシ樹脂及び BaTiO₃/PP 複合系において、比誘電率に対する BaTiO₃ 粒径の影響について検討されているが、やはり添加する BaTiO₃ の粒径が大きい方が複合材の比誘電率が大きくなる結果が得られている[89]。本実験において粒径が大きい SiC を 30 vol%以上含有した接着層の場合に比誘電率が高くなる傾向を示したのは、PMN/EP 複合系と同様の理由によるものと推測された。

一方、誘電正接には粒径依存性がほとんどなく、SiC 含有率に比例して増大した(図 3-4)。損失係数は比誘電率とほぼ同じ傾向で、SiC 含有率とともに増加し粒径が大きい場合により増加する傾向が見られた(図 3-5)。さらに第 2 章で述べたように、PP を高周波誘電加熱接合する際の接合のしやすさは熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値と関連があったことから、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ に対する SiC 粒径及び含有率の影響についても検討した(図 3-6)。SiC 粒径が 0.54 μm では、SiC 含有率の増加により $\tan\delta/\epsilon_r'$ の値が大きくなる傾向を示したが、それ以外の粒径では含有率が 30 vol%で $\tan\delta/\epsilon_r'$ の値がピーク値となる傾向が見られた。また、粒径が小さい程 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きくなり、0.54 μm の SiC を 40 vol%含有した熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ が最も大きかった。

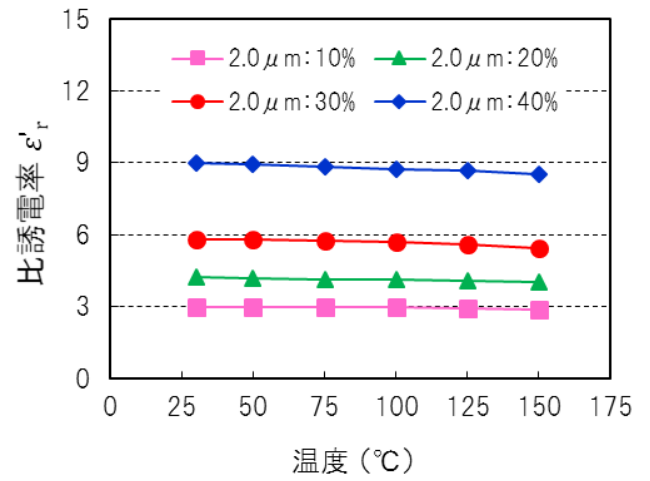
3. 3. 1. 2 誘電特性の温度依存性

粒径が異なる SiC 粒子を 10, 20, 30 及び 40 vol%含有した熱可塑性接着層について 40 MHz における比誘電率 ϵ_r' , 誘電正接 $\tan\delta$ 及び $\tan\delta/\epsilon_r'$ の温度依存性を図 3-7~3-9 に示す。

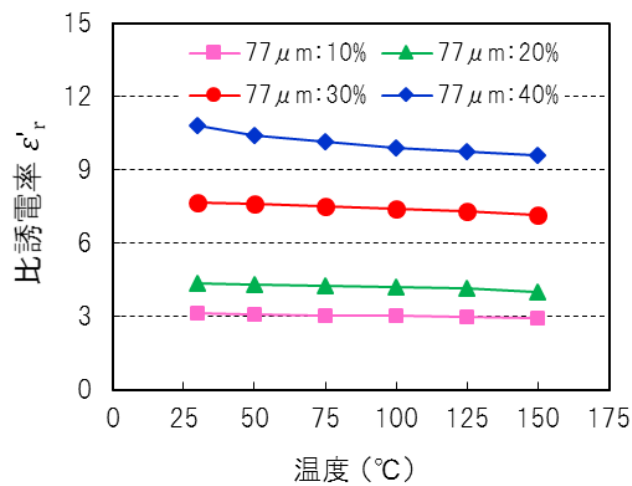
(a) 粒径:0.54 μm



(b) 粒径:2.0 μm



(c) 粒径:77 μm



(d) 粒径:270 μm

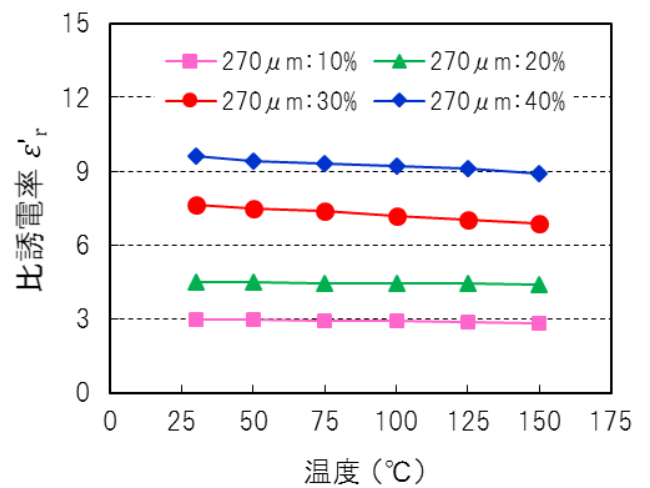


図 3-7 熱可塑性接着層の比誘電率に対する SiC 粒径, 含有率
及び温度の影響

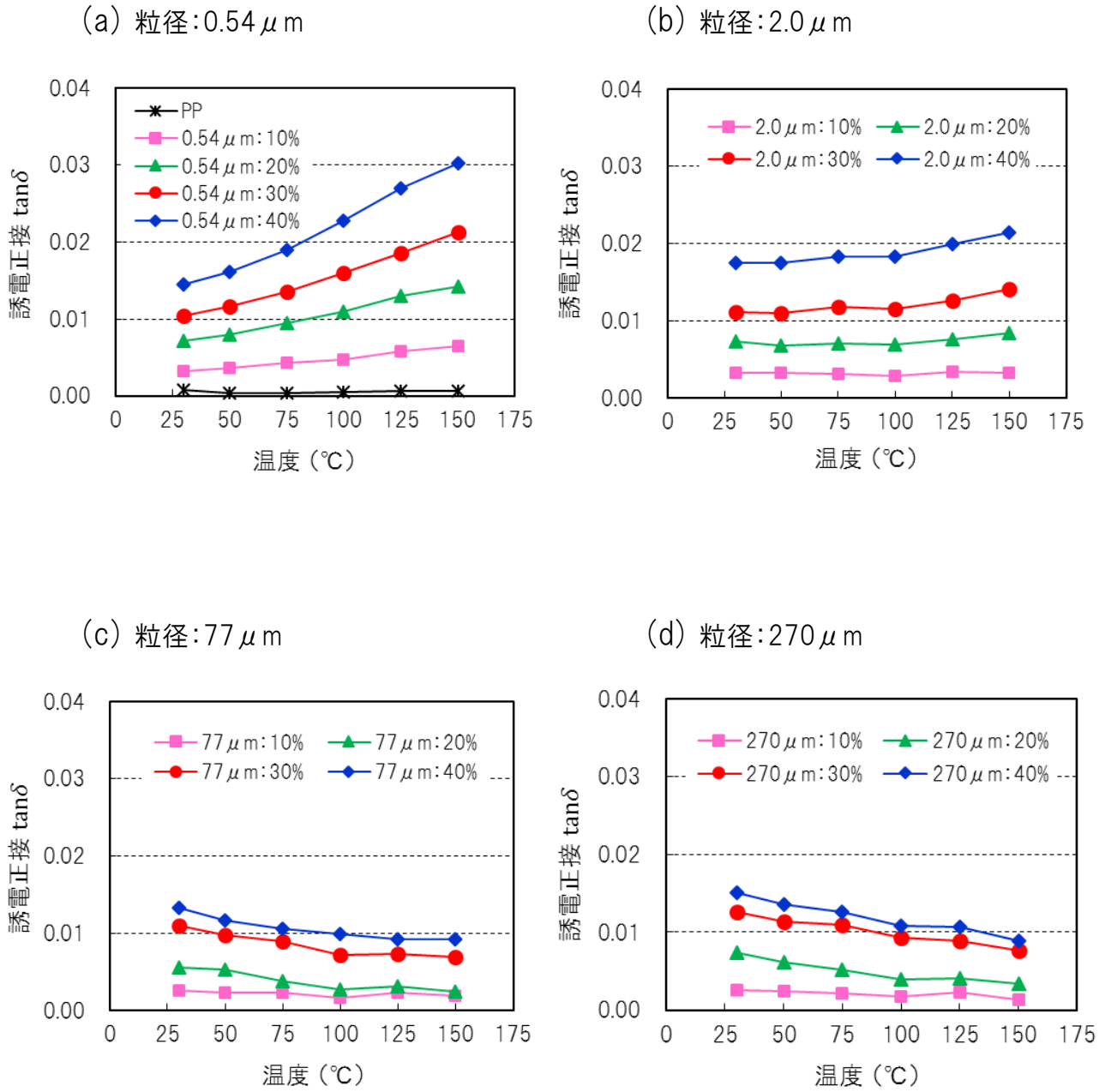


Fig. 3-8 熱可塑性接着層の誘電正接に対するSiC 粒径, 含有率
及び温度の影響

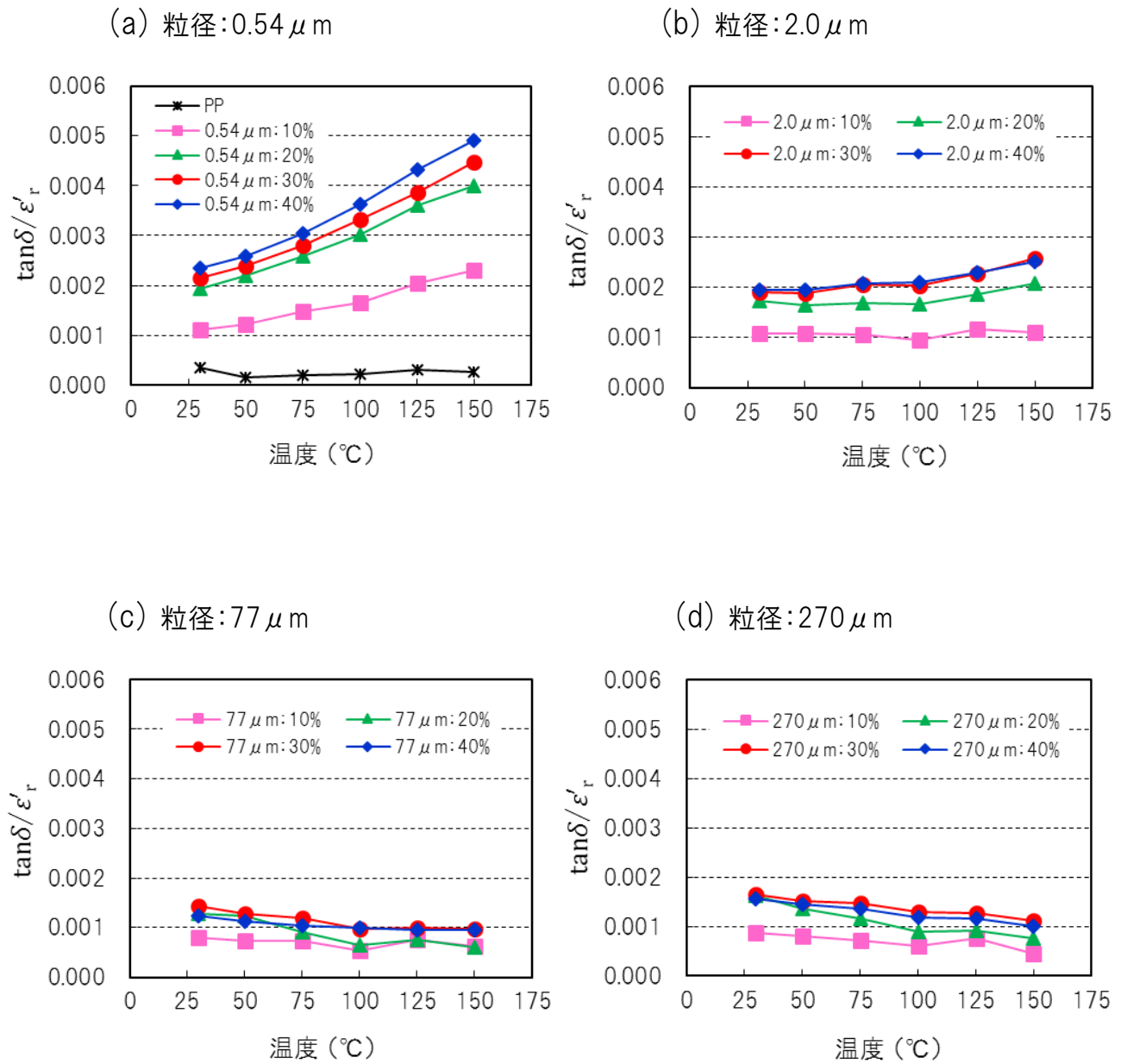


Fig. 3-9 熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon'_r$ 値に対する SiC 粒径, 含有率及び温度の影響

比誘電率 ϵ_r' の温度依存性はいずれの粒径・含有率においてもほとんど見られなかった (図 3-7 (a)~(d)). このため, どの温度においても 30 °C における比誘電率の値 (図 3-3) 同様, SiC 含有率とともに増加し, 30 vol%以上では粒径が大きいと比誘電率がより高くなる傾向を示した.

誘電正接 $\tan\delta$ はいずれの粒径の場合も SiC 含有率が高いほどより大きい値となった (図 3-8 (a)~(d)). また, 粒径が 0.54 μm の場合で温度上昇とともに $\tan\delta$ も大きくなった. 一方, 粒径が 2.0 μm の場合は 100 °C までは $\tan\delta$ の温度依存性がほとんど無く 100 °C を超えると含有率が 20 vol%以上で $\tan\delta$ 値が僅かに増加した. これに対して粒径が 77 及び 270 μm では温度上昇とともに $\tan\delta$ 値が若干低下する傾向があった.

接着層の高周波による発熱と相関がある新たな指標 $\tan\delta/\epsilon_r'$ については, まず SiC を添加していない基材の PP では非常に小さく温度依存性は認められなかった (図 3-9(a)). 一方, 粒径 0.54 μm の SiC を含有した接着層は温度上昇とともに $\tan\delta/\epsilon_r'$ も大きくなり, いずれの SiC 含有率においても 150 °C における値は 30 °C での値の約 2 倍に上昇した. また, SiC 含有率が高いほど $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きかった. 温度上昇とともに $\tan\delta/\epsilon_r'$ が増加するこのような傾向は, 高周波による加熱が促進されるため溶着には有利であると考えられる. 一方, 粒径が 2.0 μm の場合は 100 °C までは $\tan\delta/\epsilon_r'$ の温度依存性がほとんど無く, 100 °C を超えると含有率が 20 vol%以上では $\tan\delta/\epsilon_r'$ が僅かに増加した. また, SiC 含有率が高いほど $\tan\delta/\epsilon_r'$ が大きくなる傾向だが, 30 vol%と 40 vol%ではいずれの温度においても $\tan\delta/\epsilon_r'$ の値はほとんど同じであった (図 3-9 (b)). また粒径が 77 及び 270 μm では, 温度上昇とともに $\tan\delta/\epsilon_r'$ の値が若干小さくなる傾向があった (図 3-9 (c), (d)). 高温になるほど $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が低下する傾向は溶着には不利になると考えられる.

このように添加する SiC の粒径によって, 熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の温度依存性が大きく異なることが明らかとなり, 粒径が小さい 0.54 μm の場合に $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が最も大きく, 温度上昇とともに増加することが分かった.

