

平成 14 年度

卒業論文

高分子液晶における
成形条件と引張強度の関係

高知工科大学知能機械システム工学科
知能流体力学研究室

中田藤七

目次

第1章	緒言	
1.1	液晶とは	1
1.2	高分子液晶	2
1.3	高分子液晶を用いたプラスチック	3
1.4	従来の研究及び本研究目的	4
第2章	レオメータによる粘度測定	
2.1	はじめに	6
2.2	成形試料	6
2.3	実験装置	7
2.4	実験方法	8
2.5	結果と考察	9
第3章	引張り試験	
3.1	引張り強度	11
3.2	試験方法及び装置の概要	11
3.3	引張り試験の計算方法	13
3.4	結果と考察	14
第4章	電子顕微鏡での破断面観察	
4.1	スキン・コア構造	20
4.2	結果と考察	20
	結言	26
	参考文献	27
	謝辞	28

第1章 緒言

1.1 液晶とは

まず液晶状態とは、液体のように分子間のつながりがゆるやかでありながら、結晶(固体)の様に分子の配列に規則性を持っている状態である。通常の物質は、融点を超える温度になると、分子配列の規則性を失い流動性が生じる。しかし、液晶状態を示す物質は一般の物質とは異なり、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当たる状態(相)を経て液体になる。それ故に、液晶状態は、結晶と液体の中間にあたる物質という意味から中間相とよばれることもある⁽¹⁾。この状態にある物質は、光学的に強い異方性を持ち、しかもある程度の流動性を示すため、液晶は液体と結晶のどちらにも分類されない「第4の状態」であると考えられる。

液晶は約100年以上前に低分子液晶が発見されて以来、特性、製造法、そして利用法に至るまで数多くの研究が行われてきた。現在、低分子の液晶は電場及び磁場に高い応答性を示すという性質を利用し、主にパソコンやテレビ、携帯電話などのディスプレイ表示素子として使用されている。一方、高分子液晶の歴史は浅く、1972年にDuPont社がケブラー®繊維を商品化したことから高性能高分子をめざす研究が始まった。そして、1970年代後半になってようやく様々な構造の高分子液晶が合成されるようになり、表.1.1に示すように数多くの材料が開発され各社から市販されている。液晶は分子による分類だけでなく、溶媒による濃度変化によって液晶性を示す濃度転移型液晶(リオトロピック液晶)と、温度変化によって液晶性を示す温度転移型液晶(サーモトロピック液晶)に分類することができる。さらに、分子配向の規則性によってネマチック、スメクチック、コレステリック、ディスコチック液晶といった分類もなされている⁽²⁾。

表.1.1 市販の液晶性高分子材料

メーカー	商標
ユニチカ	ロッドラン®
三菱化成	ノバキュレート®
出光	出光 LCP®
住友化学工業	スミカスーパーLCP®
新日本石油化学	ザイダー®
東ソー	エコノール®
ポリプラ	ベクトラ®
上野製薬	UENO LCP®
デュポン	ゼナイト®
東レ	シベラス®

1.2 高分子液晶

高分子液晶は、上述の分類よりさらに化学構造的に、主鎖型、側鎖型および複合型に分類できる。主鎖型高分子液晶は、メソゲン基が直鎖状に連結した形をしており、側鎖型高分子液晶はメソゲン基が高分子鎖の側鎖に結合した形をしておりそれぞれ図.1.1 のようになる。

高分子液晶の工業化の主流は主鎖型高分子液晶であり、液晶性、加工性、耐薬品性、寸法安定性などの優れた特性を有している。

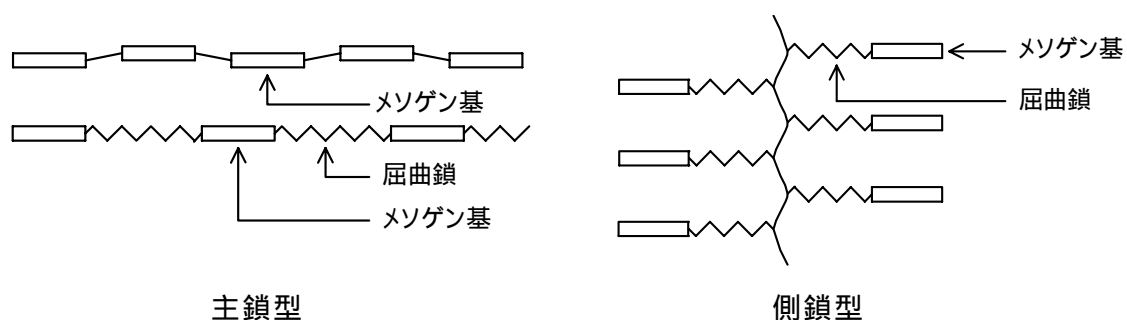


図.1.1 主鎖型および側鎖型高分子液晶

1.3 高分子液晶を用いたプラスチック

近年、プラスチックは成形加工技術の向上や組成に関する様々な研究報告によって高機能化や高性能化が急速に進んでいる。それにともない、日用品雑貨、包装用に使用される汎用プラスチックだけでなく、機械特性や耐熱性などの性能面で一段と優れているエンジニアリングプラスチック(エンブラ)、さらにもう一段上の性能を持つスーパーエンブラと呼ばれるものも登場した(液晶性を有する高分子材料によって成形されたプラスチックもスーパーエンブラである)。エンブラは軽量(比重が軽い、金属に比べ約 1/5)、絶縁性(電気抵抗が大きい)、耐蝕性(錆・腐食の心配がない)、断熱性(熱伝導率が小さい)、非磁性(磁性を帯びない)、相対的に低い成形温度での成形が可能、などの特性を持つことから、自動車や電子機器に至る幅広い分野で著しい成長を遂げている。しかし、高分子液晶はいくつもの優れた特性を持つが非常に高価である。従って単に金属の代替品として用いる場合には高分子液晶は敬遠されがちである。つまり高分子液晶を用いたプラスチックは、金属の代替品としてではなく、より付加価値のある用途に特長を生かす必要がある。

高分子液晶は、高強度繊維などで使用されてきたが、それらは主にライオトロピックの液晶を用いてきた。一方、高分子液晶を用いたプラスチック(樹脂製品)の成形には主に全芳香族ポリエステル系のサーモトロピック主鎖型高分子液晶が注目されている。

例えば高分子液晶の優れた機械的性質は幅広い用途に歓迎され、さらに、寸法安定性や、易加工性の特性を生かした電子・電気関係の精密コネクタや精密ソケットなどの小型部品などに使用されている。また今後は耐熱性、耐ガソリン性が必要とされる自動車や飛行機などの分野にも進出しようとしている。

