

資 料

射出成形における流動複屈折の測定 と光学特性ひずみの低減

Measurement of Flow Birefringence and Reduction of Residual Deformation for Injection Molding

奥本忠興*

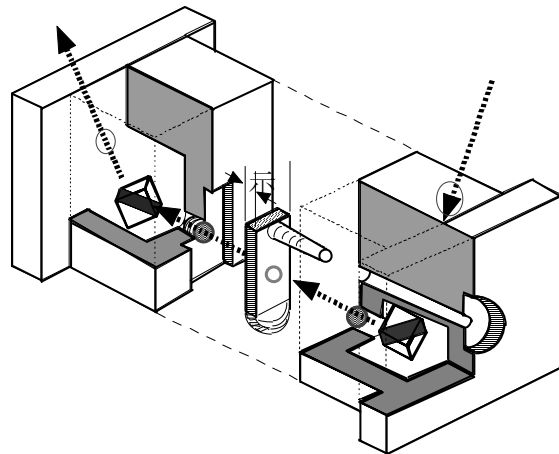
1. はじめに

情報機器，映像機器の進歩に伴って透明樹脂は光学レンズ，光ディスク基盤，光ファイバーなどの光学部品の材料として，広範囲の分野に広く用いられるようになってきた．それに伴い，加工性の良さ，高強度，低複屈折性などの多くの特性が要求される．成形面からも形状安定性，転写性などの高度な寸法精度や透過率，屈折率，複屈折率などの光学特性に関する低ひずみ化への要求特性もますます厳しくなっている．例えば，光ディスク基盤においては表面深さ，形状を精度よく転写するとともに，基盤のひずみを極めて小さく抑えることが重要となっている¹⁾²⁾．本資料では射出成形における金型内流動時および流動停止後の高分子鎖の変形の流動複屈折による測定および光学部品の残留ひずみの低減について述べる．

2. 樹脂成形における複屈折とひずみ

一般に透明樹脂射出成形品の複屈折は大きく二つに分けられる．一つは成形物中の残留応力による分子配向ひずみに起因して発生する複屈折であり，もう一つは冷却過程における熱ひずみに起因して，発生する複屈折である¹⁾²⁾³⁾．前者の分子配向複屈折は，射出成形時に流動による応力によって，変形した高分子鎖形態が，金型に充填後，元の平衡状態に戻ろうとするが，戻り切らないうち

にガラス転移点以下に冷却され，変形した状態で凍結されるため，発生する．一方，後者の熱ひずみによる複屈折は，高分子鎖形態はすでに平衡状態に戻っているにしても，不均一冷却などに起因する局部的応力によるものである¹⁾²⁾³⁾．成形品の複屈折を低減するために，熱処理（アニール）が用いられるが，この方法は熱ひずみによる複屈折は除去できるが，分子配向ひずみによる複屈折は除去するのが非常に困難である¹⁾²⁾．したがって分子配向複屈折の低減は成形条件を厳しく制御する必要がある．表—1に射出成形品の複屈折とひずみの関係を示した．



