

平成 14 年度

卒業論文

高分子液晶成形材の機械的性質に及ぼす成形条件の影響

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

中島 晃

・目次

1 . 緒言

2 . 材料 及び 実験方法

2-1 材料

2-2 実験方法

3 . 実験結果 及び 考察

・引張り試験

1) 引張り強度と粘度の関係

2) 応力ひずみ曲線

3) バラス効果

・SEM による内部構造観察

4 . 結言

5 . 参考文献

1 緒言

自然界に存在する一般的物質は常温・常圧のもとで三態（気体、液体および固体）のいずれかの状態で存在しており、その状態は温度・圧力などに影響される。気体・液体では、原子あるいは分子がランダムに並んでおり、固体は 3 次元全ての方向で規則正しく配列している。しかし、液晶状態と呼ばれる性質を示す物質は結晶から液体には直接転移せず、分子が規則正しく並んだ結晶と、無秩序に並んだ液体の中間にあたる状態を経て液体になる。従って液晶は液体と結晶の中間物質という意味から中間層とよばれる。従来の熱可塑性ポリマーは、たとえ結晶性ポリマーであったとし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分子の配向が見られ、温度を下げても熔融状態における分子配向がそのまま固定され、それにより優れた力学的性質が現れる。

液晶は対極的に低分子及び高分子液晶に分類される。約 100 年以上前に発見された低分子液晶は、多くの発見改良を経て、現在ディスプレイ用の表示材料として隆盛を極めている。しかしその一方、高分子液晶の歴史は浅く、1940 年代からのモザイクピールス、DNA やポリペプチド等の生体系剛直高分子に基づくリオトロピック液晶の研究に始まり、1970 年代後半にようやくさまざまな構造の液晶高分子が合成されるようになった。液晶分子はメソゲン基と呼ばれる棒状もしくは板状の剛直なグループを含み、液晶高分子はこのメソゲン基のつながり方から主に主鎖型・側鎖型・複合型に分類される(図 1)⁽¹⁾。メソゲン基の構成要素には以下の条件が必要となる。

- 1) 細長い棒状あるいは平板上の分子であること。
- 2) 液晶状態を保持するために適当な大きさの分子間力を与える永久双極子を分子内にもつこと。

これより分子の剛直性、直線性及び分子の長さや幅などの形状が液晶相発現のための重要な因子であると考えられる。

液晶ポリマーを相の構造別に分類すると、細長い分子からなり分子の長軸方向は全体的に揃っているが、分子の重心の位置がランダムなネマチック液晶ポリマー、分子の重心位置が一つの平面内で、さらに分子長軸がほぼ一方向に揃った周期構造をとっているスメクチック液晶ポリマー、及び一つの面内において分子の配向方向は一定であるが、この面に隣接する面では配向方向が少しねじれて螺旋構造を形成しているコレステリック液晶ポリマーに大別できる。ここで、一般的にスメクチック液晶ポリマーはネマチック液晶ポリマーよりも高い粘性を示す。これは、ネマチック液晶ポリマーが分子の重心位置がランダムな為、長軸方向に動き易いからである。これらはドメインを形成し、その内部では分子は

均一な液晶構造を形成している。このドメインには、誘電率・磁化率・屈折率・導電性・透過性・粘弾性といったさまざまな物性に分子配向が原因となって起こる異方性を示し、液晶固有の各性質の源となっている。特に重要な性質は以下の3点であると思われる。

- 1) 電場あるいは磁場により液晶分子の配向状態をコントロールできる。
- 2) 外力により容易に分子配向することができる。
- 3) 分子中にメソゲン基のような剛直部分があり、機械的性質が向上するにも関わらず、溶融粘度が下がり、成形性が損なわれない。

上記の特徴的な液晶の性質や構造は、分子の高分子化に伴い弾性・粘性が向上し、大きな弾性定数は液晶中の構造欠陥を減少させる効果があると指摘されている。高分子特有の高い機械的特性は、得られた液晶材料に十分な強度及び耐衝撃性を与え、また熱的な性質においても高分子液晶に有利な点がある。一般的に、分子量の増大とともに結晶化が抑制され、液晶-等方転移温度が上昇する傾向が見られる。これにより、液晶相を示す温度範囲は高分子化により広がる場合が多い。また、高温に加熱された高分子を冷却し、ある温度に達すると分子運動が凍結されてガラス状態に移行する現象をガラス転移、そのような温度をガラス転移点と呼ぶが、高分子液晶ではガラス転移温度が比較的高いことから、流動性のある液晶構造を液晶ガラス状態として凍結することが可能である(図2)⁽¹⁾。

以上のことから、高分子液晶が成形時の外力により分子が流動方向に配向することで、分子間力が強まり配向方向の機械的性質が向上することが可能であることがわかる。しかし、加工後の物理的性質は広範に検討されているものの、加工時の分子配向が物理的性質に与える影響についての知見はあまり得られていない。機械的性質には引張り強度・圧縮強度・曲げ強度・弾性強度・疲労強度などがあるが、本研究では、温度転移型高分子液晶の各種成形条件の変化に対する成形後の配向とその機械的性質、特に引張り強度との関係を調べた。

また、高分子液晶は単結晶の場合を除いて、表面部分の比較的配向の揃ったスキン層と内部のコア層と呼ばれるような、スキンコア構造が顕著に表れることが知られている。コア層が減少しスキン層が増加するにつれフィブリル化(繊維状分子の分散)が進み、液晶ポリマーの各性質が向上することが報告されている。そこで、SEM(走査型電子顕微鏡)を用い液晶ポリマーの成形条件による内部構造の配向の変化も観察した。

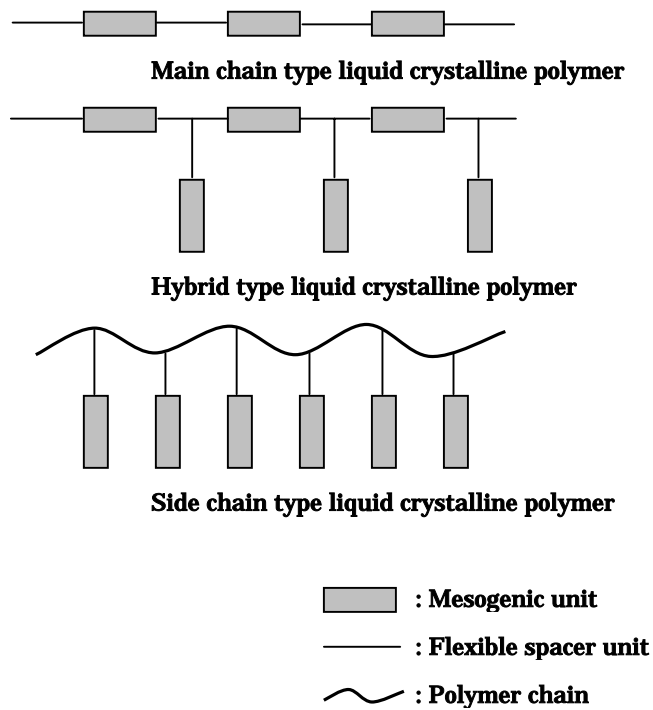


Fig.1 Types of liquid crystalline polymers.

