LCP 薄肉射出成形品の熱間反り解析

杉 田 寿 夫^{*1}・瀬 戸 雅 宏^{*2}・山 部 昌^{*2}

Analysis of the Hot Warpage Deformation of a Thin-wall LCP Injection Molded Part

Sugita, Toshio^{*1}/Seto, Masahiro^{*2}/Yamabe, Masashi^{*2}

Hot warpage of LCP (Liquid Crystalline Polymer) injection molded part used in hot environments is strongly influenced by anisotropy generated by shearing strain in injection molding process. Therefore, it is important to quantitatively clarify the anisotropic distribution affected by the molding process. In this paper, we examined an application of molecular orientation measurement using the X-ray diffraction of the small spot to clarify distribution of anisotropic coefficient of thermal expansion (CTE) of small, thin LCP injection molded parts that are difficult to measure by the TMA. And we converted molecular orientation ratio to local anisotropic CTE. Furthermore, we analyzed hot warpage by structure analysis in consideration of anisotropic CTE distribution. We compared the results of the analysis with the measurement of the hot warpage and discussed influence to give analysis precision. As a result, the following points were obtained ;

- (1) It was possible to clarify the distribution of anisotropic CTE of the LCP part from correlation between molecular orientation ratio measured by X-ray diffraction and anisotropic CTE.
- (2) It was possible to predict the direction of the hot warpage qualitatively by structure analysis in consideration of anisotropic CTE distribution.
- (3) Because a difference between molecular orientation of LCP and the orientation of grass fiber (GF) occurs in the flow of the narrow corner, it is necessary to consider the interference of GF for calculation of anisotropic CTE.

Key words : Liquid Crystalline Polymer, Orientation, Anisotropy, Injection Molding

1. 緒 言

液晶ポリマー（以下、LCP）は高流動・高弾性率・低線膨張係数といった優れた特性から、小型・薄肉・微細形状の射出成形品に広く用いられる^{1),2)}。また、耐熱性が高いため、成形品が200℃以上の高温環境にさらされる用途に

も使用される。このような使用環境の変化に伴って成形品各部の寸法は線膨張係数に応じて膨張・収縮する。成形品各部で膨張・収縮に分布や異方性がある場合、成形品に反り変形（熱間反り）が発生し、部品として使用する上での様々な問題が発生する。

射出成形品の熱間反り変形挙動を解析するためには、成形品各部の線膨張係数分布を知る必要がある。特にLCPでは、剛直な分子構造により強い異方性が発生するため、線膨張係数は分子配向状態に強く影響される³⁾。しかしながら、近年の電子機器等の小型化⁴⁾に伴い、超小型・超薄肉化設計が求められる射出成形品各部において、局所の線膨張係数異方性を直接測定することは困難である。そこで、解析したい小型成形品の分子配向分布を実測し、別に分子配向と共に測定した線膨張係数との関係を調べることににより、分布を把握できると考えられる。

本研究では、従来のマイクロ波分子配向測定の測定範囲より小さく測定が不可能な小型・薄肉のLCP射出成形品の線膨張係数分布を把握するために、まず、マイクロ波分

^{*1} 金沢工業大学大学院
Kanazawa Institute of Technology
白山市八東穂 3-1 (〒924-0838)
3-1 Yatsukaho, Hakusan, Ishikawa, Japan
パナソニック(株)エコソリューションズ社
Panasonic Corporation Eco Solutions company
門真市大字門真 1048 (〒571-8686)
1048 Kadoma, Kadoma, Osaka, Japan
sugita.toshio@jp.panasonic.com

^{*2} 金沢工業大学
Kanazawa Institute of Technology
白山市八東穂 3-1 (〒924-0838)
3-1 Yatsukaho, Hakusan, Ishikawa, Japan
2016. 12. 5 受理

子配向測定および線膨張係数を実測評価できる平板成形品において、局所分子配向と線膨張係数の関係を評価する。局所分子配向測定には直径 100 μm の小スポットの X 線回折を用い、マイクロ波分子配向測定との相関を確認することで局所の分子配向測定への適用性を評価する。また、X 線回折による分子配向と線膨張係数異方性の相関データから実験式を得る。さらに、小型・薄肉な LCP 射出成形品において、局所の分子配向を X 線回折により測定し、上記の実験式により線膨張係数異方性に変換する。そして、線膨張係数異方性の分布を与えた構造解析により熱間反り変形を解析し、実際の成形品の熱間反りと比較する。