サーモトロピック高分子液晶がそのような幅広い工業分野で利用されている理由は以下のような特性をもつためである。

温度転移型であるため液晶形成に溶媒の必要がないこと

液晶性を示す温度領域では個々の分子鎖が流体内で平行な分子からなる配向を形成する。

のような液晶状態を示すため、分子の絡み合いが少なく、わずかなせん断力で流動方向へ高配向すること(図 1.2) ⁽³⁾ 。

成形後は分子配向状態が緩和せず固化して自己補強効果を示すため高強度、高弾性率の材料が得られる。

主鎖型であるため分子鎖が剛直であり、高弾性、高強度および耐熱性に優れている。

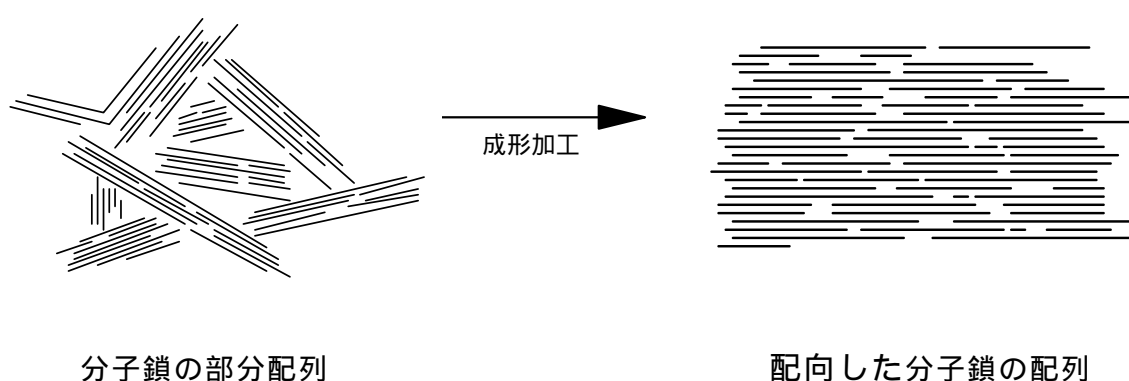


図.1.2 高分子液晶の流動形態

1.4 従来の研究及び本研究目的

上記のことからわかるように、高分子液晶の持つ弾性率や引張り強度などの機械的特性を最大限に引出すためには、成形加工時の分子配向を高める事が液晶プラスチックを設計する上で重要になってくる。しかし、材料開発において芳香性、液晶性を最大限につきつめていくと、今よりもさらに力学特性が期待できるが、その反面極めて融点が高くなり、いずれかを犠牲にしない限り熔融加工できず、高性能高分子材料としての応用がかなり難しくなる。結果として、実用化レベルの成形品は、弾性率・強度ともに理論値よりも低い値に留まっている。

そのため、高性能材料分野における芳香族系高分子の開発には、材料開発だけではなく、その材料の特性を活かした成形方法に注目が集まっている。これまで高分子液晶については熔融状態、固化状態の動的粘弾性に関する多くの研究がな

されてきたが、優れた力学特性を解明するための構造物性面での研究はまだ少なく、固体状態での微細構造の特徴など、高分子特有の問題が未解決であり、レオロジーに関する研究も十分ではない。

そこで本研究ではサーモトロピック主鎖型高分子液晶を用いて成形条件による流動特性の変化が分子配向及び材料特性に与える影響について調べることを目的とした。

第2章 レオメータによる粘度測定

2.1 はじめに

押出成形法は固形のプラスチック成形材料がホッパから供給され、ヒータで加熱されるシリンダ（バレル）内のスクリューの回転によって混練・加熱・可塑化され、バレル先端のダイ（型）から一定速度で押し出される流動成形法である。この成形法では、均一な成型品が出来やすいので、シート・板・棒・パイプ・ホース等の単純な断面を持つ成型品に多く用いられている。プラスチック成型品生産量ではこの方法によるものが最も多く、全プラスチック製品の50%を越えている。また、押出成形法については各プラスチックの特性に応じた成形技術に関する多くの特許が提案されており、今後の研究報告が期待されている重要な成形法である。

2.2 成形試料

実験に使用する試料には、主鎖型サーモトロピック高分子液晶であるポリプラスチック(株)の Vectra A950[®] (p-hydroxy benzoic acid と 2-hydroxy 6 naphthoic acid のポリエステル共重合体、数平均分子量 35,000)を用いた。化学構造式を図 2.1 に示す。

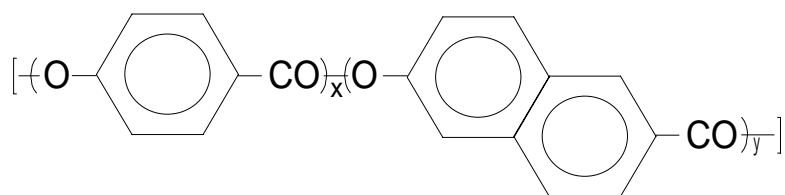


図.2.1 Vectra A950[®] 化学構造式

また、以下のような特徴を持つ

- ・ 高分子液晶の持つ特性をより向上させる方法にガラス繊維や炭素繊維(F R P)をブレンドし、アロイ化する方法があるが、今回の実験で用いた Vectra A950[®]には、ガラス繊維や炭素繊維などは充填されていない。
- ・ 通常のポリマーと比較して固化速度が一桁以上速いため成形時間が短縮できる。
- ・ Vectra A950[®]は芳香族ポリエチレン系であるため吸水性があり、加水分解を起こす可能性がある。水分を多く含んでいると気泡が混入しやすく、樹脂と樹脂が合流する部分に亀裂が入るウェルドラインと呼ばれる現象が起こる。

そこで、本実験の前処理として試料を粉砕機で粉砕し、140 ℃で3時間予備乾燥させたものを試料として使用した。

2.3 実験装置

粘度の測定には(株)島津製作所の細管押出型レオメータ(島津フローテスタ CFT-500D)を使用した。図 2.2 に構造図を示す。

フローテスタ CFT-D 型は、シリンダに挿入された試料を加熱および加圧し、溶解された試料をダイから流出させ試験す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、流量、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る。

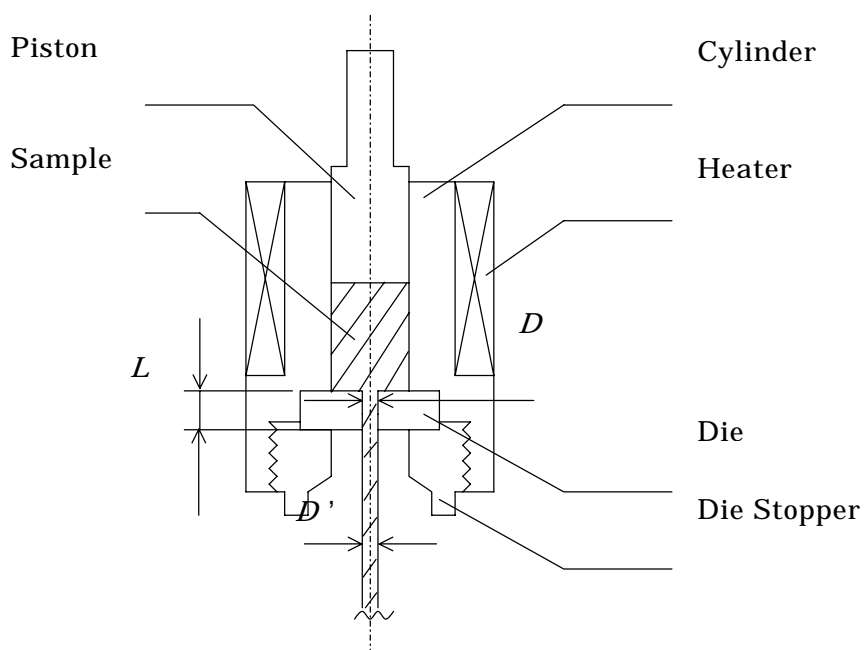


図.2.3 フローテストのシリンダ部詳細図

2.5 結果と考察

図 2.4 に 成形圧力を 9.8×10^5 (約 10 気圧) で Vectra A950[®] を押出成形したときの成形温度と粘度の関係を示す。図中の縦棒は 10 回の計測データの標準偏差を求めその分布範囲として表示している。図より、どのダイの内径でも温度が高いと粘度が低くなることがわかり、また圧力が一定の場合ダイの内径と粘度が関係していることがわかった。ダイの内径が小さくなると粘度が下がるのは、せん断速度が増加し分子が流れ方向に配向するためである。

