熱硬化性樹脂成形材料の流動性に及ぼす 充填材の粒度分布の影響

Effect of Particle Size Distribution of Filler in Thermosetting Plastics Molding Compound on the Flowability

河口 竜巳^a, 鈴木 道隆^b, 廣田 満昭^b

Tatsumi Kawaguchi, Michitaka Suzuki, Mitsuaki Hirota

Received 17 July 2002 ; Accepted 24 September 2002

The effect of the particle size distribution of filler on the flowability of thermosetting plastics molding compounds in narrow channels is investigated. The flowability of compounds is evaluated by the flow length of slit flow tests. Our experimental results showed that the relation between the slit flow and the thickness of channel is divided into 3 regions according to the channel thickness. In the region of small channel thickness, the slit flow length increases with the channel thickness. In the intermediate region of channel thickness, the slit flow length remains nearly constant regardless of the channel thickness. In the region of large channel thickness, the slit flow length again increases with the channel thickness. The boundaries of these regions are given by the filler size, i. e., at 5–10% and 70–80% of the cumulative undersize distribution of the filler. The slit flow length is expressed by the product of the 10% diameter of particle size distribution, the frequency of coarse particles larger than the channel thickness, and the packing fraction of filler.

Keywords : Narrow channel, Particle size, Thermosetting plastics molding compound, Flowability, Filler

1. 緒 言

世界で初めての熱硬化性樹脂である「ベークライ」が誕生してから、熱硬化性樹脂は架橋反応による優れた耐熱性・耐久性を特徴として、成形材料、積層板、シェルモールド用、摩擦材用等、様々な分野において用いられている^{1~4)}。中でも、成形材料は食器などの日用品から電気・電子部品、自動車部品⁵⁾といった高信頼性を要求される分野まで、幅広く使用されている。

熱硬化性樹脂の代表的な成形方法としては、圧縮成

型、トランスファー成型、射出成形⁶⁾が挙げられるが、その生産性や操作性の点から射出成形が最も多く用いられている。熱硬化性樹脂の射出成形は、材料を加熱筒内で軟化、あるいは熔融状態にし、あらかじめ空間として形成されているキャビティに、スプール、ランナー、ゲートを通して注入し、加熱、硬化して成形品を得る方法で、基本的には熱可塑性樹脂の射出成形と同様である³⁾。しかしながら、金型を加熱しているため、流動しやすい状態で成形されている。

一方、金型にはエアやガスを抜くベントが設けられているため、本来材料を充填する必要の無いベント部へも材料が流れ込むバリが問題となる。バリの発生は、成形品の外観上の問題やバリ取りに要する工数増によるコストアップだけでなく、バリを基点に破壊が生じるといった不良原因となることも知られている⁷⁾。

金型内での流動性を制御するために様々な方法が提案されており、熱硬化性樹脂を構成する成分の組み合わせや配合量の調整と言った処方上の対応が多くなされている。中でも充填剤は配合量も多く重要な成分と

2002年度粉体工学会春期研究発表会（2002年5月、京都）にて一部発表

a (株) 住ベ生産技術研究所

(〒651-2241 兵庫県神戸市西区室谷1-1-5) TEL 078-992-3903
SBTEG Co., Ltd.

(1-5 Murotani 1-chome, Nishi-ku, Kobe 651-2241)

b 姫路工業大学大学院工学研究科

(〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167) TEL 0792-66-1661
Department of Chemical Engineering, Graduate School of
Engineering, Himeji Institute of Technology
(2167 Shosha, Himeji 671-2201)

Fig. 1 Particle size distribution (Silica)

して位置付けられており、使用する充填剤の種類や配合量により、流動性に対して大きな影響を及ぼすことが知られている^{8, 9)}。

著者らのこれまでの研究において、熱硬化性樹脂成形材料の流動性は、充填材として使用する粉体の粒度分布や圧縮特性に強く依存していることが分った¹⁰⁾。

本研究では、充填材の粒子径が流路厚に近い、すなわち、流路厚が狭い場合において、充填材が流動性に及ぼす影響について、より定量的に解析を行うとともに、流動性を推定する手法についても検討を加えたので報告する。