3. 3. 2 ガラス繊維強化ポリプロピレンの高周波誘電加熱による接合

3. 3. 2. 1 ガラス繊維強化ポリプロピレンの誘電加熱接合における熔融時間及び試料保持圧力の影響

SiC を含有した接着層を用いて GF/PP を短時間・高強度で高周波誘電加熱接合するための条件検討を行った. まず初めに図 3-2 における第 II 段階に要した熔融時間 (2, 5 及び 8 s)

と第Ⅲ段階での試料保持圧力（0.06, 0.19 及び 0.32 MPa）が接合強度に及ぼす影響を検討した。図 3-6 及び図 3-9(a)～(d)で得られた接着層の誘電特性の結果から、実験には $\tan\delta/\epsilon'_r$ が大きく高周波により最も加熱されやすいと考えられる $0.54 \mu\text{m}$ の SiC を 40 vol%含有した接着層を用い、anode 電流値は 130 mA で一定とした。

図 3-10 に熔融時間及び試料保持圧力と高周波印加による接合領域の厚さ減少量との関係を示すが、熔融時間が長く試料保持圧力が高いほど接着層の厚さ減少量が多くなる傾向が見られた。

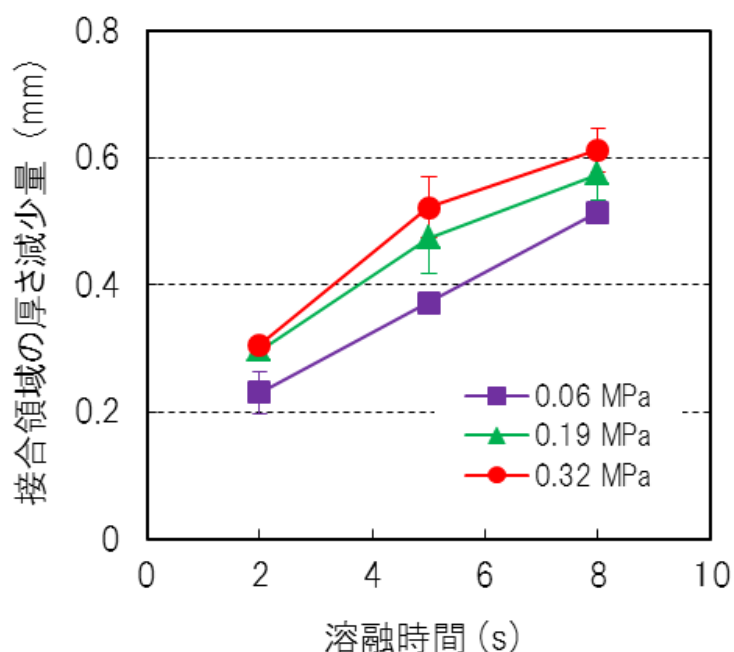


図 3-10 熔融時間及び試料保持圧力と接合領域の厚さ減少量との関係
(凡例は試料保持圧力, 誤差範囲は標準偏差を示している)

これと同様の傾向が GF/PP の抵抗溶着においても確認されており、接合部の厚さ減少量 h は式 (1 1) のように表され、発熱体として被着材間に設置したステンレスメッシュへの通電時間が長く、溶着時の圧力が高いほど接合部位の厚さ減少量が多くなっている[66].

$$h = h_0 + K_2 \cdot P \cdot I^2 \cdot (t - t_m) \quad (1 1)$$

[h_0 :ステンレスメッシュによる初期の熔融, K_2 :比例定数, P :溶着圧力, I :電流値, t :通電時間, t_m :PP の融点 (165 °C) に達するまでの時間]

この式を参考に、図 3-10 で得られた結果について、高周波誘電加熱接合による接合領域の厚さ減少量を試料保持圧力 P と溶融時間 t との積 $P \cdot t$ に対してプロットしたが良い相関が得られなかった。しかしながら $P^{1/4} \cdot t$ に対してプロットすると図 3-11 のとおり良い相関が得られた。

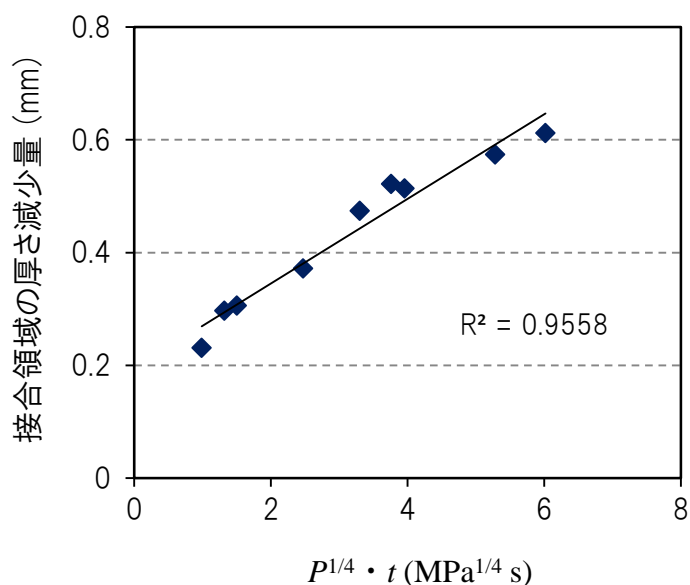


図 3-11 高周波誘電加熱接合における接合領域の厚さ減少量と $P^{1/4} \cdot t$ との関係 (P : 試料保持圧力, t : 溶融時間)

これは試料保持圧力よりも溶融時間の因子の方が厚さ減少量に対する寄与が大きいことを示唆しており、接着層の粘性が低下するまで溶融時間が十分であれば高い圧力をかけなくても接合領域の厚さが減少すると考えられる。

次に図 3-12 に溶融時間及び試料保持圧力と接合試験片の引張せん断強度との関係を示す。試料保持圧力が 0.06 MPa の場合は溶融時間の増加とともにせん断強度が高くなる傾向を示した。また、圧力が 0.19 MPa 及び 0.32 MPa では溶融時間とせん断強度との関係はほぼ同じ傾向を示し、溶融時間が 2 s で強度が約 8 MPa、5 s で約 10 MPa に達したが 8 s まで増やしても強度は最高 10.8 MPa であり、溶融時間 5 s、試料保持圧力 0.19 MPa の条件で GF/PP の接合強度はほぼ飽和した。溶融時間や圧力に対する接合強度のこのような飽和現象は GF/PP の抵抗溶着においても確認されている[66]。

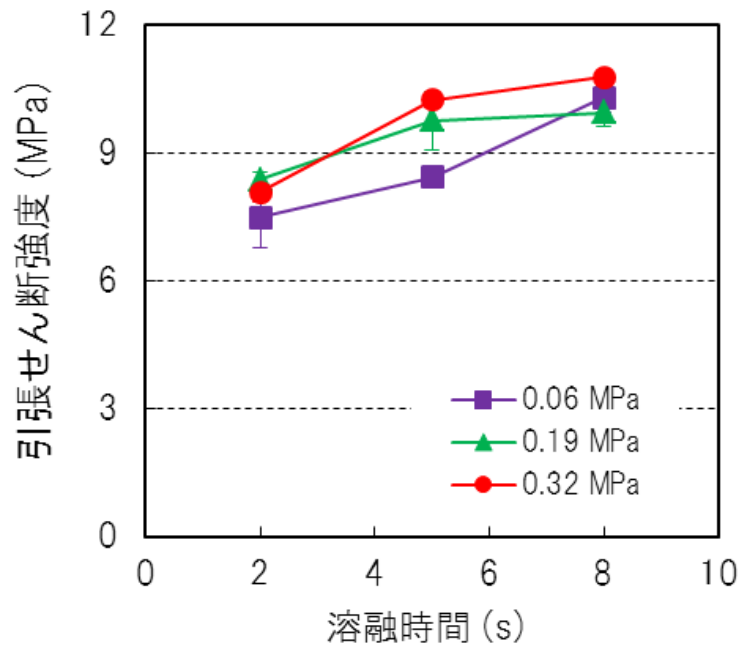


図 3-12 溶融時間及び試料保持圧力と引張せん断強度との関係
(凡例は試料保持圧力, 誤差範囲は標準偏差を示している)

続いて図 3-13 に溶融時間 5 s, 試料保持圧力 0.19 MPa で高周波接合した試験片の引張せん断試験後の破断面写真及び SEM 像を示す.

図 3-13(a)は接合部以外の GF/PP の表面で, 表層はすべて PP 樹脂で覆われていた. 図 3-13 (b)では接着層での凝集破壊が起こっていた. また, 接合部破断面の接着層側の SEM 像を図 3-13(c)に示したが, 接着層の表面にはガラス繊維が見られた. 接合前の接着層には, ガラス繊維は含まれていないことから, 被接着層の GF/PP から剥がれたガラス繊維が接着層の表面に付着したと考えられた. また, 接合部断面の GF/PP 側を図 3-13(d)に示したが, 表面はガラス繊維がむき出しになっていた. 接合前の GF/PP 表層は図 3-13(a)のようにすべて PP 樹脂で覆われていたことから, GF/PP 表層の PP と接着層の母材樹脂である PP とが強固に接合し, GF/PP 表層の PP がはぎ取られてガラス繊維が露出したと考えられた.

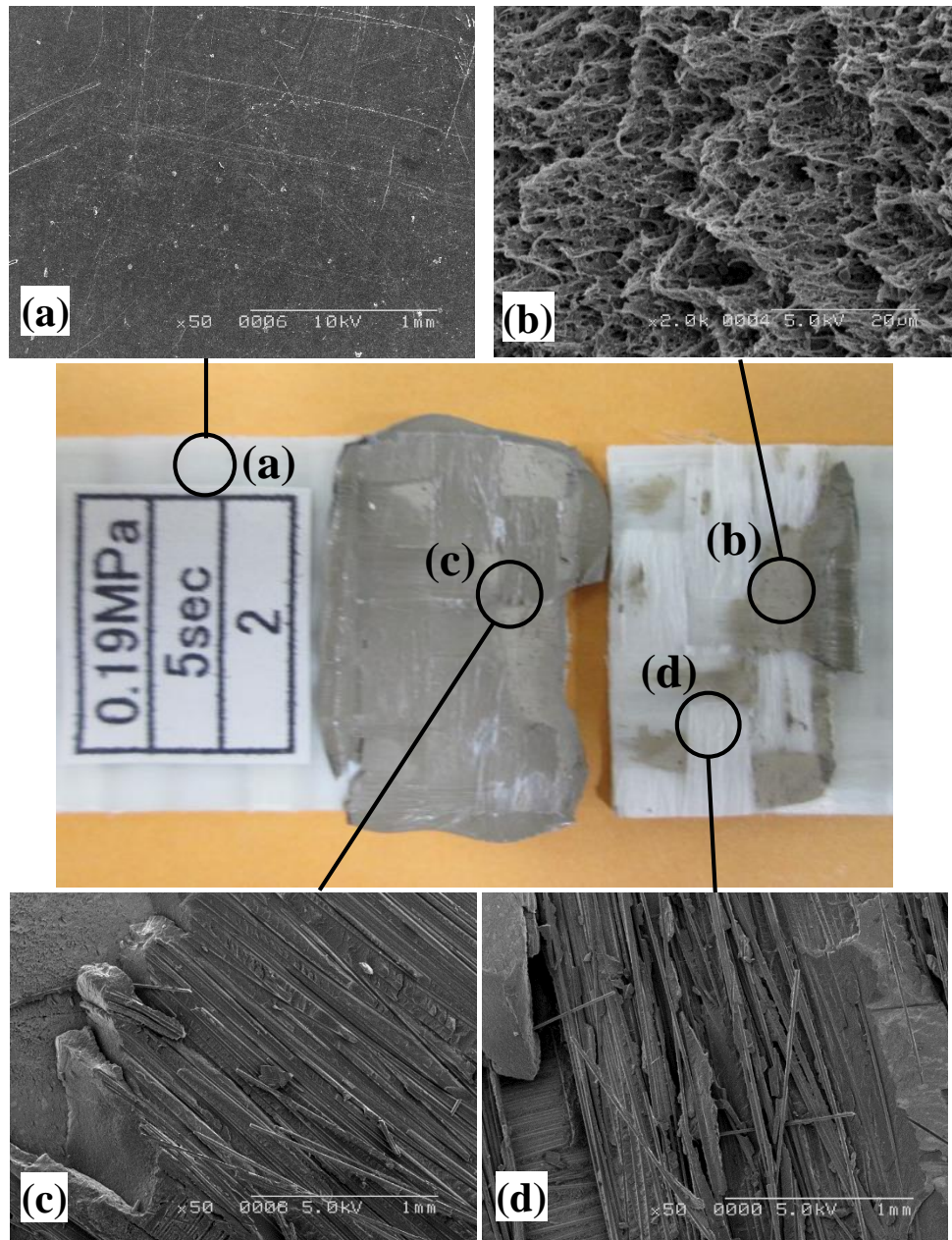


図 3-13 接合試験片の引張せん断試験後における破断面の SEM 像
 ([接合条件] 溶融時間: 5 s, 試料保持圧力: 0.19 MPa)
 (a): 接合に関与していない部分の被着材 GF/PP 表面 (x 50)
 (b): 接着層における凝集破壊 (x 2000)
 (c): 接着層の表面にガラス繊維の付着が見られた (x 50)
 (d): 被着材 GF/PP の表層が剥離し、ガラス繊維が露出していた (x 50)

一般に、引張せん断試験による破壊には図 3-14 に示すように、接着層内で破壊が起こる凝集破壊、接着層と被接着層との界面で起こる界面破壊及び被着材自身が破壊する材料破壊の 3 つの形態が挙げられる[38, 67, 90].

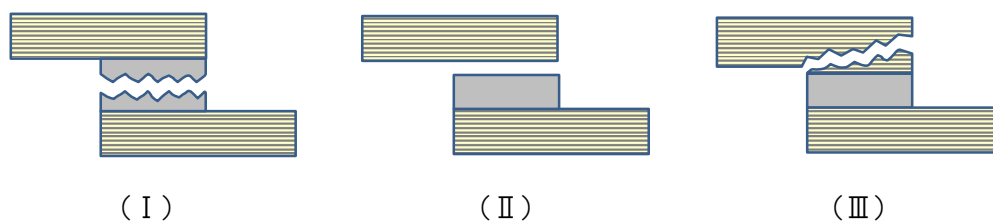


図 3-14 接合試験片の破壊形態の模式図：
(I)凝集破壊, (II)界面破壊及び(III)材料破壊

図 3-13 (a) ~ (d) から判断すると、熔融時間 5 s、試料保持圧力 0.19 MPa の条件下での高周波接合では凝集破壊及び一部被着材の破壊が起こっており、接着層と GF/PP との結合は非常に強固であったと考えられる。このため、熔融時間 5 s、試料保持圧力 0.19 MPa の条件で GF/PP の接合強度はほぼ飽和し、熔融時間及び圧力をさらに増やしても引張せん断強度があまり増加しなかったと考えられた。

3. 3. 2. 2 ガラス繊維強化ポリプロピレンの誘電加熱接合における SiC 粒径の影響
 粒径が異なる SiC を含有した 4 種類の熱可塑性接着層を用いて GF/PP の高周波接合を行った。設定電流値は 130 mA を基準とし、絶縁破壊が起こりやすい場合には絶縁破壊が起こる直前の電流値とし (No.9~11), 高周波による接合が起こりにくい場合は電流値を上げて (No.12~14) 接合試験を行った。また 3. 3. 2. 1 の結果を考慮し、熔融時間は 5 s, 熔融後の試料保持圧力は 0.19 MPa の一定条件で行った。各接着層を用いた接合試験の条件及び引張せん断強度を表 3-4 に示す。

表 3-4 GF/PP の高周波誘電加熱接合における接合条件,
 接合後の接着層の厚さ及び引張せん断強度

No.	SiC粒径 (μm)	SiC含有率 (vol%)	電流値 (mA)	高周波 印加時間 (s)	接合後の接着層の厚さ (mm)		引張せん断強度 (MPa)	
					平均	標準偏差	平均	標準偏差
1	0.54	10	130	120	接合せず	-	接合せず	-
2	0.54	20	130	50	0.588	0.048	9.54	0.95
3	0.54	30	130	31	0.414	0.036	10.0	0.22
4	0.54	40	130	24	0.476	0.068	9.75	0.85
5	2.0	10, 20	130	120	接合せず	-	接合せず	-
6	2.0	30	130	60	0.680	0.038	7.33	0.73
7	2.0	40	130	54	0.662	0.042	6.92	0.57
8	77	10	130	120	接合せず	-	接合せず	-
9	77	20, 30, 40	120	120	接合せず	-	接合せず	-
10	270	10	120	120	接合せず	-	接合せず	-
11	270	20, 30, 40	115	120	接合せず	-	接合せず	-
12	0.54	10	140	48	0.575	0.051	8.81	1.08
13	2.0	10	145	120	接合せず	-	接合せず	-
14	2.0	20	140	45	0.589	0.022	9.09	0.57

