

# 特集 UV硬化シール技術開発\*

## Development of UV-Cured Seal Technology

岡本真一

Shinichi OKAMOTO

Automotive components necessarily incorporate various seals, such as waterproof, fuel and oil seals, to ensure that the components will work properly. Currently used sealing materials include O-rings, rubber gaskets and adhesives. Each of these materials requires heat treatment (heating) in their manufacturing processes for vulcanization and curing purposes, posing problems in terms of reducing CO<sub>2</sub> emissions and saving energy. In searching for a solution to these problems, I identified ultraviolet (UV)-cured materials. Compared with conventional heat curing, UV curing substantially reduces the curing time and power consumption, leading to both reductions in CO<sub>2</sub> emissions and savings in energy. However, these UV-cured seal materials do not develop their full potential under material manufacturers' standard UV irradiation conditions. Consequently, they fail to exhibit satisfactory sealing performance (permanent compression set) in harsh in-vehicle temperature and humidity environments. To elucidate the cause of lowered sealing performance, analyses were conducted on the relationships between UV irradiation conditions and sealing performance with the focus on the crosslinked structure. Pulse NMR-based microscopic analysis results revealed changes in the crosslinked structure resulting from different irradiation conditions. The conclusion is that the cause of the lowered sealing performance is nonuniformity in crosslinking.

**Key words** : environment, new energy, seal, ultraviolet, repair, CIPG, pulse NMR

### 1. まえがき

CO<sub>2</sub>削減や省エネの観点から弊社では、エコビジョンを策定し、様々な活動に取り組んでいる。例えば、CO<sub>2</sub>の発生量については、2015年までに1990年比で65%減を目標に省エネの新技术開発及び生産の効率化に取り組んでいる。

車載製品は、その製品の機能を確保するために防水シール、燃料シール、オイルシールなど様々なシールが必要であり、現状は、シール材としてOリング、ゴムパッキン、接着剤などが用いられている。いずれの材料も製造工程において、加硫や硬化に熱処理（加熱）を必要とし、CO<sub>2</sub>削減、省エネの観点で課題となっている。この解決策として、UV硬化材料に着目した。UV硬化は従来の加熱硬化に比べ、大幅に硬化時間を短縮し、消費電力を低減できることから、CO<sub>2</sub>削減、省エネが可能である。具体例として、ある車載製品に加熱硬化のシール材、UV硬化のシール材を適用した場合の消費電力量、CO<sub>2</sub>発生量、コスト比較結果をFig. 1に示す。UV硬化材料が省エネ、低コストに優れ

ることがわかる。一方、これらUV硬化のシール材は、材料メーカーの標準照射条件では、シール材のポテンシャルを十分引き出すことができず、車載の過酷な温度・湿度環境においてシール性能（圧縮永久歪み）を満足できない。

そこで今回、架橋構造解析技術を確立し、架橋構造とシール性能の関係を明らかにした上で、UVの最適照射条件設定を検討したので報告する。

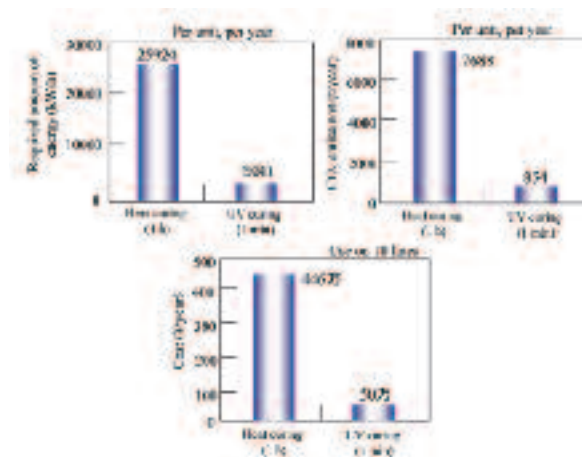


Fig. 1 Comparison between heat curing and UV curing

\*自動車技術会の了解を得て、「2014年春季大会学術講演会前刷集」より一部加筆して転載

## 2. UV硬化シール技術の特徴と要求特性

今回検討するシール技術はCIPG (Cured In Place Gasket) と呼ばれ、はじめに接着剤のように液状材料を製品に直接塗布する。次にUVを照射し、液状材料を化学反応により硬化させ、その後、相手材を組付けることにより圧縮反力でシールする。よって、リペアー (工程内及び市場手直し) が可能となる (Fig. 2)。UV硬化条件は、Fig. 3に示す通り、光の照度と照射時間の積で表される積算照射量により決定され、今回用いたアクリル系シール材料はFig. 4, Fig. 5に示すようにゴム物性 (硬度, 伸び) が安定し、硬化が十分に完了している (残留発熱がゼロの) 2000mJ/cm<sup>2</sup>を積算照射量とした。以上、UV照射条件を含めた車載用シール材に要求される特性をTable 1に示す。

