POM の溶着強度と界面構造に 及ぼす二次射出成形条件の影響*

邱 建 輝^{*1}, 坪 井 淳^{*2}, 泉 和 男^{*2}
黒 木 悠^{*3}, 張 敏^{*4}

Effect of Secondary Injection-molding Condition on the Welding Strength and Interfacial Structure of Polyoxymethylene

Jianhui QIU^{*5}, Atsushi TSUBOI, Kazuo IZUMI,
Yu KUROKI and Min ZHANG

^{*5} Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Science and Technology,
Akita Prefectural University, 84-4 Tsuchiya-Ebinokuchi, Yurihonjo-shi, Akita, 015-0055 Japan

The relation of secondary injection-molding condition to the interfacial structure and shear welding strength of polyoxymethylene was investigated and following main results have been obtained. (1) The welding strength intensifies with increases of the secondary injection-molding speed and temperature. (2) With the increase in welding strength, the elongation to shear fracture becomes large also. The fracture mechanism of welding specimen changes from the interface debonding to the fracture with plastic deformation. (3) The higher the injection-molding speed and temperature, the molecule activation energy at the welding interface becomes high. So, the surface layer crystallization of the first molding is promoted and the trans-crystal layer is easy to be formed in the secondary molding side. It is thought to be advantageous to the improvement of welding strength. (4) Since the fracture starting point of welding specimen is at the welding interface or the surface layer of the first molding, the maximum welding strength is mainly determined by the strength of the surface layer.

Key Words: High Polymer Materials, Welded Joint, Structural Analysis, Material Testing, Injection-molding, Interfacial Structure, Trans-crystal, Welding Strength

1. はじめに

接合技術は金属, セラミックス, プラスチックの製品化に欠かすことができない部品の連結手段であり, 民生製品から航空, 宇宙工学までかなり広い分野に应用されている。プラスチックの接合技術としては, 主に接着接合, 熱溶着接合および機械的接合が挙げられる。接着接合⁽¹⁾⁽²⁾は接着剤を用いるため, 同種, 異種材料の接合が可能であるが, 耐熱性, 耐久性などの問題が存在している。熱溶着接合の分野においては, 主に超音波接合, レーザー接合, 摩擦接合, 熱板溶着など⁽³⁾⁽⁴⁾⁻⁽¹¹⁾の方法がある。比較的良好に利用されている超音波接合は, 加工サイクルが短く, 数秒で溶着が完了

する利点があるが, 樹脂の種類により溶着に難易差があり, 軟質の材料は超音波のエネルギーを吸収しやすく, 普通の条件下では優れた接合強度が得られない問題点がある。つまり, 溶着方法が様々あるが, それぞれ長所と短所があるため, 製品の材質, 形状, 寸法などにより最適な接合方法を選択する必要がある。本研究で用いた射出溶着法では, これまで研究事例が少ないが, 超音波溶着法などのような二次加工が不要であるため, 接合工程の簡略化, 低コスト化, 成形サイクルの短縮化などの利点がある。この手法は自動車の機能部品などで実用化検討が行なわれており, 応用例もあるが, これに関する研究では比較的遅れているようである。

本研究は射出溶着した製品の信頼性を確保するために, 自動車部品に应用されており, 今後も採用拡大する傾向があるエンジニアリングプラスチックポリアセタール (POM) を用い, その溶着部の微細構造と溶着強度に及ぼす二次射出溶着条件の影響を検討し, 高い溶着強度が得られる二次射出溶着条件を検討することを目的とする。