2. 実験方法

2.1 平板成形品の作製

分子配向および線膨張係数異方性の実測から相関関係を評価するための平板成形品は図 1 に示すとおり、幅 50×長さ 100×厚さ 0.5 mm の平板部と流動方向を揃えるファンゲートからなる。供試材料は平均繊維長 88 μm のガラス繊維（以下、GF）を添加した I 型 LCP を用いた。分子配向および線膨張係数を評価する試料は図中の破線で示す 35×35 mm の範囲を切り出した後、研削により厚み方向に 0.1 mm ずつ 5 分割し、表面から 3 層を順に Skin 層（裏面 0.4 mm 研削）、Middle 層（表面 0.1 mm、裏面 0.3 mm 研削）、Core 層（表面 0.2 mm、裏面 0.2 mm 研削）とした。配向状態が摩擦熱により変化しないよう、冷却水を十分に与えて加工した。なお、残り 2 層は厚み方向に対称な流れと仮定して省略した。後述のマイクロ波分子配向計の測定には 35×35 mm のサンプルのまま用い、X 線回折による分子配向評価は図中の（XRD）で示す直径 100 μm の点において行った。TMA による線膨張係数（CTE）異方性の評価は図中の流動方向（Machine Direction、以下 MD）および直交方向（Transverse Direction、以下 TD）それぞれにおいて幅 5 mm のサンプルを切り出した。

成形はプランジャ径 40 mm、最大型締力 1764 kN のインライン式射出成形機（Si-180Ⅲ、東洋機械金属（株）製）を用いて表 1 の条件にて行った。

2.2 分子配向測定

2.2.1 マイクロ波分子配向計

マイクロ波分子配向計（MOA-3012A、王子計測機器（株））は、分子の配向によって配向方向と直角方向でマイクロ波の透過強度が異なることを利用した装置である。測定方法

Fig. 1 Geometry of injection molded plate

Table 1 Injection molding conditions

Injection rate [cm^3/s]	31.4, 62.8, 125.7
Injection speed [mm/s]	(25, 50, 100)
Maximum filling pressure [MPa]	100
Packing pressure [MPa]	50
Packing time [s]	5
Cooling time [s]	10
Temperature of resin [$^{\circ}\text{C}$]	380
Temperature of mold [$^{\circ}\text{C}$]	80

は、試験片を回転させながら一定強度のマイクロ波を照射し、分子の配向によって変化する透過マイクロ波の強度を測定した。そして、配向方向と直角方向の透過マイクロ波強度の比を分子配向度として出力した。

2.2.2 X 線回折

広角 X 線回折装置（株式会社 RINT-RAPID）を用いて測定径 100 μm の透過式広角 X 線回折により分子配向を定量化した。X 線回折は物質に X 線を照射した際に散乱した X 線の干渉により原子の配列から結晶構造を解析する手法である。LCP 分子においては、回折角 $2\theta = 19.8^{\circ}$ において強い干渉が起こる。図 2 に LCP 射出成形品の X 線回折により得られた、干渉を表すデバイ・シェラー環像を示す。図中における配向方向（流動方向）は 0° であり、流動方向の直交方向である 90° 、 270° に強い干渉が確認できる。さらに、分子配向の強さを示す分子配向度の評価のため、デバイ・シェラー環像の回折角 $2\theta = 19.8^{\circ}$ における円周方向の強度を配向角 360° に展開した、図 3 に示す強度チャートを作成した。配向角は流動直交方向を示す強度の 2 つのピークの間となる角度 β により読み取り、分子配向度 MOR_{rd} は、図中のバックグラウンドに対するピークの半値幅 W_i を読み取り、(1)式を用いて算出した⁵⁾。

$$MOR_{\text{rd}} = \frac{360^{\circ} - \sum W_i}{360^{\circ}} \times 100 \quad (1)$$

2.3 線膨張係数評価

分子配向評価部分から図 1 に示す位置で流動方向（MD）と直交方向（TD）の試験片を切り出した後、熱機械分析装置（TMA-50、株式会社島津製作所製）を用いて熱ひずみ量を測定し、JIS K7197 に基づき線膨張係数を算出した。先に