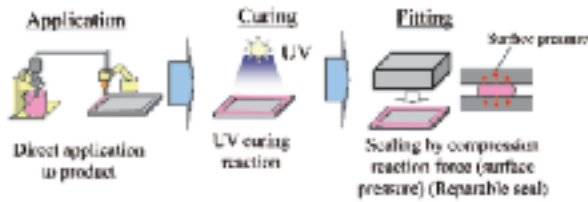


Fig. 2 CIPG (Cured In Place Gasket)

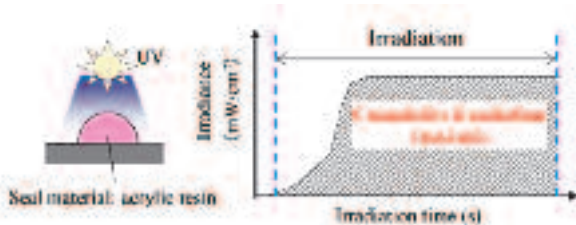


Fig. 3 UV cure reaction

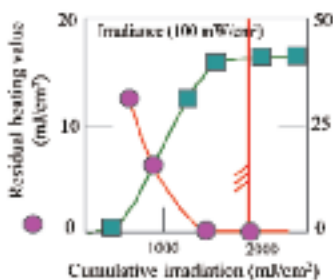


Fig. 4 Cumulative irradiation vs. residual heating value

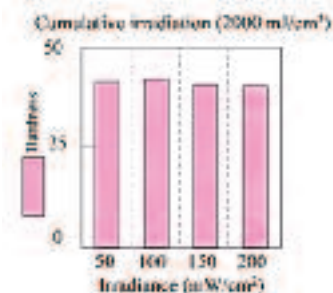


Fig. 5 Irradiance vs. hardness

Table 1 Automotive seal materials property requirements

Item		Target
Sealing performance	Compression set (%)	After durability test <sup>1</sup> ≤ 80
Reparability (ease of disassembly)	Adhesion strength (MPa)	After durability test <sup>1</sup> ≤ 0.5
UV irradiation	Cumulative irradiation (mJ/cm <sup>2</sup> )	≥ 2000
	Irradiation time (min)	≤ 1

1. High-temperature exposure: 120°C x 1000 h  
High temperature and high humidity: 85°C, 85% RH x 1000 h

## 3. UV硬化シール技術の技術課題

次にUV反応特有の欠点である大気中の酸素による硬化反応阻害について解説する (Fig. 6)。UV反応はラジカルと呼ばれる活性な電子を起点に硬化反応が進行するため、大気と接触するCIPG表面部において大気中の酸素によりラジカルが捕捉され、失活すると反応が阻害され、未反応物が残留する<sup>1)</sup>。これが接着剤の役割を果たし、相手面と接着してしまう問題を発生させる。材料メーカーの推奨条件 (条件A) にて硬化させたものを物性評価した結果、面圧シールの指標である圧縮永久歪み、シール耐圧は車載の防水シールレベルを満足した。しかし、前述した硬化阻害が発生し、Fig. 7に示す通り、リペアー性が満足できなかった。