2. 実験

2.1 試料粉体

本実験には、球状シリカ粉体（株）マイクロン製：真密度 2220kg/m^3 ）を用い、粒度分布をA～Gの7種類に調整した。

Fig. 1 に、レーザー回折式粒度分布測定装置（株）堀場製作所 LA-910）により測定した球状シリカ粉体 A～G の粒度分布を示した。

2.2 成形材料の作成

上記試料粉体を充填材として使用し、フェノール樹脂にはフレーク状のノボラック型フェノール樹脂（住友ベークライト（株）製 A-1082，軟化点 100°C ），硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン粉体（長春石化（株）製，50% 粒子径 $100\mu\text{m}$ ），また離型材として顆粒状のステアリン酸（花王（株）製ルナック S-40，50% 粒子径 1mm ）を用い、充填材の配合量が 30, 40, 50vol% となるよう，Table 1 に示す割合で各成分を配合した。

フェノール樹脂成形材料（以下成形材料と呼ぶ）の混練には、ロール混練機（西村工機（株）製，ロール径 105mm ，フロントローラーおよびバックローラーの回転速度 0.333s^{-1} (20rpm) および 0.233s^{-1}

Table 1 Formulation of phenolic molding compound

Raw materials	Volume fraction (%)
Phenolic resin	38.6～54.0
Filler (Silica)	30.0～50.0
Hardener (Hexamethylenetetramine)	9.6～13.6
Release agent	1.8～2.4

(14rpm)，表面温度 130°C および 70°C ，ロール間隔 2mm ）を用いた。所定量秤量した各成分をポリエチレン袋に入れて混ぜ合わせた後，直径 33mm のタブレット状に予備成形し，高周波加熱装置により 88°C に加熱した後，ロール混練を行った。ロール回数は，後述の流路が広い場合の流動性評価において，所望の流動性となるよう調整した。

2.3 成形材料の流動性測定方法

①流路厚が広い場合の流動性

直径 33mm のタブレット状に予備成形した材料を，高周波加熱装置により 88°C に加熱した後，37ton トランスファー成形機（株）丸七鉄工所製）を用い，金型温度 175°C ，成形圧力 5MPa ，射出時間 60秒 ，保圧時間 100秒 で成形した。Fig. 2 に示す ASTM D3123¹¹⁾ に準じたスパイラルフロー測定用金型に流れる成形材料の長さ（スパイラルフロー）を測定した。その際，スパイラルフロー測定用金型に流れ込まずに残るカル（キャビティに注入されず，トランスファーポットに残ったまま硬化する成形材料）の厚さが $2\sim 3\text{mm}$ となるようにタブレット状の予備成形物重量を調整した。今回の実験で用いた成形材料においては，硬化にともなう粘度上昇により射出時間内で流動が終了している。スパイラルフローが大きいほど，キ

Fig. 2 Scheme of die for wide channel test (Spiral flow die)

Fig. 3 Scheme of die for narrow channel test (Slit die)

ャビティー部での流動性が良く、一般的に成形性が向上する。

②流路厚が狭い場合の流動性

Fig. 3 に示す、6 種類の流路厚 t ($10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, $70\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$) を有するスリット金型を用い、広い流路における流動性測定と同様の条件にて成形したときに金型を流れる成形材料の長さ（スリットフロー）を測定した。この評価金型では、溶融した成形材料はまず直径 30mm、厚み 4mm の中央樹脂溜部に供給された後、各厚みの流路に流れ込む。スリットフローが大きいほど、流動性が良いので、ベント部へ流れ込み、バリが発生しやすい。

3. 実験結果および考察

3. 1 流路厚と流動性の関係

Figs. 4~10 に、各流路厚に対するスリットフローの関係および使用した試料粉体のふるい下積算体積分率の結果を示した。なお、配合量およびスパイラルフローがスリットフローに及ぼす影響を調べるために、充填材分率を 30, 40, 50vol % と変え、また同じ充填材分率において、成形材料作製時のロール回数を調整することによりスパイラルフローを変えて成形材料とした。

シリカ B を充填材として使用した場合には、流路厚が $50\mu\text{m}$ まではスリットフローは小さな値を示し、流路厚によらず、ほぼ一定であることが分る。しかし、流路厚が $70\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ と広くなるにつれて、スリットフローは流路厚に比例して増加する傾向が見られた。スリットフローの挙動が変化する流路厚は、試料粉体のふるい下積算が約 80vol % となる粒子径

Fig. 4 Slit flow for each narrow channel and particle size distribution of Silica A
 (◇ : Filler content = 30vol %, Spiral flow = 0.90m,
 △ : Filler content = 40vol %, Spiral flow = 0.61m,
 * : Filler content = 50vol %, Spiral flow = 0.34m)

