

平成 13 年度

卒業論文

高分子液晶成形材の機械的性質に及ぼす負荷速度の影響

高知工科大学

知能機械システム工学科

材料強度学研究室

上村 聡

・ 目次

1 . 緒言 . . . . .	1
2 . 材料 及び 実験方法 . . . . .	3
2 . 1 材料	
2 . 2 試験片の成形	
2 . 3 伸び計	
2 . 4 引張り試験機	
2 . 5 引張り試験	
2 . 6 ワイブル解析	
3 . 実験結果 及び 考察 . . . . .	7
3 . 1 引張り強度	
3 . 2 応力 - ひずみ関係	
3 . 3 ワイブル解析	
3 . 4 破断面観察	
4 . 結言 . . . . .	18
5 . 参考文献 . . . . .	19
6 . 謝辞 . . . . .	20

## 1. 緒言

液晶が発見されてから110年余りが経過したが、最近30年間の液晶に関する科学技術の発展は目覚しく、今世紀にさらなる飛躍が期待されている。液晶は、構造・物性が非常に特徴があり、基礎科学的に興味深いだけでなく、その合成応用は表示素子、高強度・高弾性率繊維などの先端材料から細胞膜・DNAなどのバイオに至るまで、広い分野に関連を持つ極めて魅力的な物質・材料である。ここで言われている液晶とは室温にある場合は固体であり、これを加熱すると不透明で粘稠な液体が現れる。さらにこれを加熱すると透明な液体となる。逆にこれを冷やすと全く逆のコースをたどる。また不透明で粘稠な状態を液晶層、または中間層（mesophase）と言う。この物体は液体であるにもかかわらず結晶のような性質をもつ。そしてナイロンよりもさらに高強度の繊維を作ろうとする研究の中から偶然に液晶ポリマーが発見されたのは、ケブラーに代表される芳香族ポリアミドである。これを液晶状態から紡糸すると高強度・高弾性率に富んだ材料が得られる。この材料が従来の熱可塑性ポリマーと違う部分は、熱可塑性ポリマーがたとえ結晶性ポリマーであっても熔融状態ではランダムであるが、液晶ポリマーは熔融状態での分子配向が見られ、その配向したドメインの絡み合いの少ないのが特徴であり下図がその模式図である。

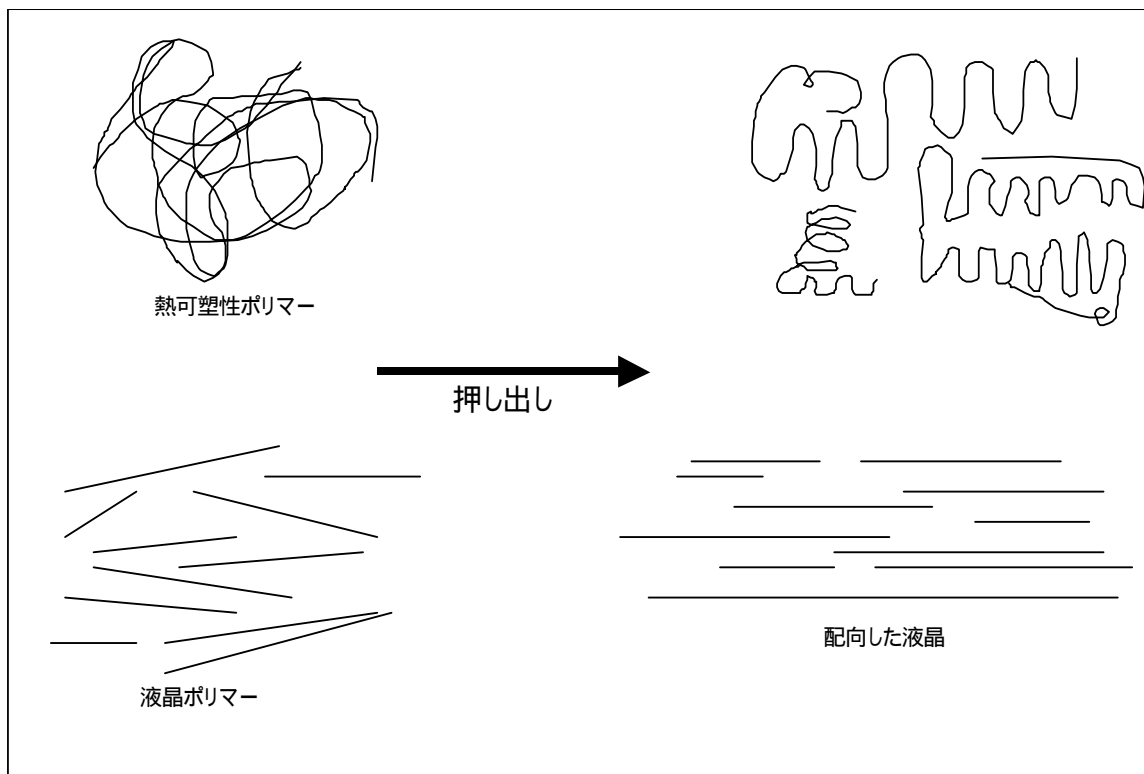


Fig.1 熱可塑性ポリマーと液晶ポリマーの成形時の分子配向の変化

これらの事から色々なポリマーでの液晶性が検討されている。また液晶ポリマーは近年プラスチックなどの強化材として相当な研究注目を集めている。この事から現在、プラスチックなどの合成高分子材料が主となり、旧来の金属材料や無機材料にとって代わろうとしている。このことは、わが国のプラスチック年間生産量が金属素材全体の生産量を上回っていることからわかる。しかしながらそれらの相対的な新規性、構造要求に対する状態、そして欠陥の無い正常な状態の液晶ポリマーの機械的特性はあまり知られていない。例えば、異なる条件下での比較は、一般的傾向を導く為に必要である。しかし使用された異なる準備方法によってたびたびその値は変わってくる。また液晶ポリマーの分子配向によってどれだけ強度が変わってくるか。成形時にできる欠陥によってどれだけ変わってくるかというのも考えられる。一方、高分子材料などでは機械的性質において粘弾性効果が無視できない場合が多く、例えば変形のひずみ速度が変化すると強度もこの影響を顕著に受けることが予想される。そこで本研究では成形温度を2種類に変え、高分子液晶成形材を作成し2種類の負荷速度下で引張り試験を行い、その機械的性質に及ぼす負荷速度の影響を調査するとともに、欠陥と材料不均質の影響を明らかにするため統計的な検討も加えた。