* 原稿受付 2007 年 1 月 4 日。

^{*1} 正員, 秋田県立大学システム科学技術学部 (☎ 015-0055 本荘市土谷海老ノ口 84-4)。

^{*2} (株) 日立製作所オートモティブシステムグループ (☎ 243-8510 厚木市恩名 1370)。

^{*3} 学生員, 秋田県立大学システム科学技術学部。

^{*4} 陝西科技大学化学与化工学院 (☎ 710021 陝西省西安市未央大学園区)。

E-mail: qiu@akita-pu.ac.jp

2. 試験片の作製と実験方法

2-1 試験片の作製 実験に用いた POM 材料は旭化成ケミカル (株) 製, TENAC-C4520 である。まず, 射出成形機 (FANUC 製 ROBOSHOT S2000i 100A) により JIS 1 号ダンベル型試験片 (平行部長さ 60mm, 幅 10mm, 厚さ 4mm) の金型に長手方向に半割り形状の真鍮製の入れ子を挿入して, 図 1 (a) のような半割り形状の試験片 (一次成形体, 幅 5mm) を作製する。その一次成形体を再度, 金型のキャビティに挿入して二次成形と同時に射出溶着を行ない, 溶着体 (図 1 (b)) を作製する。また, 界面構造および溶着強度に及ぼす二次射出成形条件の影響を検討するために, 一次成形体は主に POM の通常成形条件 (射出成形温度 (ノズル温度) : $T_f=210^\circ\text{C}$, 射出速度 : $V_f=50\text{mm/s}$) で成形した。二次成形体は, 射出成形温度が $T_f=210, 230, 250^\circ\text{C}$, 射出成形速度が $V_f=5, 50, 250\text{mm/s}$ で射出成形した。他の成形条件は, 金型温度 75°C , 冷却時間 30sec である。ただし, $T_f=210^\circ\text{C}$ の溶着体は両界面があまり接合されなかった。

また, 実験に用いた TENAC-C4520 コポリマーは高温で熱分解しやすく, ガスを発生する恐れがあるため, メーカーの推奨射出温度が 250°C 以下である。JIS の基準に従って, この樹脂の熱物性 T_g を測定した結果により, 分解し始める温度が約 260°C であることがわかった。したがって, 本研究の成形温度は主に 250°C 以内の範囲に設定した。

2-2 界面および内部構造の観察 射出成形した各成形体の内部および溶着界面構造を調べるために, 偏光顕微鏡 (NIKON (株) 製, ECLIPSE ME600D) を用いて観察した。半割り形状の試験片, 溶着体および非溶着体は, 図 1 (c) に示した流動方向に平行な試験片と図 1 (d) に示した流動方向に垂直な試験片を切出した。この試験片の作製はまず, 溶着体の中央部から長さ約 15mm の長方形試料を切出し, 次に幅 10mm の両側表面からそれぞれ約 2.5mm を切り落してから, さらに厚さ 4mm から試料の中央まで約 2mm を切り落とし, 最後にその流動方向に沿ってロータリーマイクロトム (LEICA (株) 製, RM2145) で厚さ $10\mu\text{m}$ の薄片を切出した。また, 図 1 (a) に示す一次成形体 (半形) に対しても同様に試料の中央部から流動方向に沿って厚さ $10\mu\text{m}$ の薄片を試験片幅 5mm の面から切出した。

次に図 1 (d) に示す流動方向に垂直な試料は, 平行方向と同様に, 溶着体の中央部から長さ約 15mm の

Fig.1 Specimen geometry

長方形試料を切出し, 次に幅 10mm の両側表面からそれぞれ約 2.5mm を切り落してから, 最後にその流れと垂直方向に沿って同様に, ロータリーマイクロトムで厚さ $10\mu\text{m}$ の薄片を切出した。

2-3 引張試験 各試験片のせん断強度と引張強度を測定するために, 万能材料試験機 (INSTRON (株) 製, Series3360) で引張試験を行った。引張条件は室温 $23^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$, 引張速度 10mm/min である。溶着部のせん断溶着強度を測定する試験片は, 図 1 (e) に示したように溶着体の平行部を切り出し, その中央部付近における上下両表面から間隔約 2mm になるようにそれぞれ溶着界面まで切り込み (幅 0.8mm) を入れた。引張試験で測定された最大引張荷重とあらかじめ実測したせん断面積によってせん断溶着強度を求めた。せん断強度をより正確に測定するために, JIS, K7214 を参考して, 試験片は最低 5 本を用いた。それに, 一次或いは二次成形体中で破壊された場合は更に追加試験を行った。また, 比較のため, JIS1 号ダンベル型試験片 (非溶着体) のせん断溶着強度も同様の方法で測定した。ただし, せん断破壊ではなく, 切り込み付近で引張による破壊の場合 (主に非溶着全形試験片) は参考のため, そのせん断強度が最大引張力/せん断面積で求められた。