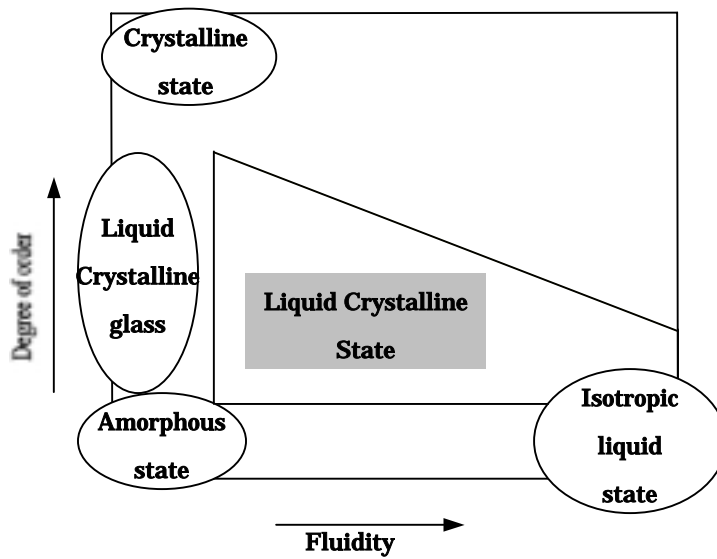
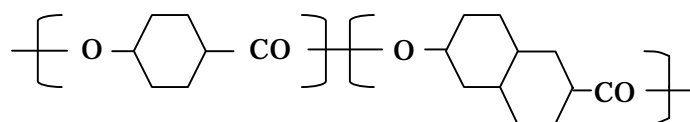


Fig.2 Comparison between liquid crystalline state and other states in terms of their degree of order and fluidity.

2 供資材 及び 実験方法

2-1 供資材

高分子液晶ポリマー（LCP:Liquid Crystalline Polymer）は、濃度転移型（リオトロピック）液晶と温度転移型（サーモトロピック）液晶に分類される。リオトロピック液晶は多成分溶液において溶質の種類や濃度変位過程で液晶相を示す物質であり、サーモトロピック液晶は温度変位過程で液晶相を示す物質である。また、サーモトロピック液晶ポリマーは、液晶部分が成形時に起きる流動によって配向が行われ、フィブリル状に結晶化するため自ら作る繊維状構造がガラス繊維を入れた場合に似た補強繊維の働きをすることから、自己強化型ポリマーともよばれている。分子構造により、全芳香族系と半芳香族系に分類でき、全芳香族系は特に耐熱性に優れ、半芳香族系は薄肉流動性に優れており、本実験で使用した Polyplastics 社製液晶ポリマー（商品名:VectraA950[®]）は、全芳香族ポリエステル系温度転移型（サーモトロピック）液晶に属している。VectraA950[®]の特徴は、剛性と耐熱性が非常に高く、また耐薬品性も高く、樹脂自身が難燃性を持っていることも特徴である。全芳香族系ではあるが、熔融粘度が低いため薄肉流動性が良く、固化速度が速い成形の際に生じるバリも少なく高温での成形に適している。また、通常液晶ポリマーではFRP（繊維補強樹脂：Fiber Reinforced Plastics）と呼ばれる、炭素繊維（CFRP）やガラス繊維（GFRP）を補強材として使用しているが、VectraA950[®]ではそれらの補強材を使用していない点も特徴といえる。VectraA950[®]のガラス転移温度は $T=280$ また融点 $T=330$ とされており、その化学構造を以下に示す⁽²⁾⁽³⁾。



2-2 実験方法

1) 試験片の成形方法

本試験では、Blender を用いてペレット状の VectraA950[®]を粉碎し、その後乾燥機により 140 で 3 時間乾燥させた試料を用いた。試験片成形の為に、押出し型レオメーター；島津フローテスタ CFT-500D（島津製作所）（シリンダ内部図を図 3 に示す⁽⁴⁾）を用いた。VectraA950[®]は 280 ~ 350 が成形可能温度域と考えられる為⁽²⁾、今回の実験では $T=300 \sim 350$ で 10 ごとに温度を変え成形した。VectraA950[®]は、押出し成形の際のシリンダ内滞留時間による機械的特性（引張り強度保持率）の低下の影響が 15 分程度まで起こることから、シリンダ内での余熱時間を 20 分間与えて溶融させ、 $P=9.8 \times 10^5 Pa$ で加圧し押し出し成形を行った。なお、ピストンの断面積は $A=1cm^2$ とし、成形の際に使用するダ

イには $L=5\text{mm}$, $D=0.5\sim 1.0\text{mm}$ (L : 厚み, D : 内径)を用いた。成形した試料を $L=60\text{mm}$ に切り出し、引張り試験時に滑りが起きないように棒状にした試料にパテ(成形充てん剤)をつけた。また、試料の標点距離を 30mm とした。成形時にバラス効果(粘弾性流体を押し出成形した際に見られる特有の現象)により、ダイの直径よりも試料が大きくなるため、成形後の試料の形状を円柱状であると仮定し試験を行う試料の 6 点の直径をマイクロメータで計測し、平均をとったものを直径とし各ダイの径の値に近い成形材を試験片とした。

2) 引張り試験

試験片の評点距離間伸びを計測するためにクリップ型伸び計(図 4)を作成した。マイクロメータを用い、クリップゲージの変位とゲージ出力の関係を求めこの関係式より伸びを測定した。その結果、最小二乗法より変位-ゲージ出力電圧の関係式は以下の式となった。また、この時の変位-ゲージ出力電圧の関係を示すグラフを図 5 とした。

$$\text{変位}(mm) = 0.0910 \times \text{電圧}(mV) + 0.0705$$

本研究では、LCP の成形後の機械的性質への影響を検討するために、最も基本的な試験である引張り試験を行った。実験系の全体模式図を図 6 に示す。引張り試験にはインストロン型万能試験機; 島津オートグラフ AG-100KG (島津製作所)を用いた。今回の引張り試験ではクロスヘッドスピードを $1\text{mm}/\text{min}$ とし、 $D=0.5\sim 1.0\text{mm}$ の各ダイで温度を変化させ成形した試料を用いて引張り試験を行った。得られたデータより、ロードセルとクリップゲージの出力から応力-ひずみ曲線を描き、各ダイでの成形材の引張り強度と成形温度の関係を求め比較した。

3) SEM による内部構造観察

各成形条件で成形した試料をいくつかピックアップし、SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて、成形条件の内部構造に与える影響を探るために内部構造観察を行った。