## 2. 材料及び実験方法

### 2.1 材料

今回の実験では Polyplastics 社製液晶ポリマー（略称 LCP : Liquid Crystal Polymer、商品名ベクトラ）を使用した。液晶ポリマーには大きく分けて 2 種類ある。ライオトロピック液晶（溶液型）とサーモトロピック液晶（熱溶融型）である。今回使用するベクトラはサーモトロピック液晶でポリエステル系に属している。高分子液晶成形材とは液晶性を示す高分子物質であり、高分子物質は安定性、柔軟性、多様性といった優れた特性を持っている。また液晶ポリマーは除冷することにより機械的特性の上昇を示すことによって熱可塑物質などの強化材として使用されている。

### 2.2 試験片の成形

試験片作成の為、知能流体研究室にある SHIMADZU フローテスタ CFT - 500D という装置を使い試験片を製作した。この装置はシリンダに挿入された試料を加熱及び加圧し、溶融された試料をダイから流出させて成形させる本体と、シリンダ内の温度、ピストン移動量の測定データからせん断速度、粘度の算出を行う制御ユニットから構成されている。この装置のシリンダをある程度高温にまで上げる。そこに試料を入れ 10KN で圧縮し、射出成形し試験片を作成する。今回の実験での成形温度は昨年度の知能流体研究室の引張り試験で強度が最も高い結果の出た 300 と、成形温度をこれより低くした 290 とした。出来た試験片を長さ 60mm に切断し、複数の試験片を作成した。

### 2.3 伸び計

標点距離間のひずみ及び伸びを計測する為に伸び計 (Fig.3) を作成した。この伸び計はいわゆるクリップゲージと呼ばれるタイプの物で、2 枚の鋼製薄板を標線間に挟み込みその板のひずみに生じる変化をひずみゲージを介して測定し、伸びを求めるものである。作成した伸び計には 4 枚のゲージを貼付し、ブリッジを組んだ。あらかじめマイクロメータを用いて変位とゲージ出力の関係を求めこれを較正曲線として伸びを測定した。較正の結果を Table.1 および Fig.4 に示す。また、最小二乗近似により変位と電位差の関係式は (1) 式と求めた。

$$\text{変位}(mm) = -10.112 \times \text{電圧差}(V) \dots\dots\dots (1)$$

この関係式より試験中の伸びを求めた。

Table.1 伸び計検定

変位(mm)	電圧(V)
37	-0.016
36.5	-0.064
36	-0.115
35.5	-0.163
35	-0.212
34.5	-0.261
34	-0.311
33.5	-0.359
33	-0.409
32.5	-0.458
32	-0.508
31.5	-0.557
31	-0.606
30.5	-0.655
30	-0.705
29.5	-0.755
29	-0.805
28.5	-0.856
28	-0.906
27.5	-0.955
27	-1.005

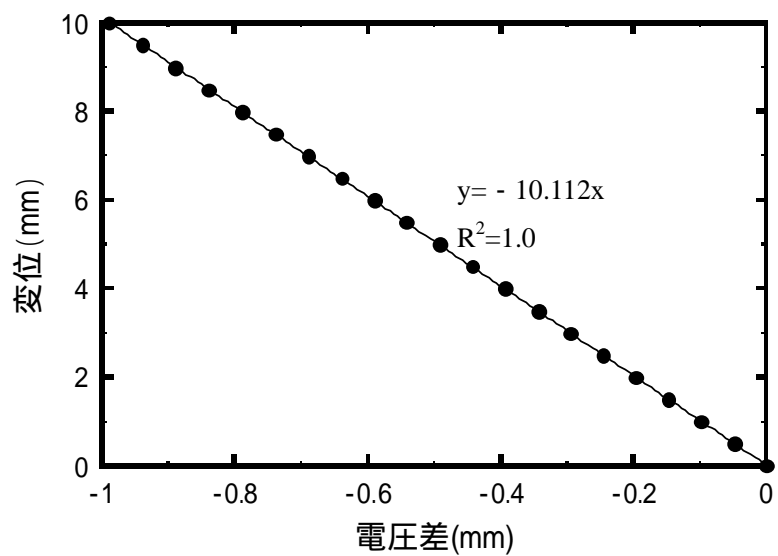


Fig.2 ひずみ計検定

## 2.4 引張り試験機

引張り試験機は SHIMADZU オートグラフ AG100KNG を用いた。この試験機はクロスヘッドを上下に動かす事によって固定端との間に装着した試験片に引張・圧縮ををかけるもので、試験条件に基づき荷重や結果をグラフ化するソフトウェア Shikibu によって制御されている。また試験機に取り付けられているロードセルから電圧に変換された荷重データを取り出せる。この荷重出力と先の伸び計出力をパソコンのデータロギングソフト (WAVE SHOT) でデータを取り込み保存した。こうして採取したこれらデータから応力 - ひずみ曲線を求めた。

## 2.5 引張り試験

引張り試験における負荷速度は 10mm/min (高速)、0.1mm/min (低速) とした。試験本数は後に統計の処理を行う為に、300 成形材を各負荷速度において 20 本づつ取る。また 290 成形材を 300 成形材と比較をする為に 10 本試験する。試験片の両端、それぞれ 10mm を普通紙 (10mm 四方に切ったもの) を巻きつけ木工用ボンドで固定した。これは試験機の掴み部 (チャック) でのつかみを確実にするためのものである。他にトレーシングペーパーを両面テープとボンドで、また普通紙を両面テープで固定する方法を試してみたが、この方法が一番チャックで固定する事が分かったためこの方法を採用した。次に標点距離を 27mm としてその間の伸びを測定する為の伸び計取り付け用ジグを取り付ける。その状態で引張り試験機に取り付け伸び計を取り付ける。試験片を取り付けた後の計測機器類の関係を Fig. 3 に模式図として以下に示す。

