

平成14年度

修士論文

高分子液晶における流動特性と
材料特性の相関に関する研究

高知工科大学 大学院
知能機械システムコース
知能流体力学研究室

大谷 敏之

目次

第1章	緒言	
1. 1	はじめに	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	7
2. 3	実験装置	8
2. 4	計算方法	9
2. 5	結果と考察	10
第3章	引張り試験	
3. 1	引張り強度	12
3. 2	試験方法及び装置の概要	12
3. 3	引張り試験の計算方法	14
3. 4	結果と考察	15
第4章	電子顕微鏡での破断面観察	
4. 2	破断面観察	21
4. 2	結果と考察	22
第5章	結言	28

付録1	ダイの径が流動特性及び材料特性に及ぼす影響	
EX 1. 1	実験内容	29
EX 1. 2	実験方法	29
EX 1. 3	実験結果および考察	30
付録2	透過光強度測定および偏光顕微鏡による観察	
EX 2. 1	はじめに	35
EX 2. 2	実験方法	36
EX 2. 3	結果と考察	37
	参考文献	42
	謝辞	43

第1章 緒言

1. 1 液晶とは

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”を失って同時に“流れる”という現象が生じる。しかし、液晶状態を示す物質は一般物質とは異なり、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(mesophase)とよばれることもある⁽¹⁾。この液晶状態は、ある種の性質が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対して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に示すように数多くの材料が開発され各社から販売されている。これらの材料は防弾チョッキなどに代表される高強度・高弾性率繊維やプラスチック補強剤、フィルムなどに利用されている。

液晶は分子による分類だけでなく、溶媒中の濃度変化によって液晶性を示す濃度転移型液晶(Lyotropic Liquid Crystal)と温度変化によって液晶性を示す温度転移型液晶(Thermotropic Liquid Crystal)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(nematic)、スメクチック(smectic)、コレステリック(cholesteric)、ディスコチック(discotic)液晶といった分類もなされている⁽²⁾。

Table.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、芳香族原子団が直鎖状に連結した形をしており、側鎖型高分子液晶は低分子液晶に類似した原子団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、液晶性に加え、易加工性、耐薬品性、寸法安定性などの優れた特性を有していることに基づき 1 節で述べた高強度繊維などに利用されている。

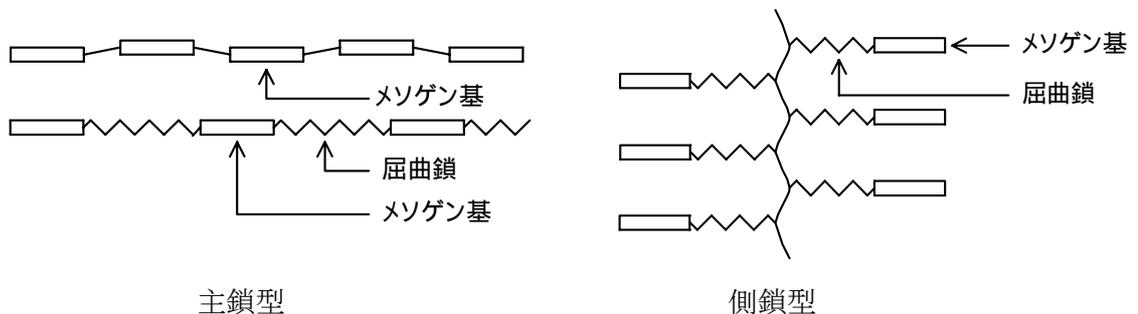


Fig.1.1 主鎖型および側鎖型高分子液晶

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、さらにもう一段上の性能を持つスーパーエンジニアリングプラスチック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ジニアプラスチックである）。エンジニアリングプラスチックは金属に比べて比重が小さく、相対的に低い成形温度での成形が可能であることから、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反面非常に高価である。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り、価格とのバランスのとれた機能性材料としての用途を検索することが大きな課題である。

高分子液晶は、上述したように高強度繊維などに使用されてきたが、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、難燃性を生かしたバーン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。