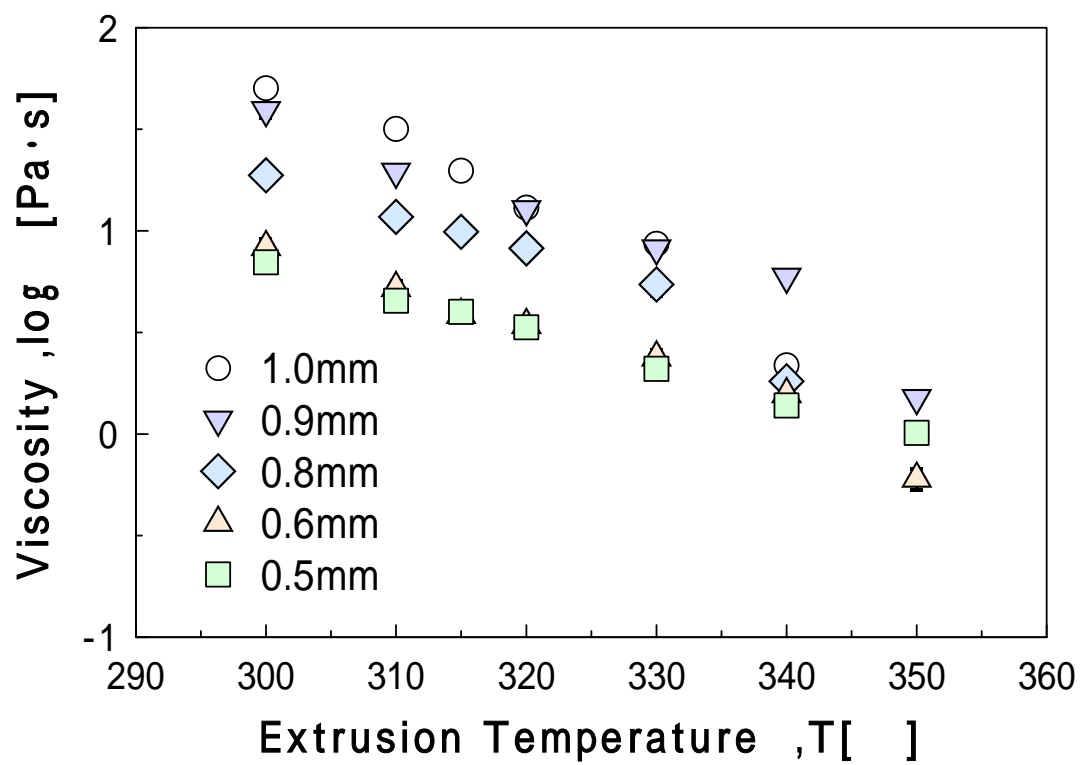


図.2.4 成形温度と粘度の関係

第3章 引張り試験

3.1 引張り強度

強度とは材料の破壊に対する抵抗力をいい、変形に対する抵抗力を含めることもある。強さを表す主な機械的性質として、引張り強さ、圧縮強さ、曲げ強さ、抗折力、ねじり強さ、せん断強さ、降伏点または耐力、弾性限度、疲れ強さ、クリープ強さなどがある。そのなかでも機械的性質を知る必要がある時にまず行われる材料試験が引張り試験である⁽⁴⁾。そこで本研究では、成形試料の強度を知る方法として引張り試験を行った。

3.2 試験方法及び装置の概要

押出成形によって作成した長さ 60mm、直径、約 0.5~1mm の各試料の棒状の成形物をインストロン型万能試験機(図 3.1)で引張り試験を行う(この時インストロン万能試験機でチャックされている部分は、片側 15mm で、実際に引張り試験を行っている場所は 30mm である)。チャックが 2 本止めであり、成形試料の直径が小さい場合にはすべりが発生してしまうので試料の両端をエポキシ系樹脂で固めて使用した。

試験に用いたオートグラフ AG-G 形は一般に精密万能試験機と呼ばれており引張り試験の他に圧縮、曲げなど様々な試験に利用できよう設計されているが、今回の試験では引張り試験を行う。図 3.1 に試験機の機構図を示す。

上,下方つかみ具(2 点止めチャック)に試料を固定し 1 分間に 1 mm の速度で、上方に引張り、オートグラフに標準装備されているロードセル(ストレインゲージを用いて引張り力、圧縮荷重を電气的に変換するもの)によって破断点荷重(引張り力)を求める。

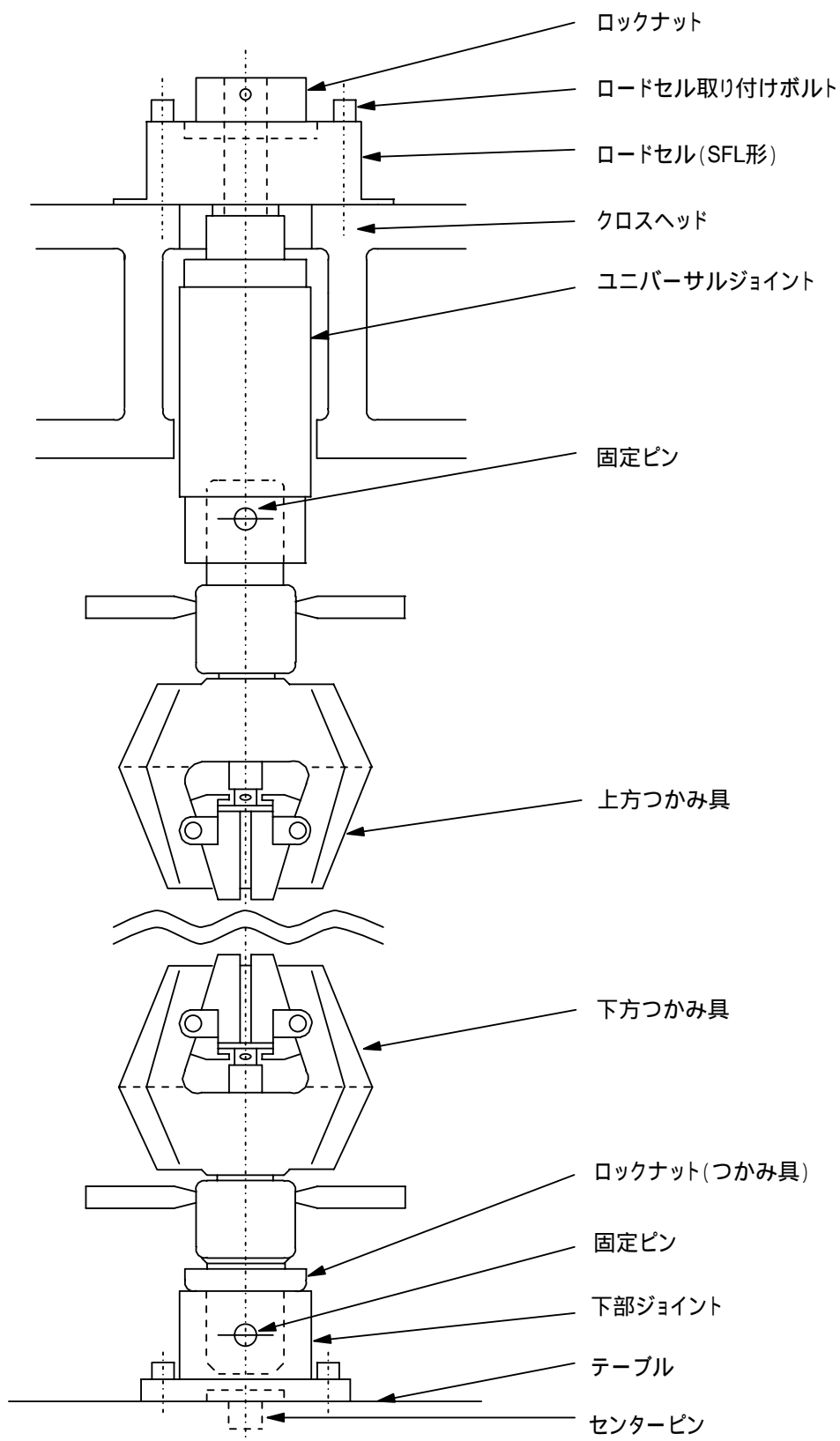


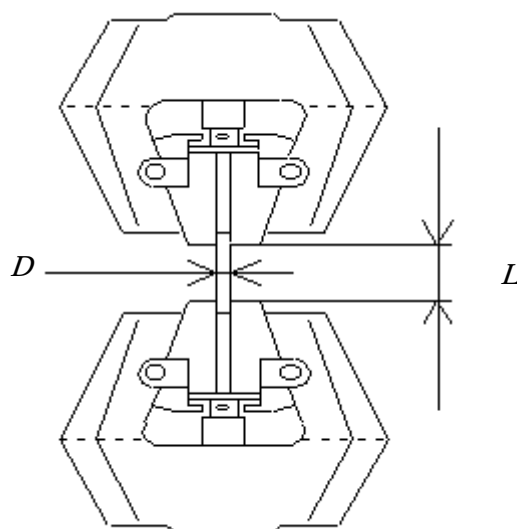
図.3.1 島津オートグラフAG-100kNG形機構図

(引張り試験治具外観)