に相当している。充填材分率やスパイラルフローにより、スリットフローの絶対値は異なるが、いずれも同じ挙動を示した。

シリカ C も同様の傾向を示し、流路厚が $70\mu\text{m}$ までは流路厚によらずほぼ一定のスリットフロー値であるが、 $100\mu\text{m}$ と広くなるとスリットフローは急激に増加する。スリットフローの挙動が変化する流路厚は、試料粉体のふるい下積算が約 70vol % となる粒子径に相当している。これら 2 種類の試料粉体は、あ

Fig. 5 Slit flow for each narrow channel and particle size distribution of Silica B
 (◇ : Filler content = 30vol %, Spiral flow = 0.24m,
 △ : Filler content = 30vol %, Spiral flow = 0.84m,
 * : Filler content = 40vol %, Spiral flow = 0.68m,
 × : Filler content = 40vol %, Spiral flow = 0.24m,
 □ : Filler content = 50vol %, Spiral flow = 0.34m)

Fig. 6 Slit flow for each narrow channel and particle size distribution of Silica C
 (◇ : Filler content = 30vol%,
 Spiral flow = 0.49m,
 △ : Filler content = 30vol%,
 Spiral flow = 0.82m,
 * : Filler content = 40vol%,
 Spiral flow = 0.72m,
 □ : Filler content = 50vol%,
 Spiral flow = 0.45m)

Fig. 8 Slit flow for each narrow channel and particle size distribution of Silica E
 (◇ : Filler content = 30vol%,
 Spiral flow = 0.41m,
 △ : Filler content = 30vol%,
 Spiral flow = 0.90m,
 * : Filler content = 40vol%,
 Spiral flow = 0.62m,
 □ : Filler content = 50vol%,
 Spiral flow = 0.37m)

る流路厚まではスリットフローが一定の値を示し、それ以上の流路厚ではスリットフローが流路厚とともに増加する傾向を示している。

一方、シリカFを充填材として使用した場合には、流路厚が20μmまではスリットフローは流路厚とともに増加する。しかし、流路厚が30μm以上の場合では、スリットフローは流路厚によらず、ほぼ一定で

あることが分る。スリットフローの挙動が変化する流路厚は、試料粉体のふるい下積算が約10vol%となる粒子径に相当している。

シリカGも同様の傾向を示し、流路厚が50μmまでは増加し、70μm以上ではほぼ一定となる。挙動が変化する流路厚は試料粉体のふるい下積算が約5vol%となる粒子径に相当している。これら2種類の試料粉体は先の試料粉体と異なり、ある流路厚まではスリットフローが流路厚とともに増加する傾向を示し、それ以上の流路厚ではスリットフローが一定の値

Fig. 7 Slit flow for each narrow channel and particle size distribution of Silica D
 (◇ : Filler content = 30vol%,
 Spiral flow = 0.56m,
 △ : Filler content = 30vol%,
 Spiral flow = 0.94m,
 * : Filler content = 40vol%,
 Spiral flow = 0.65m,
 × : Filler content = 50vol%,
 Spiral flow = 0.44m,
 □ : Filler content = 50vol%,
 Spiral flow = 0.57m)

Fig. 9 Slit flow for each narrow channel and particle size distribution of Silica F
 (◇ : Filler content = 30vol%,
 Spiral flow = 0.80m,
 △ : Filler content = 40vol%,
 Spiral flow = 0.60m,
 * : Filler content = 50vol%,
 Spiral flow = 0.38m)

Fig. 10 Slit flow for each narrow channel and particle size distribution of Silica G
 (◇ : Filler content = 30vol %, Spiral flow = 0.90m,
 △ : Filler content = 40vol %, Spiral flow = 0.58m,
 * : Filler content = 50vol %, Spiral flow = 0.40m)

を示している。

今回使用した、粒度分布が異なる7種類の試料粉体のスリットフローと流路厚の関係にふり下積算の結果を加味して整理すると、いずれの試料粉体も**Fig. 11**に示す関係で表すことができる。また、スリットフロー-流路厚は挙動の異なる三つの領域に分類できることがわかった。

領域Ⅰ、Ⅲ：流路厚に比例してスリットフローが増加する領域（流路厚-スリットフロー比例域）

領域Ⅱ：流路厚によらずスリットフローは、ほぼ一定値を示す領域（スリットフロー定常域）

また、領域ⅠからⅡ、ⅡからⅢへとスリットフローの挙動が変化する流路厚は、試料粉体のふり下積算がおおよそ5～10、70～80vol %となる粒子径に相当していることが実験により認められた。