- ① 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
- ② 液晶を呈する温度領域で個々の分子鎖が液体中のように自由に回転することができるほど十分なエネルギー（熱）を与えられていないため、分子鎖は流体内で平行な分子からなるドメインを形成する。
- ③ ②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），および分子鎖が長い緩和時間をもつ性質を有していること^③
- ④ 成形・冷却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。
- ⑤ 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。

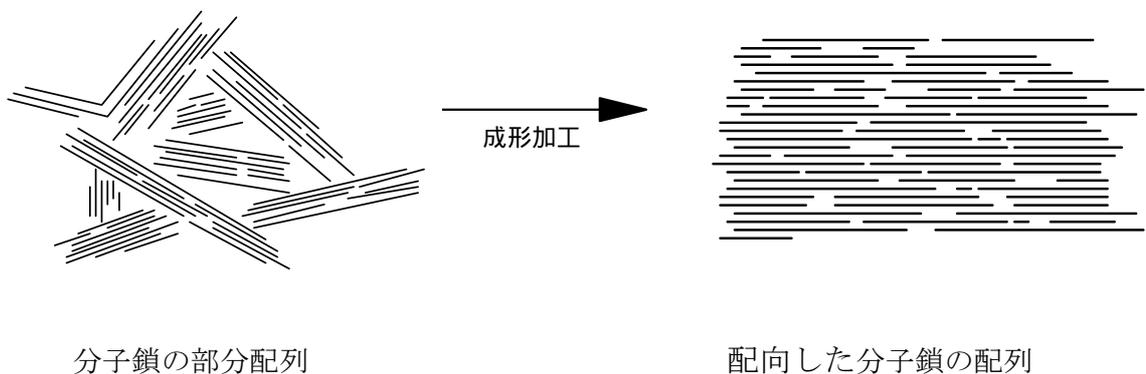


Fig.1.2 高分子液晶の流動形態

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。芳香性、液晶性をさまざまな技術を用いることによって今よりもさらに力学特性が期待できる。しかし、その反面極めて融点が高くなり、本来の力学特性か芳香性・液晶性のいずれかを犠牲にしない限り熔融加工できないことになり、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の弾性率・強度は理論値からはるかに遠い値に留まっている。特に強度に至っては、理想値に対する達成率は**10%**をようやく越える程度である。

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

プラスチックの成形法は、圧縮成形などの特殊な成形法を除けば、射出成形と押出成形の二つが主である。射出成形は、現在最も使用されている成形法で、流動状態にした成形材料を所要の形状寸法に等しいキャビティをもつ金型内に流入（供給）、加圧、固化後金型から取り出すという成形法である。この成形法において最も重要なのは金型の精度であり、射出成形そのものの基本技術はすでに成熟している。従って近年では、射出成形法に関する特許はほとんどなく、目新しい技術はほとんど公開されていない。

一方、押出し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）内のスクリーン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。

そこで本研究では押出し成形法を研究対象とした。

2. 2 成形試料

実験に使用した試料は、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**)である。化学構造式を図 **2.1** に示す。

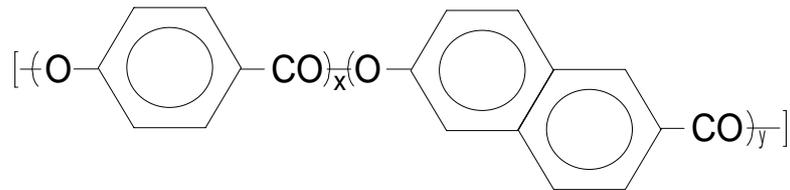


FIG.2.1 Vectra A950® 化学構造式

この高分子液晶は、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ためにブレンドされるガラス繊維や炭素繊維 (FRP)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、溶融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。