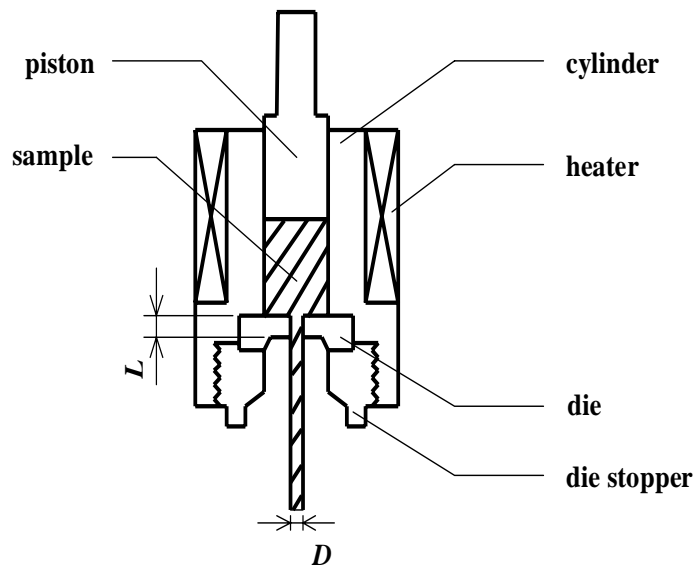


Fig.3 Internal structure of cylinder

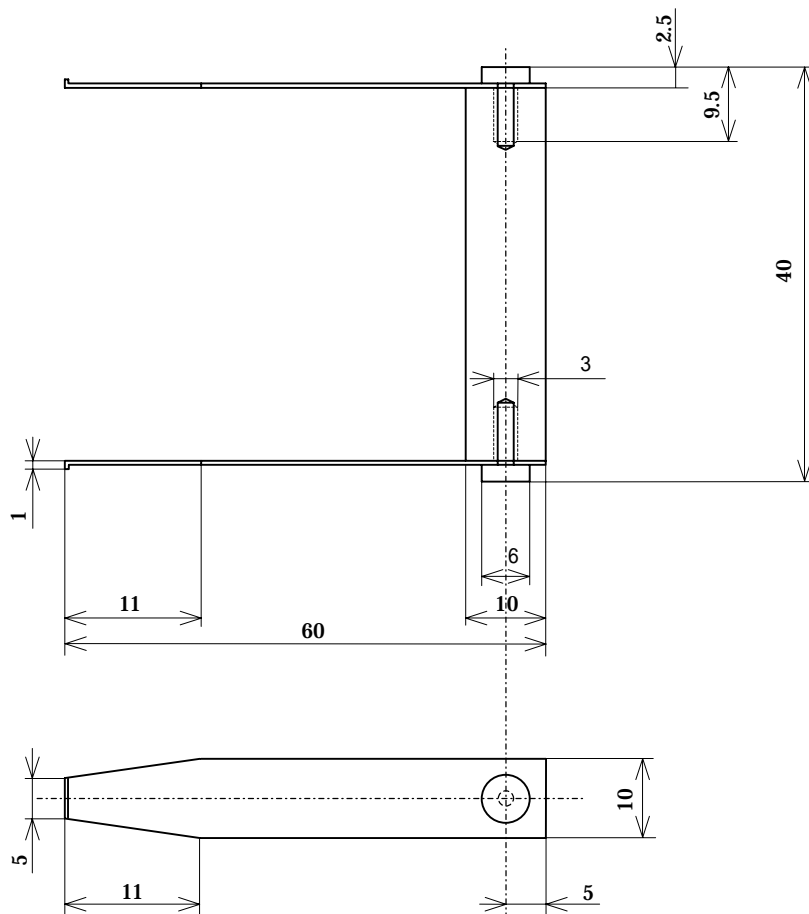


Fig.4 Clip gage configuration

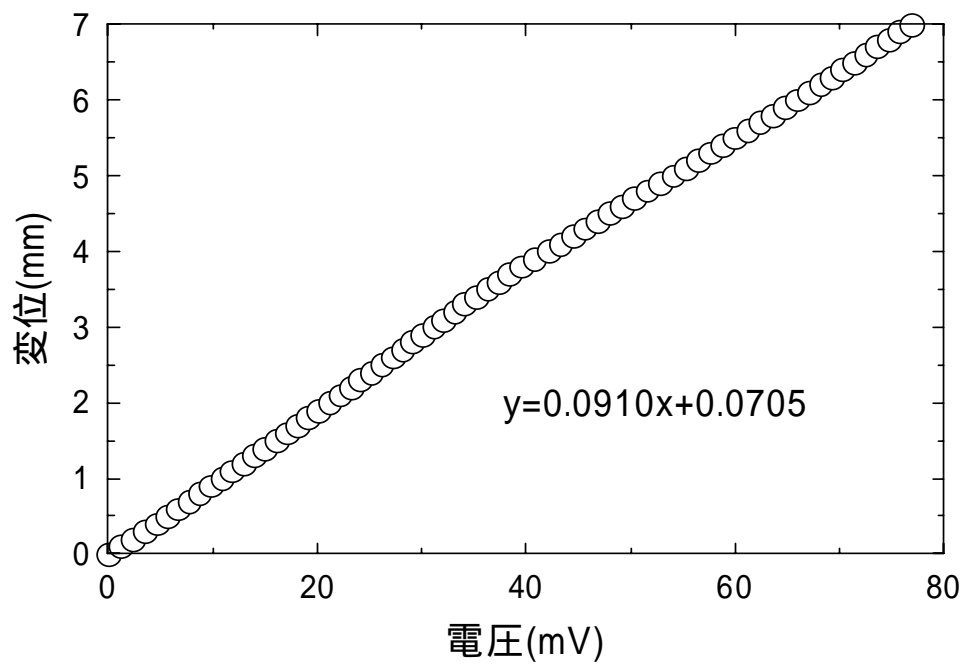


Fig.5 Relation between displacement and output voltage from clip gage

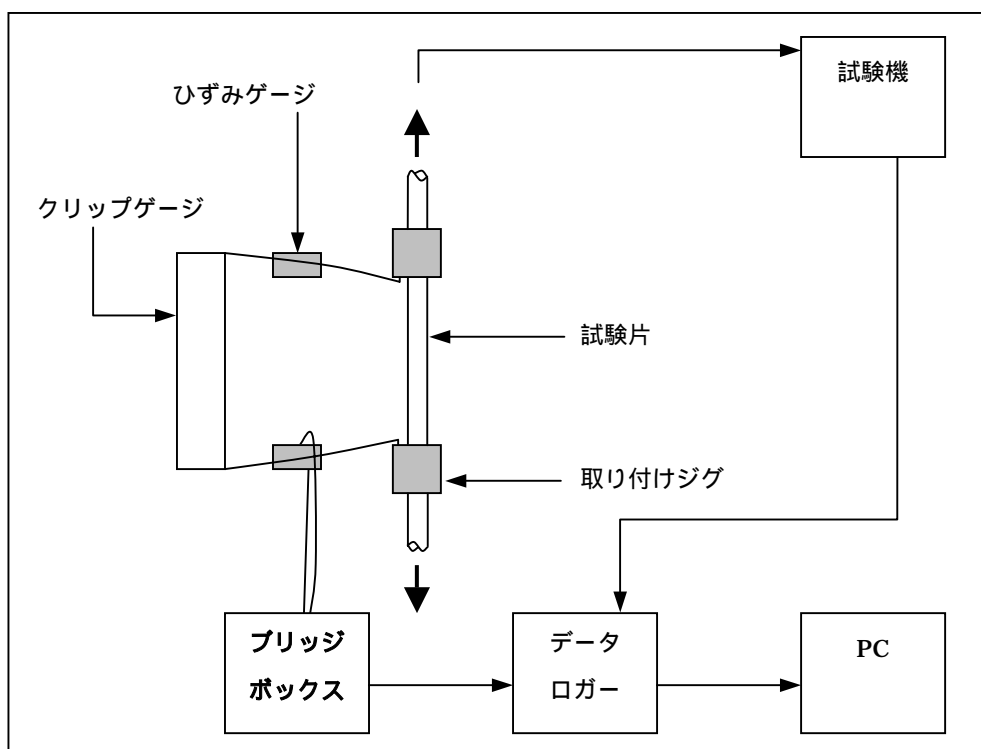


Fig.6 Experiment system with the clip gage

3 実験結果及び考察

・ 引張り試験

1) 引張り強度と粘度の関係

図7に、ダイ内径 $D=0.5 \sim 1.0\text{mm}$ での試験片の粘度と成形温度の関係を示す。ダイ内径の値に依らず、全体的に 300 で高い粘度を示しそれ以上の温度では低下している。

また、図8にダイ内径が $D=0.5, 0.6$ 及び 0.8mm での引張り強度と成形温度の関係を示す。ダイ内径が 0.5mm と 0.8mm のいずれの場合も、成形温度が $T=300$ の場合で試験片の引張り強度が最大を示し 320 度以上で低下している。