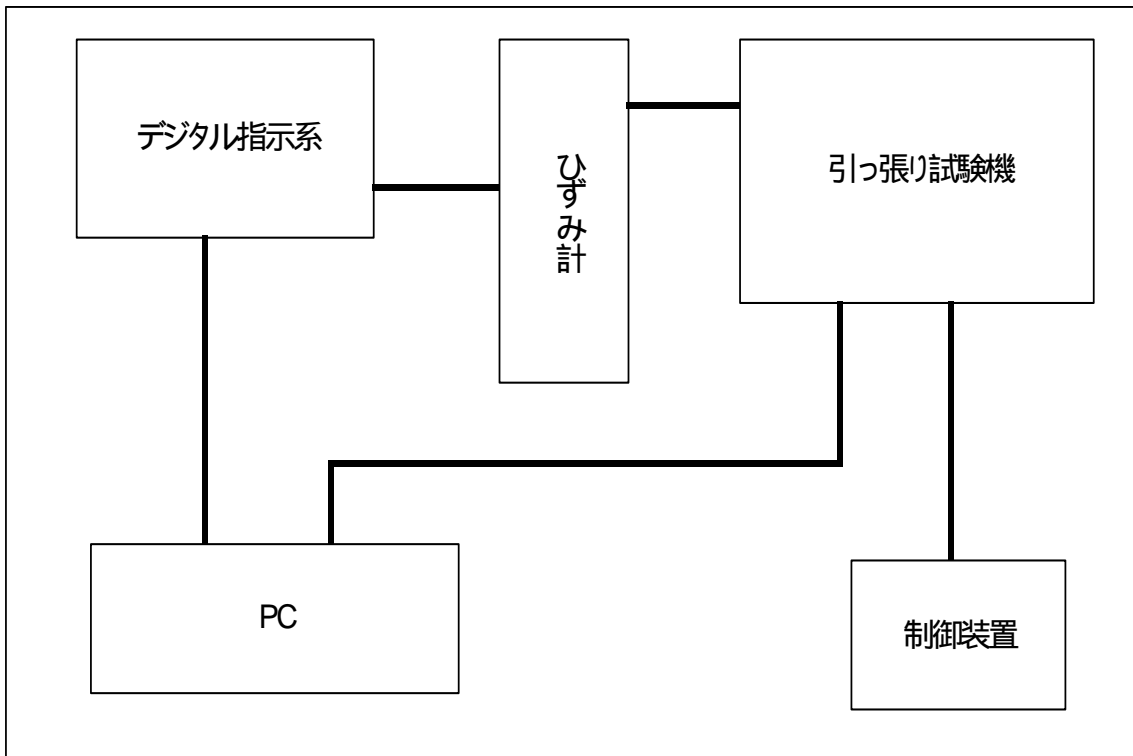


Fig.3 実験系の全体模式図

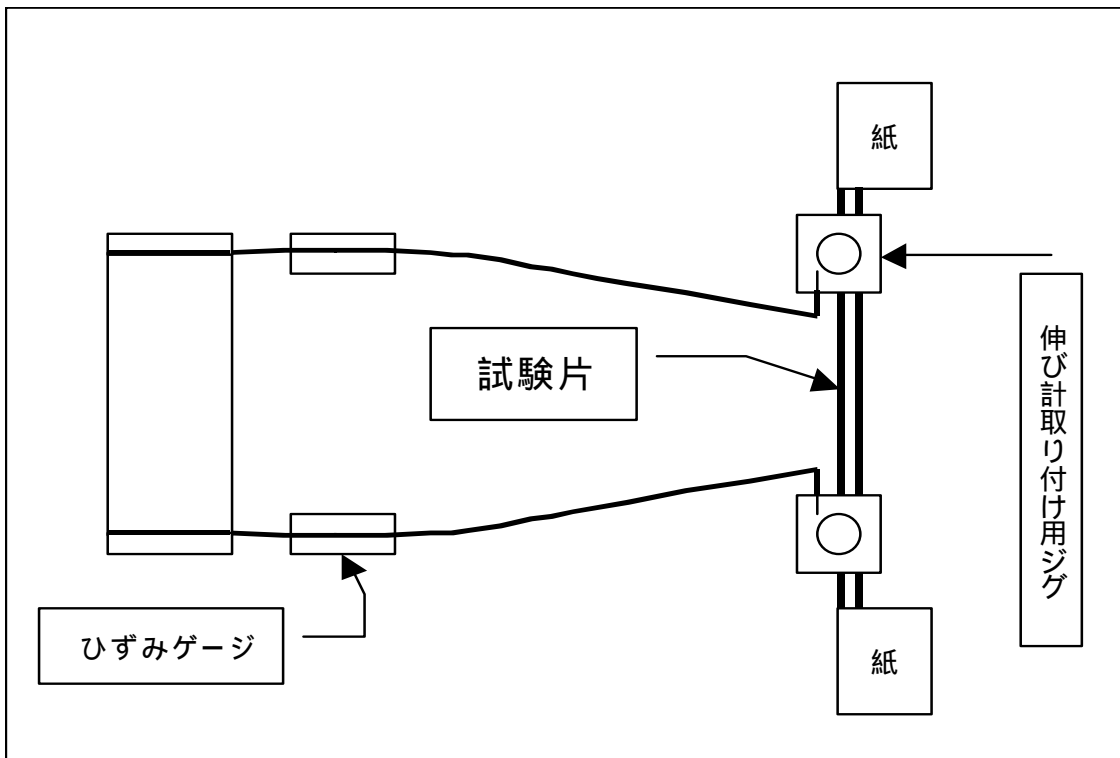


Fig.4 伸び計取り付け用ジグを取り付けた試験片



## 2.6 ワイブル統計

試験片ごとの強度のばらつきを考察するためにワイブル統計（最弱リンクモデル）を採用する。ここで重要になってくるのはワイブル係数（ $m$ ）というものである。この係数は生存確率（ $S$ ）の応力幅の分布を定義する上で重要な役割を担うものである。そしてワイブル係数を求めるためには各条件における試験片の生存確率を求めなければならない。この生存確率を求めるための式は以下のようなものである。

$$S = 1 - \frac{j}{N+1} \quad (2.3)$$

ここでの  $j$  は、試験片の条件ごとに最低荷重で破断したのから順に最高荷重で破断したのまでを並べ、そして弱いものから順にランクを 1,2,3... と付けていった値である。また  $N$  はその条件の試験片の総数である。即ち  $N$  本の試験片の中から取り出した  $j$  番目のランクの試験片の生存確率の平均が  $S$  である。これを平均ランク法という。ここで強度の下限値に対する  $S$  の値を決定することは特に重要である。というのは、これらの実験点は最小二乗法によって求める直線の傾き  $m$  値を決定する上で大きな影響を及ぼすためである。次にグラフの  $x$  軸と  $y$  軸の決定であるが、以下にそれを導く方程式を示す。