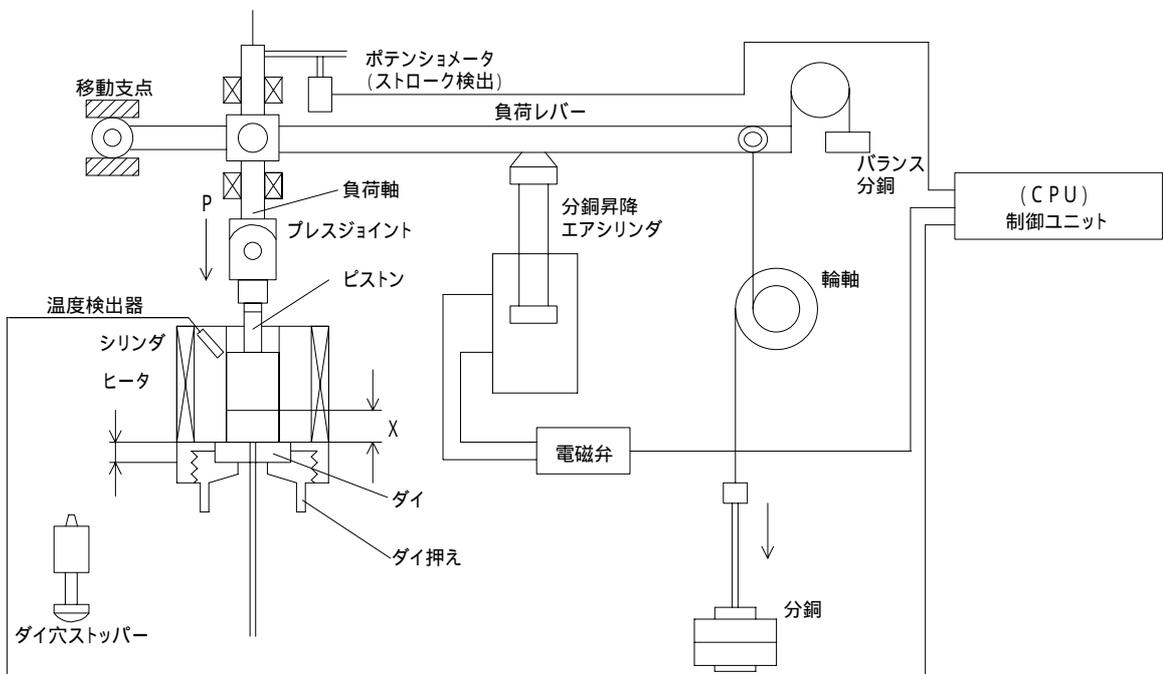


FIG.2.2 フローテスタ **CFT-500D** 型の構造図

2. 4 測定方法

図 2.3 にフローテスタ **CFT-D** 型のダイ部分の詳細図を示す。シリンダ内に試料を充填し、ピストンを挿入した時点を目覚め開始点として、ここから時間の測定を開始する。目覚め開始 10 分後に試験荷重による除圧を 3~4 回してガス抜きを行い、目覚め 20 分後に試料に試験荷重が負荷される。その際のピストンの降下量を流出時間の関数として、設定条件での粘度を測定した。物質が移動するときは、一般に圧力が高いほうから低いほうへ流れるためその流動に必要な圧力損失が生じるが、この装置ではダイの入り口および出口で生じる圧力損失を無視したもので、見かけの粘度などと呼ばれる粘度で計測を行っている。ここで、シリンダの直径は 11.3mm、ピストンの断面積は 1cm² である。ダイには、いずれも流入角が 180° であり、穴径 D が 0.5mm, 0.6mm, 0.8mm, 0.9mm, 1.0mm, 長さ L はいずれも 5mm である 5 種類を用いた。一回の測定に用いた試料は約 1.5g で、成形温度（シリンダ温度）を 300°C~350°C, 加圧荷重を $9.8 \times 10^5 \text{Pa}$ で行った。