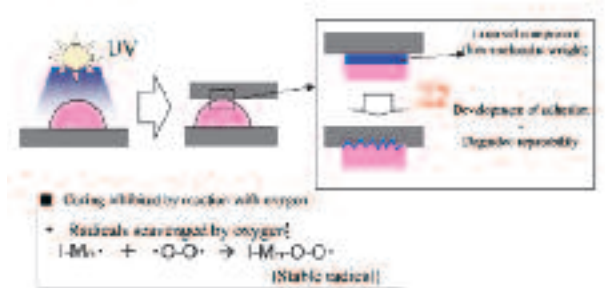


Fig. 6 Mechanism inhibiting curing

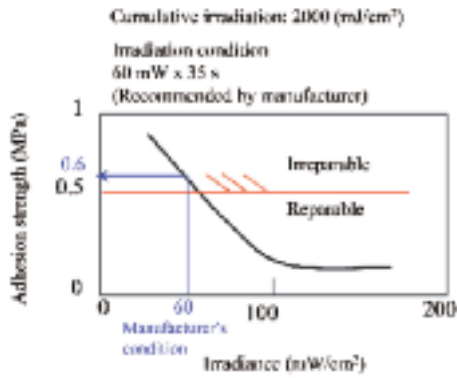


Fig. 7 Irradiance vs. adhesion strength

そこで、照度を上げることでリペア性は改善傾向にあるため、Fig. 8に示す通り、硬化条件の見直しを実施し、メーカーの低照度×長時間照射に対し、高照度×短時間照射（条件B）を設定し、物性の確認を実施した。リペア性に関しては、Fig. 9に示す通り、酸素による硬化阻害が改善され、リペア性が可能となった。一方でシール性の指標である圧縮永久歪みは、Fig. 10に示す通り、積算照射量が2000mJ/cm²と同じであるにも関わらず、高照度×短時間硬化により、シール寿命が低下した。このような同一積算照射量において、照射条件（照度，時間）によってシール寿命が異なるという、これまでに経験のない事象に対し、メカニズム解明に着手した。

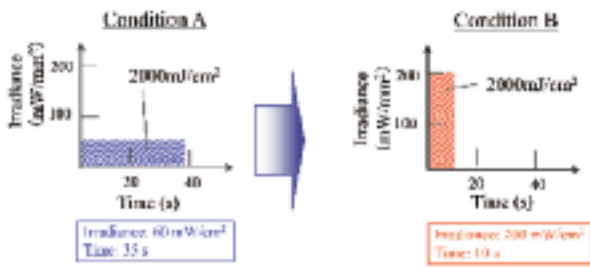


Fig. 8 Reviewing irradiation conditions

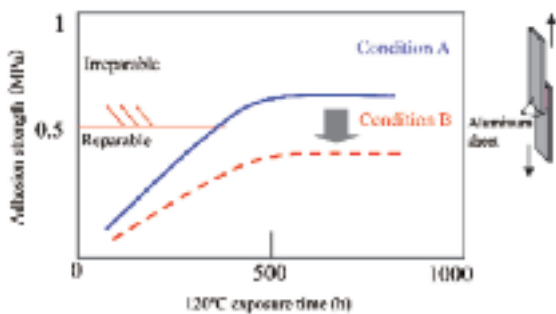


Fig. 9 Adhesion strength test results

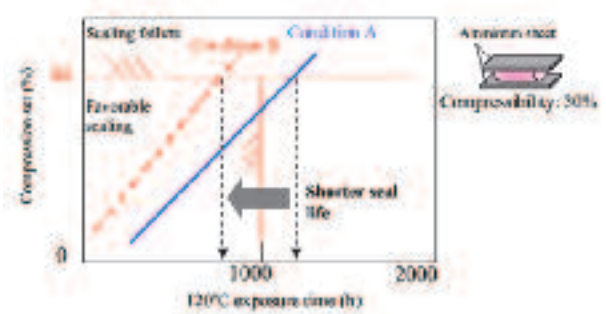


Fig. 10 Compression set test results

#### 4. 実験

シール寿命低下メカニズム解明にあたり、照射条件A, Bの変化点は照射条件であることから、照射条件によりゴムの出来栄、架橋状態がばらつき、それによりシール寿命が低下するという仮説のもと、その検証を以下の2ステップで進めた。

ステップ1：マクロ解析（全体把握）

- ・溶媒膨潤法による架橋密度
- ・硬度（IRHD）
- ・未硬化度（UV-DSC）

ステップ2：ミクロ解析（細部把握）

- ・パルスNMR

##### 4.1 マクロ解析

- ・溶媒膨潤法による架橋密度

サンプルを溶媒（トルエン）に2日間浸漬し、体積膨潤量を求めFlory-Rehnerの式（Fig. 11）によって算出した。

$$v_c = \frac{-\{\ln(1-V_R) + V_R + \mu V_R^2\}}{V_S(V_R^{1/3} - V_R/2)}$$

$v_c$ : crosslink density  
 $V_R$ : volume fraction after swelling  
 $\mu$ : interaction coefficient  
 $V_S$ : molar volume of solvent

Fig. 11 Flory-Rehner equation

- ・硬度（IRHD）

IRHD硬度計を用いて、サンプルの全体、上部、下部の3箇所について測定を実施した。

・未硬化度

SII製UV-DSC (PDC121:セイコーインスツルメンツ製)を用いて未硬化分の発熱量を測定し、硬化度を定量化した。

#### 4.2 ミクロ解析

・パルスNMR

測定に用いたパルスNMRはブルカーオプティクス社製mini-spec MQである。パルスNMRの測定モードは横緩和時間T2を得るためにHahn echo (Spin echo)を採用した。測定原理 (Fig. 12) は磁場中に置いたゴムサンプルに、パルスエネルギーを印加、放出することで変化する磁気モーメントの緩和時間を測定するものであり、これによりゴムの分子運動性、架橋状態(不均一性)が解析可能となる<sup>2)</sup>。