まず体積  $V$  の均一応力下にある物体の生存確率は、

$$S_1 = \exp\left\{-V \frac{\sigma}{\sigma_0}\right\}^m \quad (2.4)$$

であり、この式を単位体積で考えると、

$$S_1 = \exp\left\{-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right\}^m \quad (2.5)$$

となる。この方程式をグラフ化すると曲線になり  $m$  値、即ちグラフの傾きが解りにくいため式 (2.4) を少し変形することによって直線にし、 $m$  値を簡単に得られるようにする。式は (2.4)

$$\frac{1}{S} = \exp\left\{+V \frac{\sigma}{\sigma_0}\right\}^m \quad (2.4)'$$

とも表せる。したがって、

$$\ln\left(\frac{1}{S}\right) = V\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad (2 \cdot 6)$$

と、なる。故に、

$$\ln \ln\left(\frac{1}{S}\right) = \ln V + m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2 \cdot 7)$$

となる。よって  $\ln \ln (1/S)$  を  $\ln$  または  $\ln (\ / \sigma_0)$  に対してプロットすると、傾き  $m$  の直線が得られる。ここまでの式から  $x$  軸と  $y$  軸の値が解る。しかしここで  $\ln \ln (1/S)$  の値を  $-\ln \ln (1/S)$  と変換してプロットするのが一般的な方法である。グラフは  $-\ln \ln (1/S)$  が  $x$  軸、 $\ln$  が  $y$  軸としてプロットする。このグラフのことをワイブルプロットと呼ぶ。このときに  $m$  値が小さいほど強度の分布幅に広がりがあり、正確な強度が判りにくい。逆に  $m$  値が大きい場合は応力の分布幅が狭くなりより正確な強度を得る事が出来る。

### 3. 実験結果 及び 考察

#### 3.1 引張り強度

Fig.5 は 290 成形材、300 成形材の各引張り速度における引張り強度の平均値をプロットした図である。いずれの条件下でも 300 成形材の方が 290 成形材より強度が高いということが分かる。また、成形温度に依らず高速で引張った方が強度が、低速で引張ったものに比べ強度が高い傾向にあった。

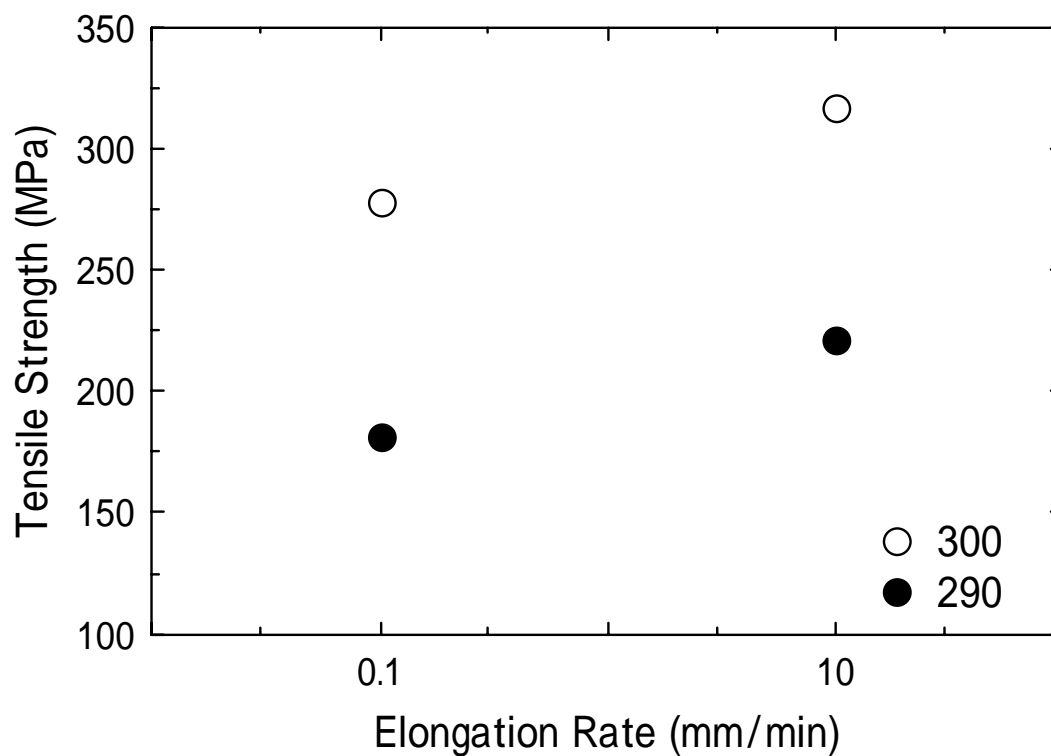


Fig.5 290 成形材と300 成形材の強度比較

### 3.2 応力 - ひずみ関係

Fig.6 であるが、これは 290 成形材、300 成形材の高速条件で引張った時の応力 - ひずみ線図の一例である。この図から見られる傾向として、290 成形材の方が伸びが大きく、低い応力で破断している。逆に 300 成形材の方は、伸びがあまり大きくなく高い応力で破断している。この図のように 290 成形材と 300 成形材とで差が出てくるのは、高分子液晶を成形する時の成形温度による性質の変化が 300 付近で大きく変わってくるためである。

Fig.7 は 300 成形材の低速条件と高速条件における応力 - ひずみ線図の比較を示したものである。この図を見ると多少の差はあっても応力・ひずみ共に目立つ違いは見受けられずほぼ同様の強度を持っていることが分かる。

