研究論文

BMC 射出成形品のウェルド形成機構

長谷川嘉雄*, 花崎伸作**, 藤原順介***, 谷口真一郎****

(1982年4月5日受付)

Mechanism of Weld Formation in Injection Molded Parts of BMC

Y. HASEGAWA,* S. HANASAKI,** J. FUJIWARA*** and S. TANIGUCHI****

(Received April 5, 1982)

In injection molding, the weld is formed when the flow of molding compound is injected through multi-gate or is separated by an insert followed by confluent in a cavity. Most studies on weld are concerned with strength, and little work deals with the formation and the hardening mechanism of weld. Then, the mechanism of weld formation was investigated for injection molding of Bulk Molding Compound (BMC). Forming a weld by an insert in a cavity, the behavior of a flow front and the temperature profile in the contact surface of weld were observed. The main results are as follows: The BMC being the first to flow into a cavity forms the weld after being in contact with an insert for a little while, which makes the temperature of flow front high. According, adhesion at weld becomes poor and the strength to be low. During the cross-linking reaction of resin, the reaction between radical and oxygen in air disturbs the normal hardening reaction of resin at the contact surface of weld.

1. 緒 言

一般に射出成形において、マルチゲートから射出された流れがキャビティ内で出会ったり、キャビティ内に設置されたインサートや障害物のまわりを通過することによって分けられた流れが、再び出会うような場合にウェルドが生じる。成形品にウェルドが生じることは品質上好ましくないが、とくにウェルドの強度低下の割合が著しいことは重大な問題である。

ウェルドに関する研究は FRTP の射出形成の場合に多くなされているが¹⁻³⁾、従来の研究はウェルドの強度に関するものがほとんどで、ウェルドの形成過程やウェルドの硬化機構について詳しく調べたものはほとんど見当たらない。Hagerman⁴⁾ はウェルド接合時に成形品の表面に V ノッチが形成され、それが応力集中を起こし、

ウェルド強度の低下の一因となることを示している。さらにウェルド接合前の流れの先端部では、コアの中から溶融樹脂が流出して新しい先端部が形成されるので、この横方向の流れのために、ウェルド接合時にウェルドラインに平行な配向が生じると説明している。また Hobbs⁵⁾ も同様のことを示している。

射出成形におけるキャビティ内の樹脂の流れの先端部の挙動については、Schmidt ら^{6,7)}、Oda ら⁸⁾、White ら^{8,9)} によって研究されているが、ウェルドの形成過程とのつながりについて報告されたものは見当たらず、ウェルドの強度向上の有効な方法を見いだすには至っていない。

しかも以上の研究はいずれも熱可塑性樹脂の射出成形に関するもので、BMC のような繊維状充填材を含む熱硬化性成形材料の場合には、粘度も非常に高いので、キャビティ内を流動していくときの流れの先端部の挙動は先の場合とは異なり、ウェルドの形成機構も多少違っていと考えられる。そこで本研究では、BMC の射出成形品におけるウェルドの形成機構を明らかにするため、キャビティ内の中央に障害物を置いてウェルドを発生させ、ウェルド接合時の流れの先端部の流動挙動、接合時の温度変化、圧力変化などについて調べた。このようにしてウェルドの性質を解明することは、成形品全体の強度向上の研究に大きく貢献することになり、実用的な期

,* 大阪大学工学部機械工学科 (565 吹田市山田丘 2-1)

Dept. of Mech. Eng., Fac. of Eng., Osaka University, 2-1, Yamada-oka, Suita 565, Japan

* 教授 Professor, ** 助教授 Associate Professor, *** 助手 Assistant

**** 住友金属工業㈱研究員 (541 大阪市東区北浜 5-15)

Researcher, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 5-15, Kitahama, Higashi-ku, Osaka 541, Japan

待が持たれると思われる。

2. 実験装置および方法

実験に用いた原材料は以下のとおりである。すなわち不飽和ポリエステル樹脂として2液性低収縮タイプのもの、補強材としてチョップトストランド、充填材として炭酸カルシウム、触媒として BPO、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛を用いた。BMC の配合および混練方法はそれぞれ Table 1, 2 に示すように一般の範囲内で定めた。