3.3 引張り強度の計算方法

図3.2に示したオートグラフAG-100kNGの詳細図の D （試験片の直径）と、 L （試験片の長さ）を任意に計り、付属のロードセルによって与えられたLoad（引張荷重）によってkN（張力）を算出する。

ロードセルの荷重検出部は、力を受けて変形する弾性体にストレインゲージが接着してあり、力の大きさをストレインゲージの抵抗値変化に置き換えて電気出力に変換されたものと、試験時の条件から計測制御装置によって測定値（kN）を算出する。



D ：試験片の直径

L ：試験片の長さ

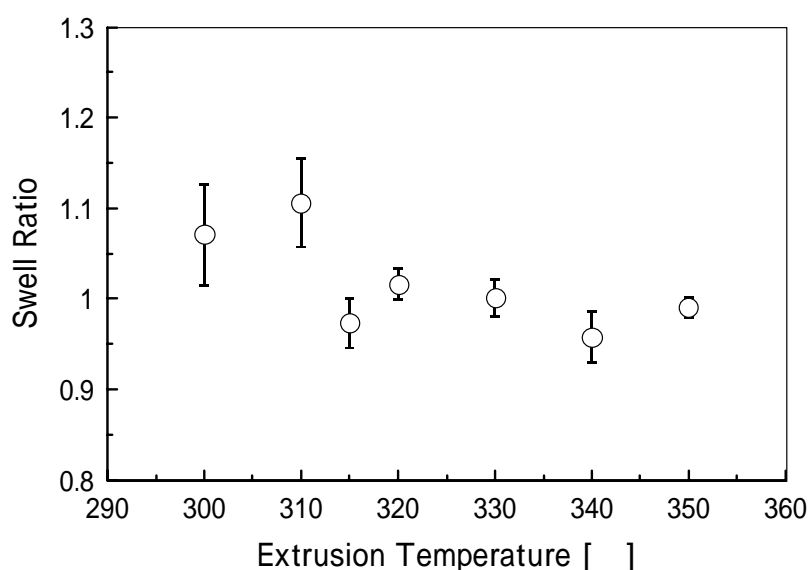
図 3.2 島津オートグラフ AG-100kNG 形機構図

3.4 結果と考察

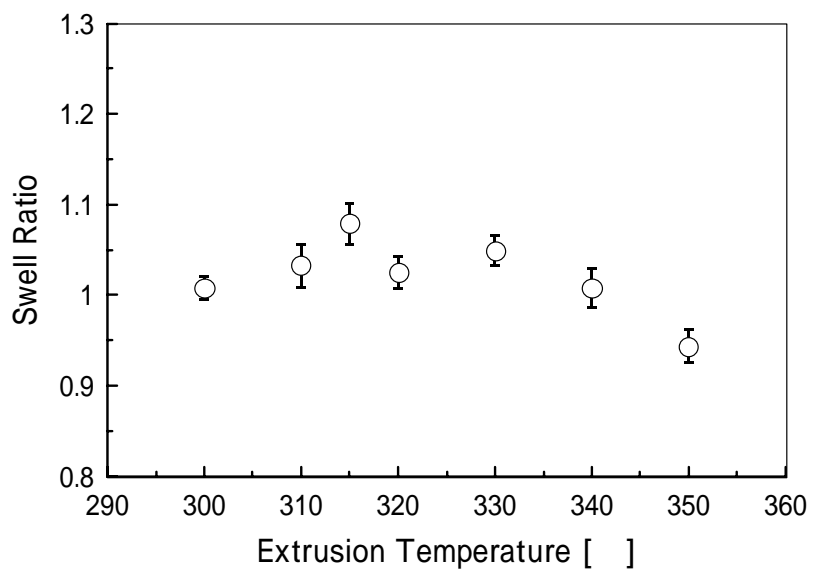
この装置によって求められるのは引張り力(N)である．引張り強度(Pa)は．単位面積あたりの引っ張り力より求まる．実際には，局部収縮が起きているため，その時々荷重をその瞬間の試験片の断面積で除した値(真応力)になるが，今回は局部収縮を無視し，引張りの最大荷重を以下の方法で求めた断面積で除した値を用いた．

マイクロメータを用いて試験片の直径を3点計測し，それらから90°回転させ同様に直径を3点計測した．そして，もとの側面幅と90°回転させた側面幅の誤差が数%で収まった試料を選び，形状が円柱であると仮定して，6点の平均の直径を断面積とした．

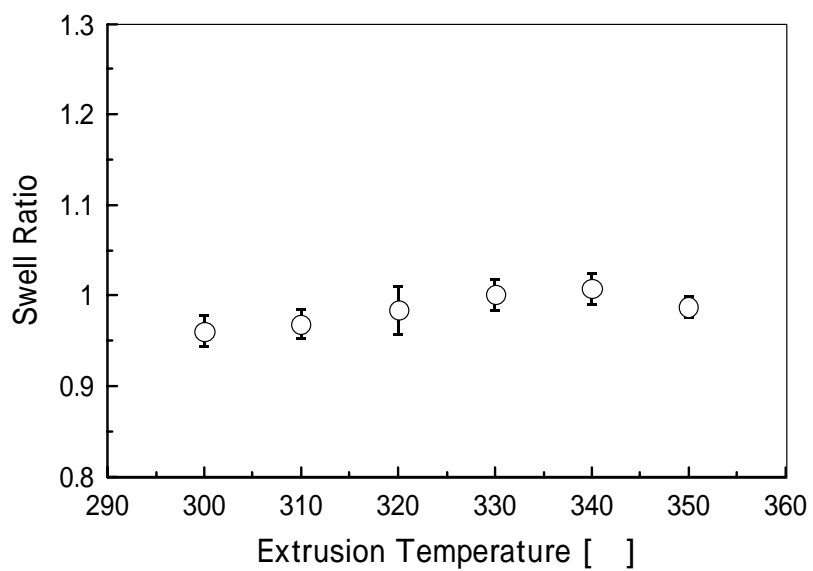
図 3.3(a)～(d)に圧力一定下($9.8 \times 10^5 \text{Pa}$)で成形温度を変化させた試料のスウェール比を示す．図中の縦棒は，10個のデータの標準偏差を求めエラーバーとして表示したものである．また，スウェール比とは，室温で冷却した成形試料の直径を測定し，その直径とダイの内径の比を示している．図.3.3において成形温度が300から330でスウェール比が上昇し，330以降では減少するという結果が得られた．これは，330付近で試料が液晶状態から等方相に転移したためであると考えられる．