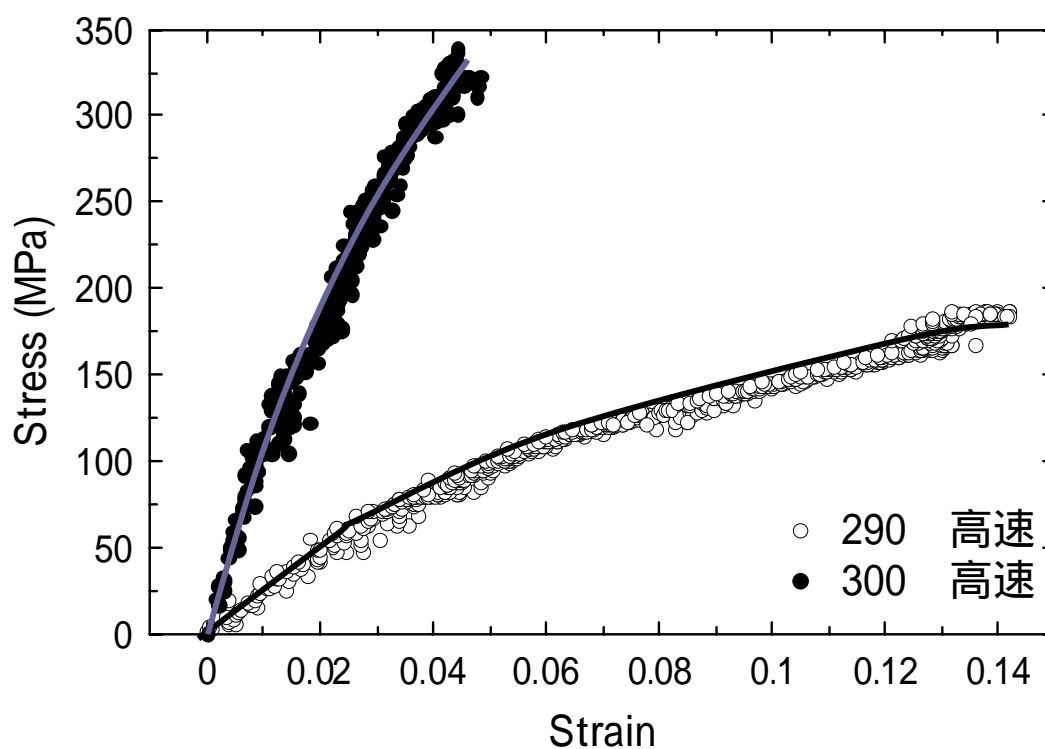


Fig.6 290 -300 高速

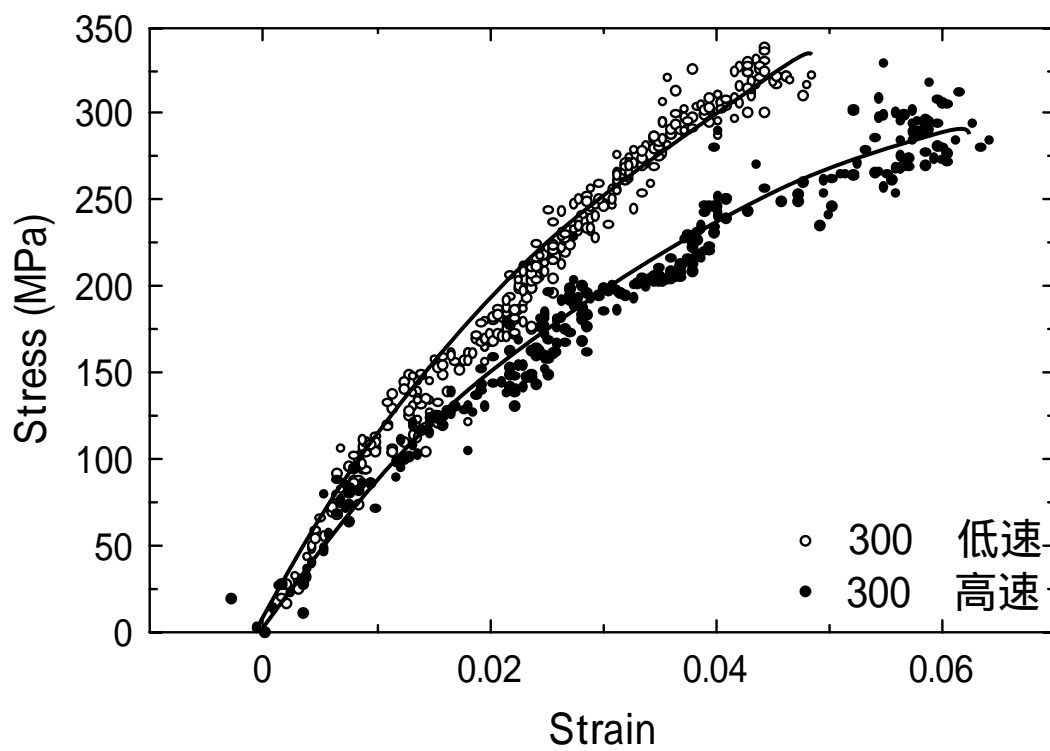


Fig.7 300 高速-低速

### 3.3 ワイブル解析

Fig.8 は 300 成形材でそれぞれの条件下での結果を式(2.7)に基づきプロットしたものである。この図から低速・高速条件のいずれの強度のばらつきも変わらないことが分かる。

Fig.9 は Fig.8 のと同様に 290 成形材での実験結果を示した物である。この図からも 300 成形材と同様に、いずれの試験条件でも強度のばらつきは変わらないということが分かる。

Fig.10 は、290 成形材と 300 成形材の高速条件のものを比較し示した図である。この図に示す通り 290 成形材のワイブル係数  $m$  が 3.15、300 成形材のワイブル係数  $m$  が 7.63 というように両者の間に大きなワイブル係数の差異が見られ、290 成形材の方が強度のばらつきが大きいことが分かる。これは 290 成形材を成形する際に生ずる欠陥(空孔)や、分子配向のばらつきが大きく影響していると考えられる。これらの事から試験片を成形するときに欠陥を少なくするには、成形温度を 300 とするのがよいことが分かる。