図—1 金型内複屈折装置の配置の概要

* Tadaoki Okumoto 開発部

表－1 射出成形品の複屈折とひずみ発生の原因と対策

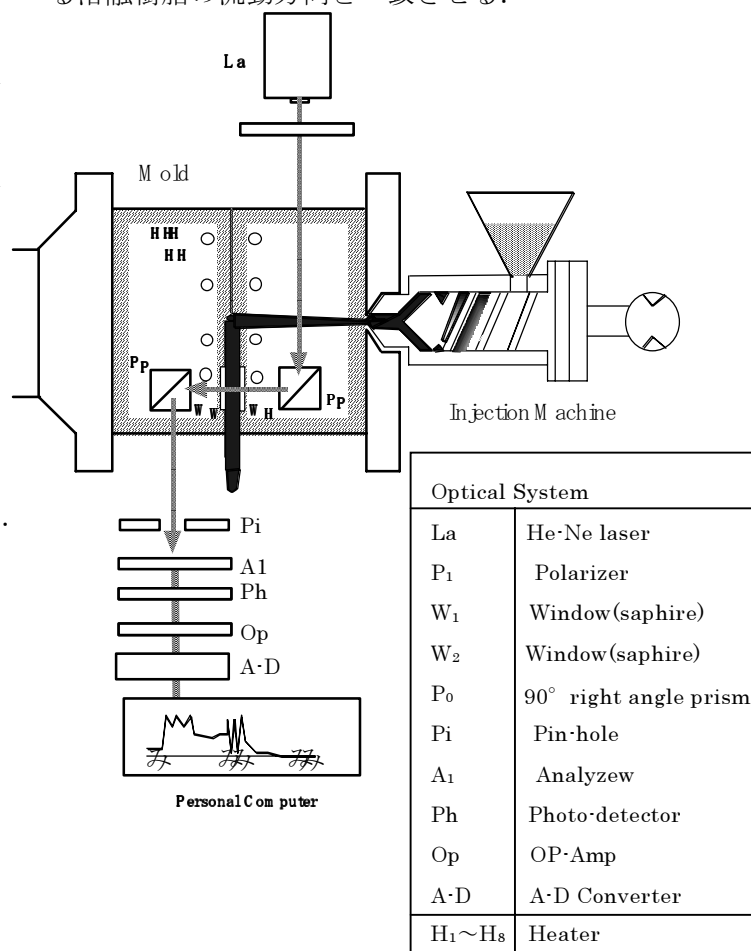
| 複屈折発生の原因 | ひずみ発生の要因 | ひずみの要求特性への影響 | 残留ひずみ除去対策 |
|--------------------------------|---|---|---------------------------|
| 成形物中の残留応力による分子配向ひずみ (凍結ひずみ) | 射出成形時に流動による応力によって、変形した高分子鎖形態が、金型に充填後、元の平衡状態に戻ろうとするが、戻り切らないうちにガラス転移点以下に冷却され、変形した状態で凍結されるため、発生する。 (分子内の変形) | 光学的特性 複屈折 透過率 屈折率 | アニーリング (熱) 処理 効果は小。 |
| 冷却過程での熱ひずみ | 高分子鎖形態はすでに平衡状態に戻っているにしても、不均一冷却などに起因する局部的応力によるものである。 | 機械的特性 寸法精度、 形状安定性、 転写性 (変形、へこみ) | アニーリング (熱) 処理 効果は大。 |

3. 流動複屈折の測定

3-1. スリット金型と測定装置

高分子配向ひずみによる複屈折はアニール処理しても除去が困難であることを先に述べたが、その発生原因となる高分子融体における分子配向ひずみの測定法を述べる。図-1に流動複屈折測定装置の金型内の配置の概要を示す。この装置は豊田工業大学高分子材料研究室の流動複屈折測定装置である。射出成形機の駆動により溶融樹脂はノズルを通過して一端開放型の金型のスリット内を流動し、スリットの片端から流出する。射出成形機は住友重機械工業(株)製の射出成形機ネスター47/28を用いた。スリットの形状のキャビティー寸法は厚さ3mm、巾20mm、長さ100mmである。また金型には2つの全反射プリズムP₀を組み入れている。注入口(ゲート)より50mmの位置にレーザー光が通過するサファイア窓がある。図-2に流動系と光学系の装置の概要を示す。光学系の装置は図-3に示すような光弾性測定装置を組み込んだ配置となっている⁴⁾。ここで用いたHe-Neレーザー光源は直線偏光を発振するタイプのものであるが、その精度を増すためにレーザー光の照射窓部に偏光子P₁を設置している。直線偏光レーザー光(波長=632.8nm)は固定用金型の斜め45°上方から入射され、キャビティー窓の直前においた全反射プリズムP₀でキャビティー内に垂直に入射される。