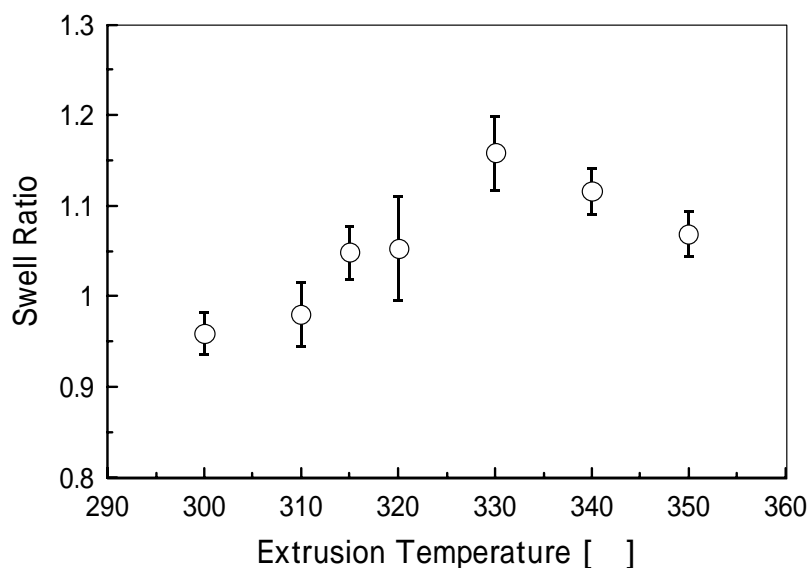
(a) 内径 1.0mm のダイを用いた場合



(b) 内径 0.8mm のダイを用いた場合



(c) 内径 0.6mm のダイを用いた場合



(d) 内径 0.5mm のダイを用いた場合

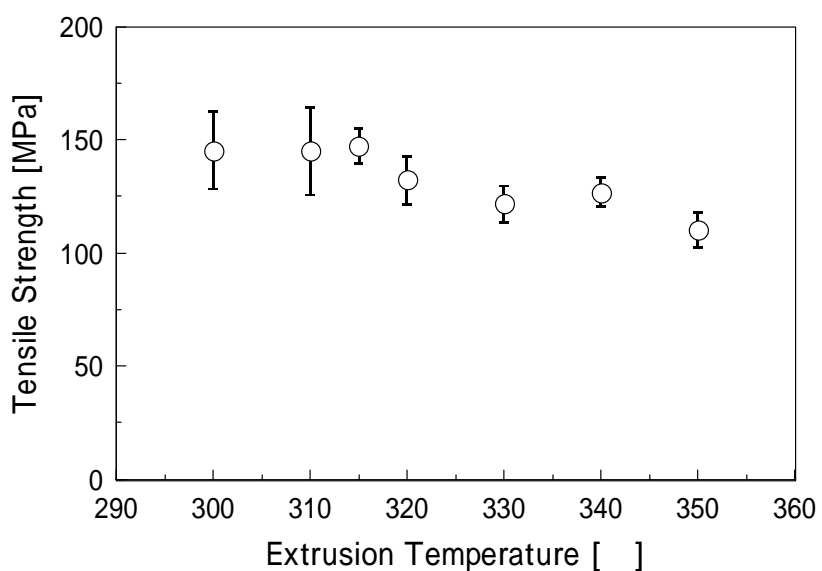
図.3.3 成形の成形温度とスウェル比との関係

次に、上述の条件下成形された成形物の引張り試験結果を示す。

図 3.4 は圧力を $9.8 \times 10^5 \text{Pa}$ で一定にし、成形温度を変化させて成形した場合の引張り強度との関係を示す。図より、いずれのダイの内径においても 300 で引張り強度は最大値をとり、成形温度の上昇とともに引張り強度は低下し、1.0mm を除く内径では 330 から再び上昇するという結果が得られた。これはスウェル比のグラフで述べたように、330 以降温度の上昇とともに、試料の分子配向が等方相に転移したため、スウェル比が下がり成形時の分子配向度が増すためであると考えられる。また、図 3.4 の(a)と(d)を比較すると、この現象はダイの内径が小さくなるほど顕著であることがわかる。(d)では成形温度 300 で 140MPa の強度が得られたのに対し、330 では 50MPa 程度まで低下しており、3 倍程度の強度の差が出ている。これは、ダイの内径によるせん断速度の変化が粘度に影響を与えるため、結果的に引張り強度の変化にも影響を及ぼしていると考えられる。

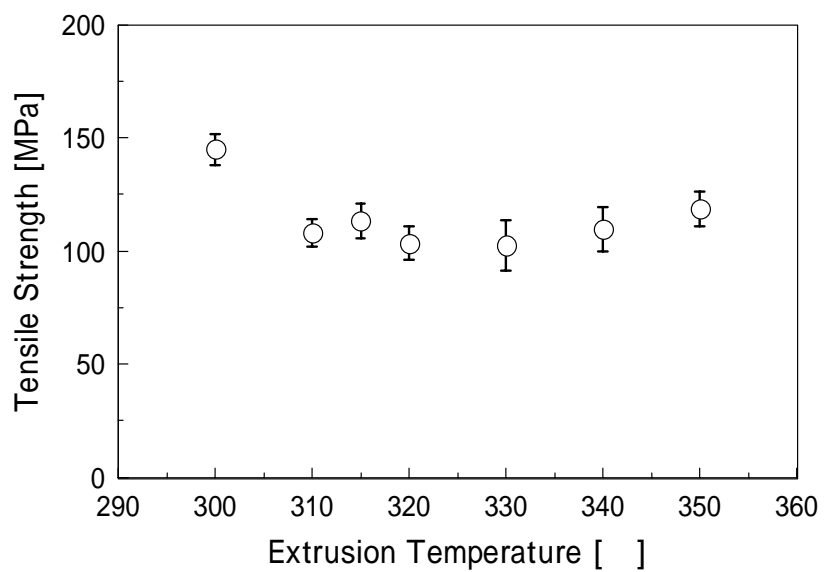
高分子液晶は成形温度が高温になるほど補強効果が発生することが期待されるが、高温になれば熱分解が発生し、試料が炭化してしまうため、Vectra の場合 350

以下でしか成形が行えない。また、高温になり等方状態に近づくにつれ、押出後の試料が液状で押出されるため、試料の回収が困難になり加工性も失われてしまう。このような結果から、Vectra A950 の成形は、融点と考えられる 280 辺りから等方相転移が生じる 330 付近までの成形温度で成形するのが望ましいと考える。

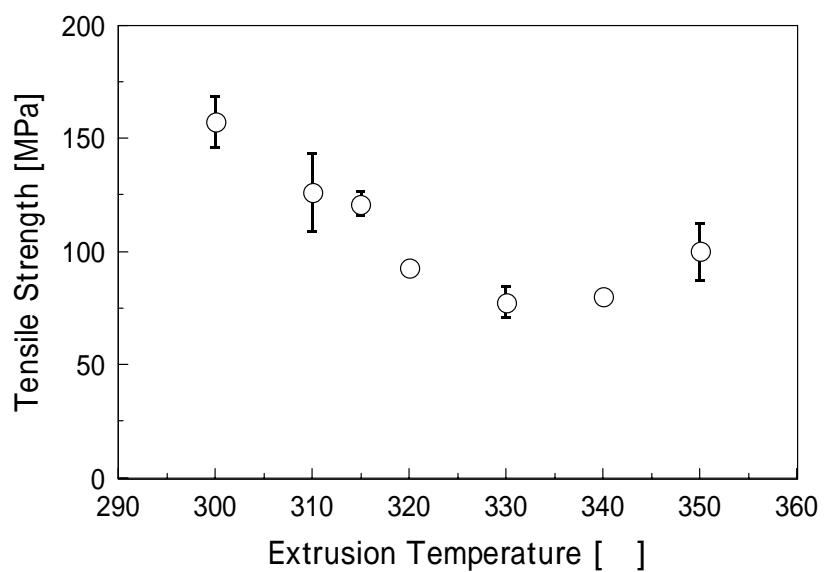


(a) 内径 1.0mm のダイを用いた場合

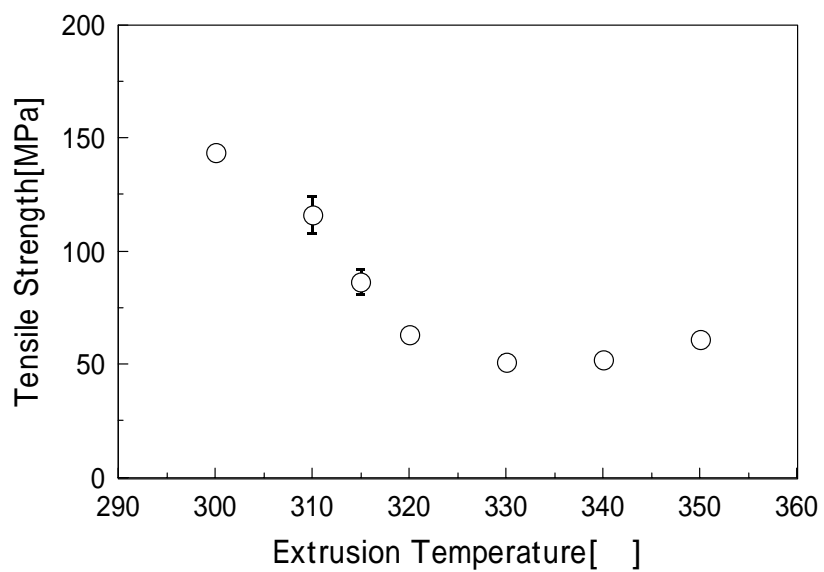
(b)