3. 結果および考察

3-1 一次成形体の内部構造と材料強度 図 2 には一次射出成形した試験片の断面における偏光顕微鏡

Fig.2 Polarized optical micrograph of cross section

写真を示す。ただし、右側が試料の表面（予定溶着面）である。本研究に用いた POM 試料の断面には、金型と接触する表面に結晶が見えない白い層（約 15 μ m 以内）と結晶が観察されるコア層から形成されていることが認められるが、PP 等のような射出成形品のスキン・中間・コアという異なる 3 層構造^{(12)~(21)}が顕微鏡下でははっきりとは観察されなかった。ただし、表面層とコア層の間にコア層に向かって結晶が次第に大きく成長する界面領域が観察される。これらの構造は射出成形する際に、高温樹脂と低温金型との接触により、熱が金型に奪われるため形成された組織であると思われる。

溶着体と非溶着体（一次成形体）のせん断強度を比較するために、すべての射出成形条件で成形した非溶着体（JIS1 号、全形）のせん断強度を溶着体と同様な試験方法で測定した。その結果は図 3(a)に示す。いずれの射出成形条件においても試料は切り込み底の応力集中による引張破壊が生じたため、実際のせん断強度の測定ができなかった。従って、せん断強度に及ぼす射出成形条件の影響に関する検討ができないが、ただし、図 3(b)の各射出成形温度下における引張強度と成形温度の関係により、すべての試料の引張強度は約 56~60MPa の狭い範囲に変動しており、射出成形条件の変化による影響をほぼ受けないことがわかる。それで、試料のせん断強度は 42MPa~60MPa の間にあり（メーカーのカatalogによると、約 54MPa である）、それに射出成形条件による影響は引張強度と同様にそれほど受けないではないかと思われる。一般的に、射出成形した試料の力学特性^{(16)~(20)}は高いせん断応力を受けながら成形される高分子配向度、高硬度の中間層に左右されるが、本研究で作製した試料ではこのような比較的厚い中間層が形成されなかったため、試料の力学特性

(a) Relationship between shear strength and injection-molding condition.

(b) Relationship between tensile strength and injection-molding condition.

Fig.3 Effect of injection-molding condition on the shear strength and tensile strength.

は主にコア層の内部構造に依存すると考えられる。

3.2 二次成形体の内部構造 図 4 には一次成形体を金型にセットしてから二次射出成形を行った溶着界面付近における二次成形体側の内部構造の例を示す。二次成形体の溶着界面は一次成形体と接触するため、冷却速度が金型と接触する場合より遅くなり、結晶が一次成形体より大きく成長している。図 4(a)により射出成形速度が遅い場合は、界面付近の結晶が細かいが、コア層に向って約 500 μ m の範囲に亘って結晶が次第に成長し、その後、大きな結晶を均一に形成され

Fig.4 Polarized optical micrograph of cross section in secondary molding.

ていることがわかる。ただし、射出成形速度或いは温度の増加に伴って、この結晶成長の範囲が急激に狭くなり、コア層に形成された大きな球晶がより溶着界面近傍に接近する傾向が観察される。

3-3 射出成形速度の影響 図5に二次成形速度（溶着時）とせん断溶着強度の関係を示す。ただし、参考のためにせん断破断時の伸び量もプロットした。図より二次射出成形速度の増加に伴って、せん断溶着強度が向上することがわかる。また、せん断破断時の伸びは、バラツキがあるが、基本的に溶着強度が高いほど、大きくなる傾向を示している。これはせん断強度が低い場合、ほぼ溶着界面の剥離による破壊に対し、せん断強度が高い場合では、界面の接合力が高いため

 Fig.5 Effect of injection speed on the shear strength and elongation ($T_1=210^\circ\text{C}$).