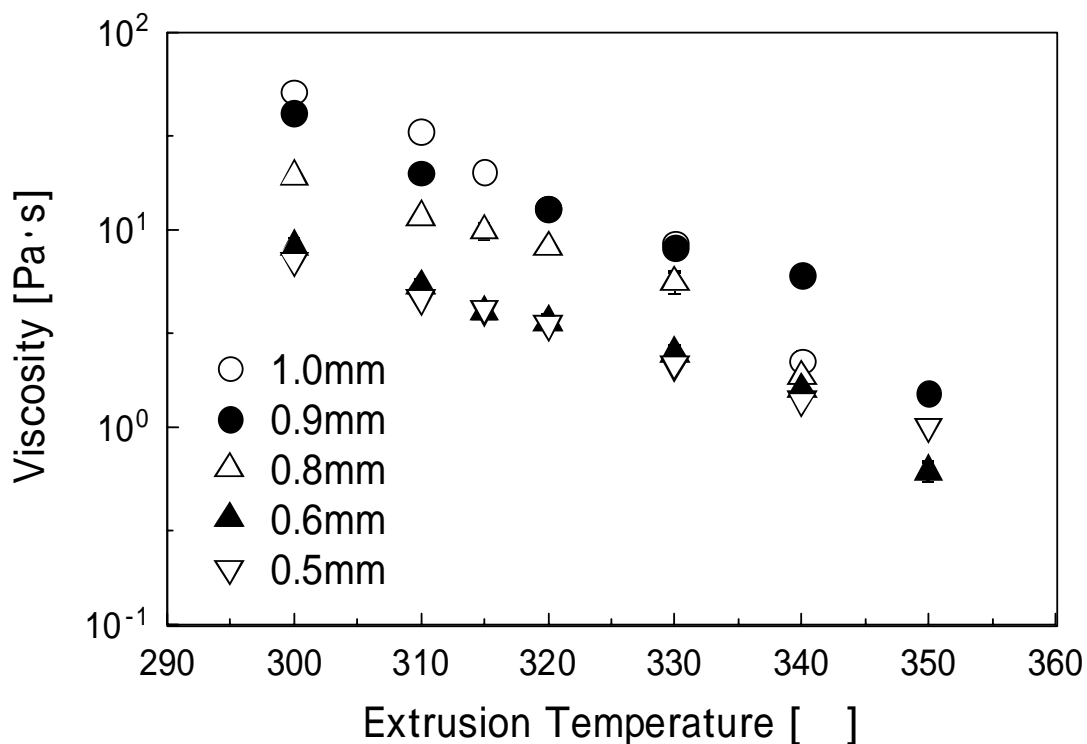


Fig.7 Relation between viscosity and extrusion temperature

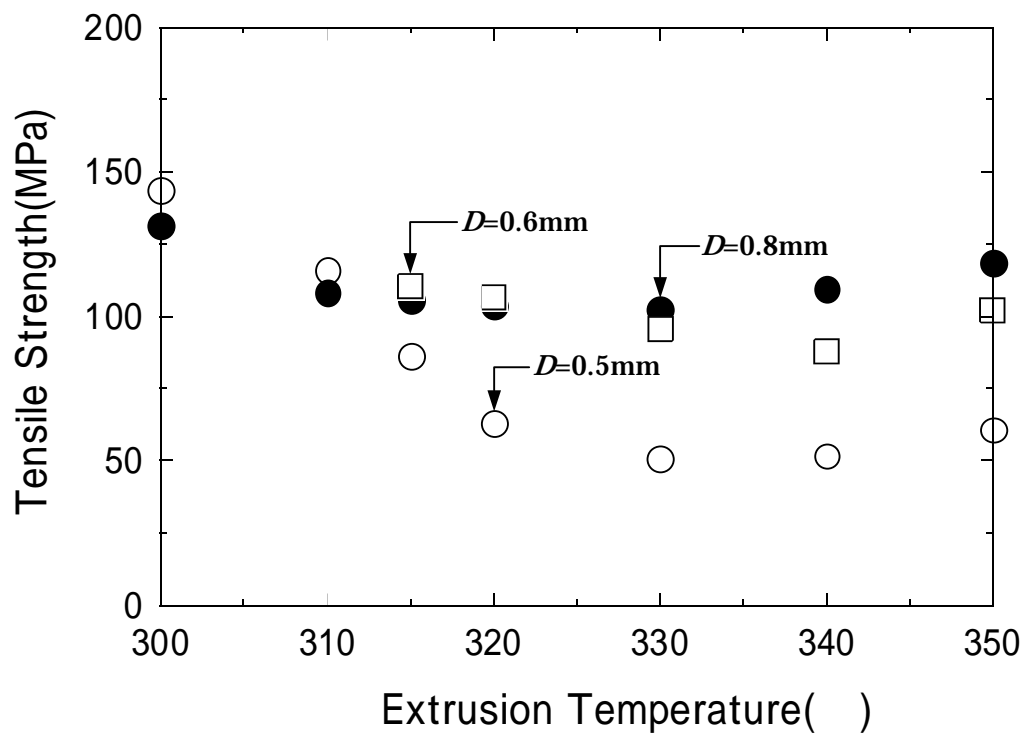


Fig.8 Relation between extrusion temperature and tensile strength

2) 応力ひずみ曲線

図9～11に、ダイ内径が $D=0.5$ 、 0.6 及び 0.8mm での応力ひずみ曲線をそれぞれ示す。各応力ひずみ曲線より、かなりの塑性変形を伴いながら伸びを示し破断に至っていることから、VectraA950[®]が延性を示す液晶ポリマーであることが分かる。図9と図11より、 $0.5\text{mm} \cdot 0.8\text{mm}$ でそれぞれ成形温度 $T=300$ で最大引張り強度が得られた。また、 $D=0.6\text{mm}$ および 0.8mm の場合と比較すると、 $D=0.5\text{mm}$ では、 350 成形材は例外であるが、全体的に成形温度が高い場合、応力ひずみ関係は塑性変形域でその傾きが小さくなることが見られた。比較として、図12・13に成形温度が $T=300$ 及び 340 での応力ひずみ曲線を示す。

引張り強度が成形温度 $T=320$ 以上で低下するのは、ダイ内径が変化することで、押し出し成形時のせん断応力・せん断速度・粘性等が変化したことにより起因したと考えられる。また、液晶ポリマーは流動方向への分子配向が揃うことにより引張り強度が高くなるが、分子の集合状態であるため、ガラス転移温度を境に非晶部分の分子運動が活発になり、融点以下では存在している結晶部分が、融点を越えると消失し流動を始めたことで、配向率が低下し強度を低下させる性質によると考えられる。

