

水系ダイカスト離型剤における 変性オレフィンコポリマーの金型汚れ固着防止効果

Effect of Modified Olefin Copolymer on Prevention of Mold Deposit Formation in Aqueous Die Casting Release Agents

三井化学（株）・高複研（正）*山本 周平 三井化学（株）・生技研（非）内田 公典

Shuhei Yamamoto, Kiminori Uchida

Mitsui Chemicals, Inc.

1. はじめに

ダイカストとは、溶融したアルミニウム、マグネシウム、亜鉛等の非鉄金属を高速・高圧で金型に注入して種々の形状の製品を成形する鑄造技術であり、溶融した非鉄金属の金型への焼き付き防止のためダイカスト離型剤が用いられている。ダイカスト離型剤に求められる性能として、塗布時における金型への付着性・濡れ拡がり性、成型時や型開き・取出し時における潤滑性や耐熱性、非堆積性に加えて、金型・機械周りへの汚れが少ないこと、人体・環境への影響・負荷が少ないことが挙げられる。ダイカスト離型剤には、鉱物油、植物油、その他の油脂、高分子化合物（ワックス類）、シリコンオイル類等を主成分とし、界面活性剤等で水中に分散して得られるエマルジョンを水で希釈したものが多く用いられている¹⁾。

本研究では、シリコンオイルエマルジョンを用いて、改質剤として添加した変性オレフィンコポリマーの金型汚れおよび被洗浄性に対する影響を検証した。また、そのメカニズム解明として中性子反射率法による金属界面における吸着層の解析を試みた。

2. 実験方法

2.1 試験油

シリコンオイルエマルジョンとしてアルキル・アラルキル変性シリコンオイルエマルジョン（M-PDMS-E）、改質剤として変性オレフィンコポリマー（M-OCP, Mw: 5,600, 酸価: 60 mgKOH/g）、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル（AE, HLB: 13.4）、アミン化合物として2-(2-アミノエトキシ)エタノール（DGA）を用いた。これらを Table 1 に示した比率で加熱下撹拌混合し、白色エマルジョン状の試験油を得た。

Table 1 Formulation of test oil

		Reference oil	M-OCP formulated oil
M-PDMS-E	wt%	38	36
M-OCP	wt%	-	1
AE	wt%	-	0.3
DGA	wt%	-	0.2
Water	wt%	62	62.5
Total	wt%	100	100

2.2 耐熱試験

金属シャーレに秤量した試験油を 250℃ で 2 時間加熱した後の状態を外観・触感により評価した。

2.3 被洗浄性試験

金属シャーレに定量秤量した試験油を 150℃ で 2 時間加熱後、70℃ の洗浄液（pH≒10）に 2 分間浸漬および純水中で 10 秒間超音波処理を行った後、乾燥させた。洗浄前後における外観と重量変化を評価した。重量変化から被洗浄率を算出した。

2.4 中性子反射率法による吸着層の解析²⁾

本解析は大強度陽子加速器施設 J-PARC BL17 SOFIA にて実施した。平滑なシリコンブロック表面に真空蒸着法で鉄の金属薄膜を凝着させた基板を用いて、①重水／金属界面、②重水+AE+DGA／金属界面、③重水+AE+DGA+M-OCP／金属界面の構造を解析した。Fig.1 に示す様に中性子線はシリコンブロックの側面から入射し、反射率プロファイルを得た。Motofit を用いてフィッティングを行い、散乱長密度（SLD）プロファイルを求めることで吸着層を評価した。

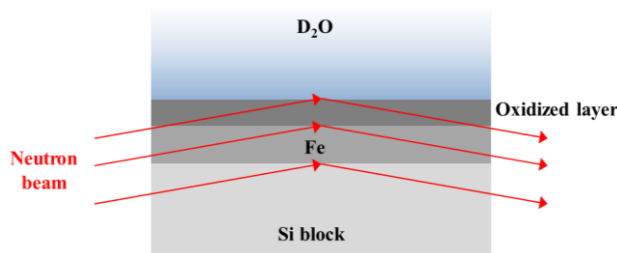
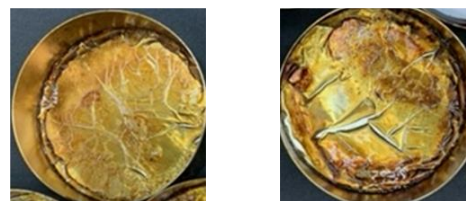


Fig. 1 The schematic illustration of the neutron reflectivity measurement.