射出成形装置はプランジャタイプのもので、そのおもな仕様は型締能力 50 t、最大射出圧力 529 kg/cm² (51.8 MPa)、プランジャ直径 60 mm、ノズル直径 6 mm で、既報¹⁰⁾に述べたのと同じものである。

射出成形装置に取り付けて使用した金型は3枚型で、そのキャビティ形状を Fig.1 に示す。ウェルドを発生させるためには、キャビティの中央に直径 12 mm の障害物（ピン）を置いて、BMC の流れを二つに分け、ピンの後方にウェルドを生じさせた。成形条件を Table 3 に示す。

ウェルドの形成過程を詳しく理解するために、Fig.2

Fig.1 Geometry of mold cavity.

Table 3 Molding conditions.

Mold temperature	140°C
Injection pressure	254 kg/cm ²
Preheating temperature	50°C
Clamp force	45 t
Holding time	3.0 min
Curing time	3.5 min

Table 1 Formulations of BMC.

Component	% by weight
Unsaturated polyester resin	25
(Polymal 9802	20)
9252	5)
Glass fiber (Chopped strand, d=10μm, l=13 mm)	15
Filler (CaCO ₃)	58.5
Catalyst (BPO)	0.5
Mold release agent (Zinc stearate)	1.0

Table 2 Mixing procedure of BMC.

Mixing order	Mixing time after adding (min)
Adding catalyst to resin	5
Adding mold release agent	5
Adding filler	10
Adding reinforcement for 7 min gradually	10

Fig.2 Schematic view of experimental apparatus for observation of formation of weld.

に示す流入過程観察装置を用いて、BMC がキャビティ内へ充填されていく過程を 16 mm シネカメラで撮影して、モーションアナライザにより解析した。

ウェルドを形成する前の BMC の表面温度およびその後の変化を測定するために、直径 0.1 mm の銅-コンスタンタン熱電対を用いて温度測定用プローブを作り、Fig.3 に示すようにキャビティ内にそう入して、温度測定を行なった。

3. ウェルドの形成過程

射出成形中におけるウェルドの形成過程を詳しく理解

Fig.3 Location of thermocouple in cavity.

するために、流入過程観察装置を用いて BMC がキャビティ内へ充填されていく過程を観察した。その一例として、BMC の流れの先端部がキャビティ内を進行していく過程を Fig.4 に示す。Fig.4(a) は通常の平坦なキャビティの場合であり、BMC の流れの先端部はゲートから広がるように進んでいくことがわかる。これに対し、Fig.4(b) はキャビティ内の中央部に障害物があり、ウェルドを形成する場合であるが、流れの先端部はピンによって二つに分けられた後、再び接合していることがわかる。

上の観察結果により、ウェルド付近の繊維配向状態はウェルド接合時の BMC の流れに大きくかかわっていると考えられる。そこでウェルドを形成する BMC が、射出されてキャビティ内に流入してきた BMC のどの部分によるものであるかを明らかにするために、Fig. 5(a)

Fig.4 Progression of flow front in cavity (Time interval=0.9s).

(a) Without insert, (b) With insert.

Fig.5 Location of coloured BMC in injection cylinder.

に示すように、射出先端部に着色した BMC を入れて成形を行ない、射出成形を途中で停止して、着色した BMC の進行状態によりウェルドの形成過程を観察した。このようすを Fig.6 に示す。まず最初に、射出されてゲー

Fig.6 Location of coloured BMC in cavity with insert.