平均値及び標準偏差は 3 つの試験片から計算した。

SiC の粒径が 0.54 μm では、含有率が 10 vol% の場合は 120 s の高周波印加時間でも GF/PP は接合しなかった。20 vol% 以上では SiC の含有率が高いほど短時間で GF/PP が接合し、40 vol% の含有率の場合で最短 24 s であった。図 3-6 や図 3-9(a) で示したように、粒径が 0.54 μm の SiC を含有した接着層では含有率が高いと $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きいため、高周波による加熱が起こりやすくなったと考えられた。また、接合試験片の引張せん断強度は SiC 含有率が 20 vol% 以上でいずれも約 10 MPa に達し、破断面は図 3-13 同様に GF/PP

での材料破壊及び接着層での凝集破壊が起こっていた。

粒径が 2.0 μm の場合は、含有率が 10 及び 20 vol%では 120 s の高周波印加でも接合しなかった。また、含有率が 30 及び 40 vol%ではそれぞれ 60 及び 54 s の印加時間で接合したが、引張せん断強度は粒径が 0.54 μm の場合よりも低く約 7 MPa であった。図 3-9 (b) で SiC 含有率が 30 及び 40 vol%の接着層では、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ の温度依存性が同じ傾向であったことから、接合時間もほぼ同じになったと考えられた。また、同じ添加量で比較した場合、粒径 0.54 μm よりも接合時間が長くなる傾向であったが、これも $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の大小により説明が可能である。また一般に、接合・固化した後の接着層の厚さによって接合強度が大きく異なり、接着層厚さの増大とともに引張せん断強度は低下するとされている[91]。表 3-4 に示したように粒径が 2.0 μm の場合は 0.54 μm と比較して接合後の接着層が厚かったことから引張せん断強度が低かった可能性の 1 つとして考えられた。

粒径が大きい 77 及び 270 μm の場合は、No.8 を除く全てで 130 mA よりも低い電流値で絶縁破壊が起こった。このため、130 mA よりも低く、放電が起こる直前の電流値で高周波を印加したが、いずれの含有率においても 120 s 以内で接合できなかった。放電が起こった原因としては接着層内の気泡、被接着層 GF/PP と接着層間のエアギャップ、あるいは接着層表面の汚染等様々な原因が考えられるが、これらは粒径が 77 及び 270 μm の場合のみ放電が起こることの説明には不十分であり、今後さらなる検討が必要と考えられる。

また、表 3-4 において設定電流値が 130 mA では GF/PP が接合しなかった No.1 及び 5 について、電流値を上げて接合試験を行った。その結果、粒径が 0.54 μm の SiC を 10 vol% (No. 12) 及び 2.0 μm の SiC を 20 vol%含有 (No. 14) した接着層では 140 mA の電流値でそれぞれ 48 s 及び 45 s のほぼ同じ印加時間で GF/PP が接合した。一方、2.0 μm の SiC を 10 vol%含有した接着層 (No. 13) は、放電が起こる直前の 145 mA まで電流値を上げても GF/PP は接合できなかった。ここで図 3-6 の 30 $^{\circ}\text{C}$ に於ける $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値のみから判断すると、粒径が 0.54 μm の SiC を 10 vol% 含有した接着層 (No. 12) と 2.0 μm の SiC を 10 vol% 含有した接着層 (No. 13)ではほぼ同じ $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値を有するため、高周波印加後の初期段階では同じ様に加熱されると考えられる。しかしながら、高周波誘電加熱による接合試験では No.12 の場合のみ接合が可能であった。図 3-15 に No.12 及び No.13 で用いた接着層について $\tan\delta/\epsilon_r'$ の温度依存性を示す。0.54 μm の SiC を 10 vol%含有した接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は温度上昇とともに増加するが、2.0 μm の SiC を 10 vol%含有した場合は、温度が上昇しても $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値はあまり変化しない。

この $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の温度依存性の違いにより、 $0.54\ \mu\text{m}$ のSiCを10 vol%含有した接着層と $2.0\ \mu\text{m}$ のSiCを10 vol%含有した接着層では高周波による接合のしやすさに差が出たと考えられた。

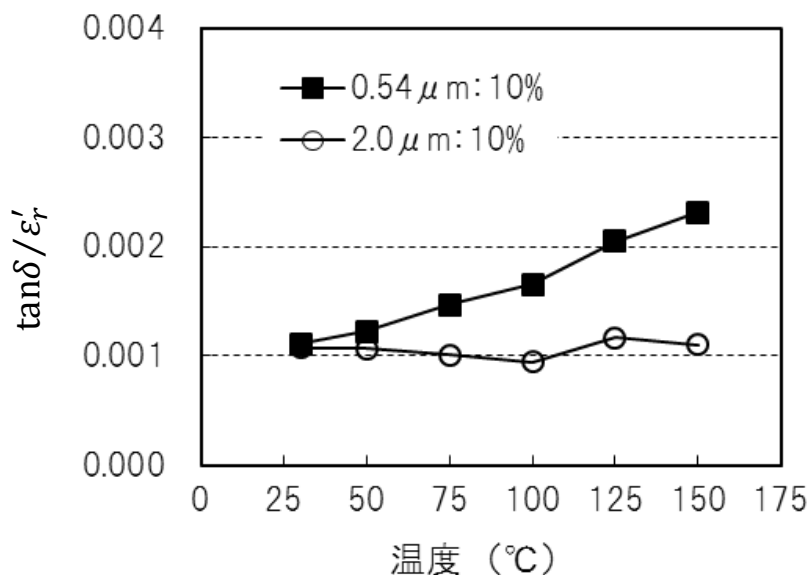


図3-15 粒径が異なるSiC($0.54\ \mu\text{m}$ 及び $2.0\ \mu\text{m}$)を含有する熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の温度依存性の比較

このように、熱可塑性接着層に含まれるSiCの粒径や含有率は、GF/PPの高周波誘電加熱接合における高周波印加時間や接合強度に非常に大きな影響を与えることが明らかとなり、小粒径のSiCを40 vol%含有した接着層を用いることにより最短24 sの高周波印加時間でGF/PPが接合し、引張せん断試験では約10 MPaの高い接合強度が得られた。また、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きい接着層を用いた場合に、より短時間でGF/PPの高周波誘電加熱接合が可能となり、第2章で新たに導入した $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値による高周波誘電加熱接合の評価が可能であることが確認された。さらに、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値には温度依存性があり、同じSiCを用いた場合でも粒径や含有率によってその傾向が大きく異なることが明らかとなった。このため、高周波誘電加熱接合のしやすさを評価する場合は、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の温度依存性も考慮に入れる必要があることが新たに分かった。

3. 3. 3 接合試験片の引張せん断強度に対する温度・湿度の影響

図 3-16 に、接合試験片を 50 °C、80 % RH の環境下で 1000 h まで暴露した時の引張せん断強度への影響を示す。500 h の暴露によって初期の接合強度よりも僅かに低下する傾向が見られたが、そこから 1000 h まで暴露しても接合強度の低下はほとんど見られなかった。被着材や熱可塑性接着層の基材として用いられている PP は吸湿による重量や強度の変化が非常に少ないため接着層の劣化が起こりにくく [92, 93]、今回行った暴露条件では引張せん断強度に対する影響が少なかったと考えられる。

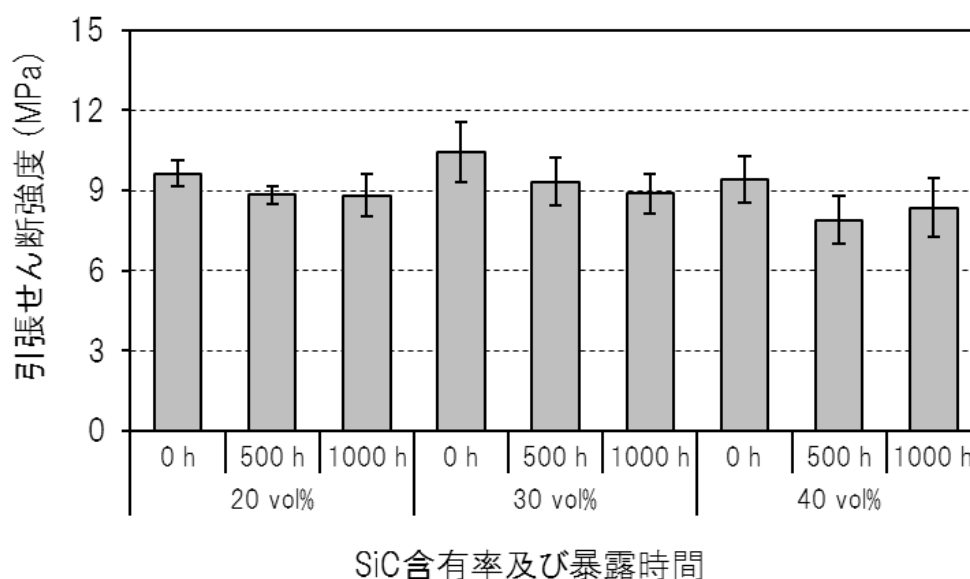


図 3-16 接合試験片を 50 °C、80 % RH の環境下で 1000 h まで暴露した後の引張せん断強度への影響(誤差範囲は標準偏差を示している)

3. 4 結言

自動車をはじめとする部材の軽量化を目的として今後も利用が拡大していくと考えられる GF/PP を高周波誘電加熱により短時間・高強度で接合する方法を検討した。接着層に含有する誘電セラミックスには、第 2 章で PP の誘電加熱接合が可能であったもののうち、最も軽量で様々な粒径の製品が容易に得られる SiC を選択した。

まず、熱可塑性接着層の誘電特性に対する SiC の粒径及び含有率の影響を検討した。接着層の比誘電率は SiC 含有率の上昇とともに増加し、30 vol%以上では粒径が大きいと比誘電率がより高い傾向を示した。これは、SiC の含有率が高く粒径が大きいと粒子同士がより接触しやすくなることや、同じ体積で比較した場合には粒径が大きいと表面積

が小さく、母材樹脂との界面に欠陥が少なくなることが原因と推定された。一方、誘電正接には粒径依存性がほとんどなく、SiC含有率に比例して増大した。また、高周波による接着層の加熱効率の指標として第2章で新たに見出した $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値との関係についても調べた。その結果、粒径が小さく、含有率が高いほど接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は大きかった。さらに、SiCの粒径や含有率が異なる接着層についてこれまで評価していなかった温度による誘電特性への影響を検討した。その結果SiCの粒径が小さい場合に温度とともに接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が上昇し、SiC含有率が高いほどその傾向が強いが、粒径が大きいと $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値はいずれの含有率においても温度上昇に伴い下降した。このため、高周波誘電接合においては粒径の小さいSiCを含有する接着層を用いる方が有利であることが推測された。

続いてSiCを含有する接着層を用いて実際にGF/PPの高周波誘電接合を行い、まず高周波接合する際の熔融時間や試料保持圧力が接合強度に与える影響を調べ、短時間・高強度でGF/PPの接合を可能にする条件の最適化を図った。その結果、熔融時間が長く試料保持圧力が高いと強い接合が得られる傾向であるが、熔融時間5s、試料保持圧力0.19MPaの条件で接合強度がほぼ飽和し、これらの値をさらに増やしても引張せん断強度があまり増加しないことが分かった。この条件を用いて、SiCの粒径及び含有率が接合強度に与える影響を調べた。その結果、SiCの粒径が小さく(0.54 μm)、含有率が高い(40 vol%)接着層を用いた場合に最短24sでGF/PPの接合が可能となり、得られた接合試験片の接合強度は高く最大約10MPaの引張せん断強度が得られ、GF/PPでの材料破壊及び接着層での凝集破壊が起こった。

また、高周波誘電加熱接合によって得られたGF/PPの接合試験片について50 $^{\circ}\text{C}$ 、80%RHの環境下で500h及び1000hの暴露試験を行った後の引張せん断試験を行い、接合強度に対する温度・湿度の影響を検討した。その結果、500hの暴露によって初期の接合強度よりも僅かに低下する傾向が見られたが、そこから1000hまで暴露しても接合強度の低下はほとんど見られず、実用に耐え得る接合方法であることが分かった。

—第4章—

酸化亜鉛及びアナターゼ型酸化チタン複合材を
熱可塑性接着層として用いた
ガラス繊維強化ポリプロピレンの
高周波誘電加熱接合

第4章 酸化亜鉛及びアナターゼ型酸化チタン複合材を 熱可塑性接着層として用いた ガラス繊維強化ポリプロピレンの高周波誘電加熱接合

4. 1 緒言

第3章では、部材の軽量化を図るために今後も利用が拡大していくと考えられる GF/PP について、SiC を含有する接着層を用いた高周波誘電加熱により短時間・高強度で接合することを目的とし、SiC の粒径及び含有率の影響や高周波接合の際の熔融時間や試料保持圧力の条件検討を行った。その結果、SiC の粒径が小さく ($0.54 \mu\text{m}$)、含有率が高い (40 vol%) 接着層を用いた場合に最短 24 s で GF/PP の接合が可能となった。また、得られた接合試験片の引張せん断試験では最大約 10 MPa の引張せん断強度が得られ、被着材である GF/PP での材料破壊及び接着層での凝集破壊が起こった。さらに、得られた接合試験片を 50°C 、80 %RH の環境下で 1000 h 暴露した後においても接合強度の低下はほとんど見られなかった。

本章では第2章で検討した PP の高周波誘電加熱において接合が可能であった接着層のうち、第3章で検討した SiC 以外の ZnO 及び anatase 型 TiO_2 を含有する接着層を用いて GF/PP の高周波誘電加熱接合を行い、接着層に添加するセラミックスの種類が接合強度や接合時間に与える影響を調べることを目的とした。まず各誘電セラミックスを含有した接着層の誘電特性を調べ、どのセラミックスを含有する接着層を用いた場合に高周波誘電加熱接合における加熱効率の指標である $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きいか、その温度依存性も考慮に入れながら第3章で検討した小粒径の SiC を含有する接着層との比較検討を行った。また、これらの接着層を用いた GF/PP の高周波誘電加熱接合を行い、接着層に添加するセラミックスの種類及びその含有率が接合時間や接合強度に与える影響について検討した。さらに、得られた接合試験片について 50°C 、80 %RH の環境下で 500 h 及び 1000 h の暴露試験を行った後の引張せん断試験を行い、接合強度に対する温度・湿度の影響を検討した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 供試材料

被着材には第3章同様、市販の GF/PP 板 (TEPEX® dynalite104, Bond-Laminates GmbH, Germany) を切断して用いた。GF/PP 板の表面はエタノールで洗浄し、紙製のウエス (キ

ムワイプ、日本製紙クレシア) で拭いた後に接合試験に供した。熱可塑性接着層の基材は、被着材との親和性を考慮してポリプロピレンペレット (ノバテック MH4, 日本ポリプロ) を用いた。熱可塑性接着層に添加する誘電セラミックス粒子は ZnO (和光純薬工業, 密度 $\rho=5.6 \text{ g/cm}^3$) 及び anatase 型 TiO_2 (関東化学, 密度 $\rho=4.2 \text{ g/cm}^3$) を用いた。また第 3 章において, 熱可塑性接着層に含まれる SiC の体積が同じ場合には粒径が最も小さい $0.54 \mu\text{m}$ の場合に $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きく短時間で GF/PP が接合したことから, 実験で使用する ZnO 及び anatase 型 TiO_2 もこの値に近い粒径を選定した。誘電セラミックスの粒度はレーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100, 島津製作所) を用いて測定し, メジアン径は ZnO : $0.96 \mu\text{m}$, anatase 型 TiO_2 : $0.64 \mu\text{m}$ であった。

4. 2. 2 熱可塑性接着層の作製

基材のポリプロピレンペレットに, ZnO 及び anatase 型 TiO_2 粒子を所定量混合し, ラボプラストミル (10C100 R60, 東洋精機製作所) を用いて 40 rpm の回転数にて $200 \text{ }^\circ\text{C}$ で 6 分間混練した。その他の操作は 2. 3. 2 と同じ方法により行い, 熱可塑性接着層を作製した。