そこで、これら領域Ⅰ～Ⅲにおいて、試料粉体がど

Fig. 11 Relationship between slit flow and cumulative undersize of filler

Fig. 12 Condition of filler in each region

のような振る舞いをしているのか考察を試みた。

熱硬化、熱可塑によらず、多くの溶融樹脂は粘性 η がせん断速度 γ に依存する非ニュートン流体であり、一般的に樹脂のせん断速度 γ の増加にともない粘性 η は減少し、流量 Q は増加する。また、流量 Q は流路形状で規定され、矩形流路の場合、流量 Q はEq. (1)で、表される¹²⁾。

$$Q = \frac{\gamma \times t^2 \times (w + t)}{6} \quad (1)$$

ここで、 t ：流路厚、 w ：流路幅である。

スリットフローは狭い流路に流れ込んだ成形材料の長さであり、流量 Q を矩形流路の面積($t \times w$)で除した値に相当する。また、狭い流路を想定しているため、 $w \gg t$ の関係が成り立つと仮定すれば、スリットフローと流路厚とは比例の関係が成り立つ。

このことから、流路厚によらずにほぼ一定値を示す領域Ⅱは特異であり、流動性が阻害されていると考えられる。

流動性を阻害している要因を充填材である粒子と考え、スリット部入り口では**Fig. 12**に示すような粒子の状態にあると推定した。

領域Ⅰ：粒子の多くはスリット流路厚以上の大きさであり、ほとんどがスリット部入り口で止まる。スリット部に入り込む成分は粒子の間を通り抜けた樹脂が支配的であると考えられる。スリット部入り口を塞ぐ大きな粒子は多く存在するが、粒子間を埋める微細な粒子は少ないため、樹脂は粒子間を通り容易にスリット部に進入する。

領域Ⅱ：スリット部入り口を堰き止めるスリット流路厚以上の粒子、粒子間を埋める粒子とともに存在するため、スリット部入り口を粒子が塞ぎ、スリット部への進入を阻害している。粒子でスリット部入り口が塞がれる前にスリット部へ流れ込む樹脂成分や流路厚以下の粒子がスリットフローとなる。また、この領域では、流路厚によらず同様にスリット部入り口

を塞ぐ効果が発現するためにスリットフローはほぼ一定の値を示す。

領域Ⅲ：領域Ⅰとは反対に、多くの粒子はスリット流路厚以下の大きさであるため、スリット部入り口を塞ぐ粒子は少なく、樹脂成分と共にスリット部に流れ込む。また、この領域では、流路厚が粒子径に比べて十分大きくなるため、広い流路における流動性と同じ挙動を示す。このことは、例えば Fig. 5 における流路厚が 70 μm および 100 μm の場合のスリットフローの値がスパイラルフローの値と対応していることから確認できる。

以上のことから、流路厚と粒子径の関係がスリットフローに影響を及ぼし、結果として試料粉体のふるい下積算値が、スリットフローと流路厚との関係において二つの変曲点を生じさせるものと考えた。

3. 2 スリットフローの推定

狭い流路の流動性であるスリットフローが、充填材として使用する粉体の粒子径と密接な関係があることが分った。スリットフローと粒子径の関係を把握することは、実際に成形におけるバリ低減につながる。そこで、スリットフローの推定について検討を行った。

領域Ⅲでは、前述の通り広い流路における流動性を示すため、狭い流路における流動性を示し、かつスリットフローが最大となる領域Ⅱにおけるスリットフローの値を推定することとした。

これまでの結果から、スリットフローには粉体の 3 因子が影響を及ぼしていると考えた。

- 1) スリット部入り口を塞ぐ流路厚以上の大きな粒子の割合
- 2) 流路厚以下の、大きな粒子の間を埋める小さな粒子の割合
- 3) スリット部入り口の粒子充填率