光の偏光面は金型の中心から真下に向けて、流れる溶融樹脂の流動方向と一致させる。



図－2 流動系と光学系の装置の概要

試料を通過した光はもう1つのキャビティー窓を出て、全反射プリズムP₀によって可動金型の斜め45°上方に取り出される。透過したレーザー光は余分な拡散光を除くためのピンホールP₁を通り、検光子A₁を介して、フォトダイオードP_hによって光の強度が測定される。フォトダイオードからの電流はOPアンプで増幅されるとともにOPアンプで電圧信号に変換された後、A-Dコンバーター (Model 121 autodigitizer; Autonics Co.,Ltd.:12 bits)を介してデジタル信号として、パーソナルコンピューター (NEC PC-98IVX21)に読み込まれる。

3-2. 試料並びに流動複屈折の測定

射出成形に供した試料は市販のポリマーのポリスチレン (PS) を用いた。PSは市販のトーポレックス550-51 (三井東圧 (株) , 重量平均分子量 Mw=2.3×10⁵) を用いた。測定開始前に射出成形機の樹脂温度は所定のポリマー熔融温度に保ち、金型温度は射出成形機内の樹脂温度と同一に保持した。予め、熔融ポリマーをキャビティーに満たして十分に緩和しておいて、レーザー光を入射さ

せる。この状態で検光子を固定したあと回転ステージを回転させて、直線偏光ビーム光の振動方向と検光子の方向とが直交する (入射偏光との相対角度が90°)位置に予め、調整し、固定した。

射出成形における射出開始前の静止状態では、透過光強度は検出されないが、射出を開始すると、透過光が観察される。これは熔融ポリマーが流動することにより分子配向し、異方性が発生し複屈折を示すためである。図-3に示したように、キャビティー内のP1を通過した直線偏光は金型のスリットに入射し、互いに垂直な二方向に振動する二つの平面偏光に分かれ、それぞれの速度で試料を通過し、遅れδ (位相差δとする)が発生する。検光子を介して光の強度Iを検出すれば、光の強度Iと二主応力方向の光の位相差δとの間には次の関係がある。

$$I = A^2 \sin^2 2\phi \sin^2 \left[\frac{\delta}{2} \right] \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2 \pi d} \dots\dots\dots (2)$$