4. 2. 3 誘電特性の測定

所定の温度 ($30, 50, 75, 100, 125$ 及び $150 \text{ }^\circ\text{C}$) に設定した恒温槽 (ST-120, タバイエスペック) 内に設置した誘電材料テストフィクスチャ (16453A, 横河 HP) に $20 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ の熱可塑性接着層を配置し, インピーダンス/マテリアルアナライザー (4291A RF, 横河 HP) を用いて, 40 MHz における比誘電率 ϵ_r' 及び誘電正接 $\tan\delta$ を測定した。これらの測定値から $\tan\delta/\epsilon_r'$ の値を算出した。

4. 2. 4 高周波誘電加熱によるガラス繊維強化ポリプロピレンの接合試験

接合試験には第 2 及び第 3 章と同じ高周波誘電加熱装置 (FDA-102PJ-01, 富士電波工機) を用い, anode 電圧 3.5 kV , anode 電流値 130 mA で高周波を印加して熱可塑性接着層を熔融させ, 図 3-1 に示した重ね合わせ接合試験片を作製した。

高周波接合試験における電流値及び試料保持圧力の時間経過の概略図を図 4-1 に示すが, 高周波接合は次の 3 段階で行った。

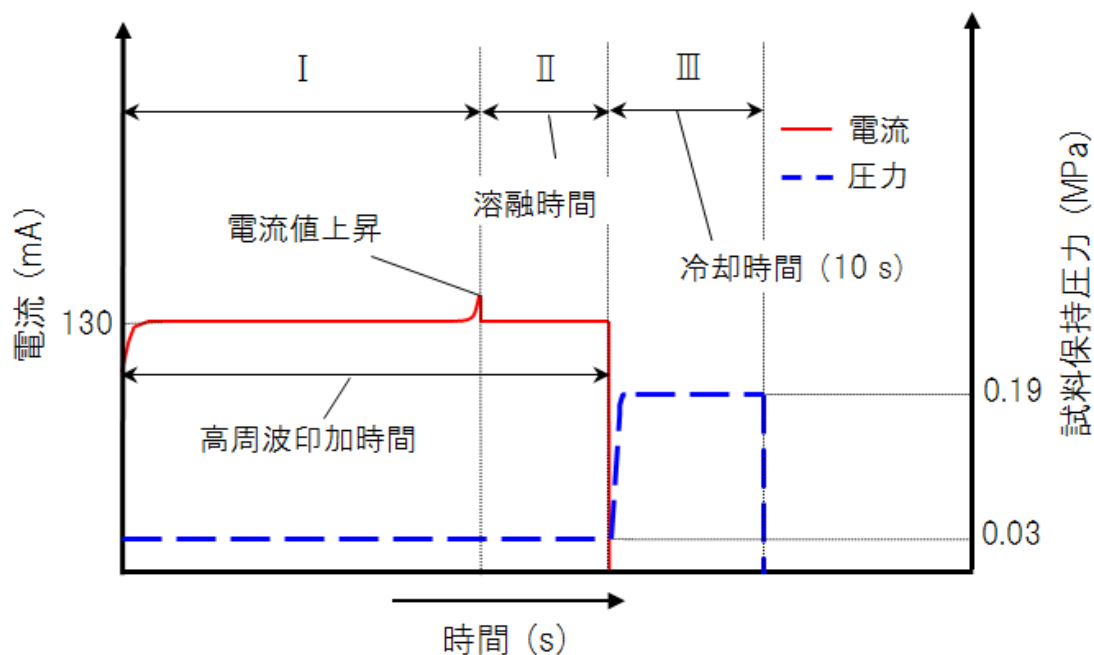


図 4-1 高周波誘電加熱接合工程における電流，試料保持圧力と時間との関係の模式図(高周波印加時間，溶融時間は試験水準により異なる)

第Ⅰ段階では，0.03 MPa の低い圧力で試料を保持し，電流値 130 mA で高周波の印加を開始した．第Ⅱ段階では電流値が上昇し始めるので，手動により 130 mA に保持しながら所定の時間高周波を印加して接着層を十分に溶融軟化させた後，高周波の印加を停止した．ここで第Ⅱ段階に要する時間を溶融時間とし，高周波印加時間（第Ⅰ段階＋第Ⅱ段階に要する時間）と区別した．溶融時間は電極間での放電が起こらず，それ以上高周波を印加し続けても接合強度が変化しない時間と規定し，予備試験結果から ZnO を含有する接着層では 8 s，anatase 型 TiO₂ で 5 s とした．第Ⅲ段階では試料保持圧力を 0.19 MPa まで上げ，溶融した接着層を押しつぶした状態で 10 s 保持した後，試料保持圧力を解除し接合試験を完了した．この段階で接着層の温度が低下し，十分に固化することを確認した．

接合試験の際には高周波印加時の絶縁破壊を避けるために第 3 章同様下記の 3 点に注意した．

- ① 設定電流値の急上昇を防ぐために，手動にて設定電流値（130 mA）に保持した．
- ② 接着層の大きさを接合部位の大きさよりも若干小さくした．
- ③ 高周波印加中は試料保持圧力を低く，高周波停止後に圧力を高くした．

また，接合後の接着層の厚さは，接合後の接合領域の厚さをマイクロメーター

(MDC-25MJ, ミットヨ)で3か所計測し, その平均値から2枚のGF/PPの厚さを差し引いて算出した.

4. 2. 5 接合試験片の引張せん断試験

万能材料試験機(AG-100KNI, 島津製作所)を用いてつかみ具間距離90 mm, 試験速度2 mm/min.にて重ね合わせ接合試験片の引張せん断試験を行い, 接合強度を評価した. 引張せん断強度は第2章の式(7)を用いて, 5つの試験片の平均値から算出した.

4. 2. 6 熱可塑性接着層の引張強度試験

4. 2. 2で作成した厚さ2 mmの熱可塑性接着層を図4-2の形状の試験片打抜刃(高分子計器)で打抜き, 引張試験片を作成した. この試験片について, 万能材料試験機を用いてつかみ具間距離30 mm, 試験速度2 mm/min.にて引張強度試験を行った.

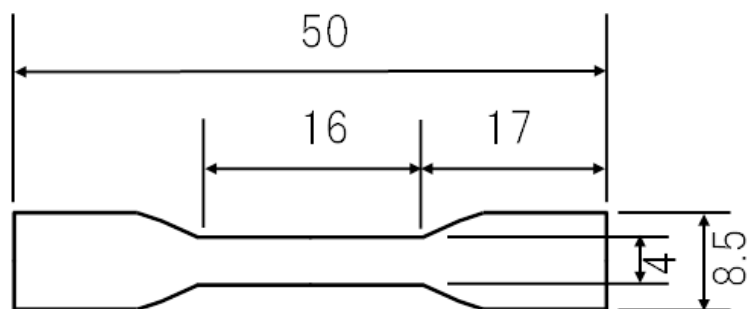


図4-2 熱可塑性接着層の引張強度試験用試験片の形状(単位:mm)

4. 2. 7 接合試験片の環境暴露試験

ZnOまたはanatase型TiO₂を10, 20及び30 vol%含有した接着層を用いて4. 2. 4の条件で高周波誘電接合を行った. 得られた接合試験片の環境暴露試験は第3章同様Pintら[82]の条件を参考に行った. 50 °C, 80 % RHに設定した恒温恒湿器(SSE-24TR-A, カトー)内に接合試験片を配置したまま500 h及び1000 h暴露し, 各時間経過後の引張せん断試験を4. 2. 5と同じ方法により行った.

4. 3 実験結果及び考察

4. 3. 1 熱可塑性接着層の誘電特性

4. 3. 1. 1 ZnO を含有した熱可塑性接着層の誘電特性

ZnO を 10, 20, 30 及び 40 vol%含有した熱可塑性接着層について、誘電特性の温度依存性を測定した。結果を図 4-3~4-5 に示す。

ZnO を含有した接着層の比誘電率は ZnO 含有率の増加とともに高くなるが、温度上昇による変化はなかった (図 4-3)。これらの傾向は SiC を含有した接着層と同じであったが、同じ含有率で比較すると SiC の場合より比誘電率は低かった。誘電正接は温度上昇とともに増加し、含有率が高いほど若干大きくなる傾向が見られた (図 4-4)。また、同じ含有率の SiC を含む接着層と比較すると高温域で SiC より大きくなる傾向であった。一方、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は ZnO の含有率による違いがほとんどなく、いずれも温度上昇とともに増加した (図 4-5)。SiC を含有した接着層の場合、低温域から高温域まで $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が温度にほぼ比例していたが (図 3-15)、ZnO を含有した接着層では 100 °C 付近から $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が急激に上昇し、150 °C においては SiC の場合に最も大きかった接着層と比較して約 2 倍であった。このことから、ZnO を含有した接着層では少ない含有率でも温度上昇により加熱が加速され、SiC を用いた場合よりも短時間で高周波誘電加熱接合を行うことが可能になることが推測された。

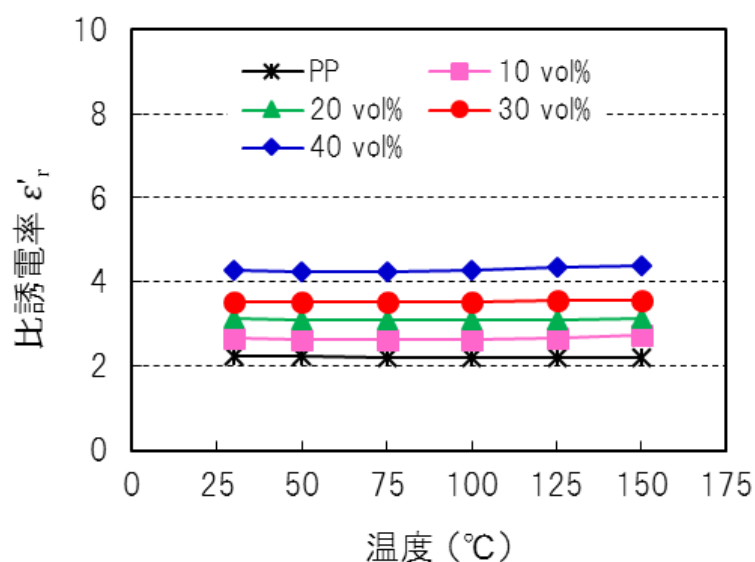


図 4-3 ZnO 含有熱可塑性接着層の比誘電率に対する温度及び ZnO 含有率の影響

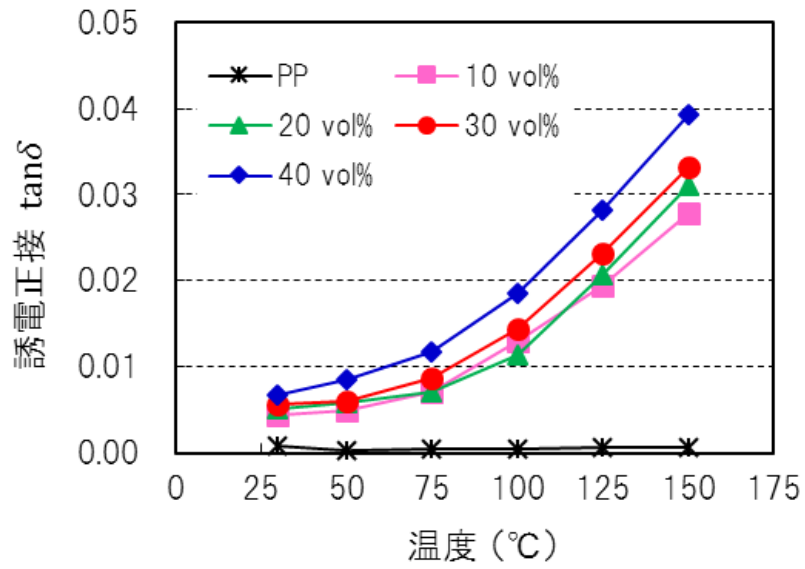


図 4-4 ZnO 含有熱可塑性接着層の誘電正接に対する温度及び ZnO 含有率の影響

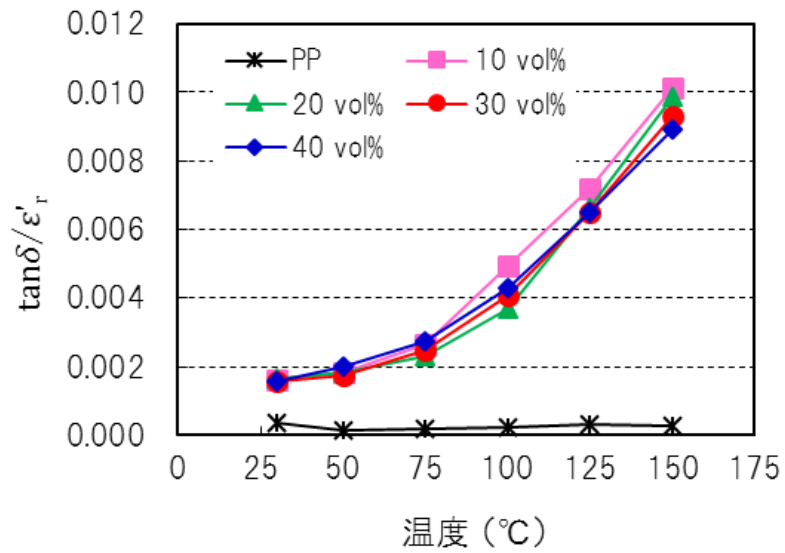


図 4-5 ZnO 含有熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon'_r$ 値に対する温度及び ZnO 含有率の影響

4. 3. 1. 2 anatase 型 TiO₂ を含有した熱可塑性接着層の誘電特性

anatase 型 TiO₂ を 10, 20 及び 30 vol% 含有した熱可塑性接着層について、誘電特性の温度依存性を図 4-6~4-8 に示す。また第 2 章でも述べたが、anatase 型 TiO₂ を 40 vol% 添加した場合は混練中に混合物が粒塊状となりシート状に成形できなかつたため、この水準についての測定は実施しなかつた。