(b) 内径 0.8mm のダイを用いた場合



(c) 内径 0.6mm のダイを用いた場合



(d) 内径 0.5mm のダイを用いた場合

Fig.3.4 成形温度と引張り強度の関係

第4章 電子顕微鏡観察

4.1 スキン・コア構造

試料として用いた主鎖型サーモトロピック高分子液晶は、液晶形成のために剛直な部分があるため、容易に伸張状態で分子配向しやすく、曲がりにくい。この高分子の液晶状態からの成形物にはスキン・コア構造が顕著に表れることが知られている^(1,6)

そしてこれらは各種の光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて比較的容易に観察できる。そこで、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて引張り試験をした試料の形状及び、内部構造を観察した。

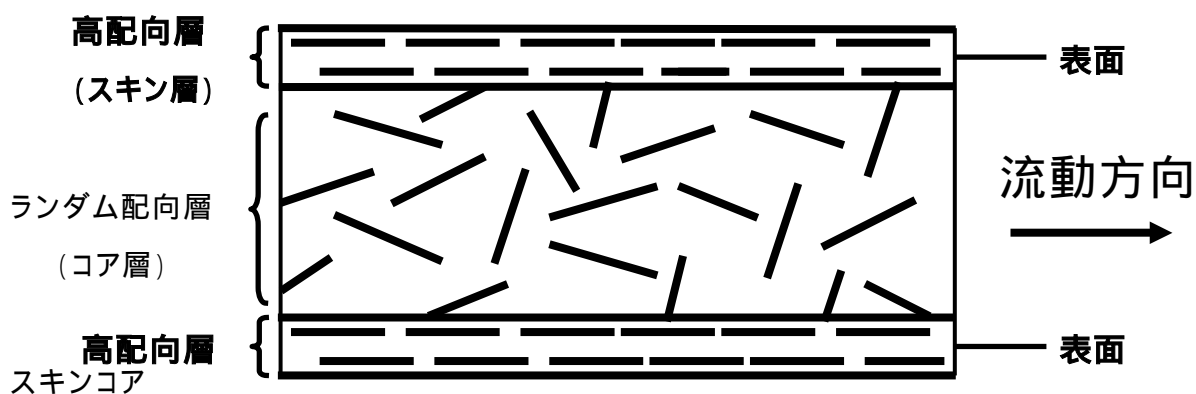


図 4.1 スキン-コア構造

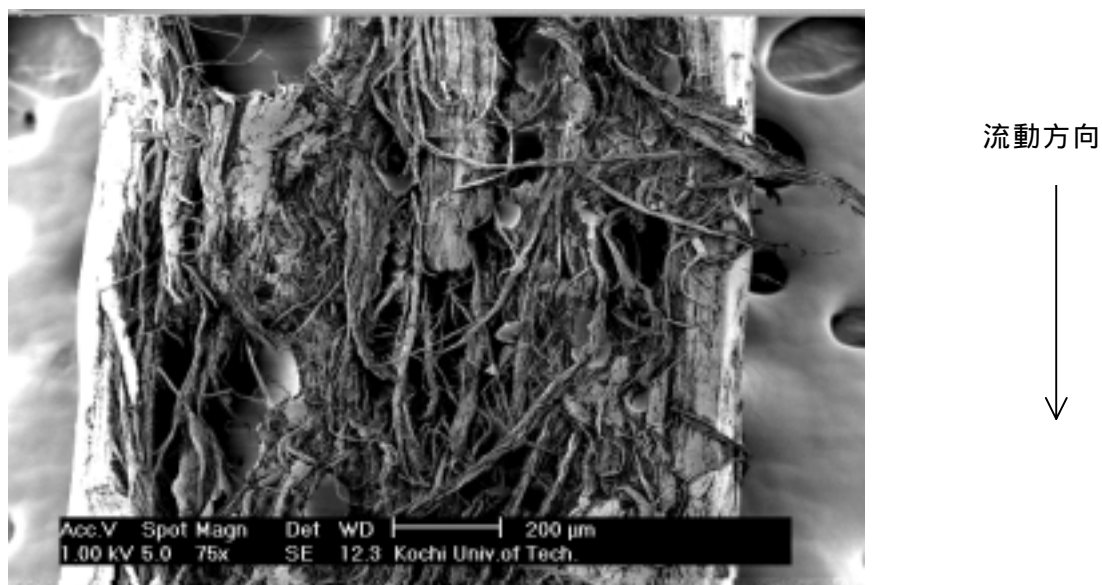
4.2 結果と考察

図 4.2 に成形温度 300 で成形した試料を流動方向に沿って裂き、内部構造を SEM によって観察したものを示す。スキン-コア構造は表面付近で分子が流動方向へ高配向したスキン層、内部で見られるランダム配向したコア層があるが、図 4.2(a), (b) ともに太い組織が多く、コア構造と思われる配向度が低い構造が大部分で観察され、スキン構造と思われる構造は(b)の右側に少し見られる程度であった。図 4.2(c)では右部で配向状態のよい構造が見られるが

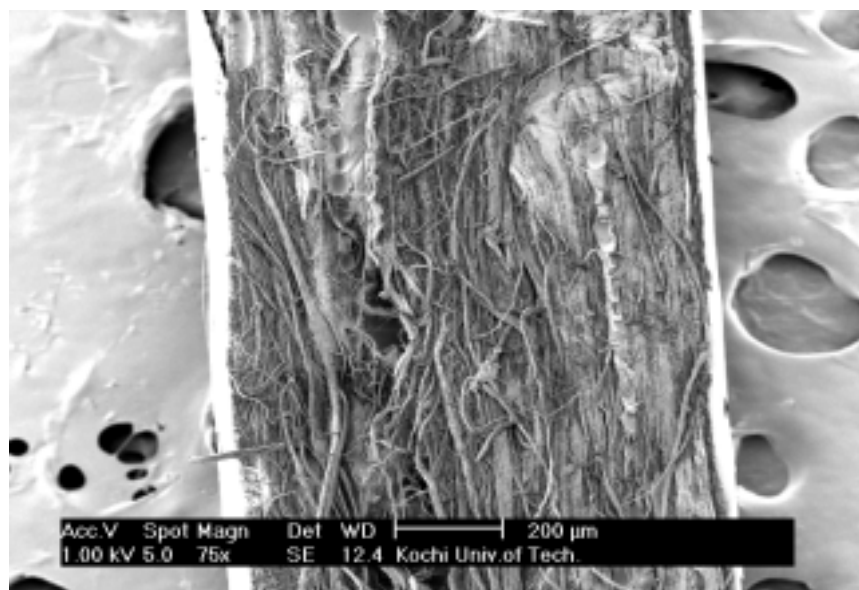
やはり(a), (b)と比べても大きな差は見られなかった。

一般に高分子液晶は、成形物の厚みが小さくなればなるほど、内部までせん断による影響が及ぶため、引張り強度は強くなる傾向があると言われているが、今回の実験では構造の変化はあまり見られず、ダイの内径によりスウェル比の影響が大きく関係していた。