 Fig.6 Effect of injection speed on the shear strength ($T_1=230^\circ\text{C}$ and 250°C).

破壊が進むとともに界面付近で塑性変形が生じている原因であると思われる。また、図 6 に示した他の成形条件下で作製した溶着体のせん断溶着強度と二次成形速度の関係を見ると、一次成形条件の変化により溶着強度に影響を与えるが、基本的に前述と同様に、いずれの一次成形条件においても、二次成形速度の増加に伴って、せん断溶着強度が向上することが認められる。つまり、 $T_f=250^{\circ}\text{C}$ 以内の二次成形温度においては、溶着体の溶着強度が二次射出速度に強く依存することがわかる。

図 7 に $T_f=250^{\circ}\text{C}$ における各射出成形速度下の溶着界面の構造を示す。図 2 に示した非溶着一次成形体と比較すると、 $T_f=250^{\circ}\text{C}$ で射出溶着した場合は一次成形体の表面層に細かい結晶が形成されていることが観察される。この傾向は射出成形速度の増加に伴ってより明確になっている。これは二次成形する際に、高温溶融樹脂との接触により一次成形体表面における結晶化を促進させたと考えられる。また、界面付近における二次成形体側の様子を見ると、射出成形速度が低い場合 ($V_f=5\text{mm/s}$) は溶着界面から微小結晶が形成されていることがわかる。射出成形速度は速くなると、図 7(b) に示すように溶着界面の二次成形体側に界面と垂直方向に沿ってすこし配列された結晶のような組織が局部的に形成されていることが認められる。特に射出成形速度 $V_f=250\text{mm/s}$ (図 7(c)) の場合は界面全体において厚さ約 $20\mu\text{m}$ の球晶が見えない層が明瞭に観察される。このように、せん断溶着強度の向上は、二次射出成形速度の増加によって、一次成形体の表面の結晶化を促進するとともに、二次成形体側における一次成形体の表面と接合し易い球晶が見えない層の形成と関係があるのではないかと考えられる。

3・4 射出成形温度の影響 図 8 に二次成形温度 (溶着時) とせん断溶着強度の関係を示す。図よりいずれの射出成形速度においても二次成形温度の増加に伴って、せん断溶着強度が急激に向上することがわかる。成形温度 $T_f=210^{\circ}\text{C}$ の場合は、ほとんど溶着できなく、 $T_f=230^{\circ}\text{C}$ の場合も溶着強度が 10MPa 以下でかなり低い。が、 $T_f=250^{\circ}\text{C}$ になると、溶着強度が大きく上昇している。また、せん断破壊時の伸びも基本的に、せん断強度と同様に射出成形温度の増加に伴って、大きくなっている。図 9 に示した溶着界面の構造を見ると、 $T_f=230^{\circ}\text{C}$ の場合 (図 9(a) に見られる一次成形体と二次成形体の間の隙間は、試料を切出す際に界面の剥離により生じたものである) は、溶着界面の二次成形体側に柱状結晶があまり観察されなかったが、前述したよ

Fig.7 Effect of injection speed on the interfacial structure ($T_f=210^{\circ}\text{C}$, $V_f=50\text{mm/s}$, $T_f=250^{\circ}\text{C}$).

うに $T_f=250^{\circ}\text{C}$ だが、前述したように $T_f=250^{\circ}\text{C}$ (図 7(c)) に上昇すると、二次成形体側に球晶が見えない層の生成が認められる。また、その層の形成により後ろの球晶も界面と反対の方向に向かって大きく成長していることがわかる。二次成形温度の増加によるこれらの界面構造の変化傾向は他の射出速度下でも同様に観察される。

以上の現象により、二次成形温度が 230°C の時、二次成形体表面に微細結晶が形成されているのに対し、さらに射出温度の高い $T_f=250^{\circ}\text{C}$ の場合では、溶融樹脂が結晶化温度 (POM の融点の 167°C 前後) になった時、一次成形体表面の温度がより高いため、結晶化する時

Fig.8 Effect of injection temperature on the shear strength and elongation ($T_1=210^\circ\text{C}$).