トを通り、キャビティ内に流入してきた着色 BMC の先端部は、ゲートから広がるように流れ、障害物に突き当たると (a)。このあと BMC の流れは障害物により二つに分けられて進むが、後続の BMC がある程度キャビティ内に充填されるまでは、着色した BMC の一部は障害物の前面に滞留している (b)。さらに充填が進むと BMC の流れは障害物を巻き込むように流れ、ウェルドの接合を開始する (c), (d)。このときに障害物の前面に滞留していた着色 BMC は、障害物壁面に引っ張られるようにすべり、ウェルドを形成していく (e)。充填が完了した後に着色 BMC の位置を見ると、ウェルドライン上に1層だけ残されており、残りの大部分はキャビティ奥の両すみ位置していることがわかる (f)。

上で述べたように、ウェルドラインは射出初期にキャビティ内に流入した BMC によって形成されることがわかった。したがってウェルドの形成過程を調べるには、BMC を粘性の高い成形材料として巨視的に考え、流れの先端部の流動挙動を詳しく観察する必要がある。そこで射出先端部の BMC を Fig.5(b) のように2色に分けて成形を行なった。この場合の着色 BMC の位置を Fig.7 に示す。これによるとキャビティ奥では着色した BMC は射出された順に並んでいるが、ウェルドラインを形成している BMC は最初に射出されたほうの着色 BMC であることがわかった。したがってウェルドラインを形成する BMC は、射出でまず最初にキャビティ内に流入してきた BMC の流れの先端部分であることが明らかになった。このことは Hagerman⁴⁾ が報告したような熱可塑性樹脂のウェルドの形成過程とは異なっている。彼は流れの先端部は後から流入してくる新しい樹脂が、前の先端面の中央を割って前方に出ることによって形成されるので、ウェルドは後続の新しい樹脂により形成されると述べている。しかし BMC の射出成形の場合は BMC の粘度が高いため、ウェルドを形成する BMC

は、最初にキャビティ内に流入してきた BMC の流れの先端部分であることがわかった。

上で述べたウェルド形成機構は、BMC と似た流動挙動を示す成形材料に対してのみ有効なものである。またこの BMC の流動挙動に影響を及ぼすものとして、ガラス繊維の繊維長や含有率などが考えられる。繊維長に関しては混練時の繊維の破損が大きいので、混練後の繊維長はほぼ同程度になっており、あまり影響がないと思われる。しかしガラス繊維の含有率が変われば、BMC の粘度が変化するため流れの先端部の流動挙動が変わり、ウェルドの形成機構は多少変わるとは思われるが、基本的には大きな差はないと考えられる。

4. ウェルドライン上での温度測定

前報¹⁾の結果によれば、ウェルドライン上では繊維の交錯はほとんどなく、樹脂の接着力だけによって強度が保たれていることがわかった。また前章の結果によれば、ウェルドは射出初期の BMC により形成されることがわかった。ここではさらにウェルドを形成する BMC が、どのような熱変化を経て接合するのかを調べることにし、ウェルドラインを形成する樹脂の接着性について考える。そこで Fig.3 に示したような熱電対を用いて、ウェルドライン上の温度測定を行なった。

まず通常の平坦なキャビティ内を BMC が流入してくる場合に、熱電対の示す熱変化は Fig.8 のようになる。すなわち初めの熱電対の指示値 T_0 はキャビティ内の空気温度であり、これは金型設定温度と等しい (領域 I)。射出が始まり、キャビティ内を流入してきた BMC が熱電対の測温部を通過するとき、熱電対の指示値はキャビティ内の空気温度から BMC の温度まで急激に下がる (領域 II)。ここで最初に熱電対に接触する BMC の流れの先端部の温度は T_1 で、その後から流れてくる BMC の流れの内部の温度は T_2 で、両者の間には明らかな差が生じている。これは流れの先端部が流れの進行とともに新たに生成されることなく、同じ先端表面のまま流れていくためである。そのために加熱されたキャビティ内の空気からの熱の受け入れは、すべてこの流れの先端部表面が受け持つことになり、BMC の流れ先端部の温度は流れ内部の温度よりも明らかに高くなる。このことは前の流入過程の観察結果と一致している。その後キャビティ内の充填が完了し、BMC の流れが止まるとただちに周囲の金型壁面からの加熱によって、BMC の温度は上昇していく (領域 III)。この領域中に BMC の硬化反応が進行する。BMC を構成する不飽和ポリエステル樹

Fig.7 Location of two coloured BMC in cavity with insert.