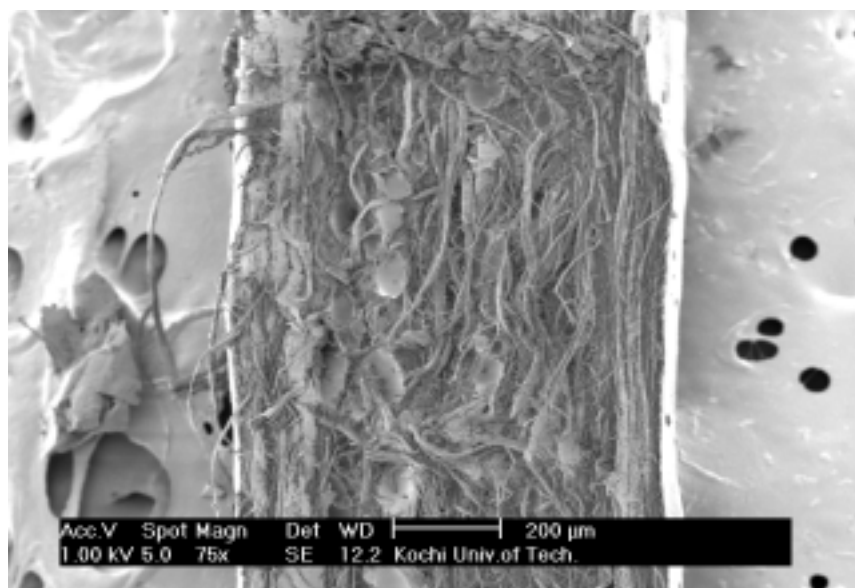
また、空孔が構造内に見られ、この空孔が強度へ与える影響は大きいので、空孔の発生を極力減らす成形条件を考える必要がある。



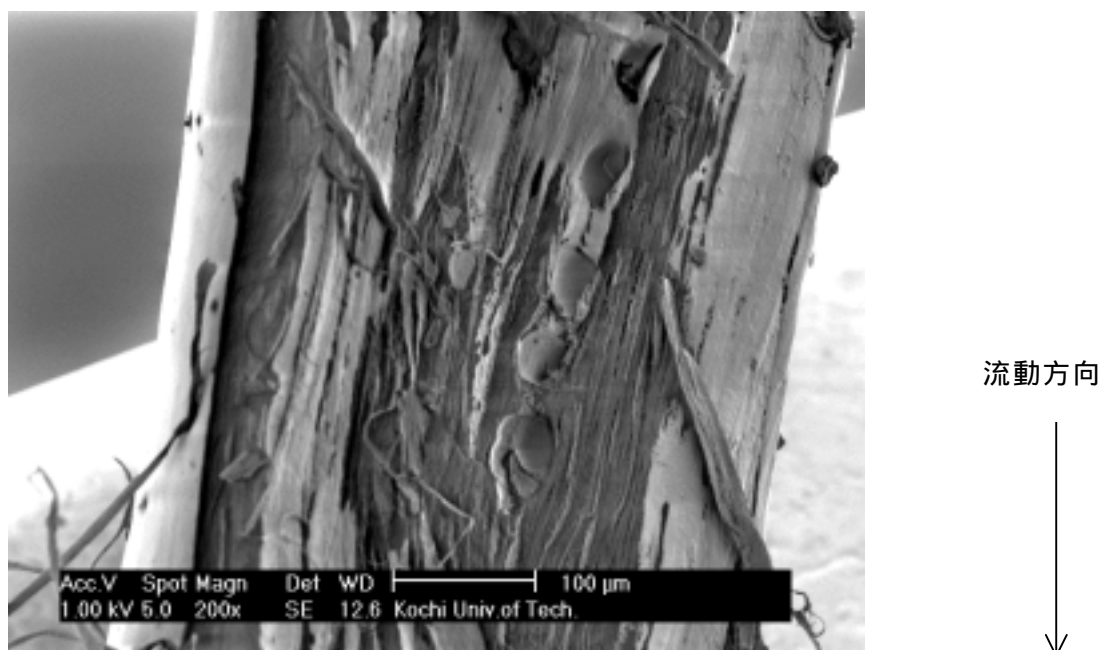
(a) 内径 1.0mm のダイを用いて成形温度 300 で成形した試料



(b) 内径 0.9mm のダイを用いて成形温度 300 で成形した試料



(c) 内径 0.8mm のダイを用いて成形温度 300 で成形した試料

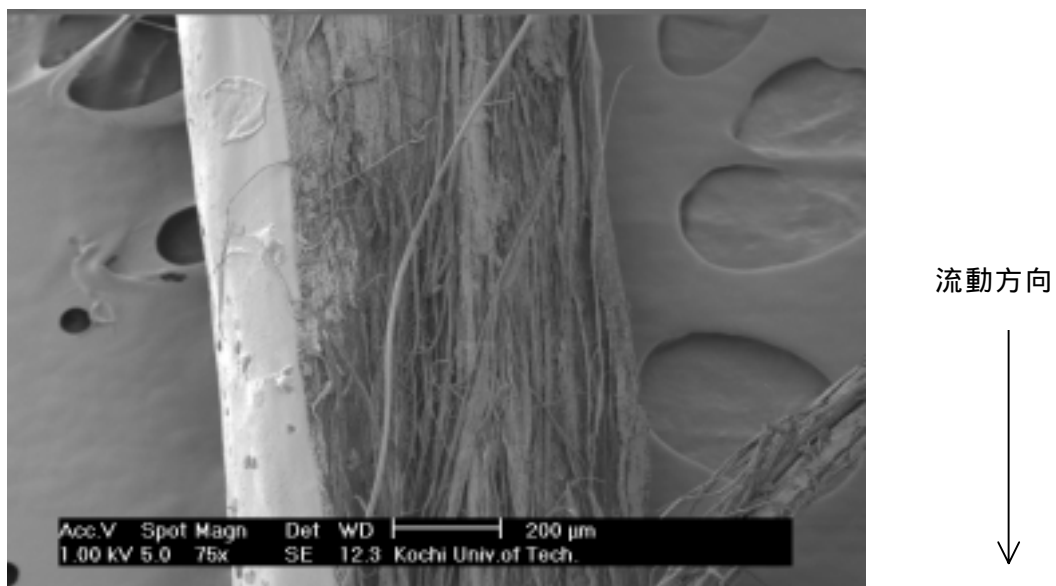


(d) 内径 0.5mm のダイを用いて成形温度 300 で成形した試料

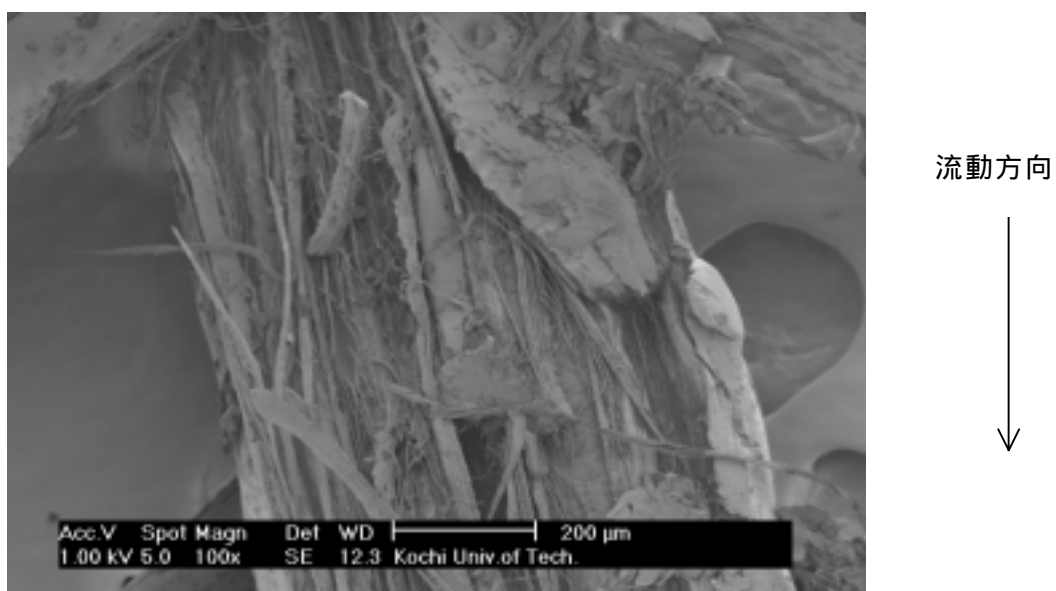
図 4.2 内部構造の S E M 写真(300)

次に図 4.3 に成形温度 350 で成形した試料を流動方向に沿って裂き ,内部構造を S E M によって観察したものを示す . (d) の 0.5mm の内径のダイを用いて成形した試料を除くと , 比較的配向した構造が見られる . これは温度の上昇によって粘度が下がったことが理由であると考えられる . しかし , 構造上は 350 の成形物は配向がそろっていて強度が高くなるはずであるが , 今回の実験では引張り強度は 300 の成形物のほうが高い値を示す結果になった .