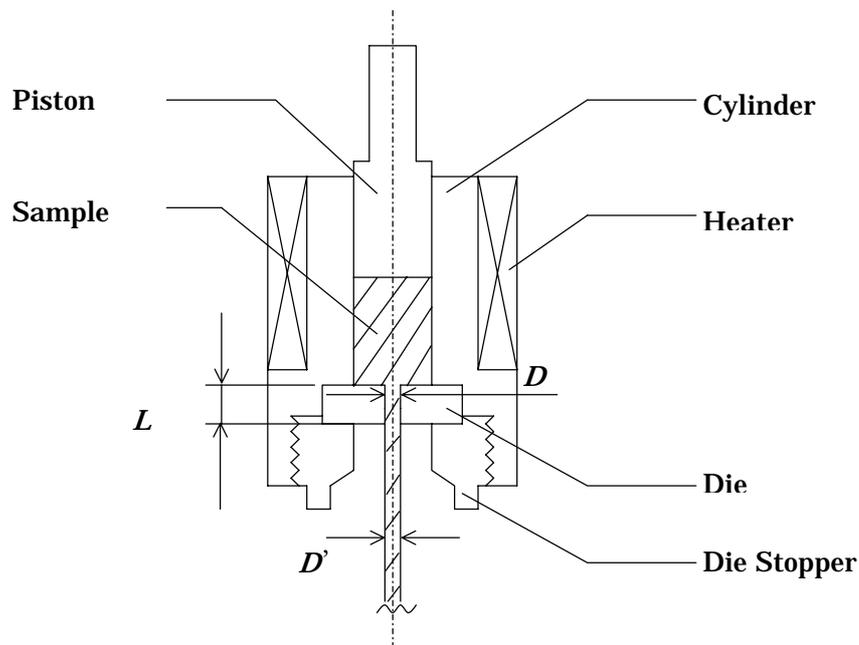


FIG.2.3 フローテスタのシリンダ部詳細図

2. 5 結果と考察

図 2.4 に成形圧力を $9.8 \times 10^5 \text{Pa}$ (約 10 気圧) で一定にし、細管押し型レオメータを用いて **Vectra A950** を押し出し成形した場合の成形温度と粘度の関係を示す。図中の誤差棒は 10 回の測定データの標準偏差を求め表示したものである。図より、圧力を一定にした場合、ダイの穴径が大きいほど粘度が高く、ダイの穴径によらずに成形温度の増加とともに粘度は低下していくことがわかった。また、せん断速度の増加による粘度の低下も生じている。このような現象は **Shear-shinning** 現象と呼ばれ、多くの高分子（粘弾性流体）の持つ特性である。300℃以上の温度で成形した場合、これらの現象が同時に起こるため、温度上昇による粘度の低下とせん断速度の増加による粘度の低下を切り離して考慮することが重要である。

また図 2.4 は対数プロットで表しているが、実際の粘度ではダイの径が 0.6mm、成形温度が 350℃の時に $0.6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ という非常に低い値を示している。この数値は、表 2 からわかるように標準状態の水と比較すると高い粘度ではあるが、グリセリン以下となっており、等方相あるいは等方相に近い状態で成形されているのがわかる。

Table.2 標準気圧における種々の液体の特性

液体	密度 ρ kg / m ³	粘度 μ Pa · s
ベンゼン	895	0.00065
原油	856	0.0072
ガソリン	678	0.00029
グリセリン	1258	1.49
水銀	13550	0.00156
水	998	0.001