脂の硬化反応は発熱反応であるため、樹脂自身の発熱によって熱電対の測定温度は金型設定温度以上に上昇する。このときの最高温度を最高発熱温度 (T_m) という。この最高温度を経過した後は、硬化反応が完了するにつれて熱電対の測定温度はもとの金型設定温度にまでゆっくり下がっていく。

次にキャビティ内の中央に障害物がある場合に、ウェルドライン付近に流れてくる BMC の温度変化を調べた。Fig.9 に示すような位置に熱電対を設置して、ウェルドライン上での BMC の温度変化を測定した。その結果を Fig.10 に示す。これらの結果と先に述べたウェルドを形成しない場合 (Fig. 8) とを比較すると、領域 I の部分の温度変化が異なっているが、その後の変化はほぼ同じである。ウェルドを生じる場合では、ウェルド間に閉じ込められた空気がウェルドの接合とともに圧縮され、空気温度は金型温度以上にまで上昇する。しかしこの温度上昇はウェルドラインの位置により異なり、ウェルドが最初に接合を開始する測定点 II ではあまり上昇せず、キャビティ奥での測定点 IV で最も高い値を示している。また測定点 I の場合には、障害物の後方に閉じ込められた空気が圧縮の途中で金型の分割面やピンをそう入しているすき間から金型外へ排出されるため、空気温度

Fig.8 Temperature profile in cavity without insert.

Fig.9 Location of measured points in cavity with insert.

Fig.10 Temperature profile at weldline.

の上昇が途中で切れている。閉じ込められた空気の金型外への排出が悪い場合には、もっと高い温度にまで上昇するものと考えられる。ウェルドラインを形成する BMC は流れの先端部表面であることから、ここで起こる空気温度の上昇が接合直前のウェルドの両接着面の表面温度を高くし、ウェルドの接着を悪くすることが考えられる。

次にウェルドライン上に流れ込んでくる BMC の流れの先端部の温度 T_1 とその後から流れてくる BMC の流れの内部の温度 T_2 をウェルドライン上の位置でさらに詳しく調べた。その結果を Fig.11 に示す。ウェルドが接合する直前の BMC の流れの先端部表面の温度 T_1 は $100 \sim 130^\circ\text{C}$ であり、また、ウェルド付近の BMC の温

Fig.11 Temperature of BMC at weldline.

Fig. 12 Maximum temperature of BMC at weld-line.

度 T_2 も $80\sim 100^\circ\text{C}$ と高い温度を示している。これはウェルドを形成する BMC が障害物の前面に滞留してから壁面をすべってくるときにかなりの熱を受け取るためであり、またウェルド間に閉じ込められた空氣の圧縮に伴う温度上昇の影響も付加されるものと思われる。

次に熱電対が測定する最高温度すなわち最高発熱温度 T_m について調べた。その結果を Fig. 12 に示す。これを見るとウェルドラインの両端付近ほど、最高発熱温度が低くなっている。この最高発熱温度はおおよそその樹脂部分の硬化程度を示すことから、ウェルドラインの両端ほど樹脂の硬化反応が少ないことがわかる。またこの結果は前報¹¹⁾で述べたように、ウェルドライン上での強度が中央で高い値を示すのとほぼ同じ傾向を示していることから、ウェルドの強度はその部分での樹脂の硬化状態によって決まることがわかる。

5. ウェルドでの硬化機構

ウェルド接合時の樹脂間で起こる硬化反応を化学的な側面から考える。BMC の硬化反応とは、不飽和ポリエステル樹脂とスチレンとの架橋反応によって 3 次元構造をもつ巨大分子を形成していくことであるが、この反応過程を詳しく説明すると次のようになる^{12,13)}。まず触媒として BMC 中に添加されている過酸化ベンゾイルが加熱によって分解し、ラジカルを発生する。このラジカルによって硬化反応が開始され、他の多くの不飽和基が次々とスチレンと反応を起こし架橋していく。そして最終的に触媒の分解で生じたラジカルとの結合によって硬化反応は終わる。この硬化反応の過程をモデル的に表わすと次のようになる。