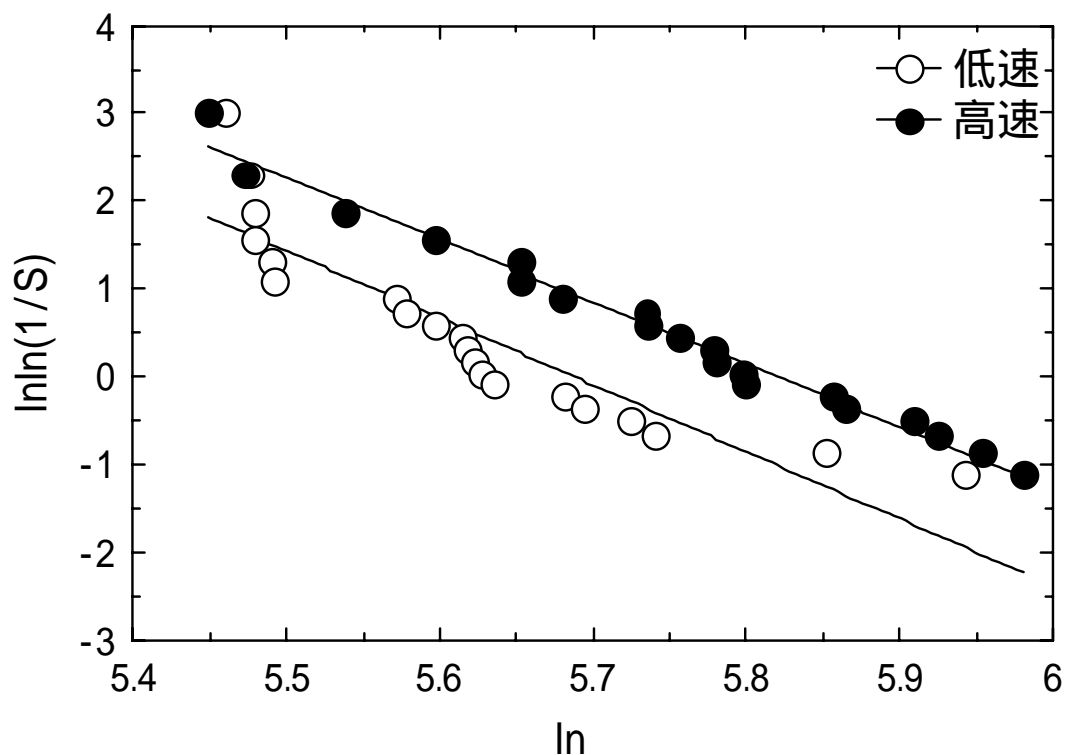


Fig.8 300 低速-高速ワイブルプロット

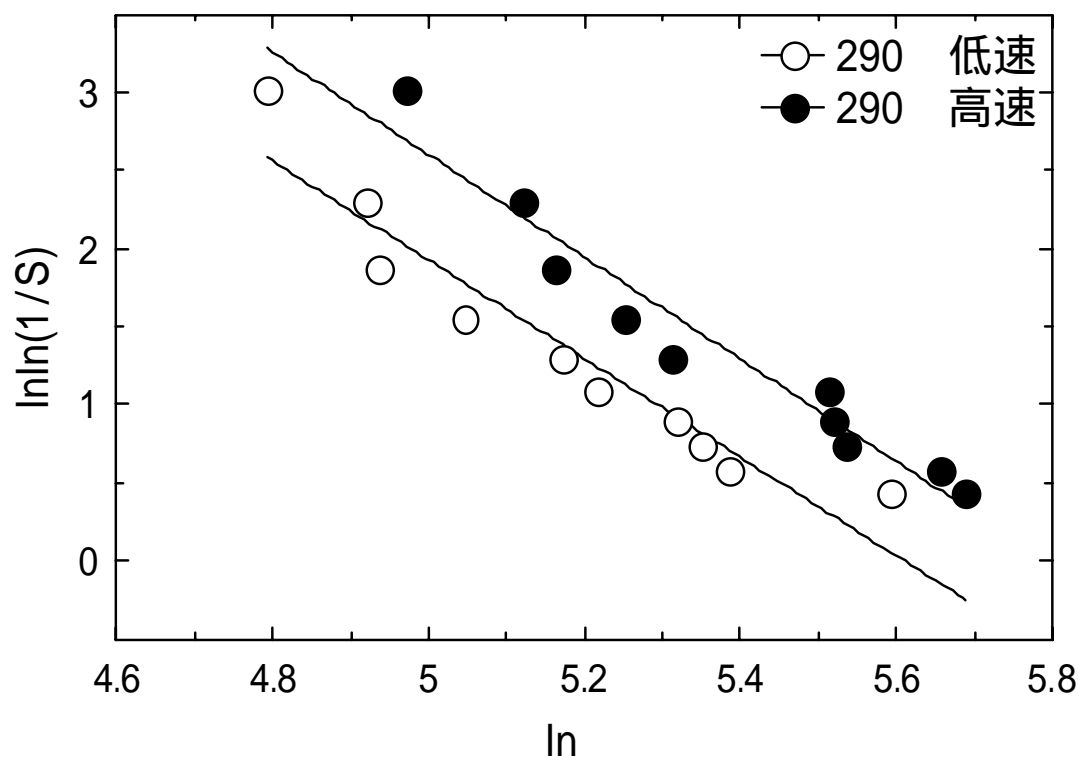


Fig.9 290 高速-低速ワイブルプロット

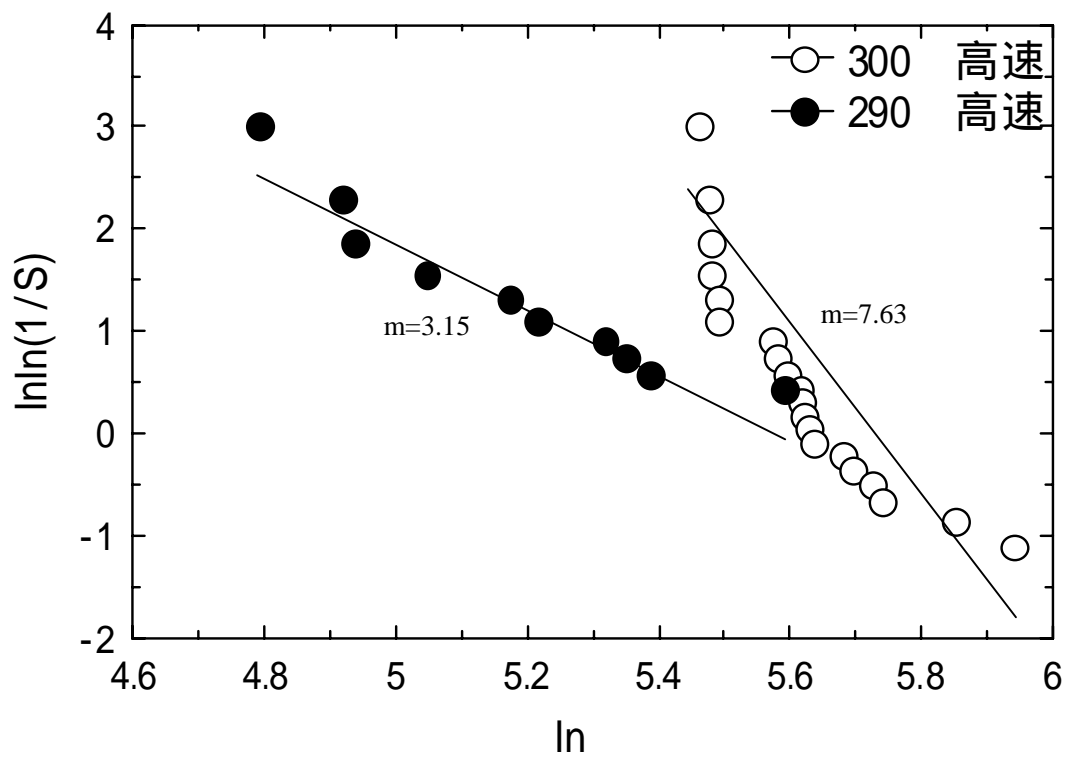


Fig.10 290 高速-300 高速ワイブルプロット



### 3.4 破断面観察

Fig.11 は破断面全体の図である。この試験片のほぼ中央あたりに空孔がいくつか縦に並んで見える。Fig.12 はその空孔のひとつを拡大した図である。Fig.13 は破断面の横側面の拡大図である。この図を見ると表面に近い部分は比較的平たく分子配向が揃っていることが分かる。そして内側は繊維っぽくなっており分子配向があまり揃っていないということが分かる。このことから試験片成形時の分子配向の度合いは表面に近づくほどそろい、内側になるほどばらばらになるという傾向がある。

290 成形材と 300 成形材で強度やそのばらつき特性が異なったのは、このような分子配向度の違いが原因と考えられる。すなわち、本材料の相転移点は 300 付近であるため、この温度で成形したものは配向が揃っているため強度が高く、またそのばらつきも小さくなったものである。