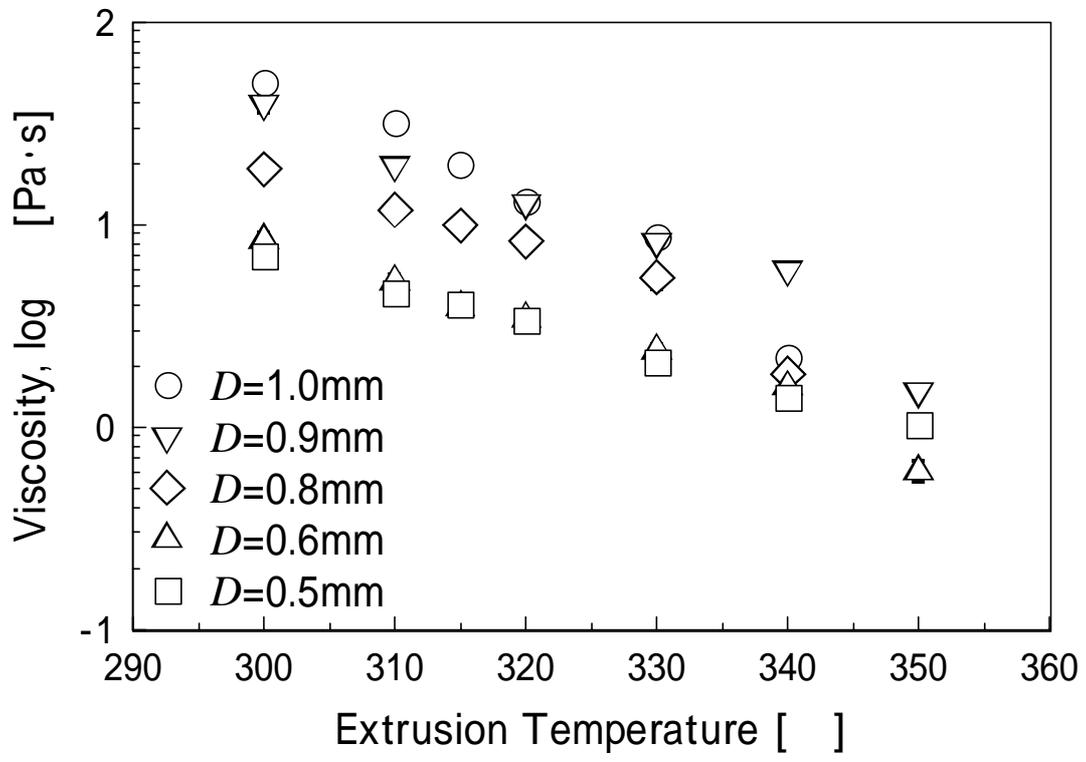


Fig.2.4 成形温度と粘度の関係

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。その中でもまず行われる材料試験が引張り試験である⁽⁴⁾。そこで本研究でも引張り試験を行った。

3.2 試験方法及び装置の概要

押出し成形によって作成した直径約1 mm、長さ60 mm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15 mmで、実際に引張り試験を行っている部分の長さは30 mmである)チャックは2本止めで、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定した。

試験に用いたオートグラフAG-G型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るように設計されており、今回の試験では引張り試験を行った。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、圧縮荷重を電氣的に変換するもの)によって破断点荷重(引張り力)を測定した。