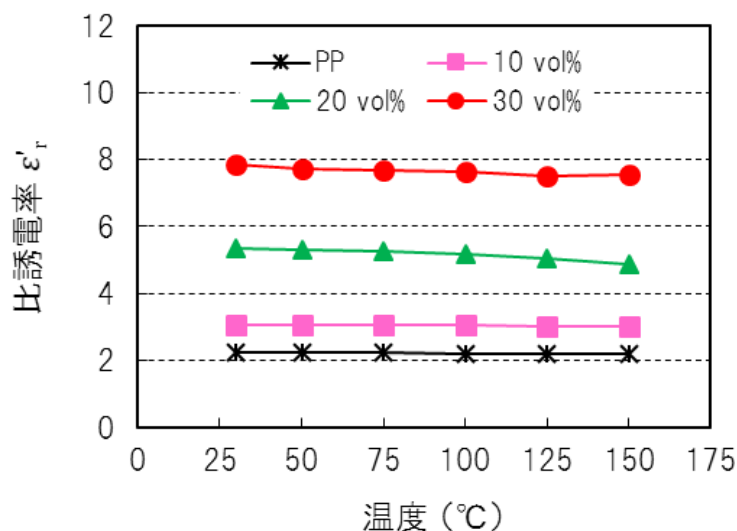


図 4-6 anatase 型 TiO₂ 含有熱可塑性接着層の比誘電率に対する温度及び anatase 型 TiO₂ 含有率の影響

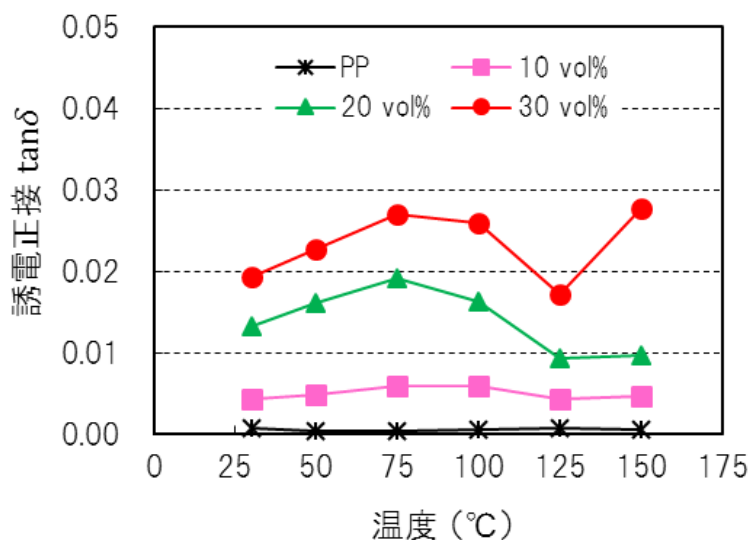


図 4-7 anatase 型 TiO₂ 含有熱可塑性接着層の誘電正接に対する温度及び anatase 型 TiO₂ 含有率の影響

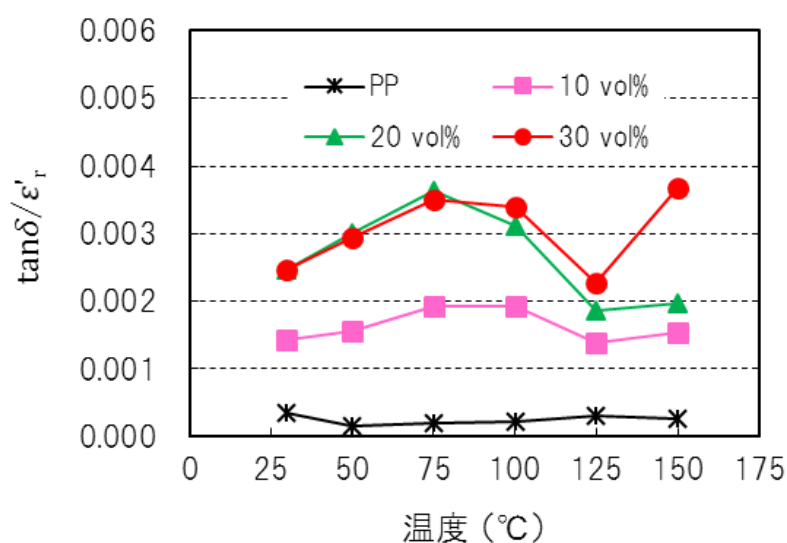


図 4-8 anatase 型 TiO₂ 含有熱可塑性接着層の $\tan\delta/\epsilon'$ 値に対する温度及び anatase 型 TiO₂ 含有率の影響

anatase 型 TiO₂ を含有した接着層の比誘電率も SiC や ZnO を含有する接着層と同様の傾向を示し、含有率の増加とともに高くなるが、温度による影響は見られずほぼ一定の値であった (図 4-6)。また同じ含有率で比較すると、anatase 型 TiO₂ を含有した接着層の比誘電率は SiC や ZnO を添加した場合より高かった。この現象は、表 2-2 の文献値から考えると、anatase 型 TiO₂ 粉末自体の比誘電率が SiC や ZnO よりも大きいことに起因すると推測できる。次に、接着層の誘電正接は anatase 型 TiO₂ 含有率の増加とともに大きくなるが、いずれの含有率においても 75 °C 付近でピークとなり、それ以上高温になると低下した (図 4-7)。続いて、 $\tan\delta/\epsilon'$ 値の温度依存性は誘電正接の傾向と同様 75 °C 付近でピークが見られた (図 4-8)。また anatase 型 TiO₂ 含有率が 20 vol% までは含有率の増加とともに $\tan\delta/\epsilon'$ が大きくなったが、30 vol% では 20 vol% での値とほとんど変わらなかった。このため、anatase 型 TiO₂ 含有率が 20 vol% と 30 vol% の接着層では、高周波誘電加熱接合に要する時間がほぼ同じであることが推測された。また、 $\tan\delta/\epsilon'$ の値を同じ含有率の SiC を含む接着層と比較すると 100 °C より低温域では SiC より大きく、高温域では小さい傾向であった。

4. 3. 2 熱可塑性接着層を用いたガラス繊維強化ポリプロピレンの
高周波誘電加熱による接合

4. 3. 2. 1 ZnO 含有熱可塑性接着層を用いたガラス繊維強化ポリプロピレンの接合
ZnO を含有した接着層を用いて GF/PP の高周波誘電加熱接合を行い、接合試験片の引張
せん断試験を行った結果を表 4-1 に示す。

誘電加熱による接合試験ではいずれの ZnO 含有率においても 16~18 s の高周波印加時間
で GF/PP が接合し、SiC 含有接着層を用いた場合よりも接合時間が短かった。これは接着
層積層時における高周波加熱のしやすさの指標となる $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が温度上昇に伴って SiC
含有接着層よりも増大することから (図 4-5)、昇温に伴い加熱作用が促進されてさらなる
温度上昇をもたらし、SiC 含有接着層よりも短時間で溶融したと推定された。また ZnO 含
有接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は、温度による変化が含有率に依存せずにはほぼ同じであるため、含有
率が異なる 10~40 vol% の場合でもほぼ同じ高周波印加時間で GF/PP が接合したと考えら
れた。

表 4-1 ZnO 含有熱可塑性接着層を用いた GF/PP の高周波誘電加熱接合
及び接合試験片の引張せん断試験結果

No.	ZnO含有率 (vol%)	高周波 印加時間 (s)	接合後の接着層の厚さ (mm)		引張せん断強度 (MPa)	
			平均	標準偏差	平均	標準偏差
1	10	18	0.256	0.069	13.9	1.55
2	20	18	0.280	0.043	14.3	0.51
3	30	16	0.384	0.042	12.8	0.71
4	40	17	0.762	0.052	8.22	1.26

平均値及び標準偏差は 5 つの試験片の値から算出した

図 4-9 に ZnO 含有率が 10 vol% の接着層を用いて高周波誘電加熱接合をした試験片及び
引張せん断試験後の破断面写真を示す。接着層は高周波による加熱溶融後に押しつぶされ、
接合領域から外にはみ出した (図 4-9 (a))。また、引張せん断試験後の破断面ではむき出
しになったガラス繊維が非常に多く観察され、GF/PP の母材樹脂である PP とガラス繊維

との界面で材料破壊が起きていた (図 4-9 (b)). 接合領域における溶融接着層のはみ出しや引張せん断試験における材料破壊の様子は ZnO 含有率が 20 及び 30 vol% の場合にも見られ, これらの場合には引張せん断強度が高い値 (13~14 MPa) を示した.

(a)



(b)



図 4-9 ZnO を 10 vol% 含有した接着層を用いて高周波誘電加熱接合した
(a)重ね合わせ接合試験片及び (b)引張せん断試験後の破断面写真

一方、ZnO の含有率が 40 vol%まで増加すると ZnO 含有率が 10~30 vol%の場合とほぼ同じ 16 s で接合したにもかかわらず、引張せん断強度が 8.2 MPa まで低下した。図 4-10 に ZnO 含有率が 40 vol%の接着層を用いて高周波誘電加熱接合をした試験片及び引張せん断試験後の破断面写真を示す。ZnO 含有率が 10~30 vol%の場合に見られた接合面からの接着層のはみ出しはほとんど見られず（図 4-10 (a)）、引張せん断試験では主に被接着層に近い接着層内部での凝集破壊が起こっていた（図 4-10 (b)）。

(a)



(b)



図 4-10 ZnO を 40 vol%含有した接着層を用いて高周波誘電加熱接合した
(a)重ね合わせ接合試験片及び (b)引張せん断試験後の破断面写真

ZnO 含有率によって接合試験片の引張せん断強度が異なる原因の1つとして、接着層の厚さやはみ出し形状の影響がまず考えられた。重ね合わせ接合試験片の引張せん断変形の際にはせん断応力だけでなく剥離応力も働き、接着層が厚すぎる場合や接着層のはみ出しがない場合、これらの応力は重ね合わせ端部の被接着層に近い部分に集中し、引張せん断強度が低下する傾向がある。例えば、Kahraman らはエポキシ系接着剤によるアルミニウム板の接着において、接着層の厚さ (0.03~1.3 mm) と引張せん断強度との関係を調べている[94]。接着層の厚さが 0.03~0.7 mm まではせん断強度はほぼ一定であるが、それより厚い場合にはせん断強度が低下し、厚さが 1.3 mm の場合はせん断強度が最大値の 35~40 %まで低下する結果が得られている。また Grant らは 0.95 mm 厚の鋼板をエポキシ系接着剤で接合した際の接着層の厚さや (0.1~3.0 mm) はみ出し形状 (45° spew fillet, square-ended spew fillets (図 4-11)) と引張せん断強度との関係について調べ、接着層が厚いほど接合強度が低下するとともに、接着層からはみ出しがある方が高いせん断強度が得られることを示している[95]。これらと同様の研究が数多くなされているが[96 - 99]、いずれの報告も接着層の厚さや接合領域における接着層のはみ出し形状が接合試験片の引張せん断強度に大きな影響を与える結果が得られている。

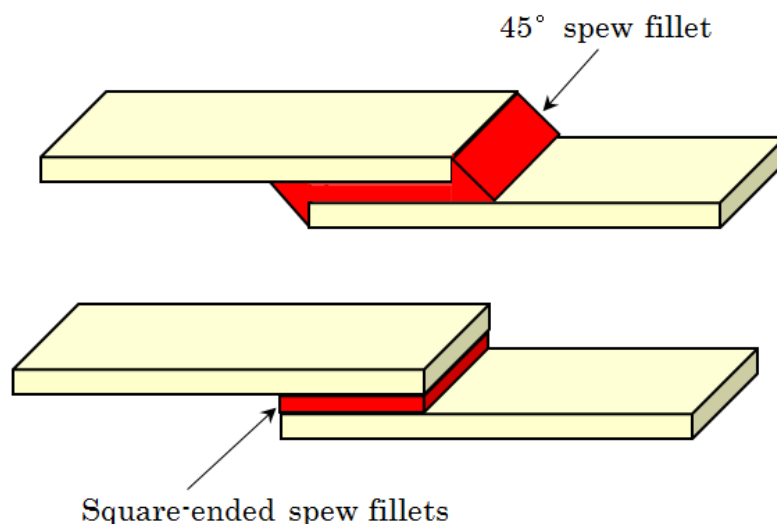


図 4-11 重ね合わせ接合における接着層のはみ出し形状(文献[95]をもとに作成)

ZnO 含有率が 10~20 vol%の接着層では、表 4-1 に示したとおり接合後の接着層の厚さが 0.26 mm~0.28 mm で、Gleich らの論文で述べられている高い接着強度が得られる一般的な厚さ (0.05~0.5 mm) の範囲内であり[97]、かつ図 4-9(a)に示したような接着層の

はみ出しも見られたことから、重ね合わせ端部の荷重集中が軽減されたため、接合強度が非常に高かったと考えられた。一方、ZnO含有率が40 vol%の場合には厚さが0.76 mmであり、含有率が10～20 vol%の場合より顕著に厚く接着層のはみ出しもないことから、重ね合わせ端部に荷重が集中し接合強度が低下したと考えられた。

またZnO含有率によって接合試験片の引張せん断強度が異なる他の要因としては接着層自身の強度の影響が考えられる。樹脂複合材において、表面処理等を施していない未処理の添加材を含有している場合は母材樹脂との接着が不十分で添加材含有率の上昇とともに複合材の引張強度が低下することが一般的に知られている[100, 101]。図4-12にZnOを含有した接着層自体の引張強度を示したが、今回使用したZnO等の誘電セラミックスも表面処理を行っていないため、ZnO含有率の増加によって接着層自体の材料強度が低下した。破壊は最も弱い場所から起こると考えられることから、ZnO含有率が40 vol%の場合に接着層で凝集破壊が起きたのは、接着層自体の強度が低いことにも起因すると考えられた。

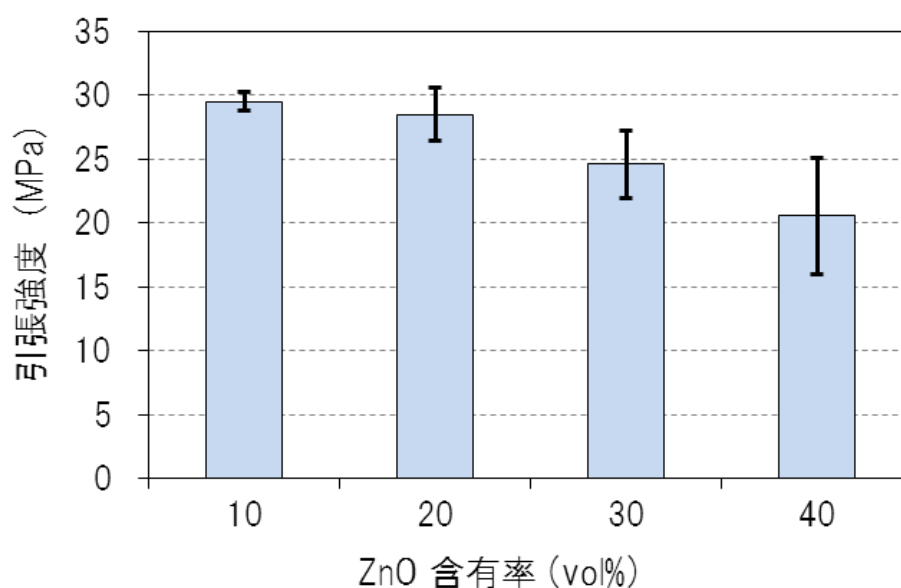


図4-12 ZnOを含有した熱可塑性接着層のZnO含有率と引張強度との関係
(棒グラフは5つの試験片の平均値、誤差範囲は標準偏差をそれぞれ表している)

このように、ZnOの含有率が10及び20 vol%の接着層を用いた高周波誘電加熱により、GF/PPを短時間（18 s）、高強度（約14 MPa）で接合することが可能になった。

また、接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が高く短時間で高周波誘電加熱接合が可能であっても接合試験片の引張せん断強度が必ずしも高いとは限らず、接合後の接着層の厚さやはみ出し形状及び接着層自体の材料強度が接合強度に影響を及ぼしていることが示唆された。

4. 3. 2. 2 anatase 型 TiO₂ 含有熱可塑性接着層を用いた

ガラス繊維強化ポリプロピレンの接合

anatase 型 TiO₂ を含有する接着層を用いて GF/PP の高周波誘電加熱接合を行い、接合試験片の引張せん断試験を行った。結果を表 4-2 に示す。

表 4-2 anatase 型 TiO₂ 含有熱可塑性接着層を用いた GF/PP の
高周波誘電加熱接合及び接合試験片の引張せん断試験結果

No.	anatase-TiO ₂ 含有率 (vol%)	高周波 印加時間 (s)	接合後の接着層の厚さ (mm)		引張せん断強度 (MPa)	
			平均	標準偏差	平均	標準偏差
1	10	80	0.761	0.077	7.54	1.42
2	20	23	0.304	0.067	14.1	0.56
3	30	22	0.770	0.079	7.58	0.50

平均値及び標準偏差は5つの試験片の値から算出した

anatase 型 TiO₂ を含有する接着層を用いた場合は含有率 10 vol % で 80 s、20 及び 30 vol % で 22~23 s の高周波印加時間で GF/PP が接合し、接合に要する印加時間は図 4-8 における $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の傾向と相関があった。すなわち加熱効率の指標である $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が小さい含有率 10 vol % では長時間の印加が必要で、含有率 10 vol % の場合よりも $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が大きくその温度依存性がほぼ同じ傾向の 20 及び 30 vol % ではより短い時間でかつほぼ同じ印加時間で GF/PP が接合した。また、引張せん断強度は含有率が 20 vol % の場合では約 14 MPa、10 及び 30 vol % では約 7.5 MPa であった。含有率が 20 vol % の場合は接合後の接着層の厚さが 0.30 mm で Gleich らの論文中で述べられている接着に適した厚さ（0.05~0.5 mm）

の範囲内であり（表 4-2）接着層のはみ出しも見られたことから，ZnO の場合と同様，重ね合わせ端部の荷重集中が軽減されて接合強度が非常に高かったと考えられた．図 4-13 に anatase 型 TiO₂ 含有率 10 vol% の接着層で接合した場合の引張せん断試験後の破断面を示す．