1) については流路厚以上の粒子の体積頻度で、2) については、ふるい下積算 5-10vol % がスリットフロー-流路厚の変曲点となることも踏まえて各流路厚と 10 % 粒子径の比で、そして 3) については、スリット部入り口における粉体の充填状態と考え、粉体の充填率で表すこととした。また、いずれも大きな値ほど、スリットフローが小さくなる傾向を示すため、それぞれの積はスリットフローの関数 F_L として表すことができると考えた。

$$F_L = (t/X_{10}) \times f(t) \times (1-\varepsilon) \quad (2)$$

Fig. 13 Relationship between slit flow and F_L

ここで、 X_{10} は 10 % 粒子径、 $f(t)$ は流路厚 t 以上の粒子の頻度、 ε は粉体の空隙率である。

粉体の空隙率 ε は、粒径比を考慮した鈴木ら^{13, 14)}の多成分ランダム充填粒子層の空隙率推定モデルから算出した。

Fig. 13 に、それぞれの試料粉体における F_L とスリットフローの関係を示す。いずれの流路厚に対しても、 F_L とスリットフローには負の相関が見られることから、Eq. (2) でスリットフローの値を推定できると考えられる。但し、流路厚依存性も見られることから、 F_L 値算出に用いた 10 % 粒子径を適用することの妥当性等については更に検討を進める予定である。

4. 結 言

粒度分布を調整したシリカ粉体を熱硬化性樹脂成形材料の充填材として使用し、充填材の粉体特性と成形材料化後の流動性について比較検討し、次のような結果を得た。

- 1) 狭い流路における流動性であるスリットフローと流路厚には、流路厚に比例してスリットフローが増加する領域Ⅰ、Ⅲ（流路厚-スリットフロー比例域）と、流路厚によらずスリットフローはほぼ一定値を示す領域Ⅱ（スリットフロー定常域）が存在し、領域ⅠからⅡ、ⅡからⅢへとスリットフローの挙動が変化する流路厚は、試料粉体のふるい下積算がおよそ 5~10, 70~80vol % となる粒子径に相当している。
- 2) 各流路厚と 10 % 粒子径の比、流路厚以上の粒子の体積頻度、そして粉体の充填率の積でスリットフローを推定することができる。

今後、スリット部を堰き止めている粒子の状態観察や、球形粒子以外の粉体を使用した系についても検討していく予定である。

Nomenclature

$f(t)$: frequency of over size particle for thickness of channel	(vol %)	w : width of channel	(mm)
F_L : function of slit flow defined by Eq. (2)	(—)	X_{10} : 10 % diameter	(μm)
Q : flow rate	(m^3/s)	ε : porosity	(—)
t : thickness of channel	(mm)	η : viscosity	($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
v : velocity	(m/s)	γ : shear rate	(s^{-1})

References

- 1) Ohno, E. and Y. Sawada : "Phenolic Resin", *Plastics*, **52**, 116-119 (2001)
- 2) Ohtori, T. : "Trend of Research and Development of Curing Resins", *J. High Polymers, Japan*, **47**, 241-242 (1998)
- 3) Ishida, T. : "Thermosetting Plastics and Molding Processes", *J. Japan Soc. Polym. Processing*, **9**, 316-322 (1997)
- 4) Yamada, M. : "Present Situation and Future Trend of Phenolic Resin Compound", *The Plastics*, **40**, 39-43 (1994)
- 5) Ooi, K. : "Application of Phenolic Molding Compound to Automobile Parts", *J. Japan Soc. Polym. Processing*, **10**, 222-227 (1998)
- 6) Kusuhaara, A. : "Organic Materials for Semiconductor", *J. Chem. Eng. Japan*, **62**, 664-667 (1998)
- 7) Nakamura, T. : "Attention Points on Plastic Part Design and Case Study of Trouble", *J. Japan Soc. Polym. Processing*, **12**, 151-154 (2000)
- 8) Hoffman, D. A. : "The Effect of Recycled Phenolics on Processing", *Soc. Plastics Eng.*, **1**, 880-883 (1994)
- 9) Ko, M. et al. : "The effect of filler on the properties of molding compounds and their moldability", Proc. Electronic Components & Technol. Conference, **47**, 108-113 (1997)
- 10) Kawaguchi, T. et al. : "Powder characteristics of filler for thermosetting plastics molding compound", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **38**, 688-694 (2001)
- 11) "Standard Test Method for Spiral Flow of Low-Pressure Thermosetting Molding Compounds", D3123-98, American Society for Testing and Materials (1999)
- 12) Seto, S. et al. : "Injection Molding", p. 37, Naniwa Publication (1965)
- 13) Suzuki, M. et al. : "Estimation of Void Fraction in a Three Component Random Mixture of Spheres", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 721-727 (1984)
- 14) Suzuki, M. et al. : "Void Fraction of Multi-Component Randomly Packed Beds with Size Distribution", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **11**, 438-443 (1985)