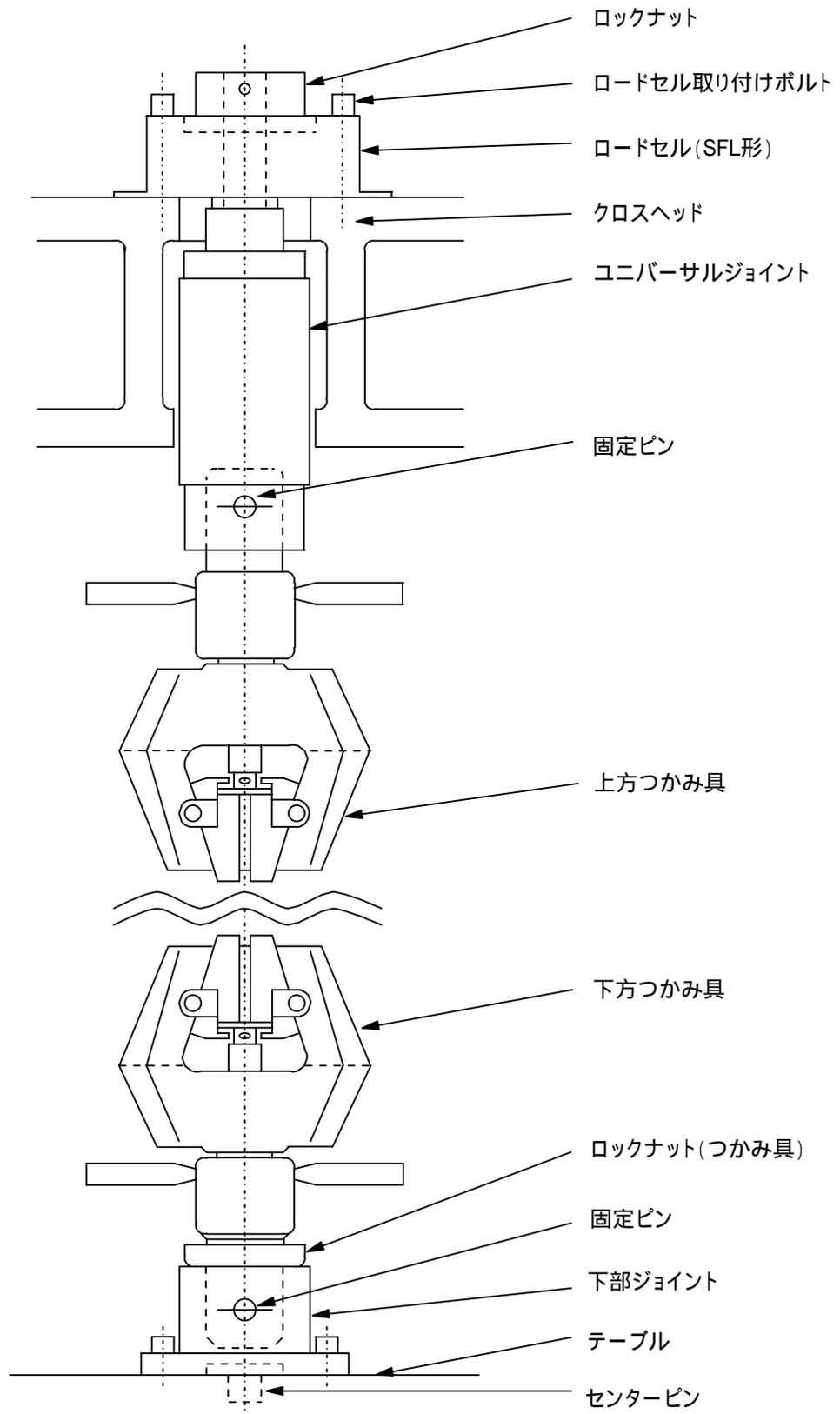


FIG.3.1 島津オートグラフAG-100kNG形機構図

(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）および付属のロードセルによって与えられた**Load**（引張荷重）から張力（kN）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。