Fig.9 Effect of injection temperature on the interfacial structure ($T_1=210^\circ\text{C}$, $V_1=50$ mm/s)

の冷却速度が遅いわけで、二次成形体表面により大きな球晶が形成されるはずであるが、逆に球晶が見えない層になっている。その解釈としては、この成形温度下で形成された温度勾配が球晶の生成と成長を抑え、界面と垂直方向に沿って分子鎖が配向されたラメラの形成を促進しているのではないかと考えられる。例えば、この場合は金型に近いところで図 9(b)のような界面と

垂直方向に成長する柱状結晶組織が二次成形体の表面に形成されていることが確認されている。また、二次成形により溶着する際に、射出成形温度が高い場合は一次成形体の表面が溶け込む可能性も考えられるが、一次成形体の表面層の結晶化などによりその判断が難しくなっている。

3.5 溶着強度、界面構造と成形条件との関連性

以上の検討により、溶着体のせん断強度は二次成形速度と温度に強く依存することわかる。射出成形の速度が速く或いは温度が高くなると、①高温樹脂が瞬間的に充填され、一次成形体の表面温度がより高くなり、結晶化されやすくなる。②界面付近における温度勾配も高くなるため、二次成形体側に界面と垂直方向に配向されたラメラ（或いは柱状結晶）が形成されやすい。つまり、射出成形速度と温度が高いほど、溶着界面における分子の活性化エネルギーが高いため、一次成形体の表面との分子間力が高くなり、接合強度が向上したと考えられる。また、せん断破壊後の破断面の観察により、破壊の起点は基本的に二種類に分類することができる。せん断強度が低い場合は、ほぼ一次と二次成形体の界面に沿って破壊され、両破断面が滑らかで、互いに樹脂の付着が観察されなかった。一方、せん断強度が高い場合では、図 10 の破断面の写真に示したように二次成形体側の柱状結晶層に一次成形体の付着が観察され、破壊の起点は二次成形体側でなく、溶着界面か、一次成形体の表面層あたりとなっていることがわかる。したがって、溶着体の最大接合強度は主に一次成形体表面層の強度に左右されると考えられる。また、二次成形体側の配向ラメラ（或いは柱状結晶）は基本的に一次成形体の表面から結晶開始核が形成されるため、溶着界面の接合強度の向上に有利ではないかと思われる。

Fig.10 Polarized optical micrograph of shear fracture on the interface.

4. 結 論

本研究では溶着体のせん断溶着強度、界面構造および二次射出成形条件の相関性について検討した。その結果は次の通りである。

(1) 一次成形体の断面には結晶が観察されない厚さ約 $15\mu\text{m}$ 以内の表面層が認められる。また、非溶着一次成形体の引張強度とせん断強度は射出成形条件の影響をあまり受けず、それぞれ約 $\sigma=56\sim60\text{MPa}$ と $\tau=42\sim60\text{MPa}$ である。

(2) 二次成形速度と温度の増加に伴って、二次成形体内部の結晶が大きくなるとともに、溶着界面近傍より形成される。

(3) いずれの一次成形条件においても、二次成形速度或いは温度の増加につれて、せん断溶着強度が向上し、せん断破断までの伸びも大きくなる。それに伴って、溶着体の破断機構は界面の剥離から塑性変形に伴う破壊に変化している。

(4) 射出成形速度と温度が高いほど、溶着界面における分子の活性化エネルギーが高いので、一次成形体の表面温度がより高くなり、その表面層の結晶化を促進させるとともに界面付近における温度勾配も高くなるため、二次成形体側に配向ラメラ（或いは柱状結晶）が形成されやすい。このことは接合強度の向上に有利であると考えられる。