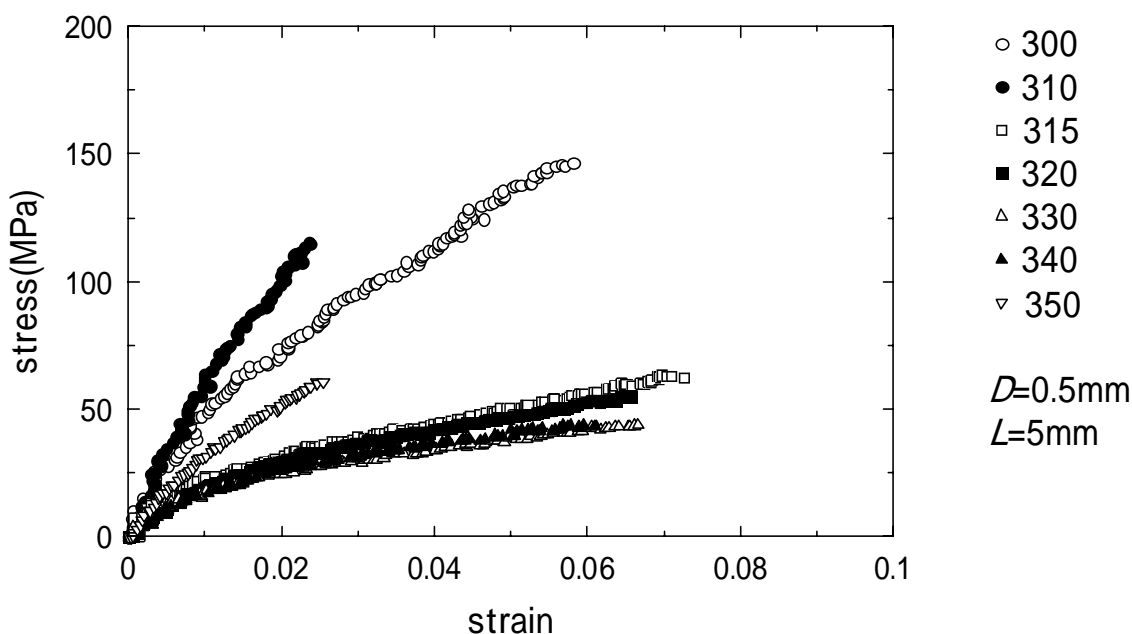


Fig.9 stress-strain diagram of $D=0.5\text{mm}$

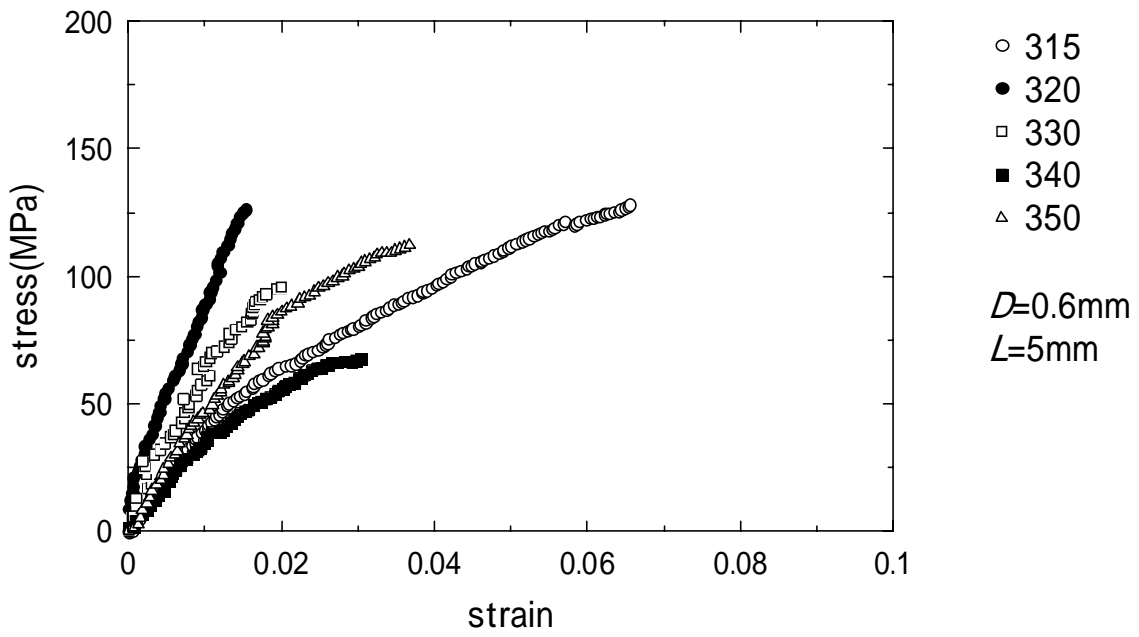


Fig.10 stress-strain diagram of $D=0.6\text{mm}$

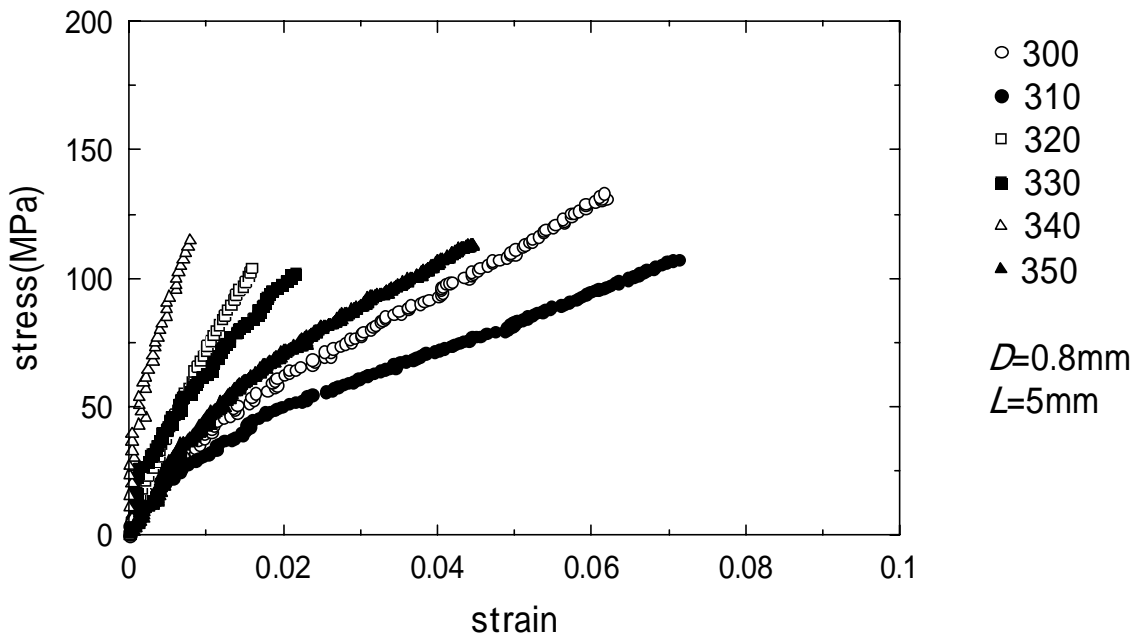


Fig.11 stress-strain diagram of $D=0.8\text{mm}$

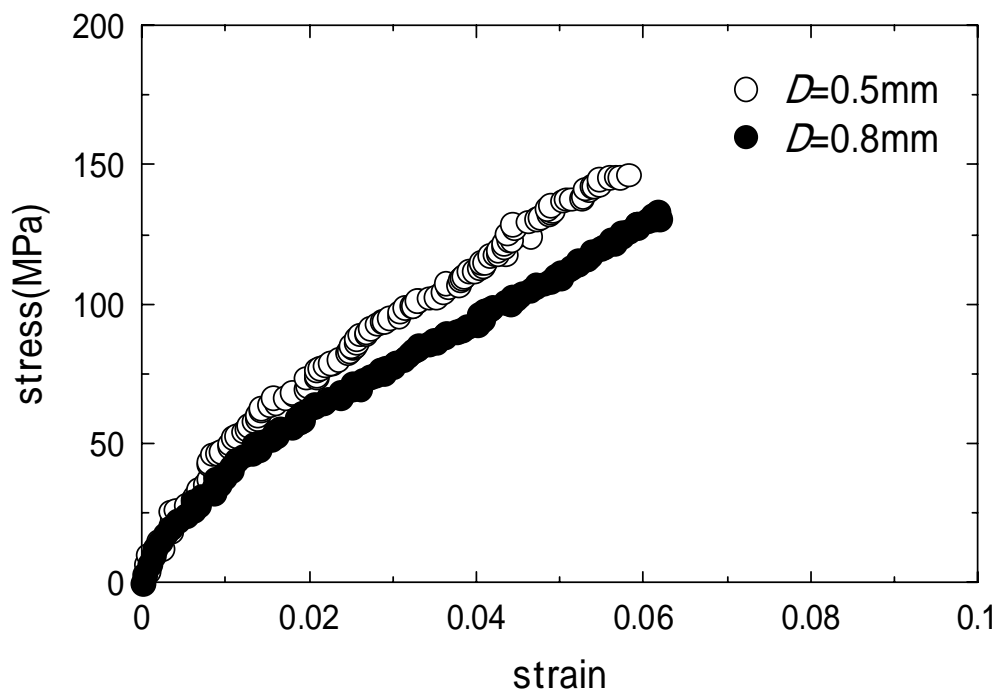


Fig.12 stress-strain curves of $T=300$

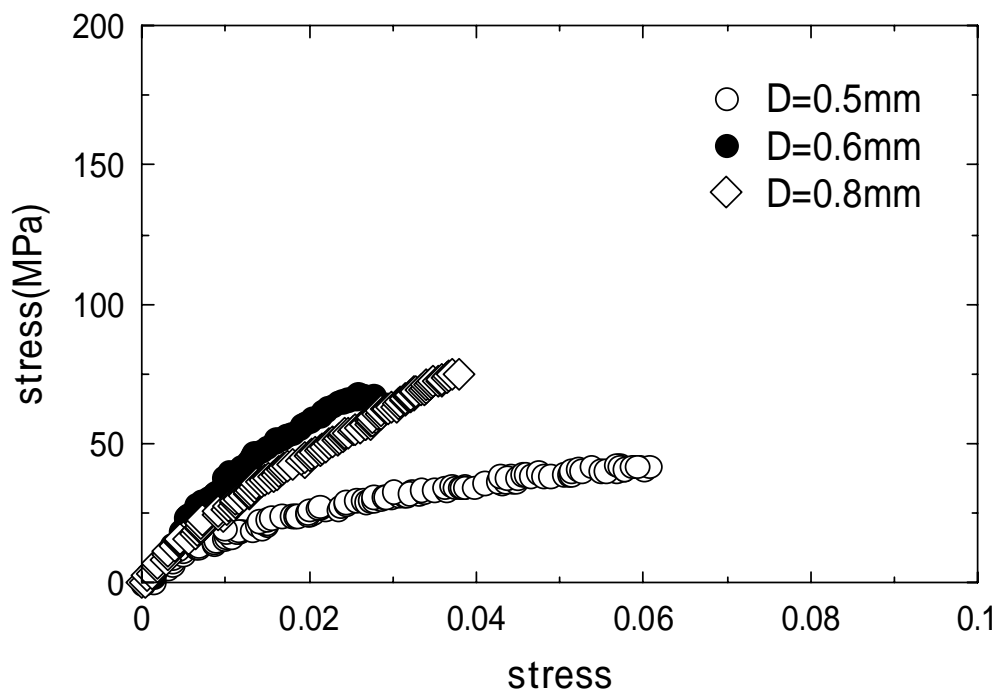


Fig.13 stress-strain curves of $T=340$

3) バラス効果

図 14 に、ダイ内径が $D=0.5\text{mm}$ で成形した試料の、試験片の直径とダイ内径の比であるスウェル比、そのばらつきをエラーバーとして示す。スウェル比は、粘性と弾性の両方の性質を持つ粘弾性流体である VectraA950®などの高分子液晶を押し出し成形した際に起きるバラス効果を値として示したものと言える。水などの液体の場合では、吐出口付近で収縮が起きるが、粘弾性流体では膨張が起る。原因として、ピストンによりシリンダ内の VectraA950®がダイに圧入された時に入口付近で急な圧縮が生じ、そのエネルギーの一部が流体中の弾性機構に蓄えられてダイの出口で解放された為に膨張が生じる、いわゆる弾性流入効果が影響している。