##### Measuring principle

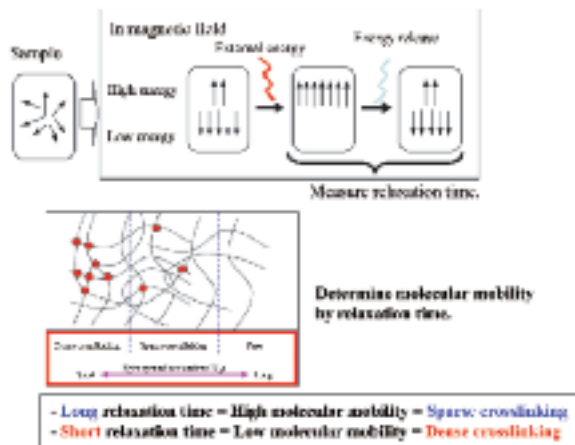


Fig. 12 Pulse NMR measuring principle

### 5. 結果および考察

#### 5.1 マクロ解析

測定結果をTable 2に示す。いずれの項目、測定箇所においても照射条件A, Bで物性の差は見られない。以上、マクロ的な解析手法では、両条件の差は明らかにならないため、次のステップとして、ミクロ解析を実施した。

Table 2 Macro-analysis results

Item	Irradiation condition A			Irradiation condition B		
	Proxibody	Upper part	Lower part	Proxibody	Upper part	Lower part
(1) Crosslink density (x10 <sup>16</sup> /m <sup>3</sup> )	~1.8	~1.8	~1.8	~1.8	~1.8	~1.8
(2) Hardness (IR110)	~45	~45	~45	~45	~45	~45
(3) Degree of cured state (Residual heating value (mJ/mg))	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5

#### 5.2 ミクロ解析

パルスNMRの測定結果をFig. 13, Fig. 14に示す。照射条件A, Bから得られた緩和曲線を解析することで架橋構造を解析した。具体的には、緩和曲線を近似線 ( $y=A \times \exp(B \times x)$ ) でフィッティングし、その傾きが架橋密度、切片がその成分の比率を表す。両サンプルについて近似線のフィッティングを行った結果、3成分に分割でき、それぞれの架橋密度、成分比率の関係を整理した (Fig. 15)。条件A (低照度×長時間照射) では架橋成分の比率が多いのに対し、条件B (高照度×短時間照射) は、非架橋成分の比率が多いことがわかる。以上、マクロ的な見方では、差が見られなかった両者の架橋構造の違いを明確化することができた。また、架橋が密な成分の比率が高いほど、シール寿命が長いことがわかった (Fig. 16)。

次に、リペアー性確保、つまり接着性を抑えることと、架橋部分 (シール寿命) を確保することの両立に向けた対策案について検討した。前述の通り、リペアー性 (接着強度) とシール性 (圧縮永久歪み) の変動要因として、UVの照度が影響することがわかったので、照度を最適化し、両特性が両立する照射条件を明らかにした (Fig. 17)。

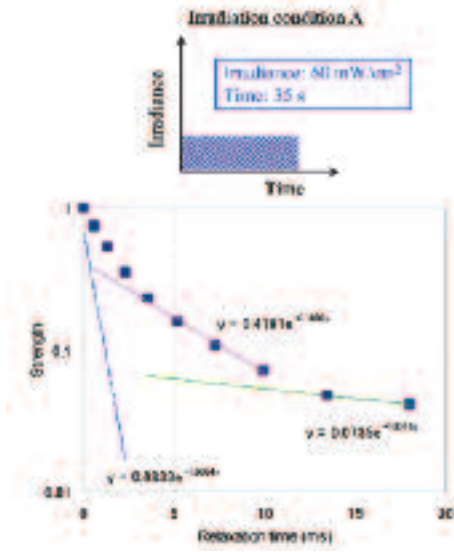


Fig. 13 Pulse NMR test results (irradiation condition A)