Fig. 2 Debye-Scherrer ring of X-ray diffraction

Fig. 3 Intensity chart of $2\theta = 19.8^\circ$

得られた分子配向度と線膨張係数異方性との関係について、相関関係を評価し、分子配向度から線膨張係数異方性を算出するための実験式を得る。

2.4 小型箱形成品品の作製

図4に熱間反りを評価する小型箱型成品品の形状および試料作製のパラメータを示す。成品品の形状は長さ17.8×幅1.83×高さ0.4 mmの直方体に、長さ16.5 mm、幅および深さ可変の開口部をもつ箱形状である。A-A断面における底面厚さ t_b 、側面厚さ t_s とし、後に述べる局所の分子配向および線膨張係数異方性の分布を評価する領域として、側面部の下半分をpiece 1、上半分をpiece 2、対称面および側面部の間の底面部について、側面側の半分をpiece 3、対称面側の半分をpiece 4とした。試料は t_b および t_s 、金型取り数をパラメータとし、図中に示す4条件で試料を作製した。供試材料は平板と同様の平均繊維長88 μm のGFを添加したI型LCPを用いた。成形はプランジャ径16 mm、最大型締力196 kNのプリプラ式射出成形機 (TR 20 EHV, (株)ソディックプラスチック製)を用いて行った。

2.5 分子配向評価および線膨張係数への変換

平板成品品と同様の方法でX線回折を行い、配向角および分子配向度 (以下, MOR) を評価した。評価は前述

のpiece 1~piece 4について行った。X線回折により得られたMORを用いて、平板成品品の評価により得られる分子配向度と線膨張係数の関係の実験式に基づき、配向主軸におけるMDおよびTDの線膨張係数を求めた。

2.6 熱間反りの実測と解析

小型箱型成品品の熱間反りの実測には、(株)コアーズ製の平坦度測定装置 core 9031 aを用いた。25℃ から275℃の間で昇温および降温を行う所定のプロファイルにて炉内を温度制御し、25, 230, 275, 230, 160, 25℃における基準面からの距離をレーザ変位センサにより測定した。昇温後の160℃ から25℃の冷却は加熱を切った状態での徐冷とした。基準面と最大変位点の距離を平坦度とし、山反りを正、谷反りを負とした。熱間反りの解析にはANSYS (ANSYS, Inc.)を用い、図5に示す有限要素解析モデルに、得られた線膨張係数の異方性と材料主軸を与え、熱間反り実測時の熱負荷 (25℃ から275℃に昇温)を与えた際の変形状態を計算し、熱間反り変化量を求めた。解析モデルは図中のX方向、Y方向に対称とし、4分の1モデルとした。メッシュ分割は6面体要素で2272要素であり、Y-Z断面をX方向の変位を拘束、Z-X断面をY方向の変位を拘束、Y-Z断面とZ-X断面および箱形状の底面が交差する接点をZ方向の変位を拘束した。拘束は収束に必要な移動の抑制のみであり、モデルの変形により外部からの力を受けない条件とした。

3. 結 果

3.1 マイクロ波分子配向計による分子配向測定

図6にマイクロ波分子配向計による層ごとの分子配向度の測定結果を示す。射出速度50 mm/sおよび100 mm/sでは、Skin層、Middle層、Core層の順に分子配向度は小さくなり、金型表面に近いほど、大きなせん断ひずみが発

Fig. 4 Geometry of injection molded parts

Fig. 5 FEM model for structural analysis

Fig. 6 Molecular orientation by layers

生していると推察される。しかし、射出速度 25 mm/s の条件では、Skin 層に比べ Middle 層の分子配向度が高い。この傾向は、固化層が Middle 層付近まで成長した結果、固液界面（固化層表面）における局所流速が高まることと、分子配向は固化直前の分子が受けるせん断ひずみに依存することにより、Middle 層の分子配向度が Skin 層よりも高くなるという著者ら⁶⁾の検討結果と一致する。

3.2 X 線回折による配向分析

図 7 に X 線回折による層ごとの分子配向度のグラフを示す。射出速度 50 mm/s および 100 mm/s の条件で Skin 層、Middle 層、Core 層の順に分子配向度は小さいこと、射出速度 25 mm/s の条件で Skin 層に比べ Middle 層の分子配向度が高いことなど、定性的にマイクロ波分子配向計の結果と同じ傾向を示している。

3.3 マイクロ波分子配向計と X 線回折の分子配向度相関評価

マイクロ波分子配向計および X 線回折の分子配向度の測定結果から両者の相関性を評価するために、図 8 に横軸にマイクロ波分子配向計、縦軸に X 線回折の分子配向測定結果をとったグラフを示す。図中の線分は各射出速度条件の最小二乗法による 1 次関数近似を示す。相関係数 R は 0.86 となり、強い正の相関がある。