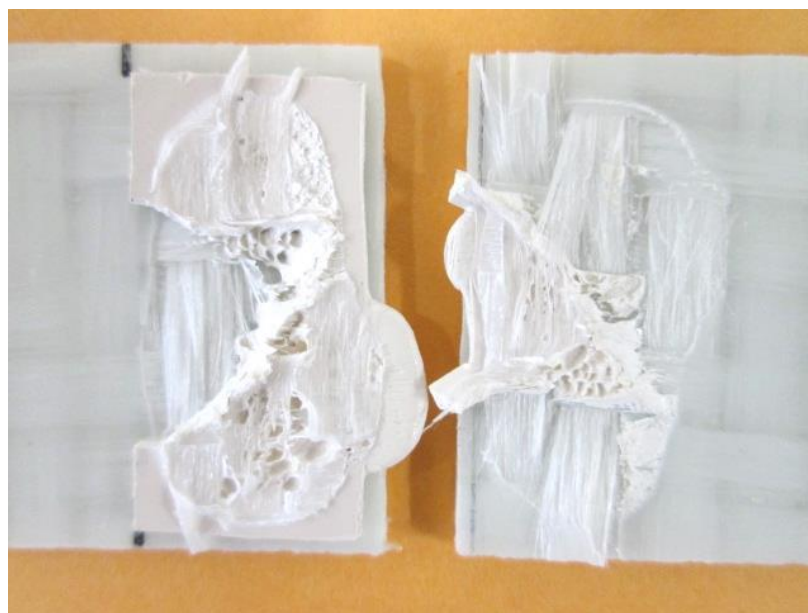


図 4-13 anatase 型 TiO₂ を 10 vol% 含有した接着層を用いて高周波誘電加熱接合した試験片の引張せん断試験後の破断面写真

接着層の中央部分は高周波により加熱溶融し GF/PP と十分に接合して GF/PP 中のガラス繊維がむき出しになっていたが，接着層の周辺部分は溶融していない箇所が見られた．10 vol% の anatase 型 TiO₂ を含んだ接着層では $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値があまり大きくなく，昇温による上昇もほとんど見られなかったことから（図 4-8），高周波印加による温度上昇が遅く，接着層の周辺部では接合領域外部へ熱が放散したため溶融接合せず，接合強度が低下したと考えられた．また anatase 型 TiO₂ 含有率が 30 vol% の場合は接合部の接着層が厚く（0.770 mm），接合面からの接着層のはみ出しも見られず，接着層自体の強度も弱かったことから，ZnO を 40 vol% 含有した接着層と同様の理由により引張せん断強度が低かったと考えられた．

4. 3. 3 接合試験片の引張せん断強度に対する温度・湿度の影響

図 4-14 及び 4-15 に、各接着層を用いて接合した試験片を一定の温度（50 °C）及び湿度（80 % RH）環境下で 500 h 及び 1000 h 暴露した後の引張せん断強度への影響を示す。

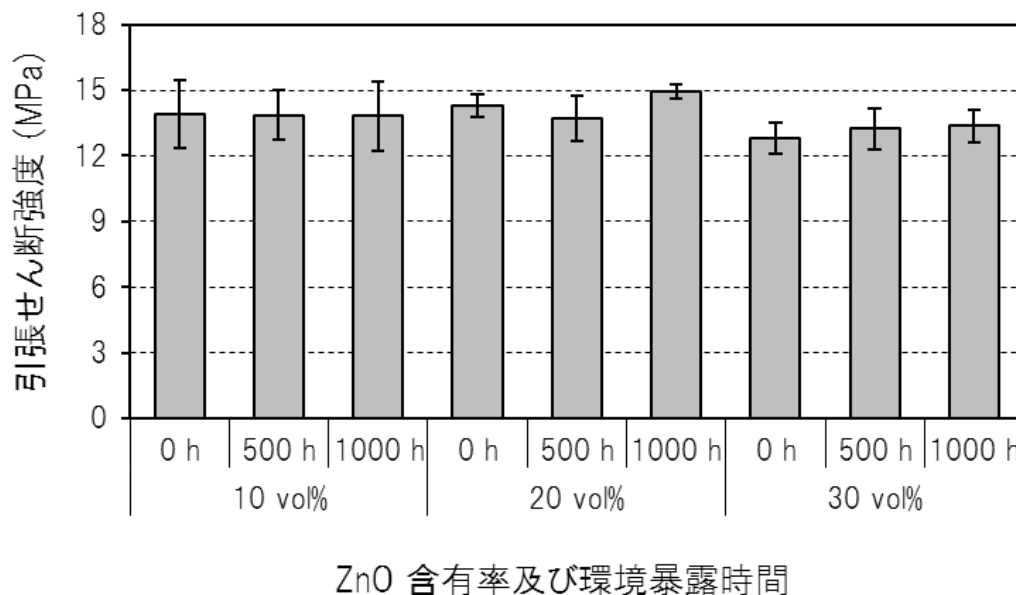


図 4-14 ZnO を含有した接着層を用いて高周波誘電加熱接合した試験片の 50 °C, 80 %RH 環境暴露による引張せん断強度への影響

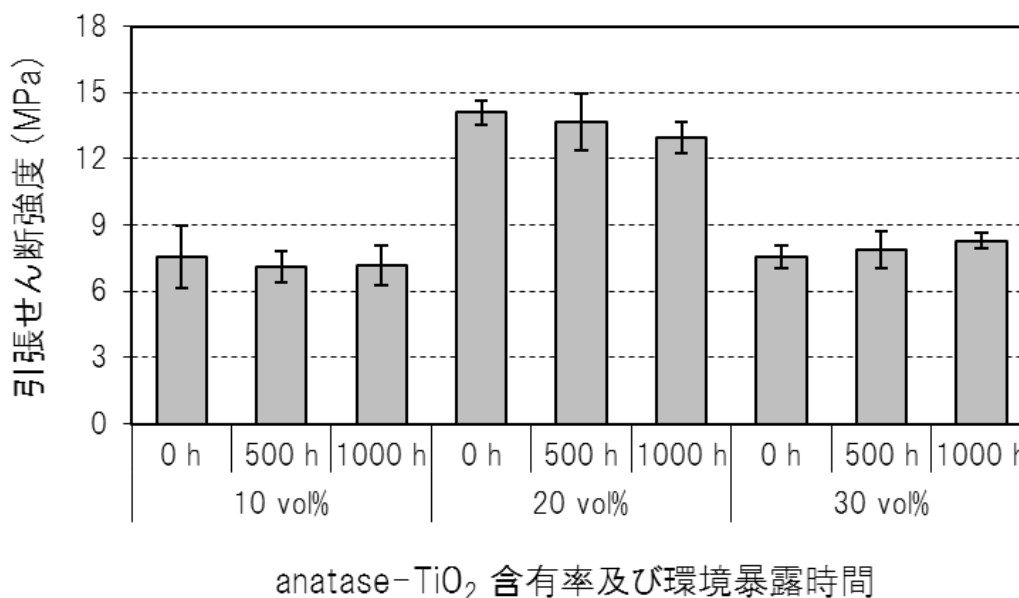


図 4-15 anatase 型 TiO₂ を含有した接着層を用いて高周波誘電加熱接合した試験片の 50 °C, 80 %RH 環境暴露による引張せん断強度への影響

いずれの接着層を用いた場合も、1000 h 暴露による接合強度への影響はほとんどなく、10 vol%及び20 vol%の ZnO 並びに20 vol%の anatase 型 TiO₂ を含有した熱可塑性接着層を用いた場合で約 14 MPa の引張せん断強度が得られた。Pint らは、3M® DP-8005 や Loctite 3030®のような構造用アクリル接着剤を用いて PP を接合し、50 °C、80 % RH で 1000 h まで暴露した後の引張せん断強度について調べているが、本研究の結果同様、初期のせん断強度からほとんど変化していない[82]。被着材の母材樹脂や熱可塑性接着層の基材として用いられている PP は吸湿による重量や強度の変化が非常に少なく、例えば 75 °C の蒸留水中に 3 か月間浸漬しても吸湿による重量の増加がほとんど見られない[92]。また PP 複合材に含まれる添加材が竹[92] や亜麻[93]のような天然繊維の場合は吸湿による複合材の強度低下が報告されているが、ZnO 及び anatase 型 TiO₂ はこれらの天然繊維と比べて格段に吸湿性が低いため吸湿による接着層の劣化が起こりにくいと考えられる。これらの理由から、今回行った暴露条件では引張せん断強度に対する影響がほとんどなかったと考えられた。

4. 4 結言

ZnO 及び anatase 型 TiO₂ を含有する熱可塑性接着層を用いた高周波誘電加熱によって、GF/PP の短時間・高強度接合について検討した。

まず接着層の誘電特性及びその温度依存性に対するセラミックスの種類や含有率の影響について調べたところ、高周波による加熱しやすさの指標となる接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は添加したセラミックスの種類によってその値や温度依存性が大きく異なった。ZnO を含有する接着層の場合には含有率による $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の違いがほとんどなく、いずれも温度上昇とともに急激に増加し、150 °C における値では SiC で最も大きかった接着層のほぼ 2 倍であった。また、anatase 型 TiO₂ を含有する接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は 75 °C 付近でピークとなり、含有率が 20 vol% までは含有率の増加とともに $\tan\delta/\epsilon_r'$ が大きくなったが、30 vol% では 20 vol% の値とほとんど変わらなかった。また、同じ含有率の SiC を含む接着層と比較すると 100 °C より低温域では SiC より大きく、高温域では小さい傾向であった。

また、これらの熱可塑性接着層を用いて実際に GF/PP の高周波誘電接合を行ったところ、10 vol% 及び 20 vol% の ZnO を含有した熱可塑性接着層を用いた場合に非常に短い時間 (18 s) で接合し、高い引張せん断強度 (約 14 MPa) が得られ、GF/PP の材料破壊が起こった。また、用いた接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が高く短時間で高周波誘電加熱接合が可能であっても接合

試験片の引張せん断強度が必ずしも高いとは限らず、接合後の接着層の厚さや溶融接着層の接合領域からのみ出し形状及び接着層自体の材料強度が接合強度に影響を及ぼす可能性が示唆された。このため、短時間で高い接合強度を得るためには高周波による加熱効率の指標である $\tan\delta/\epsilon_r'$ のみでなく、接合後の接着層の厚さや接着層自体の強度も考慮に入れた接合の設計が必要であると考えられた。

さらに得られた接合試験片を 50 °C, 80 %RH の環境下で 1000 h まで暴露し耐久性を評価したところ、いずれのセラミックスを含有する接着層も引張せん断強度への影響はほとんど見られなかった。これは、被着材の母材樹脂や熱可塑性接着層の基材として用いている PP さらには PP に添加する ZnO 及び anatase 型 TiO₂ の吸湿性が非常に低く、吸湿による接着層や被接着層の劣化が起こりにくいためと考えられた。

—第5章—

結論

第5章 結論

本研究では、自動車をはじめとする様々な分野で部材の軽量化を目的として今後も利用が拡大していくと考えられる PP 複合材，中でも安価で軽量・高強度なガラス繊維強化ポリプロピレン（GF/PP）を短時間・高強度で接合する技術を新たに開発することを目的とした。

第1章ではまず、本研究の必要性に関する社会的な背景について述べた。昨今の地球温暖化問題や石油燃料価格の高騰を背景に、航空機や自動車分野等において燃費の向上が求められているがその手段の一つとして軽量化が挙げられる。自動車分野における軽量化の手法には繊維強化熱可塑性樹脂（FRTP）の適用が非常に注目を浴びており、FRTP は軽量かつ高強度な材料であることからこれを立体的に組み上げた準構造及び構造材料としての用途の期待が高まっている。このため、FRTP の三次元構造化を可能にする接合技術の設計及び研究開発が非常に重要視されてきている。FRTP の接合では、その母材樹脂である熱可塑性樹脂同士をいかに接合するかが非常に重要であることから、まず始めに熱可塑性樹脂の一般的な接合技術について調査し、細かく分類した17の接合方法について概要をまとめた。

続いて、自動車軽量化を目的とした FRTP の母材樹脂として、安価で軽量の汎用樹脂である PP が多く使用されていることについて述べた。一方、PP は非極性で化学的に不活性なため反応型接着剤や溶剤を用いた接着剤による接合が非常に困難で立体構造体の組立部材には使用が制限されてきた。また、ボルトやリベットによる機械的接合では重量増となり、軽量化を目的とした FRTP 使用の利点が減少する。このため、PP を母材樹脂とする FRTP の適用範囲の拡大には短時間で高い接合強度が得られる PP の接合技術の開発が必須となってきている。そこで、PP 及び GF/PP の接合技術についての最近の研究例を調査し接合方法ごとにまとめた。

PP 及び GF/PP の接合には、熱板溶着、超音波溶着、振動溶着、誘導加熱溶着及び抵抗溶着等が挙げられるが、あらゆる接合に適用可能な一つの方法は無くそれぞれの方法に長所・短所がある。接合方法の選択を誤ると生産性及び強度や耐久性等性能上で問題となる可能性があり、接合面積、強度、接合部分の形状、工程時間、コスト並びに使用環境等、様々な要求項目に応じて最適な接合方法を選択することが非常に重要である。これらの状

況を踏まえると、短時間で高強度の接合が得られる PP 及び GF/PP の接合技術を新たに開発し、接合技術の選択肢を広げることは PP を母材樹脂とする FRTP の適用範囲を拡大するために非常に重要であると考えられることから本研究を行うに至った。本研究では溶着法の 1 つである誘電加熱による接合方法に着目した。この方法は電界の作用によって物質内部が直接加熱されるため熱伝導を必要とせず、物質内部の必要な部位を短時間で選択的に加熱できるため加熱効率がよく、ポリ塩化ビニルのように損失係数が高い樹脂の接合には既に実用化されている。しかしながら、損失係数が低い PP は高周波による発熱がほとんど起こらないため、これまで PP や GF/PP の接合に誘電加熱を用いた例はほとんどなかった。そこで我々は、誘電セラミックスを添加して誘電特性を改良した熱可塑性接着層を被着材である PP や GF/PP の間に挟み、この接着層を高周波誘電加熱により選択的に加熱溶解することによって、PP や GF/PP を短時間・高強度で接合できるのではないかと考え本研究を進めていくこととした。

第 2 章では高周波誘電加熱による PP の接合を検討した。まず種々の誘電セラミックスと PP を複合した接着層の誘電特性を測定し、どのようなセラミックスを用いた場合に誘電特性が向上するか検討を行った。その結果、誘電セラミックスを添加した接着層の比誘電率 ϵ_r' は PP 自体の比誘電率よりも増加し、特に BaTiO₃ を 40 vol% 含有した場合に大きい値が得られた。また、誘電正接 $\tan\delta$ は SiC や ZnO を 40 vol%、あるいは anatase 型 TiO₂ を 20 vol% 含有した接着層で大きい値を示した。比誘電率と誘電正接から算出した損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ は ZrO₂ 以外のセラミックスを含有した接着層で PP よりも大きい値となり、特に SiC を 40 vol% 添加した場合に大きかった。

誘電セラミックスを含有した接着層の誘電特性が PP と比較して向上することが分かったため、続いて接着層に高周波を印加した時の接着層の温度変化を測定し、高周波によって接着層が加熱溶解されるか確認するとともに、高周波印加による接着層の加熱溶解しやすさと誘電特性との関連性についても調べた。一般に高周波による誘電体の発熱量は損失係数に比例することが知られていることから、誘電特性としては損失係数を用いて評価を行った。その結果、高周波の印加によって接着層の軟化温度に到達したのは、損失係数が大きい 20 vol% の anatase 型 TiO₂ や 20 及び 40 vol% の ZnO 並びに SiC を含有した接着層であり、損失係数が小さい接着層では軟化温度に到達しなかった。しかしながら 40 vol% の BaTiO₃ や rutile 型 TiO₂ を含有した接着層ではこれらの傾向とはまったく異なり、損失係

数が大きかったにもかかわらず軟化温度に到達しなかった。このため今回の系のような接着層を挟んだ積層構造体の誘電加熱接合においては、高周波印加による接着層の温度上昇は、誘電体の発熱と関係していると一般的に言われている損失係数と必ずしも相関がある訳ではないことが示唆された。