ただし $\text{R}\cdot$ ラジカル
 $\text{P}_n\cdot$ ポリマーラジカル
 M モノマ分子

普通の成形過程においては、上述のように硬化反応が進んでいくが、ウェルドの接合の場合、ウェルド間に酸素が存在することが大きな問題となってくる。すなわち触媒の分解によってできるラジカルや、反応過程にあるフリーラジカルは酸素分子と容易に結合し、しかもその結合分子が安定になるため、それ以上の反応を起こさなくなる。

つまり上のような反応によって、酸素分子が樹脂の正常な硬化反応を妨害し、反応を起こす酸素分子の数だけ硬化する樹脂が少なくなる。このため反応を起こした部分の樹脂が作る 3 次元構造の巨大分子は強度的に弱いものとなる。

またウェルドの接合過程においては、ウェルド間にはさまれた空氣は圧縮を受けるため、接合前のウェルドの表面に触れる酸素分子の数は多くなり、上のラジカル酸化反応を速める結果となる。また空氣の圧縮に伴う温度上昇も同様の作用を果たす。したがってウェルドではラジカル酸化反応を起こしやすいが、ウェルドライン上でラジカル酸化反応が進行した部分は、不飽和ポリエステル樹脂の作る 3 次元構造が弱いものとなり、その部分は物性の劣った部分となる。この考え方は Fig. 12 に示したウェルドライン上での最高発熱温度変化の傾向をうまく説明するものである。すなわちウェルドラインの両端部では、ウェルド間にはさまれた空氣が最後まで残るため、圧縮に伴って酸素の量も多くなり、また温度も他の部分より高いことからラジカル酸化反応が速く進行していく。そのためにウェルドラインの両端部では、他の部分より樹脂の架橋数が少なくなり、最高発熱温度が低くなると考えられる。

6. 結 言

BMC 射出成形品に生じるウェルドの形成機構を明らかにするために、金型キャビティ内の中央に障害物を置いてウェルドを発生させ、ウェルド接合時の流れの先端部の流動挙動、接合時の温度変化、圧力変化などについて調べた。得られたおもな結果は次のとおりである。

1) ウェルドを形成する BMC はキャビティ内に最初に流入した BMC で、ウェルドを形成する過程においてピン前面に滞留してから流れるため、表面温度が高くな

って、接着性が悪くなり強度が低下する。

2) ウェルドを形成する BMC の表面温度は、ウェルド接合前に間に閉じ込められた空気の圧縮により非常に高くなり、ウェルドの接着性に影響を及ぼす。

3) ウェルドの接合面では、樹脂の架橋反応中に酸素分子によるラジカル酸化反応が起こり、樹脂の正常な硬化反応を妨げる。

参 考 文 献

- 1) P.J. Cloud, F. McDowell & S. Gerakaris : *Plast. Eng.*, Aug. (1976), 48-51.
- 2) S.C. Malguarnera : *Plast. Eng.*, May (1981), 35-36.
- 3) W.L. Krueger & Z. Tadmor : *Polym. Eng. Sci.*, 20, 6 (1980), 426-431.
- 4) E.M. Hagerman : *Plast. Eng.*, Oct. (1973), 67-69.
- 5) S.Y. Hobbs : *Polym. Eng. Sci.*, 14, 9 (1974), 621-626.
- 6) L.R. Schmidt : *Polym. Eng. Sci.*, 14, 11 (1974), 797-800.
- 7) L.R. Schmidt : *Polym. Eng. Sci.*, 17, 9 (1977), 657-670.
- 8) K. Oda, J.L. White & E.S. Clark : *Polym. Eng. Sci.*, 16, 8 (1976), 585-592.
- 9) J.L. White & H.B. Dee : *Polym. Eng. Sci.*, 14, 3 (1974), 212-222.
- 10) 長谷川嘉雄, 花崎伸作, 藤原順介 : 日本複合材料学会誌, 6, 1 (1980), 31-37.
- 11) 長谷川嘉雄, 花崎伸作, 藤原順介, 谷口真一郎 : 日本複合材料学会誌, 8, 4 (1982), 136-142.
- 12) 英 一太 : 工業材料, 20, 3 (1972), 24-31.
- 13) J.I.G. Cadogan (大槻哲夫訳) : フリーラジカル化学の基礎, 丸善, 東京 (1981), p. 39.