3.4 線膨張係数と X 線回折の分子配向度相関評価

図 9 に X 線回折により求めた分子配向度と MD および TD の線膨張係数の関係を示す。各分子配向度において TD 線膨張係数が MD 線膨張係数より大きく、明確な異方性が見られた。また、分子配向度が大きくなるにつれて TD

Fig. 7 Molecular orientation measured by X-ray diffraction by layers

Fig. 8 Relationship about MOR between the molecular orientation analyzer and X-ray diffraction

線膨張係数は大きく、MD 線膨張係数は小さくなり、異方性が強くなる傾向が確認された。TD, MD とともにその傾向は分子配向度との相関が見られるため、この関係を材料特性データとして蓄積しておけば、X 線回折により成形品の線膨張係数の異方性分布を把握することが可能であると考えられる。

3.5 熱間反りの実測

図 10 に実測した各条件の熱間反りの変化を示す。また、図中に炉内の温度変化も合わせて示す。図 4 に示した各条件 (No.1~No.4) において、すべての条件で昇温時に谷反りが進み、降温時に大きく山反りする不可逆な変化の傾向を示した。これは、昇温時には成形時の残留ひずみが緩和する効果と線膨張係数の影響で変形し、降温時には線膨張係数の影響で変形していると推察される。そのため、昇温時の熱間反り挙動の解析には、残留ひずみ生成プロセスまで考慮する必要があると考えられる。また、図中には省略しているが、1 回目の昇温 (25℃~275℃) 以降、1 回目の降温 (275℃~25℃)、2 回目の昇温・降温 (25℃~275℃~25℃) において、熱間反りの変化は可逆となることを確認している。これは、残留ひずみの影響がなくなっているためと推察される。本研究では、線膨張係数の影響のみ考

Fig. 9 Relationship between the molecular orientation by X-ray diffraction and anisotropic CTE by TMA

Fig. 10 Hot warpage of parts in a reflow furnace

慮するため、25℃ から 275℃ への 2 回目以降の昇温時の反り変化量（1 回目昇温で残留ひずみが緩和するため、1 回目降温時の反り変化量とは絶対値が等しく反り変化の向きが逆となる）を熱間反り変化量と定義した。また、側面と底面の厚みの違いにより熱間反り変形挙動に違いが現れているが、取り数のみ異なる No. 2 と No. 3 においては、ほぼ同じ傾向を示したため、本報告の成形品形状では、ランナ等の影響よりも成形品の形状が熱間反り変形挙動を決める要因となっていると考えられる。

3.6 熱間反りの解析

図 11 に熱間反り変化量の実測と解析の比較を示す。すべての条件において、実測と解析ともに負の値を示しており、熱負荷をかけた際に谷反りが進む傾向を定性的に解析できていると考えられる。しかし、グラフ中の斜め破線で示す反り量の一致の線からは離れており、成形品形状の違いによる熱間反り変化量を定量的に解析できていないことが分かった。

4. 考 察

4.1 成形品の線膨張係数実測と熱間反り解析

X 線回折から求めた線膨張係数異方性分布では、熱間反りを定量的に解析できていない。そこで、図 4 の成形品から TMA で測定可能なサンプルの切り出しを検討した。ダ

Fig. 11 Comparison of differential hot warpage between calculation and measurement

イサーを用いて piece 1~4 を分割し、MD の線膨張係数を実測した。細長い形状となり TD の線膨張係数は実測できないため、MD の線膨張係数と X 線回折で得られた配向角から座標変換により求めた。これらの線膨張係数異方性を与え、解析を行った際の熱間反り変化量の実測と解析の比較を図 12 に示す。X 線回折から求めた結果と比較し、実測と定量的に近くなった。よって、定量的な解析のためには、マトリクスである LCP の分子配向を評価する X 線回折から線膨張係数の異方性を求めるだけでは実際の線膨張係数とは異なるため、フィラー配向など他の要因の考慮が必要であると考えられる。

4.2 成形品の分子配向と流動

図 13 に条件 No. 1 における計量値を変えたときの小型箱型成形品のショートショットの変化を示す。底面に対し側面の流動が先行している様子が見て取れる。また、底面においては中心部が最も流動が遅い V 字形の流動パターンを示している。このことから、流速の速い側面から底面への樹脂の流れが生じているものと推察される。図 14 に条件 No. 1 において X 線回折から得られた配向角と