(5) 溶着体の破壊起点は二次成形体側でなく、溶着界面か、一次成形体の表面層であるので、その最大溶着強度は主に一次成形体表面層の強度に左右されると考えられる。

以上の結果により、二次射出成形速度と温度が高いほど、安定した高い溶着強度が得られ易いことがわかった。しかし、樹脂の熱分解温度の制限によりあまり高い射出温度の設定ができないため、さらに高い溶着強度を得るには一次成形条件の検討が必要であると思われる。

参考文献

- (1) Nakamura, T., The Note of Joint, decomposition and recycling of plastic in Japanese, (2001), p18, 21, *Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd.*
- (2) Mitou, M. et al., Adhesion Technique from adherent in Japanese, (2003), p40, *Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd.*
- (3) Tsujino, J. et al., Transmission Conditions of Vibration Stresses to Welding Specimens of Ultrasonic Plastic Welding using Various Two-Vibration-System Equipments, *J. Applied Physics*, Vol.37, No.5B (1998), pp3001-3006.
- (4) Tsujino, J., Frontiers of Plastics Welding with Ultrasonic wave in Japanese, *Journal of the Japan Society of Polymer Processing*, Vol.11, No.12, (1999), pp953-960.
- (5) Nkamura, T., Thermic Welding (1) in Japanese, *Machine Design*, Vol.44, No.5, (2000), pp91-95.
- (6) B.Tucker, et al., Improving vibration weld joint strength through process and equipment modifications, *Science and Technology of Welding & Joining*, Vol.9, No.5, (2004), pp433-450.
- (7) Nakamura, H. and Terada, M., Plastics Welding with Diode Laser, *Journal of the Japan Welding Society*, Vol.72, No.3, (2003), pp189-192.
- (8) Shiozawa, H., Plastics Welding with Laser and its effect in Japanese, *Japan plastics*, Vol.55, No.9, (2004), pp71-74.
- (9) Takasu, N., Friction welding of plastics in Japanese, *Journal of the Japan Welding Society*, Vol.72, No.2, (2003), pp126-129.
- (10) Nkamura, T., Thermic Welding (2) in Japanese, *Machine Design*, Vol.44, No.7, (2000), pp77-85.
- (11) Kurosaki, Y., Plastics Welding with infrared in Japanese, *Journal of the Japan Society of Polymer Processing*, Vol.16, No.8, (2004), pp502-505.
- (12) Mazhimoto, K., et al., Microstructure of PP Injection-Molding, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, Vol.36, No.5(1979), pp401-406.
- (13) S.S.Katti and J. M. Schultz, The microstructure of injection-molded semicrystalline polymers: A review, *Polymer Engineering and Science*, Vol.22, No.16(1982), pp1001-1017.
- (14) J. M. Schultz, Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Polymer Engineering and Science*, Vol.24, No.10(1984), pp770-785.
- (15) D.G.M.Wright, et al., The effect of crystallinity on the properties of injection moulded polypropylene and polyacetal, *Polymer*, Vol.29, No.5(1988), pp793-796.
- (16) Qiu, J., et al., Microstructure and Fatigue Failure of Injection-Molded PP Sheets, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol. 63, No.614(1997), pp2105-2113.
- (17) Qiu, J., et al., Enhancement of Resistance to Fatigue in Polypropylene / Liquid Crystalline Polyester Blends by Rolling Process, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, Vol.56, No.3(1999), pp151-158.
- (18) Qiu, J. and Kawagoe, M., The Correlation of Microstructure and Mechanical Properties of Polypropylene in Japanese, *Polyfile*, Vol.39, No.455(2002), pp42-50.
- (19) Qiu, J., et al., Effect of Injection-Molded Speed on Fatigue Fracture Properties of Polypropylene, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.66, No.650(2000), pp1855-1863.
- (20) Qiu, J., et al., Change of Morphology and Mechanical Properties of PP by Injection-molded Speed, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.67, No.658(2001), pp1017-1023.
- (21) Qiu, J., Changes of Microstructure and Mechanical Properties on the Flow Direction of Injection-Molded polypropylene Sheets, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, Vol.62, No.1(2005), pp50-54.