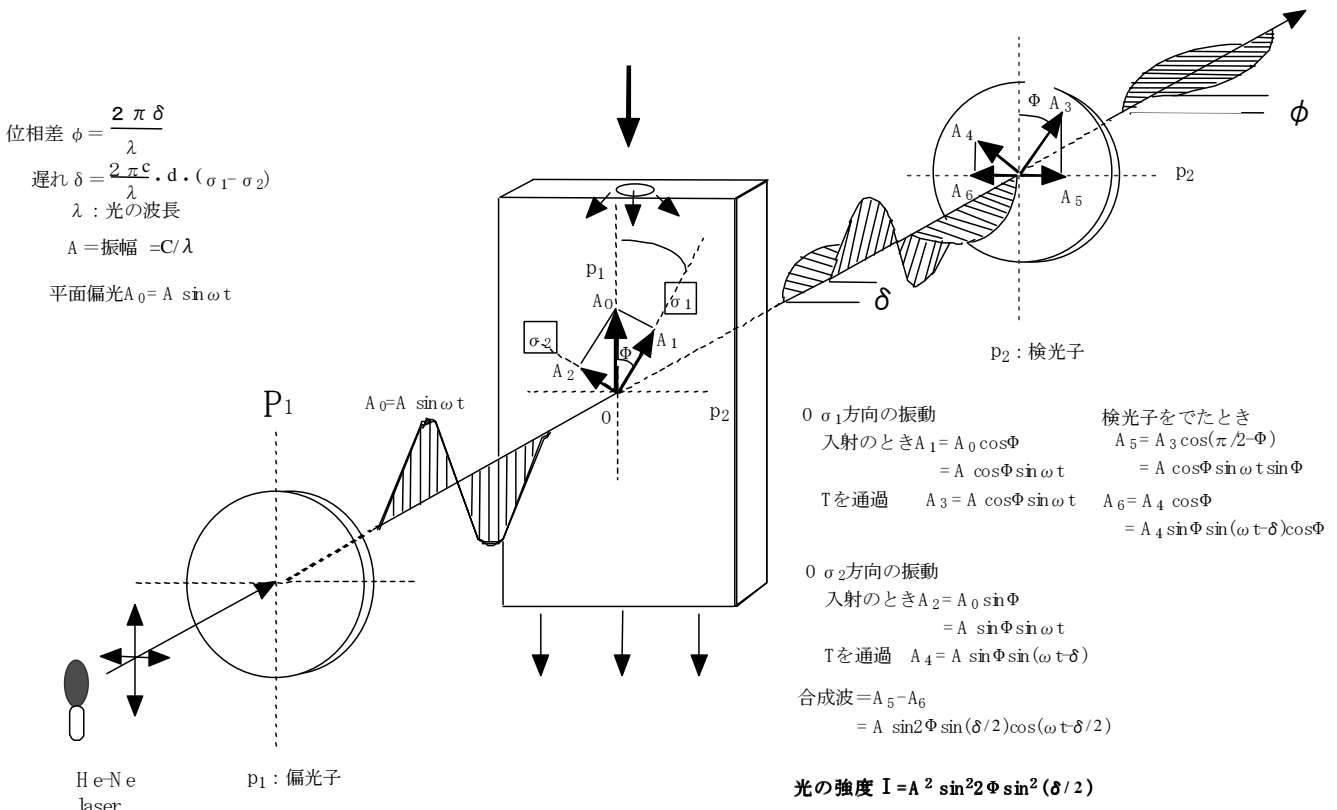


図-3 直交偏光子の場に試料を挿入したとしての平面偏光器

ここでAは光の振幅、 ϕ は偏光子と第1主応力となす角である。 $A^2 \sin^2 2\phi$ は定数であるから光の強度 I は $\sin^2[\delta/2]$ に比例する. この式から明らかのように、 I は δ が $2n\pi$ ($n=0, 1, 2, \dots$) のとき最小、 $(2n+1)\pi$ ($n=0, 1, 2, \dots$) のとき最大を示す. しかし(1)式を用いて I より計算される位相差は0から π の範囲であって、真の位相差 δ はこれに、射出成形の流動停止後の測定したパターンの極大、極小の繰り返し n を読みとり、 $n \times \pi$ を加えたものである. この得られた δ を用いて、複屈折(Δn)を(2)式から計算できる.

λ はレーザー光の波長 (632.8nm) , d はスリットの厚さ (3mm)である.

また流量 Q (cm^3/sec)は射出成形時間をストップウォッチを用いて計測し、また金型スリットからの吐出量を秤量して、密度補正して算出した. このときPSの密度は熔融時の温度に換算し、補正值を用いた.

ここで測定される流動複屈折はスリット厚さ方向の中心からの距離における1, 3面の複屈折である. Δn_{13} のスリット厚さ方向の複屈折値の総計 Δn_{13} >、樹脂温度200°Cにおける射出を開始してからの