Fig. 12 Comparison of differential hot warpage between calculation and measurement

Fig. 13 Flow patterns of short-shot molding (shape No. 1)

MORのpiece 1～piece 4における分布を示す。配向角はMDを 0° とし、箱形状の内側から見て時計回りの方向を正としている。速い流動が観察された側面（piece 1およびpiece 2）のMORが高く、底面（piece 3およびpiece 4）のMORは低い。また、piece 3の配向角が中心部に向かって 15.6° と大きく傾いており、図13のショートショット観察の傾向と一致している。

4.3 フィラー配向の影響

本研究の線膨張係数は流動方向が揃った平板成形品により評価している。一方、箱型成形品では側面から底面への流動が生じており、薄肉の角部に対してGFの流動の影響が考えられる。鈴木ら⁷⁾はマイクロフォーカスX線CTにより射出成形品内のGFを撮像し、円柱フィッティングを用いた三次元画像処理により、個々のGFの配向状態を定量化している。そこで、本研究の箱型成形品のpiece 1～4をX線CTで撮像し、円柱フィッティング処理を行った画像を図15に示す。画像に対応する成形品の模式図を図中に併せて示す。piece 1とpiece 3の接続部付近において、GFが少なくなっている部分が見て取れる。これはマトリクスであるLCPの流動とフィラーであるGFの流動にずれが発生していることを示している。本成形品のような0.1 mm程度の薄肉角部において、フィラーがマトリクスの流動に追従していないため、複合材料としての線膨張係数異方性が平板の測定とX線回折から求めたものと異なったことが熱間反り解析の精度に影響したものと推察される。このことから、小型・薄肉のLCP射出成形品の熱間反り解析には、薄肉部のフィラー流動の影響を定量化す

Fig. 14 Molecular orientation of part (No. 1)

Fig. 15 Result of GF extraction by cylinder model fitting

る必要があると考えられる。

5. 結 言

熱機械分析による異方性評価が困難なLCP小型・薄肉射出成形品を対象に、熱間反りの要因として考えられる線膨張係数異方性分布を定量化するため、熱機械分析が可能な平板成形品を用いて、小スポットでの分子配向評価へのX線回折の適用を従来のマイクロ波式に対して評価した。また、局所分子配向測定結果と線膨張係数異方性の相関関係を評価した。さらに、小型箱型成形品のX線回折により得られた局所の分子配向度から線膨張係数異方性を求め、構造解析により熱間反りの解析を行い、熱間反りの実測値と比較した。本論文で得られた結果を以下に列記する。

- (1) 従来の分子配向評価方法であるマイクロ波分子配向計と小スポットX線回折の分子配向評価結果には相関があり、成形品の局所の分子配向を実測できることを確認できた。さらに、分子配向度と線膨張係数異方性との相関関係のデータから局所の線膨張係数異方性分布を求めることができた。
- (2) 小型箱型成形品の解析モデルに求めた線膨張係数異方性分布を入力した構造解析により、熱間反りを解析し、熱間反りの向きを正しく予測することができた。しかし、熱間反りの定量値には差異が生じた。
- (3) 小型箱型成形品の薄肉角部の流動において、X線CTによるGF配向評価によりLCPの分子配向とGFの配向の差異を確認できた。これにより、配向に差異が生じない平板成形品のデータを流動形態の異なる小型箱型成形品に適用すると異方性に差異が生じ、熱間反り解析の精度に影響を与えられられる。その対策として、金型キャビティの薄肉角部がGFの干渉に与える影響を考慮した線膨張係数異方性の算出が必要であり、今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 荒木克彦, 北野武: 液晶ポリマーのレオロジーと成形性, アイピーシー, 7(2003)
 - 2) 末永純一: 成形・設計のための液晶ポリマー, シグマ出版, 21(1995)
 - 3) 杉田寿夫, 松原永治, 瀬戸雅宏, 山部昌: 成形加工'07 予稿集, 187(2007)
 - 4) 馬場和宏: エレクトロニクス実装学会誌, **10**(7), 509 (2007)
 - 5) 理学電機株X線研究所: X線回折ハンドブック, 理学電機. 97(1999)
 - 6) 瀬戸雅宏, 田中克, 佐藤和人, 山部昌: 成形加工, **14**(10), 671(2002)
 - 7) 鈴木亨, 杉田寿夫, 瀬戸雅宏, 柿島浩徳, 田中宏明, 山部昌: 成形加工, **28**(6), 239(2016)
-