図 14 より、成形温度が $T=330$ に近づくとスウェル比の値が大きくなり、 330 でピークを迎えさらに高温になると小さくなっていることがわかる。前述したようにこの結果は、VectraA950®が粘弾性流体であることより、 $T=330$ までは押し出し成形時の弾性の影響が高く表れ、それ以上の高温では粘性の影響が表れたと考えることができる。

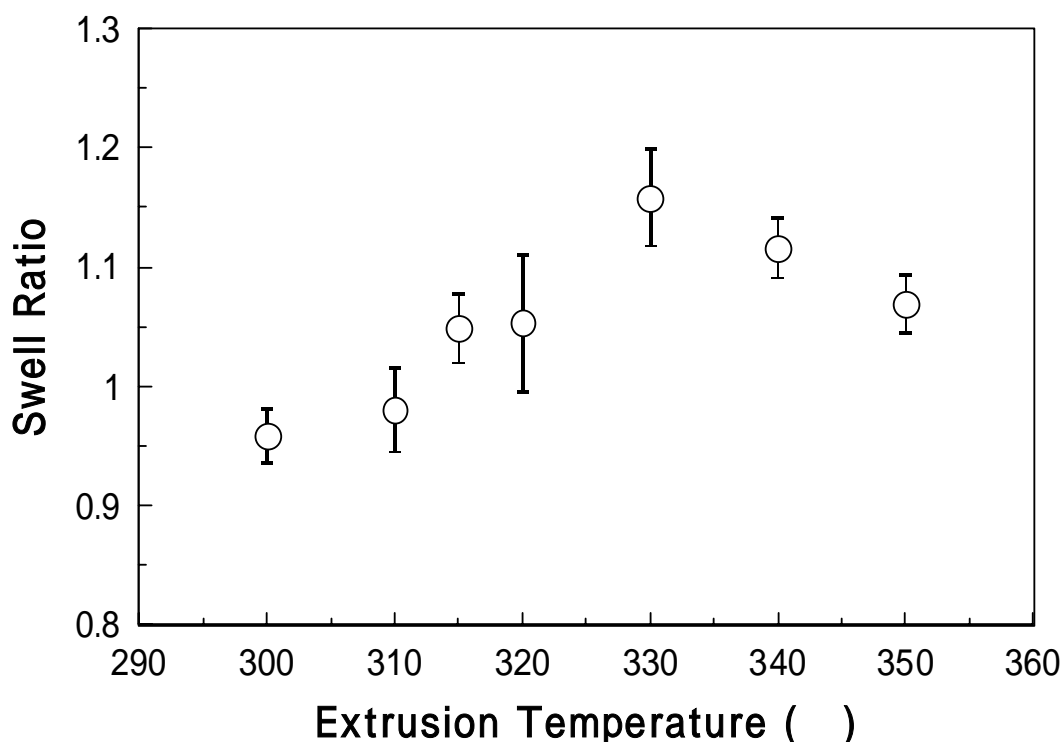


Fig.14 Relation between extrusion temperature and swell ratio of $D=0.5\text{mm}$

・SEMによる内部構造観察

図 15(a)、および(b)に成形温度 $T=300$ の場合のそれぞれダイ内径が 0.5mm および 0.8mm で成形した試験片の内部を、SEMを用いて観察した一例を示す。(a)(b)ともに巨視的ではあるが、分子の配向が揃っていることが分かる。このような、図に見られる繊維状の組織はフィブリルと呼ばれており、フィブリルの直径が $5\mu\text{m}$ 程度のものをマクロフィブリル、 $0.5\mu\text{m}$ 程度をフィブリル、 $0.05\mu\text{m}$ 程度をミクロフィブリルというように、繊維の径によって名称が変わってくる。今回、SEMを用いて観察した結果、直径 $5\mu\text{m}$ 程度であるマクロフィブリルが確認された。図 15より、ダイ内径をそれぞれ $D=0.5\text{mm}$ と $D=0.8\text{mm}$ に変化させ径以外を同条件で成形した試験片では、 $D=0.5\text{mm}$ 試験片でスキン層が多くみられ、分子配向がより揃っていることが分かる。また、図 16 は成形温度 $T=350$ の場合のダイ内径 $D=0.5\text{mm}$ の内部構造である。図より、図 15(a)で見られた空孔がより多く点在し、それらの空孔を取り囲むようにして配向していることがわかる。

高温で押し出し成形する際に、試料が熔融液体としてダイを通るとき、せん断力は中心部分で 0 となり、試料がダイの表面に近づくにつれ増加していく。これは、成形試料を SEM で観察した結果である図 15(a)(b)で見られるように、高度に配向された弾性率の高いスキン層の比率が比較的ランダムな構造であるコア層に対して増加していることから分かる。

また、シリンダ内では、VectraA950[®]は固体ではなく融液として存在しており、複雑な形状をしていると考えられる。これを押し出し成形することで、弱く集合していたドメインが流動し、それに伴い分子が引き伸ばされて流動方向への配向が生じる。VectraA950 は、短時間で固体化する性質を持つため、それがそのまま成形試料の内部構造に持ち込まれ、強度などに影響を与えたと考えられる。また、図 15(a)及び図 16 では空孔が見られるが、これは成形した際に空気が混入するなどして生じたものと考えられる。