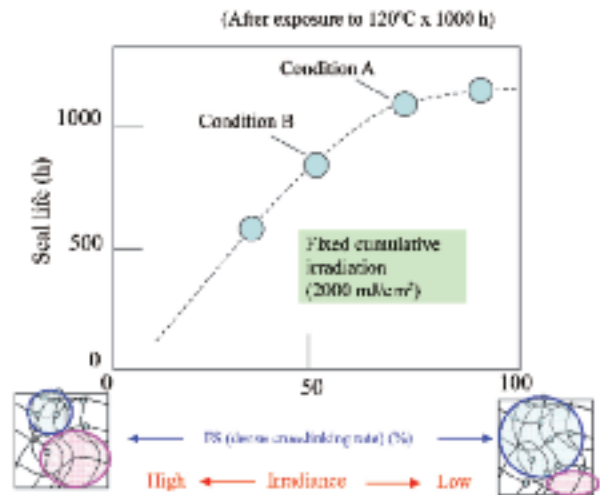


Fig. 16 Crosslink density vs. seal life

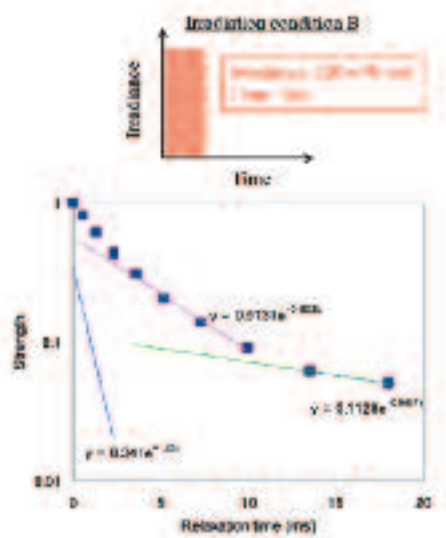


Fig. 14 Pulse NMR test results (irradiation condition B)

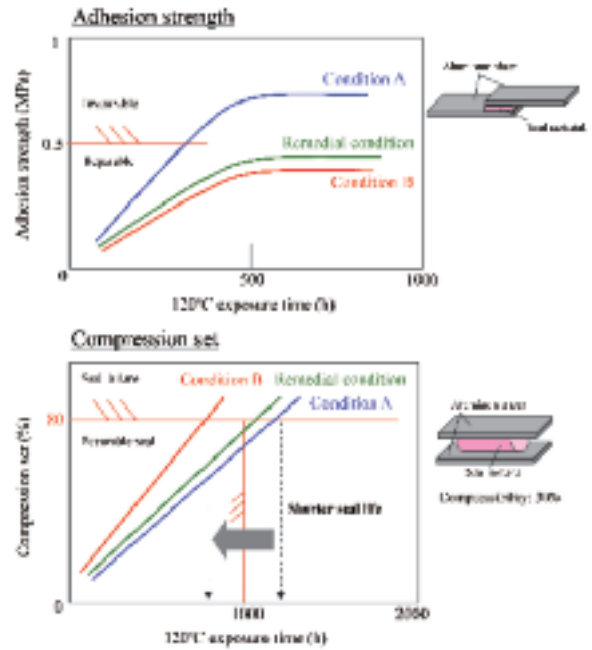


Fig. 17 Adhesion strength and Compression set test results of Remedial condition

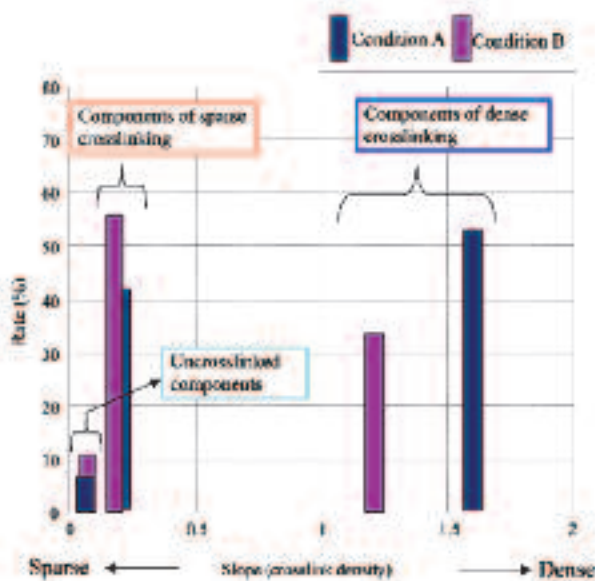


Fig. 15 Crosslink density distribution

## 6. まとめ

以上の検討より、UVシール材料のミクロ的架橋構造解析技術を確立し、車載用シール材料としての最適照射条件設定ができた。今後は、本技術を活用してUVシール材料の更なる信頼性向上を図り、車載製品適用を推進していく。

<参考文献>

- 1) 角岡正弘：UV硬化技術の必須ポイントと実務トラブル対策 情報機構 (2011)
- 2) 野口徹, 岩路仁：日本ゴム協会誌 第76巻 第5号, 2003, P.38

---

<著者>



岡本 真一  
(おかもと しんいち)  
材料技術部 有機構造材料室  
樹脂, ゴム材料開発に従事