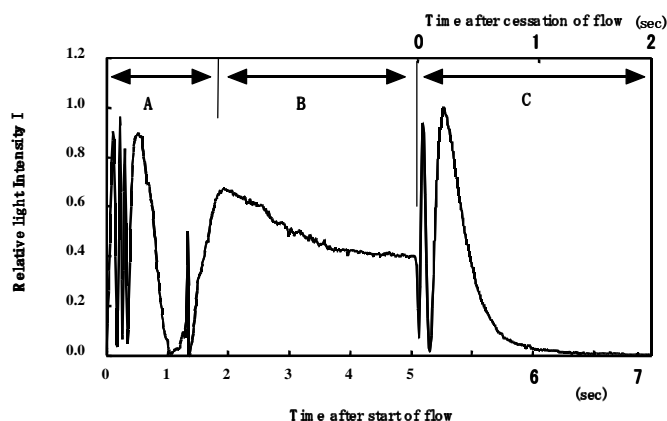


図-4 相対透過強度の時間変化

光の相対強度 I の時間変化の一例を図-4に示した. 非常に複雑な変化を示すが、基本的なパターンとしてA部領域は射出が開始されてせん断応力が成長し、高分子鎖形態並びに配向が大きく変形する過程であり、光の強度は時間と共に大きくなる. B部領域は流速も一定になり、高分子鎖形態のせん断応力による変形と元に戻ろうとする弾性力が釣り合って一定の変形を保ちながら光の強度も安定した状態である. C部領域は射出が完了し

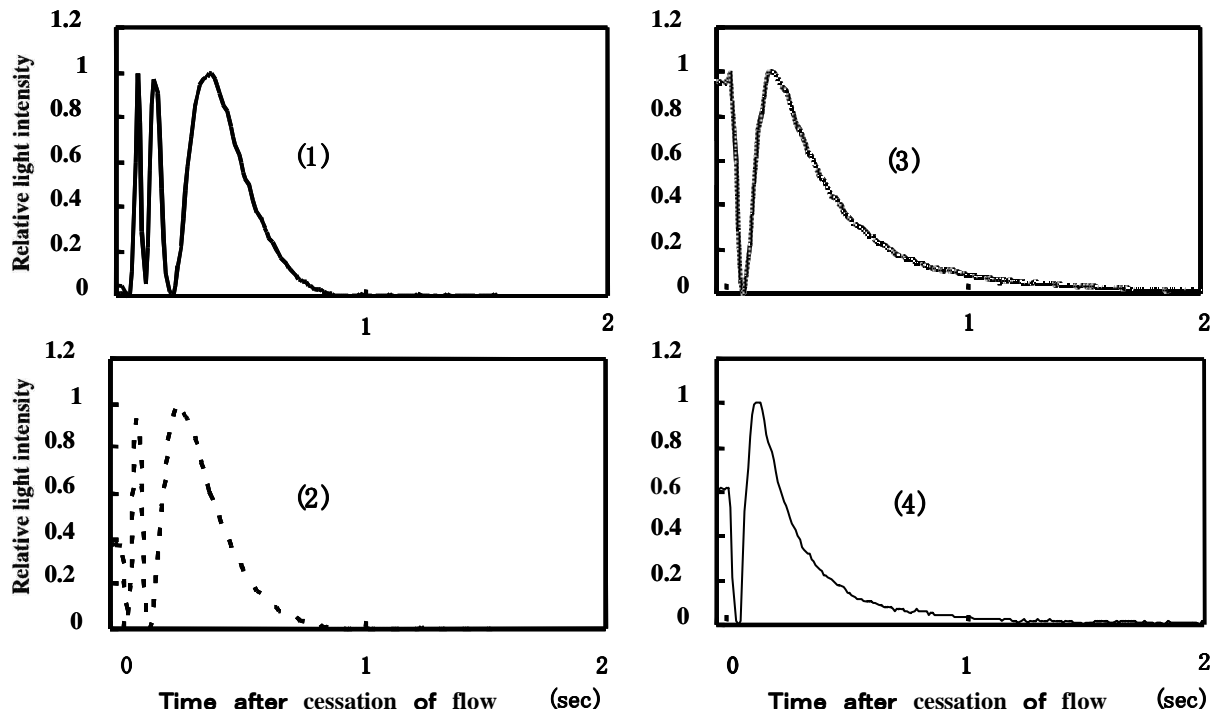


図-5 停止後の光強度の時間変化

(1)185°C, $Q=3.61 \text{ cm}^3/\text{sec}$, (2)200°C, $Q=3.3 \text{ cm}^3/\text{sec}$, (3)210°C, $Q=3.36 \text{ cm}^3/\text{sec}$, (4)225°C, $Q=3.78 \text{ cm}^3/\text{sec}$