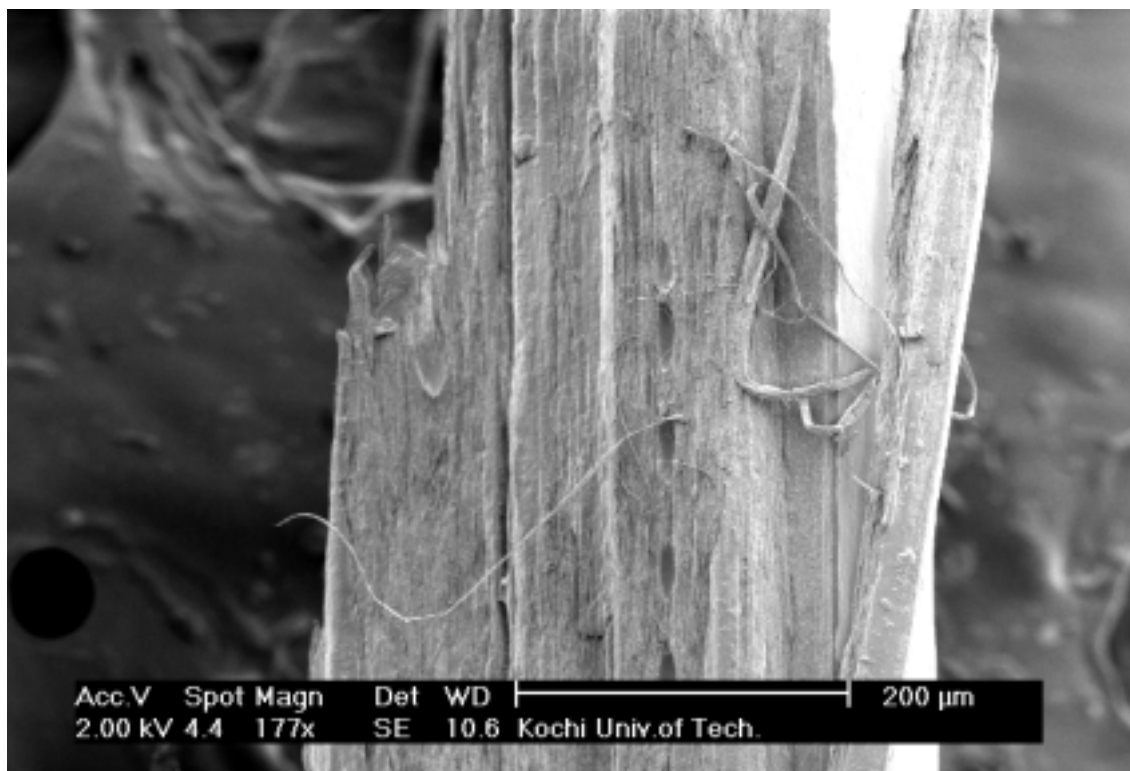


Fig.11 破断した試験片の破断面の全体図

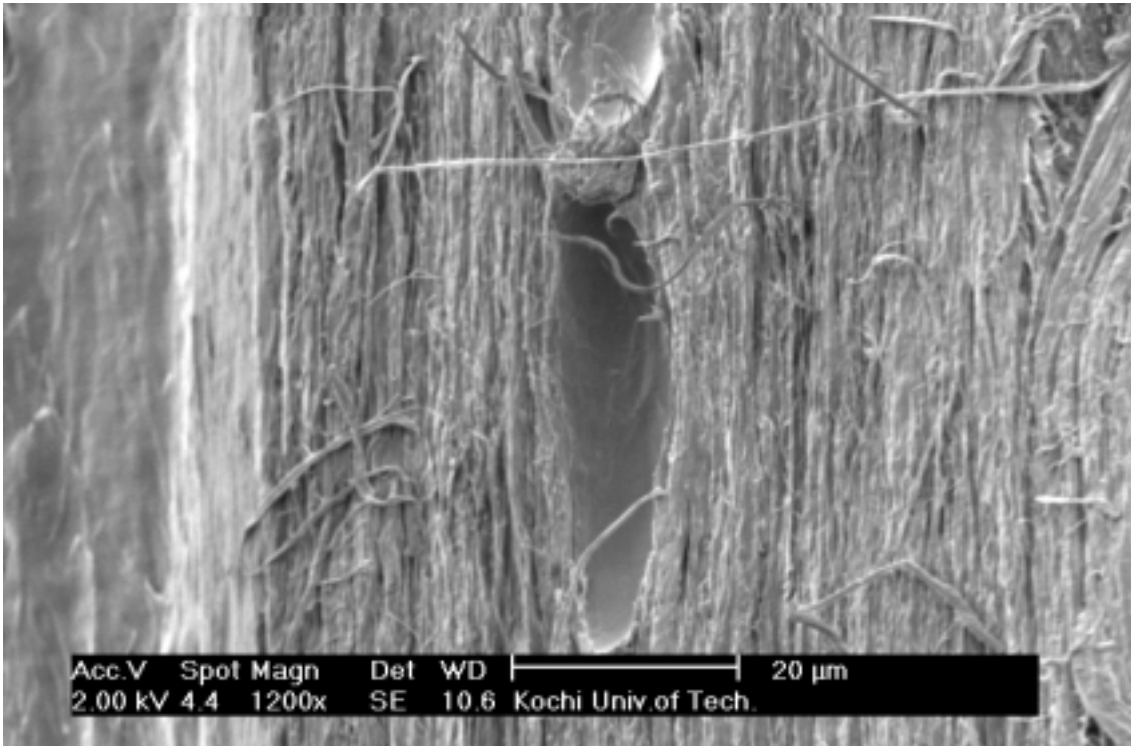


Fig.12 Fig.9の中央部に見える空孔

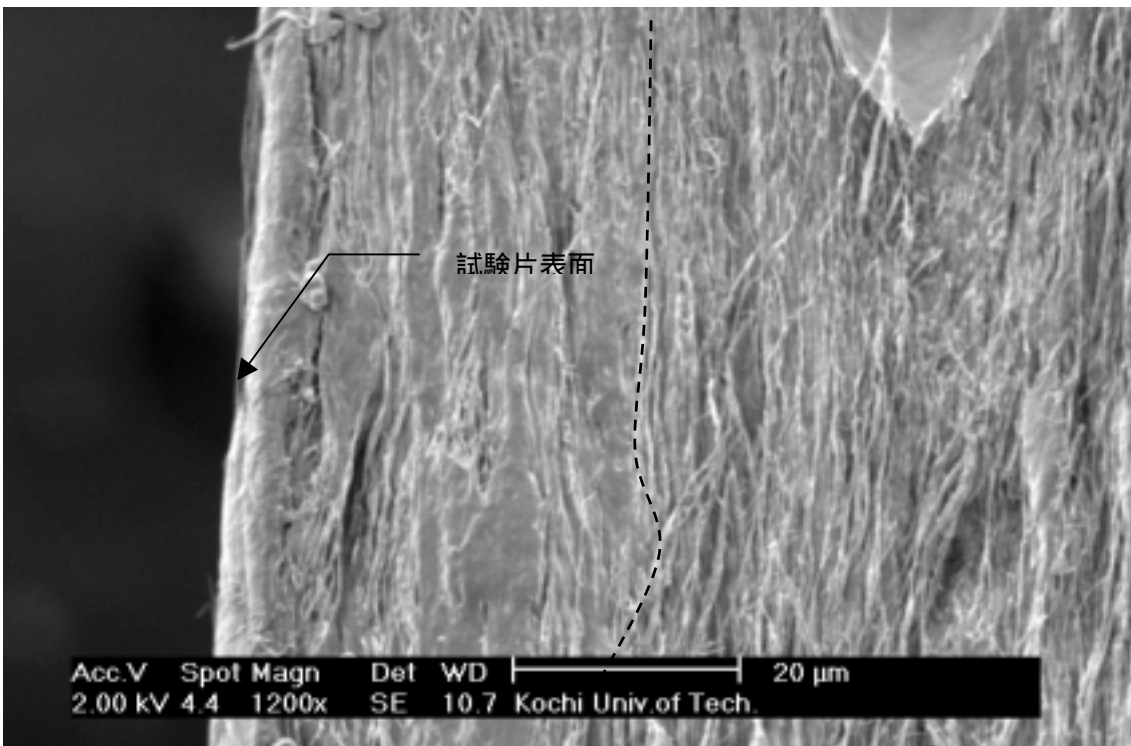


Fig.13 試験片断面の横側の図

#### 4 . 結言

本研究では ,高分子液晶成形材の押出成形において成形条件と負荷速度が与える機械的性質への影響について調べることを目的とした。得られた結果を以下に示す。

- 1 ) 300 成形材の方が290 成形材よりも強度が高いことが分かった。
- 2 ) 90 成形材、300 成形材のいずれも低速条件で引張り試験を行った物の方が強度が低く、高速条件で引張り試験を行った物の方が強度が高い事が分かった。
- 3 ) 300 成形材よりも290 成形材の方が伸びが大きい事が分かった。
- 4 ) ワイブル解析の結果290 成形材の方が300 成形材よりも強度のばらつきが大きいことが分かった。
- 5 ) 破断面を観察した試験片成形時の分子配向は表面にい近づくほど揃っていることが分かった。

## 5 . 参考文献

- ( 1 ) 液晶便覧 液晶便覧編集委員会編
- ( 2 ) 液晶ポリマー 高分子学会 小出直之、坂本国輔
- ( 3 ) 液晶入門 中田一郎、堀文一、向尾昭夫
- ( 4 ) JME材料化学 セラミックスの寿命と破壊 松尾陽太郎

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始に渡り丁寧なご指導を賜りました、楠川量啓先生に対し、深く感謝致します。また、知能流体力学研究室、修士一年大谷 敏之さんには装置の提供など、多大なる御指導、ご協力をいただきました。あわせて感謝いたします。