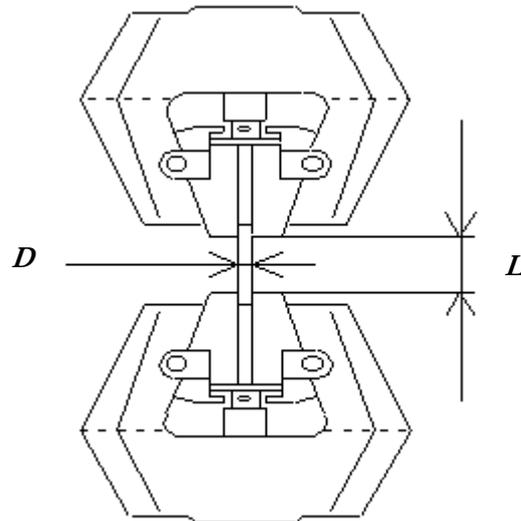


図 3.2 島津オートグラフ AG-100kNG 形機構図

引張応力(tension) σ

$$\sigma = \frac{2 \times Load}{\pi DL} \quad (\text{kN})$$

D : 試験片の直径

L : 試験片の長さ

Load : 引張荷重

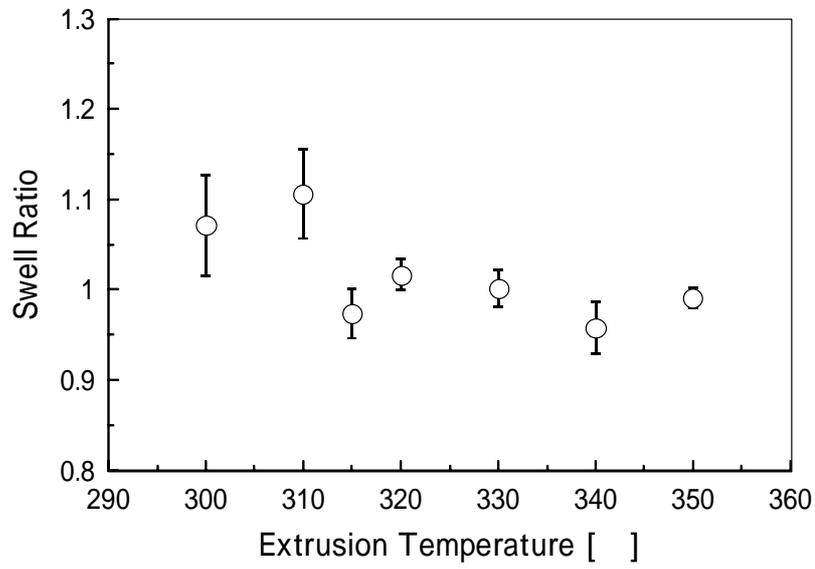
3. 4 引張り試験結果及び考察

この装置によって測定されるのは引張り力である。引張り強度は、単位面積あたりの引っ張り力として求まる。実際には、局部収縮が起きているため、荷重を測定した瞬間の試験片の断面積で除した値（真応力）になる。しかし、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。

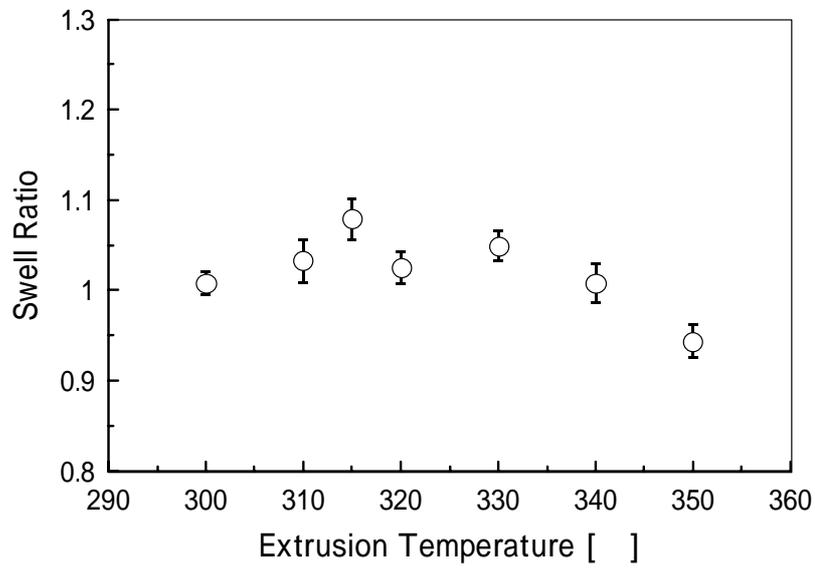
マイクロメータを用いて試験片の直径を 3 点計測し、それらから 90° 回転させ同様に直径を 3 点計測した。そして、もとの側面幅と 90° 回転させた側面幅の差が数%以下の試料を選び、6 点の平均を断面積とした。

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ル比を示す。図中の誤差棒は、10 個の試料での測定値より標準偏差を表示したものである。スウェル比とは、室温で冷却した成形試料の直径を測定し、その直径とダイの穴径の比である。図より一部ではスウェル比が 1 より大きい値を示している。これは水のような一般の液体が吐出口付近で収縮するのと反対の現象であり、プラスチックのような粘弾性流体を押出成形した場合によく見られる特有の現象である⁽⁵⁾。このような現象は、バラス効果と呼ばれ、原因としてはダイに粘弾性流体が圧入された時、入口付近から流線に急激な圧縮が生じ、そのエネルギーの一部が流体中の弾性機構に蓄えられ、これがダイの出口付近で開放されたためであると考えられる。しかし、高分子液晶はもともと分子構造が剛直で伸びきっているため、バラス効果が現れにくい物質で通常のポリマーより寸法安定性に優れていることが知られている。今回の実験においても 0.6mm の穴径のダイを用いた成形では、バラス効果はほとんどみられずスウェル比ほぼ 1 付近に収まっている。プラスチック成形においては寸法精度も極めて重要であるので、このように寸法の安定した高分子液晶は極めて有用であると言える。