3. 結果と考察

3.1 金型汚れ評価

耐熱試験後の外観写真を Fig. 2 に示す。基準油（シリコンオイル+水）では金属シャーレ底面および側面に熱劣化物が完全に固着したのに対し、M-OCP を添加した試験油では熱劣化物の生成が認められた一方で、透明液状の粘体が金属表面に存在しており、金属シャーレ底面および側面への熱劣化物の固着は認められなかった。M-OCP の添加が、金属表面への熱劣化物の固着防止に作用したと考えられる。

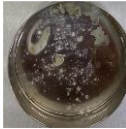

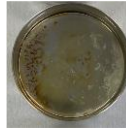



a) Reference oil b) M-OCP formulated oil
Fig. 2 Appearance of test oils after thermal stability test

3.2 被洗浄性評価

被洗浄性試験の結果を Fig. 2 に示す。洗浄後、基準油では粘体が薄膜状に残ったのに対し、M-OCP を添加した試験油では洗浄残りがほとんど認められなかった。被洗浄率も、基準油では 76%（洗浄残り 24%）だった一方で、M-OCP を添加した試験油では 98%だった（洗浄残り 2%）。M-OCP は界面活性剤とアミン化合物共存下、水への分散性が高いことが示唆された。

Table 2 Result of releasability test

	Reference oil		M-OCP formulated oil	
Appearance				
	Heated	Washed	Heated	Washed
Removal rate [%]	76		98	

3.3 中性子反射率法による吸着層の解析

Fig.3 に中性子プロファイルを示す。測定結果（プロット）に対して、フィッティング曲線（実線）を示している。フィッティングに際しては鉄の表面に酸化層を仮定した。中性子反射率法による解析にて得られた反射率プロファイルを Fig.4 に鉄の酸化層と試験油界面近傍の SLD プロファイルを示す。実線は酸化層、破線は試験油を表している。添加剤を加えた系では（酸化層/試験油）界面に新たに 1 層 SLD が小さい層を仮定することでフィッティングでき、添加剤の吸着層と考えられる。M-OCP を加えた系では吸着層の厚みは顕著に厚くなり、これが熱劣化したシリコンオイルの金属への固着を抑制しているものと考えられる。

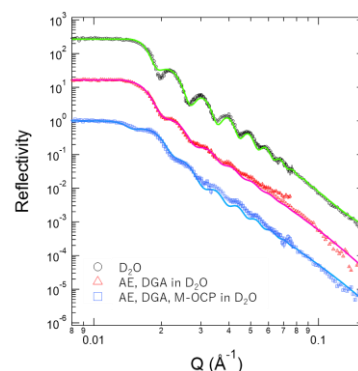


Fig. 3 Neutron reflectivity profiles with optimum fitting lines

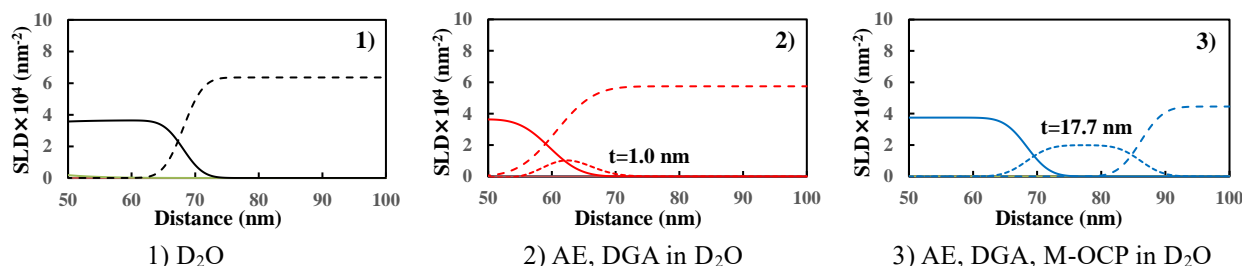


Fig. 4 Scattering length density profiles in the thickness direction representing the fitting results of the neutron reflectivity. The area near the interface between the oxide layer and the test oil is enlarged. profiles.

4. おわりに

変性オレフィンコポリマーをダイカスト離型剤へ改質剤として添加した結果、金型汚れの固着防止効果を発現することを確認した。このメカニズム解明のため中性子反射率法により金属界面における吸着層を評価したところ、変性オレフィンコポリマーを添加することで金属表面に吸着膜が形成されることを確認した。これにより熱劣化したシリコンオイルの金属壁面への固着を抑制しているものと推察される。

文献

- 1) B. Liang, Y. Yang & J. Li: Research progress of water-based release agents, MATEC Web of Conferences 358, 01033 (2022).
- 2) 平山・鳥居・小西・他：中性子反射率法を用いた金属表面における添加剤吸着層の厚みおよび密度測定とそのトライボロジー特性，日本機械学会論文集 C 編，77，779 (2011) 2884.