て、せん断速度が0になって変形した高分子鎖が元の状態に戻ろうとする緩和の過程であり、光の相対強度は極大、極小を繰り返して、0に減少する。

図-5はほぼ流量が同じであるときの各種熔融温度条件での光強度の時間変化を示す。流量が同じであるとして、PSの熔融温度は低いほど、光強度の極大、極小の繰り返し変化は多くなる。これはせん断応力が大となるため、高分子鎖の変形が大となることによる。

4. 流動複屈折と流量の関係

4-1. 流動複屈折

図-6にPSの樹脂温度185,200,210,225°Cにおける流量Qと1, 3面の平均の流動状態での複屈折値 $\langle \Delta n_{13} \rangle$ との関係を示す。この $\langle \Delta n_{13} \rangle$ は流量の増加と共に大きくなる。これはせん断応力が流量の増加と共に大きくなることによるためである。またPSの熔融温度の低い方(185°C)が $\langle \Delta n_{13} \rangle$ は大きくなる。これは樹脂温度が低いほど粘度は大となり、せん断応力による高分子鎖の変形量が大きいことによると考えられる。

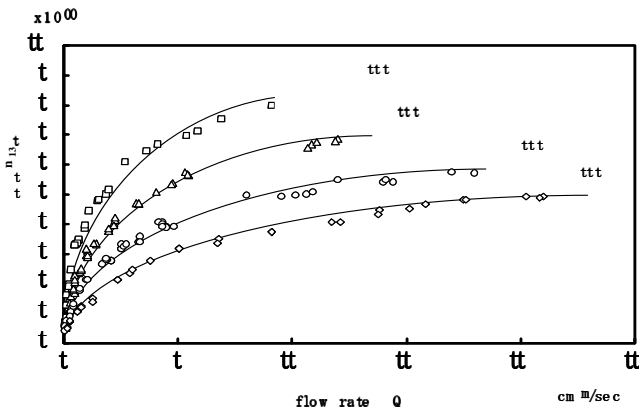


図-6 複屈折 Δn と流量 Q の関係

樹脂温度 (1) 185, (2) 200, (3) 210, (4) 225°C

5. 流動時のひずみ解析と無ひずみ成形金型

図-7に樹脂温度200°Cにおいて、せん断速度を変えた場合の射出完了してからの時間 t に対する複屈折の時間変化 $\Delta n_{13}(t)$ の例を示す。温度一定では流速が大きいほどせん断応力による高分子鎖形態の変形が大きいので、流動停止直後の複屈折 $\Delta n_{13}(0)$ は大きく、経過時間 t とともに急速に減少する(図-7(1), (2))。一方、流量 Q が少いとき複屈折 $\Delta n_{13}(t)$ はおだやかな減少を示す(図-7(3), (4))。これは流量が小さいほどせん断応力は小さいため、高分子鎖の変形が小さいことによる。

よる。射出完了直前の流速の大小にかかわらず、いずれの複屈折値の減少(緩和)曲線においても、射出完了後1秒を過ぎればほぼ零に達する。このことは変形した高分子鎖が元の状態に戻る速度は流量に関係なくほぼ零に達する。

各種条件を変えた実験結果から実用的には、射出成形において金型の表面温度をガラス転移点以上の高温に短時間(1秒以内)保持した後、冷却すれば、複屈折を減らすことができ、成形品の内部ひずみを除去することが分かった。すなわち、樹脂射出成形品の金型に接する面を1秒間樹脂温度に保っておいて、冷却すれば、射出成形品にひずみ(光学)が発生しないことを示唆している。