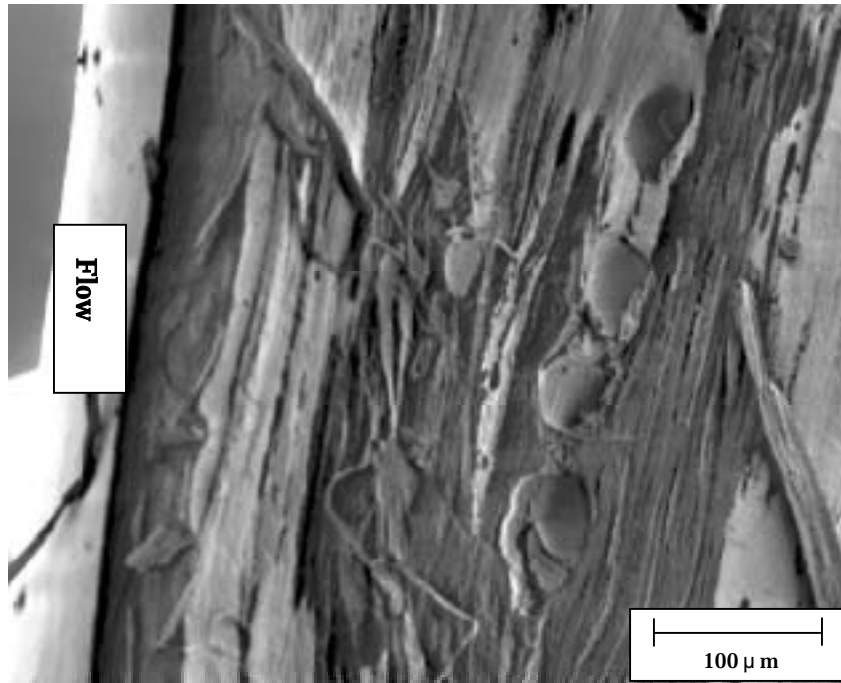


Fig.15(a) $T=300$ $D=0.5\text{mm}$ was observed by SEM

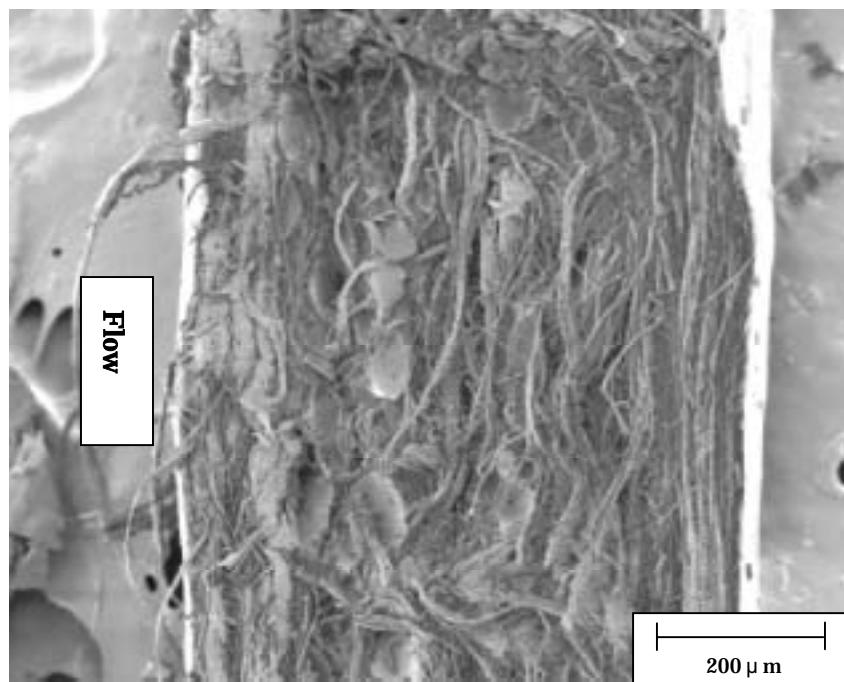


Fig.15(b) $T=300$ $D=0.8\text{mm}$ was observed by SEM

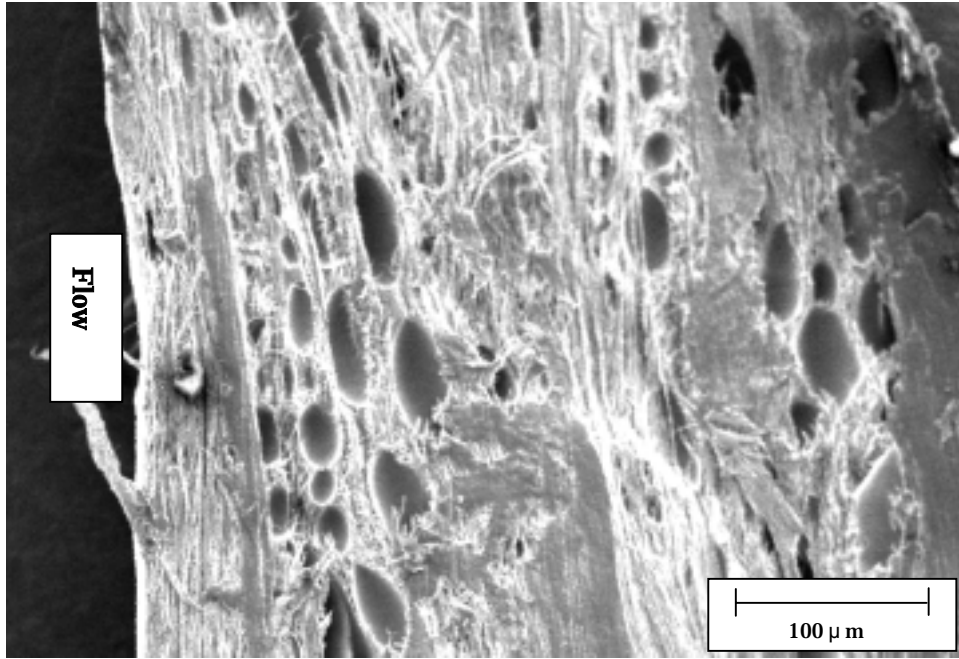


Fig.16 $T=350$ $D=0.5\text{mm}$ was observed by SEM

4 結言

本研究では、温度転移型高分子液晶の各種成形条件の変化に対する成形後の配向とその機械的性質、特に引張り強度との関係を調べた。また、SEM（走査型電子顕微鏡）を用い液晶ポリマーの成形条件による内部構造の配向の変化も観察した。

得られた結果を以下に示す。

- 1) ダイの内径に依らず、成形温度 $T=300$ の場合で最大引張り強度が得られた。この温度以上での強度低下は、ガラス転移温度と融点の影響と考えられる。
- 2) ダイの形状に依らず、成形温度 $T=320$ 以上の高温成形下では強度の低下挙動に差が見られるが、径の小さい 0.5mm での成形材の強度低下が著しかった。
- 3) ダイ内径 $D=0.5\text{mm}$ では、応力ひずみ関係の傾きが小さく強度低下との関連性が存在した。
- 4) ダイ内径 $D=0.5\text{mm}$ では、引張り強度とスウェル比の挙動に相関が見られた。
- 5) SEM での観察から、ダイ内径 $D=0.5\text{mm}$ でより多くのスキン層が見られ、 300 で強度が僅かながら大きくなった。

5 参考文献

- (1) 川角昌弥：機能性液晶高分子，豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.28 No.4，1993
- (2) 小出直之：液晶ポリマーの開発，CMC テクニカルライブラリー，1987
- (3) 小出、坂本：液晶ポリマー，共立出版，1988
- (4) 大谷、田盛：高分子液晶の成形条件と材料強度特性の相関，高知工科大学卒業論文，2000