次に誘電セラミックスを含有した接着層が高周波により加熱熔融することが明らかとなったため、これらの接着層を用いて実際に PP の高周波誘電加熱接合を行った。その結果、20 vol% の anatase 型 TiO_2 や 20 及び 40 vol% の ZnO 並びに SiC を含有した接着層を用いた場合に 40~70 s で接着層が熔融した。得られた接合試験片の引張せん断試験では高い接合強度が得られ、被着材である PP での材料破壊が起こった。また、接着層の温度特性の結果同様、高周波による熔融接合のしやすさと接着層の損失係数との間には明確な相関は認められなかった。そこで、今回行った高周波誘電加熱による接合試験の系を簡略化して、高周波加熱接合時における接着層の電界強度等をシミュレーション計算した。その結果、接着層の比誘電率 ϵ_r' が大きくなると接着層の電界強度の 2 乗 E^2 は急激に減少するため、接着層の発熱量 P ($P=2\pi\epsilon_0 \cdot f \cdot E^2 \cdot \epsilon_r' \cdot \tan\delta$) は損失係数 $\epsilon_r' \cdot \tan\delta$ に単純比例するのではなく、 E^2 の値にも非常に大きな影響を受けることが分かった。さらに考察を進めたところ、今回の系のように被着材の間に接着層を挟んで高周波誘電加熱接合を行う場合には、接着層の発熱量は近似的にはその $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値に比例すると考えられた。そこで、高周波印加による接着層の温度特性や接合試験結果を損失係数ではなく $\tan\delta/\epsilon_r'$ と比較したところ、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ が大きい場合には接着層の軟化温度に達し PP の高周波による接合が可能になるが、 $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値が小さい場合には接着層が軟化温度に到達せずに PP が接合しない傾向が見られた。このことから、接着層を挟んだ積層構造体の誘電加熱接合においては、接着層の誘電加熱のされやすさは接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値と相関していることが新たに分かり、今後はこの値を指標として評価できることが明らかになった。

第 3 章では自動車をはじめとする部材の軽量化を目的として今後も利用が拡大していくと考えられる GF/PP を高周波誘電加熱により短時間・高強度で接合する方法を検討した。接着層に添加する誘電セラミックスには、第 2 章で PP の誘電加熱接合が可能であった SiC、ZnO 及び anatase 型 TiO_2 のうち、最も比重が低く軽量で、様々な粒径の製品が容易に得られる SiC を選択した。

まず初めに、接着層の誘電特性に対する SiC の粒径及び含有率の影響を検討し

た。接着層の比誘電率は SiC 含有率の上昇とともに増加し、30 vol%以上では粒径が大きいと比誘電率がより高い傾向を示した。これは、SiC の含有率が高く粒径が大きいと粒子同士がより接触しやすくなることや、同じ体積で比較した場合には粒径が大きい方が表面積が小さく母材樹脂との界面に欠陥が少なくなることが原因と推定された。一方、誘電正接には粒径依存性がほとんどなく、SiC 含有率に比例して増大した。また、高周波による接着層の加熱効率の指標として第 2 章で新たに見出した接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値との関係を調べた結果、粒径が小さく、含有率が高いほど接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は大きかった。さらに、SiC の粒径や含有率が異なる接着層についてこれまで評価していなかった温度による誘電特性への影響を検討した。SiC の粒径が小さいと温度上昇とともに $\tan\delta/\epsilon_r'$ が上昇し、含有率が高いほどその傾向が強いが、粒径が大きいと $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値はいずれの含有率の場合も温度上昇とともに下降した。このため、高周波誘電加熱接合においては粒径が小さく SiC 含有率が高い接着層を用いる方が有利であることが推測された。

続いて SiC 含有接着層を用いて実際に GF/PP の高周波誘電加熱接合を行い、まず高周波接合時の熔融時間及び試料保持圧力が接合強度に与える影響を調べ、短時間・高強度で GF/PP の接合を可能にする条件の最適化を図った。その結果、熔融時間が長く試料保持圧力が高いと強い接合が得られる傾向であるが、熔融時間 5 s、試料保持圧力 0.19 MPa の条件で接合強度がほぼ飽和し、これらの値をさらに増やしても引張せん断強度があまり増加しないことが分かった。この条件を用いて、SiC の粒径及び含有率が接合強度に与える影響を調べた。その結果、SiC の粒径が小さく (0.54 μm)、含有率が高い (40 vol%) 接着層を用いた場合に最短 24 s の高周波印加時間で GF/PP の接合が可能となり、得られた接合試験片の引張せん断試験では GF/PP での材料破壊及び接着層での凝集破壊が起こるほど強固に接合し、最大約 10 MPa の引張せん断強度が得られた。

また、高周波誘電加熱によって得られた接合試験片について 50 °C、80 %RH で 500 h 及び 1000 h の環境暴露試験を行った後の引張せん断試験を行い、接合強度への影響を検討した。その結果、500 h の暴露によって初期の接合強度よりも僅かに低下する傾向が見られたが、そこから 1000 h まで暴露しても接合強度の低下はほとんど見られなかった。

第 4 章では ZnO 及び anatase 型 TiO₂ を含有する熱可塑性接着層を用いた高周波誘電加熱によって、GF/PP の短時間・高強度接合を試みた。

まず接着層の誘電特性及びその温度依存性に対するセラミックスの種類や含有率の影響

について調べたところ、高周波による加熱しやすさの指標となる接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は添加したセラミックスの種類によってその値や温度依存性が大きく異なった。ZnO を含有する接着層では含有率による $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値の差がほとんどなく、いずれも温度上昇とともに急激に増加し、150 °Cにおける値ではSiCで最も大きかった接着層のほぼ2倍の値であった。このことからZnOを含有した接着層では少ない含有率でも温度上昇により高周波による発熱が加速され、SiCを用いた場合よりも短時間で高周波誘電加熱接合が可能になると推測された。一方、anatase型TiO₂を含有する接着層の $\tan\delta/\epsilon_r'$ 値は温度とともに増加するが75 °C付近でピークとなり、いずれの含有率においてもZnOを含有する接着層ほどには大きい値を示さなかった。

続いて、これらの接着層を用いて実際にGF/PPの高周波誘電接合を行ったところ、10 vol%及び20 vol%のZnOを含有した接着層を用いた場合に非常に短い高周波印加時間（18 s）で接合し、高い引張せん断強度（約14 MPa）が得られ、GF/PPの材料破壊が起こった。また、40 vol%のZnOを含有した接着層を用いた場合には、短時間（16 s）で接合したにもかかわらず、接合強度が8 MPaまで低下した。この理由について検討したところ、接合後の接着層の厚さや熔融接着層の接合領域からのみ出し形状及び接着層自体の材料強度が接合強度に影響を及ぼす可能性が示唆された。このため、短時間で高い接合強度を得るためには高周波による加熱効率の指標である $\tan\delta/\epsilon_r'$ のみでなく、接合後の接着層の厚さや接着層自体の強度も考慮に入れた接合の設計が必要であると考えられた。

さらにZnO及びanatase型TiO₂を含有する接着層を用いた高周波誘電加熱接合により得られた試験片を50 °C, 80 %RHの環境下で1000 hまで暴露し耐久性を評価したところ、いずれのセラミックスを含有する接着層も引張せん断強度への影響はほとんど見られなかった。これは被着材の母材樹脂や接着層の基材として用いているPPさらには接着層に添加するZnO及びanatase型TiO₂の吸湿性が非常に低く、吸湿による接着層や被接着層の劣化が起こりにくいためと考えられた。

このように、誘電セラミックスを含有する接着層を用いた高周波誘電加熱により、接着剤での接合が非常に困難なPPやGF/PPを非常に短時間でしかも材料破壊が起こるほど高強度で接合することが可能になった。さらにこの方法で接合したPPやGF/PPは吸湿による接着層や被着材の劣化が起こりにくく、引張せん断強度が低下しにくい結果が得られたことも本接合方法の大きな利点と考えられる。また、本接合方法により得られたGF/PPの

接合試験片における引張せん断強度の最高値（14 MPa）は、舟艇用の構造用硬質接着剤の推奨値（引張せん断強度で 9 MPa）[102]を大きく上回るものであり、さらに高い接合強度や短時間成形が要求される自動車部品や住宅関連資材等への適用が期待できる。

これらの分野への適用を実現するためには、現在行っている平板同士の接合だけでなく、様々な形状をした接合部位に対しても誘電加熱接合が可能かどうか、電極や接着層の形状及びその配置による発熱状況を電界シミュレーションや実際の接合試験による検討を行っていく必要があると考えられる。さらに、接合試験片の評価については今回行った引張せん断試験や長期環境暴露試験以外にも、実際の使用目的や使用環境を考慮に入れた試験（疲労破壊試験、クリープ試験、引裂き試験及び曲げ試験等）を行うことも非常に重要である。

また、熱可塑性接着層を用いた誘電加熱接合は PP 以外の難接着性樹脂材料（ポリエチレンやポリアセタール等）の接合にも適用可能と考えられるが、本手法は短時間・高強度で樹脂を接合できることから、接着剤による接合が可能な樹脂材料（例えば、ポリアミド、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレート等）に対しても適用可能か検討することも肝要であると考えられる。さらには異種材料（種類が異なる樹脂同士あるいは金属と樹脂等）の接合や最近軽量化の視点で特に注目されている炭素繊維強化熱可塑性樹脂（CFRTP）の接合に対しても高周波誘電加熱による手法を用いることができれば、本手法の適用範囲が飛躍的に拡大すると同時に FRTP の適用範囲も広がるため、軽量化社会に大きく貢献できるものと考えられる。

現時点では熱可塑性接着層を用いた高周波誘電加熱接合は行われていないため知見がほとんどなく未開の領域であるが、今後は本方法が樹脂複合材等軽量化素材の接合方法として重要な選択肢となり得るよう検討を進めていきたいと考えている。

—参考文献—

- [1] 鈴木康文, アルミニウム合金による鉄道車両の軽量化と今後の課題, 軽金属, 60, 11, (2010)563 - 570.
- [2] BP Statistical Review of World Energy 2013.
http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf H26.9.20
- [3] World Energy Outlook 2013 エグゼクティブサマリー, International Energy Agency.
- [4] IPCC 報告書「気候変動 2007 統合報告書」政策決定者向け要約
https://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/syr_spm.pdf H26.9.20
- [5] 国土交通省環境政策課資料
http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000007.html
H26.9.20
- [6] 小林信雄, 池上徹, 自動車の環境対応と熱・流体課題, Thermal Science & Engineering 15, 2, (2007)49 - 54.
- [7] 大聖泰弘, 最近の自動車の排気浄化と燃費改善に関する技術開発動向, デンソーテクニカルレビュー, 11, 1, (2006)3 - 9.
- [8] 石山伍夫, 自動車産業における環境行動の実態と特徴, 産業経営研究, 21(1999)33 - 46.
- [9] 大楠恵美, 素材開発から見た自動車構造材の軽量化, 三井物産戦略研究所レポート 2012.
- [10] 経済産業省関東経済産業局地域経済産業活性化対策調査委託事業「次世代自動車の普及等に伴う産業構造変化と地域産業振興施策の方向性に関する調査報告書」, 平成 23 年 3 月, 財団法人日本立地センター, P9.
- [11] 吉武明英, 安田功一, 車体軽量化技術を支える高張力鋼板利用技術に関する展望, JFE 技報, 16(2007)6 - 11.
- [12] 中西栄三郎, 高張力鋼と車体組み立て溶接, 溶接学会誌, 75, 6, (2006)71 - 73.
- [13] 高橋学, 自動車用高強度鋼板の開発, 新日鉄技報, 378(2003)2 - 6.
- [14] 山本憲志, 佐々木豊, 黒木俊昭, トラックの軽量化と材料技術の動向, 軽金属, 60, 11, (2010)578 - 584.
- [15] 大宮良信, 佐野豊和, 箕浦忠行, 自動車車体用材料の現状と動向, R&D 神戸製鋼技報, 57, 2, (2007)2 - 7.
- [16] 福地文亮, 林登, 小川努, 横山鎮, 堀出, 大量生産車用アルミニウム部品技術の開発,

- 軽金属, 55, 3, (2005)147 - 152.
- [17] 三菱レイヨン HP <http://www.mrc.co.jp/press/detail/20131211110034.html> H26.6.1
- [18] 北関工業 HP <http://www.hokkan-kogyo.co.jp/sharyou.html> H26.6.21
- [19] F. Henning, H. Ernst, R. Brussel, Reinforced plastics, 49, 2, (2005)24 - 33.
- [20] 佐藤功, プラスチックの接合法, 溶接学会誌, 78, 7, (2009)40 - 44.
- [21] 井上雅雄, よくわかる最新接着の基本と仕組み, 秀和システム
- [22] 中村次雄, プラスチックの接合・解体・再生ノート, 日刊工業新聞社, P22
- [23] M.J. Troughton, Handbook of Plastics Joining, second ed., William Andrew, New York, 2009.
- [24] 丹羽俊夫, ウレタン系反応性ホットメルト接着剤について, 日本接着学会誌, 45, 7, (2009)22 - 27.
- [25] S.D. Thoppul, J. Finegan, R.F. Gibson, Mechanics of mechanically fastened joints in polymer-matrix composite structures – A review, Composite Science and Technology, 69(2009)301 - 329.
- [26] P.P. Camanho, F.L. Matthews, Stress analysis and strength prediction of mechanically fastened joints in FRP: a review, Composites Part A, 28A(1997)529 - 547.
- [27] S. Genc, R.W. Messler Jr, G.A. Babriale, A systematic approach to integral snap-fit attachment design, Research in Engineering Design, 10(1998)84 - 93.
- [28] G. Suri, A.F. Luscher, Evaluation metrics for the rating and optimization of snap-fits, Research in Engineering Design, 12(2000)191 - 203.
- [29] A.P. da Costa, E.C. Botelho, M.L. Costa, N.E. Narita, J.R. Tarpani, A review of welding technologies for thermoplastic composites in aerospace applications, Journal of Aerospace Technology and Management, 4, 3, (2012)255 - 265.
- [30] D. Grewell, A. Benatar, Welding of plastics: Fundamentals and new developments, International Polymer Processing, 22(2007)43 - 60.
- [31] N. Amanat, N.L. James, D.R. Mckenzie, Welding methods for joining thermoplastic polymers for the hermetic enclosure of medical devices, Medical Engineering & Physics 32(2010)690 - 699.
- [32] A. Yousefpour, M. Hojjati, J.P. Immarigeon, Fusion bonding/welding of

- thermoplastic composites, *Journal of thermoplastic composite materials*,
17(2004)303 - 341.
- [33] H. Potente, P. Tappe, Heated tool-butt welding of polyethylene-pipes-welding parameters and testing technique, *Materials and Design*, 5, 6, (1985)273 - 280.
- [34] 黒崎晏夫, 樹脂溶着技術の現状とその発展, *成形加工*, 16, 8, (2004)502 - 505.
- [35] K. Mistry, Plastics welding technology for industry, *Assembly automation*, 17, 3, (1997)196 - 200.
- [36] J. R. Atkinson, B. E. Turner, Repairability of plastic automobile bumpers by hot gas welding, *Polymer Engineering & Science*, 29, 19, (1989)1368 - 1375.
- [37] 田嶋公平, 振動溶着, *工業材料*, 44, 13, (1996)70 - 73.
- [38] D. Stavrov, H.E.N. Bersee, Resistance welding of thermoplastic composites-an overview, *Composites PartA*, 36(2005)39 - 54.
- [39] 高橋勘次郎, 深町成一, 渡辺哲哉, 久保田喜郎, 高周波の工業への応用, 東京電機大学出版局.
- [40] C.Y. Wu, A. Benatar, Microwave welding of high density polyethylene using intrinsically conductive polyaniline, *Polymer Engineering & Science*, 37, 4, (1997)738 - 743.
- [41] P. Kathirgamanathan, Microwave welding of thermoplastics using inherently conducting polymers, *Polymer*, 34, 14, (1993)3105 - 3106.
- [42] B. Navarro, C.M. Worrall, Microwave welding of carbon fibre reinforced thermoplastics, 16th European conference on composite materials, Spain, 22-26, June2014, 1 - 6.
- [43] 財日本機械工業連合会, 財次世代金属・複合材料研究開発協会, 平成 20 年度 熱可塑性樹脂複合材料の航空機分野への適用に関する調査報告書, 平成 21 年 3 月, P3.
- [44] 財日本機械工業連合会, 財次世代金属・複合材料研究開発協会, 平成 19 年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書, 平成 20 年 3 月, P49.
- [45] 岩田輝彦, 入口剛典, 渡辺健二, 鈴木繁生, 自動車用樹脂バックドアモジュール, 日立化成テクニカルレポート, 44(2005)21 - 24.
- [46] 奥村欽一, 浅井俊博, 長繊維強化熱可塑性樹脂の自動車部品への適用, *R&D 神戸製鋼技報*, 47, 2, (1997)73 - 76.