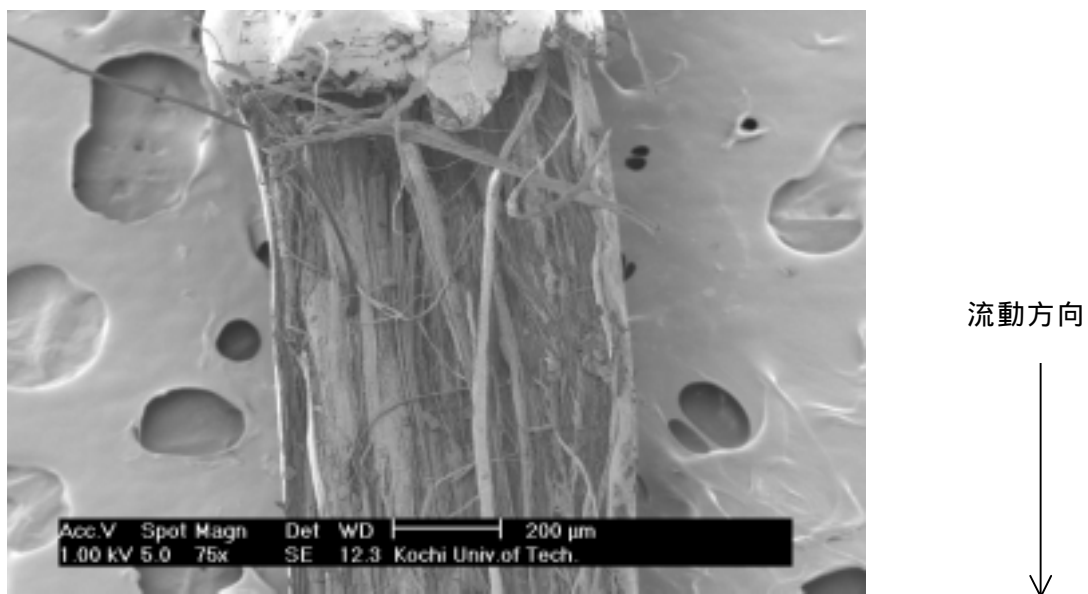
図 4.2(d) と図 4.3(d) からわかるように , 内部構造の配向状態の違いから引張り強度に大変大きな影響を及ぼすと考えられる .



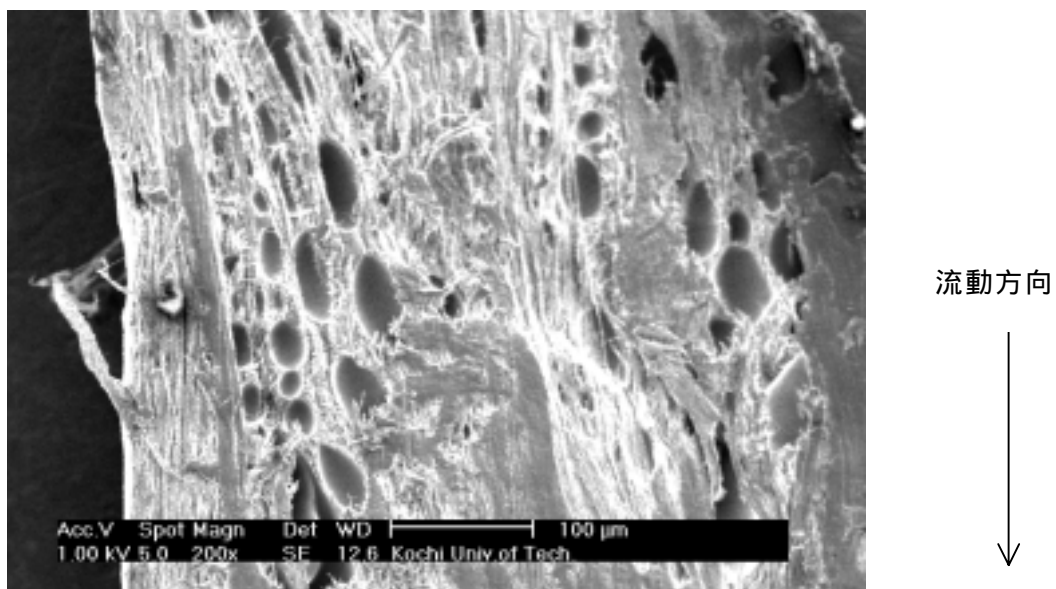
(a) 内径 1.0mm のダイを用いて成形温度 350 で成形した試料



(b) 内径 0.9mm のダイを用いて成形温度 350 で成形した試料



(c) 内径 0.8mm のダイを用いて成形温度 350 で成形した試料



(d) 内径 0.5mm のダイを用いて成形温度 350 で成形した試料

図 4.3 内部構造のSEM写真(350)

第5章 結 言

本研究では、サーモトロピック高分子液晶の押出成形において成形条件と強度の関係について調べることを目的とした。

(1) 粘度について

- ・ 粘度は成形温度に依存し、成形温度の上昇とともに著しい低下を示す。
- ・ ダイの内径が小さくなるほど粘度は低下する。
- ・ せん断速度の増加にともなって粘度が低下する。

(2) 成形時に一定の温度から上昇と液晶状態から等方相に転移するため、スウェル比が小さくなる。

(3) 引張り強度は、スウェル比とは逆に、成形温度の増加とともに減少し、相の転移温度と思われる温度を越えると再び増加する傾向がみられた。またその影響は、ダイの内径が小さくなるほど影響が大きくなった。

(4) 成形時の気泡の混入が引張り強度にかなりの悪影響を及ぼすので徹底的な乾燥の必要性がある。

(5) 用いるダイの形状及び成形温度によって試料の内部構造が変化し、空孔の数やスキン・コア構造形成時にそれぞれの層の占める割合が変わってくる。結果として引張り強度にも影響を及ぼしている。

(6) これら上記したことから、押出成形を行う場合、融点以下の温度での予熱を行い、
試料の空気や水分を取り除き、290 から、300 まで徐々に温度を上げて行き、押出成形を行えば強度の強い成形物を作ることができると考えられる。

参考文献

- (1) 液晶便覧編集委員会，液晶便覧，1-7，382，528，丸善
- (2) 小出直之，坂本国輔，液晶ポリマー，(1988)，4，53-58，共立出版
- (3) 小出直之，液晶ポリマーの開発，(1987)，192，共立出版
- (4) 田中，朝倉：機械材料，共立出版，(1993)，20-22，188
- (5) 例えば，井上ら，高分子の物性(1) 熱的・力学的性質，(1997)，243
- (6) 竹田ら他 3 名，成形加工学会誌，(1989)，第 1 巻第 4 号，442

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て、蝶野成臣教授、辻知宏助教授、大谷敏之先輩、知能流体力学研究室の先輩方に対し、深く感謝致します。また、材料強度学研究室の楠川量啓教授、中島晃君、及び精密工学研究室の方々には装置の提供だけでなく、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。