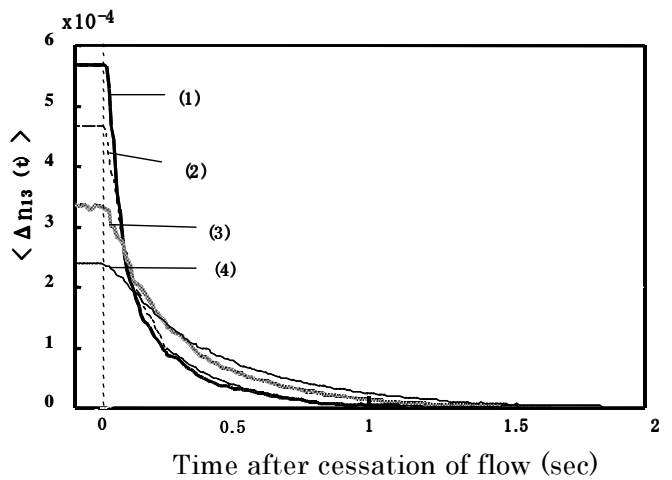


図-7 200°Cにおける流動停止後の複屈折の緩和変化

(1) $Q=5.45\text{cm}^3/\text{sec}$, (2) $Q=3.30\text{cm}^3/\text{sec}$
(3) $Q=1.43\text{cm}^3/\text{sec}$, (4) $Q=0.70\text{cm}^3/\text{sec}$

図-8は射出成形用金型の断面図を示す。この金型の特徴は固定型と可動型の型面近傍には薄膜状の面ヒータが埋没されている。面ヒータの背面にはアスベストなどの断熱層が設けられている。

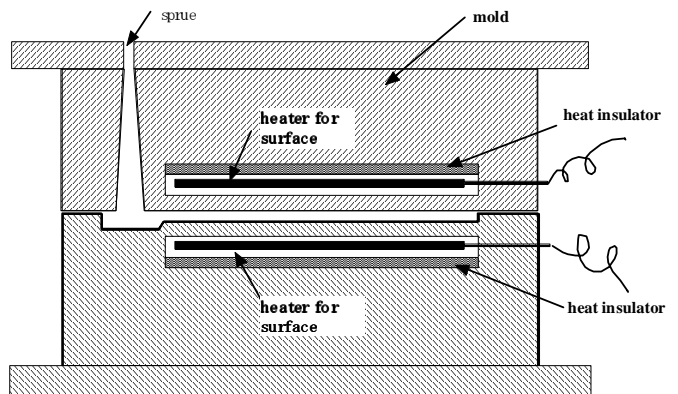


図-8 無ひずみ射出成形用金型の例

この金型を用い、ポリスチレン樹脂から光学部品を成形するとき、キャビテイに熔融樹脂が充填された直後、面ヒータを通電して、熔融温度に1秒間保持し、その後冷却する。またガラス転移点以上の型温に保持しても無ひずみ成形は可能である。

得られた成形品は従来アニール処理では完全に除去できなかった光学ひずみを除去でき、複屈折のない成形品を得ることができる。しかも成形サイクルはほとんど従来と変わっていない。この成形金型により、光学ひずみの無い透明樹脂製品を成形することは可能であろう。

引用文献

- 1) 金井 俊孝, 柴田 康雅: 成形加工, 2 (2), 2 (1990)
- 2) 吉井 正樹, 蔵本 裕樹, 金田 愛三: 成形加工, 2 (4), 301 (1990)
- 3) 奥村 雅彦, 永澤 満: 日本レオロジー学会誌 20 (3), 146 (1992)
- 4) 最新・応力・ひずみ測定・評価技術 (河田 幸三 監修), p.49 (平成4年5月25日発行) 株式会社総合技術センター出版
- 5) 村井 六郎: 高分子測定法—構造と物性—, (高分子学会編) p.372 (1973) 培風