- [47] 軽量化とプラスチック材料, ポリファイル, 5(2005)53 - 58.
- [48] 荒木豊, 鈴木利英, 花谷誠二, 自動車内装天井用樹脂複合材—軽量で剛性に優れた膨張性スタンパブルシート—, JFE 技報, 4(2004)77 - 82.
- [49] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch, Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 24(2004)171 - 177.
- [50] M.D. Green, F.J. Guild, R.D. Adams, Characterisation and comparison of industrially pre-treated homopolymer polypropylene, HF 135M, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 22(2002)81 - 90.
- [51] N. Encinas, J. Abenojar, M.A. Martinez, Development of improved polypropylene adhesive bonding by abrasion and atmospheric plasma surface modifications, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 33(2012)1 - 6.
- [52] M.J.Oliveira, C.A. Bernard, D.A. Hemsley, Morphology and mechanical behavior of polypropylene hot plate welds, *Polymer Engineering & Science*, 41, 11, (2001)1913 - 1922.
- [53] 邱建輝, 高畑宏樹, 黄玉東, 潘裕柏, 結晶性高分子材料の熱板溶着における界面構造と溶着強度の関係, *高分子論文集*, 65, 3, (2008) 235 - 241.
- [54] O. Balkan, H. Demirer, A. Ezsesir, H. Yildirim, Effects of welding procedures on mechanical and morphological properties of hot gas butt welded PE, PP, and PVC sheets, *Polymer Engineering & Science*, 48(2008)732 - 746.
- [55] B. Marcziş, T. Czigany, Interrelationships between welding parameters of hot-gas welded polypropylene, *Polymer Engineering & Science*, 46(2006)1173 - 1181.
- [56] E. Ghorbel, G. Casalino, S. Abed, Laser diode transmission welding of polypropylene: Geometrical and microstructure characterisation of weld, *Materials and Design*, 30(2009)2745 - 2751.
- [57] X. Wang, H. Chen, H. Liu, Investigation of the relationships of process parameters, molten pool geometry and shear strength in laser transmission welding of polyethylene terephthalate and polypropylene, *Materials and Design*, 55(2014)343 - 352.
- [58] S.J. Liu, I.T. Chang, Factors affecting the joint strength of ultrasonically welded

- polypropylene composites, *Polymer Composites*, 22, 1, (2001)132 - 141.
- [59] E. Sancaktar, E. Walker, Effects of calcium carbonate, talc, mica, and glass-fiber fillers on the ultrasonic weld strength of polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 94(2004)1986 - 1998.
- [60] G. Jandali, P.K. Mallick, Vibration welding of a unidirectional continuous glass fiber reinforced polypropylene GMT, *Composites partA*, 36(2005)1687 - 1693.
- [61] X.Y. Dai, P.J. Bates, Mechanical properties of vibration welded short- and long-glass-fiber-reinforced polypropylene, *Composites Part A*, 39(2008)1159 - 1166.
- [62] H. Ahmadi, N.B.M. Arab, F.A. Ghasemi, R.E. Farsani, Influence of pin profile on quality of friction stir lap welds in carbon fiber reinforced polypropylene composite, *International Journal of Mechanics and Application*, 2, 3, (2012)24 - 28.
- [63] M. K. Bilici, Application of Taguchi approach to optimize friction stir spot welding parameters of polypropylene, *Materials and Design*, 35(2012)113 - 119.
- [64] V.K. Stokes, Experiments on the induction welding of thermoplastics, *Polymer Engineering & Science*, 43, 9, (2003)1523 - 1541.
- [65] 木村博, ポリプロピレンの電磁誘導溶接について, *プラスチック加工技術*, 19, 4, (1992)14 - 26.
- [66] P.J. Bates, S. Tan, G. Zak, M. McLeod, Shear strength and meltdown behavior of reinforced polypropylene assemblies made by resistance welding, *Composites PartA*, 40(2009)28 - 35.
- [67] K. Panneerselvam, S. Aravindan, A.N. Haq, Study on resistance welding of glass fiber reinforced thermoplastic composites, *Materials and Design*, 41(2012)453 - 459.
- [68] 3M Industrial Adhesives and Tapes Technical Data Sheet, 2003年12月19日
- [69] 日本電熱協会編, *エレクトロヒート応用ハンドブック*, オーム社, (1990)P214.
- [70] 日本化学会編, *化学便覧 基礎編 I*, 丸善, (1984)P552.
- [71] ファインセラミックス事典編集委員会編, “*ファインセラミックス事典*”, 技報堂出版, (1987)P70, 317.
- [72] 日本化学会編, “*化学便覧 基礎編 II*”, 丸善, (1984)P505.
- [73] L.E.Nielsen, *Predicting the Properties of Mixtures: Mixture Rules in Science and*

- Engineering, New York, Marcel Dekker (1978)P73.
- [74] G. Perrier, A. Bergeret, Polystyrene-glass bead composites: Maxwell-Wagner-Sillars relaxation and percolation, *Journal of Polymer Science PartB: Polymer Physics*, 35(1997)1349 - 59.
- [75] Y. Dang, Y. Wang, Y. Deng, M. Li, Y. Zhang, Z. Zhang, Enhanced dielectric properties of polypropylene based composite using Bi₂S₃ nanorod filler, *Progress in natural science: Material international*, 21(2011) 216 - 220.
- [76] M. Arous, A. Kallel, Z. Fakhfakh, G. Perrier, Maxwell-Wagner-Sillars relaxations in surface-modified glass-bead polystyrene-based composites, *Composite Interfaces*, 5, 2, (1990)137 - 153.
- [77] 松本孝芳, 分散系のレオロジー, 新高分子文庫, (1997)P22.
- [78] 電気学会大学講座, 電気磁気学, (社)電気学会, P100.
- [79] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science*, 34(2009)948 - 968.
- [80] M.C. van der Leeden, G. Frens, Surface properties of plastic materials in relation to their adhering performance, *Advanced Engineering Materials*, 4, 5, (2002)280 - 289.
- [81] A. Baldan, Adhesion phenomena in bonded joints, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 38(2012)95 - 116.
- [82] A.M.G. Pint, A.G Magalhaes, F.G. da Silva, A.P.M. Baptista, Shear strength of adhesively bonded polyolefins with minimal surface preparation, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 28(2008)452 - 456.
- [83] Y. Hara, T. Nonaka, Development of high-K inorganic/organic composite material for embedded capacitors, *Japan Institute of Electronics Packaging*, 8, 7, (2005)573 - 579.
- [84] Y. Kumashiro, Y. Hirata, T. Kumakura, T. Tanabe, High dielectric constant insulation sheet for PWBs with embedded capacitors, *Hitachi Chemical Technical Report*, 43(2004) 15 - 18.
- [85] G. Subodh, M. Joseph, P. Mohanan, M.T. Sebastian, Low dielectric loss polytetrafluoroethylene/TeO₂ polymer ceramic composites, *Journal of American*

- Ceramic Society, 90, 11, (2007)3507 - 3511.
- [86] G. Subodh, V. Deepu, P. Mohanan, M.T. Sebastian, Dielectric response of high permittivity polymer ceramic composite with low loss tangent, *Applied Physics Letters*, 95(2009)062903.
- [87] K.M. Manu, S. Ananthakumar, M.T. Sebastian, Electrical and thermal properties of low permittivity $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ceramic filled HDPE composites, *Ceramics International*, 39(2013)4945 - 4951.
- [88] Min. X-S, Zhi. X- H, Yan. Q-H, Min. H , Effect of particle size on structure and dielectric properties of 0-3 PMN/EP composite, *Applied Mechanics and Materials*, 44, (2011)4181 - 4185.
- [89] V.V. Tchmyreva, A.T. Ponomarenko, V.G. Shevchenko, Structure and dielectric properties of polymeric composites with ferroelectric fillers, *e-Polymers*, 036(2003) 1 - 12.
- [90] M. Hou, L. YE, Y.W. Mai, An Experimental study of resistance weldind of carbon fibre fabric reinforced polyetherimide (CF fabric/PEI) composite material, *Applied Composite Materials*, 6(1999)35 - 49.
- [91] 日本接着学会編, 接着ハンドブック (第3版) , 日刊工業新聞社, (1996)P35.
- [92] M.M. Thwe, K. Liao, Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites, *Composite Science and Technology*, 63(2003)375 - 387.
- [93] A. Arbelaiz, B. Fernández, J.A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling, *Composite Science and Technology*, 65(2005)1582 - 1592.
- [94] R. Kahraman, M. Sunar, B. Yilbas, Influence of adhesive thickness and filler content on the mechanical performance of aluminium single-lap joints bonded with aluminium powder filled epoxy adhesive, *Journal of Materials Processing Technology*, 205(2008)183 - 189.
- [95] L.D.R. Grant, R.D. Adams, L.F.M da Silva, Experimental and numerical analysis of single-lap joints for the automotive industry, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 29(2009)405 - 413.

- [96] L.F.M da Silva, T.N.S.S Rodrigues, M.A.V Figueiredo, M.F.S.F de Moura, J.A.G Chousal, Effect of adhesive type and thickness on the lap shear strength, *The Journal of Adhesion*, 82(2006)1091 - 1115.
- [97] D.M. Gleich, M.J.L. van Tooren, A. Beukers, Analysis and evaluation of bondline thickness effects on failure load in adhesively bonded structure, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 15, 19, (2001)1091 - 1101.
- [98] T.P. Lang, P.K. Mallick, Effect of spew geometry on stresses in single lap adhesive joints, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 18(1998)167 - 177.
- [99] L.D.R. Grant, R.D. Adams, L.F.M da Silva, Effect of the temperature on the strength of adhesively bonded single lap and T joints for the automotive industry, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 29(2009)535 - 542.
- [100] L.E. Nielsen, Simple theory of stress-strain properties of filled polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 10(1966)97 - 103.
- [101] J. Leidner, R.T. Woodhams, The strength of polymeric composites containing spherical fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 18(1974)1639 - 1654.
- [102] 日本財団助成事業, 「構造用接着剤を用いた舟艇建造技術の開発」－その3 報告書, 財団法人舟艇協会接着構造委員会, P8, <http://fields.canpan.info/report/detail/6725>, H26.9.26

—公表文献—

【 本論文に関する公表文献 】

< 公表論文 >

- (1) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine and C. Sato, High-frequency welding of polypropylene using dielectric ceramic compounds in composite adhesive layers, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 47(2013)57 - 62.
- (2) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine and C. Sato, High-frequency welding of glass-fibre-reinforced polypropylene with a thermoplastic adhesive layer including SiC, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 54(2014)124 - 130.
- (3) M. Sano, H. Oguma, M. Sekine, Y. Sekiguchi and C. Sato, High-frequency welding of glass-fibre-reinforced polypropylene with a thermoplastic adhesive layer: Effects of ceramic type and long-term exposure on lap shear strength, *International Journal of Adhesion & Adhesives* に投稿中(2014. 7)

< 講演論文 >

- (1) 誘電セラミックス複合材を接着層とするポリプロピレンの高周波溶融接合, 佐野勝, 小熊広之, 関根正裕, 佐藤千明, 日本接着学会第 50 回年次大会(2012. 6) 福島.
- (2) High-frequency welding of glass-fibre-reinforced polypropylene using a thermoplastic adhesive layer, Masaru Sano, Hiroyuki Oguma, Masahiro Sekine and Chiaki Sato. 5th world congress on adhesion and related phenomena (2014.9) Nara.
- (3) 誘電セラミックス含有熱可塑性接着層を用いたガラス繊維強化ポリプロピレンの高周波誘電接合, 佐野勝, 小熊広之, 関根正裕, 佐藤千明, 日本学会会議材料工学連合講演会(2014. 10) 京都.

【 本論文以外に関する公表文献 】

< 公表論文 >

- (1) T. Fuchigami, M. Sano and K. Iio, Electrolytic partial fluorination of organic compounds. Part IX. Selective anodic monofluorination of hydrazones, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 369(1994)255 - 258.
- (2) T. Fuchigami, M. Sano, Electrolytic partial fluorination of organic compounds. Part 16. Selective indirect anodic fluorination of dithioacetals using a bromine mediator, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 414(1996)81 - 84.

< 講演論文 >

- (1) 有機化合物の電解部分フッ素化(20) 臭素/フッ素複合系メディエーターによる有機硫黄化合物の位置選択的フッ素, 佐野勝, 昆野昭則, 淵上寿雄, 野中勉, 電気化学協会第 61 回大会(1993)福岡.
- (2) フッ化物イオンメディエーターを用いるカルコゲノ化合物の陽極置換反応(4), 佐野勝, 昆野昭則, 淵上寿雄, 野中勉, 日本化学会第 67 春季年会(1994)東京.
- (3) Fluoride Ion Mediated Anodic Alkoxylation of Organosulfur Compounds, M. Sano, A. Konno, T. Nonaka and T. Fuchigami, *The 2nd Int. Symposium on Electroorganic Synthesis* (1994) Kurashiki.
- (4) フッ化物イオンメディエーターを用いるカルコゲノ化合物の陽極置換反応(5), 佐野勝, 昆野昭則, 淵上寿雄, 野中勉, 日本化学会第 69 春季年会(1995)東京.

【 謝 辞 】

本論文は、東京工業大学大学院メカノマイクロ工学専攻 精密工学研究所 佐藤千明 准教授の指導の下でまとめたものである。研究の遂行及び論文作成にあたり、大変熱心な御指導を賜りました佐藤千明 准教授に心より謝意を表します。また、貴重なお時間を頂戴して本論文をご査読いただき、有益な御教授と御指導を賜りました東京工業大学大学院メカノマイクロ工学専攻の 香川利春 教授，堀江三喜男 教授，初澤 毅 教授，松村茂樹 准教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、適切な御指導，御助言をいただき研究生活を支えてくださいました，佐藤研究室の 関口 悠 助教に厚く御礼を申し上げます。また，資料や情報の提供により研究生活を支えていただきました川本牧子秘書，島本一正氏及び片野雅人氏をはじめとする佐藤研究室の皆様にご深く感謝致します。

また，本研究を進める上で御配慮と御支援，さらには進学のお機会を与えてくださいました埼玉県産業技術総合センター 牟田口照恭 センター長，鈴木康之 副センター長，高橋利男 室長，増田伸一副 室長，大山 亨 副室長，鈴木昌資 主任研究員，技術支援室 化学技術担当の皆様，元埼玉県産業技術総合センター 石井博之氏並びに赤澤 力氏に謝意を表します。博士課程進学に対する皆様方の御理解と御協力がなければここに至ることはありませんでした。

研究の遂行にあたり御指導，御助言をいただきました埼玉県産業技術総合センター 關根正裕 副室長，接着層の作製や強度試験につきまして御指導いただきました小熊広之 専門研究員及び山田岳大 主任，SEM による破断面観察につきましてご協力いただきました井上裕之 専門研究員，秋山 稔 主任並びに原田雅典主任（現埼玉県産業労働部産業支援課），環境暴露試験に御協力いただきました麻生信之 担当部長に感謝の意を表します。

また，研究生活を温かく見守り，支援して下さった両親及び義両親に対して感謝の意を表します。

最後に，研究生活を温かく見守り，常に精神的な支えとなってくれた妻及び娘達に心から感謝の意を表して謝辞の結びとします。