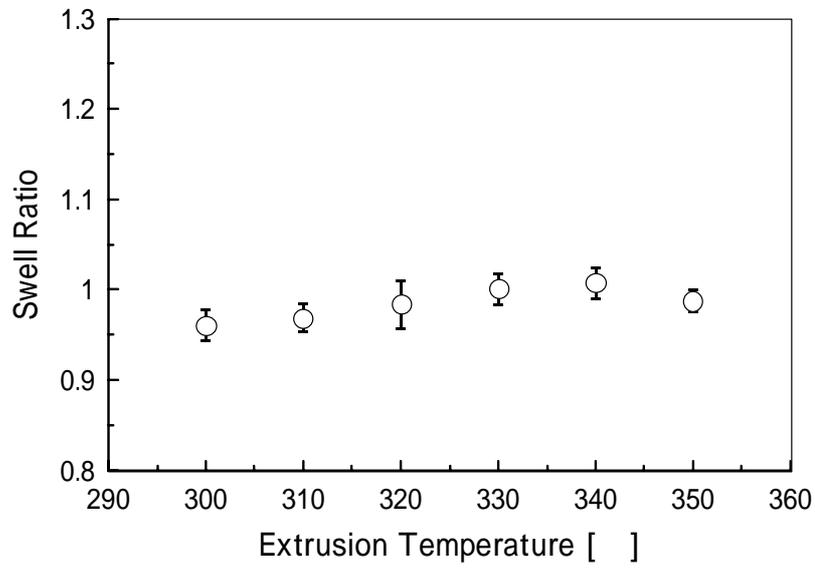
また、通常のポリマーのダイスウェルは成形温度の上昇とともに減少するが、今回の実験では、成形温度の上昇とともにスウェル比は増大していき、 330°C より高温にすると再び減少していくという結果が得られた。低温でスウェル比が 1 以下の数値を示しているのは熱収縮の補正が行われていなかったためであると考えられる。



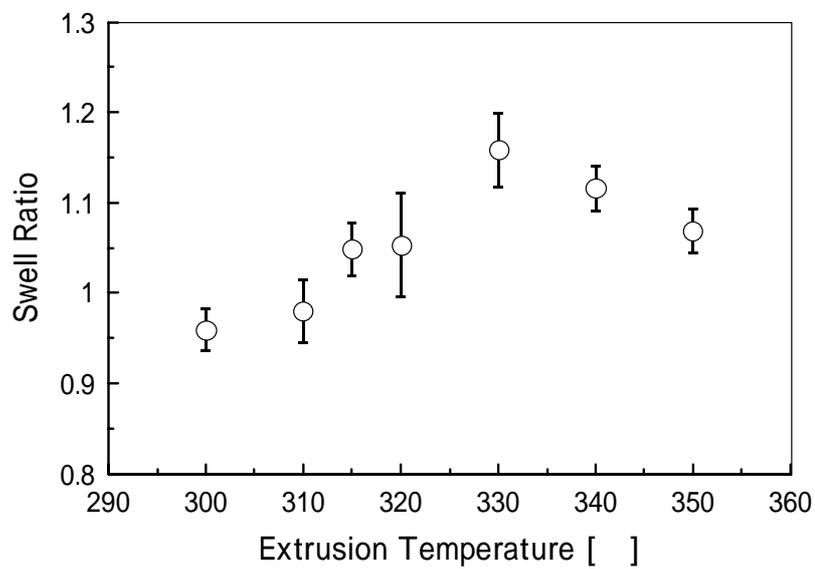
(a) 穴径 1.0mm のダイを用いた場合



(b) 穴径 0.8mm のダイを用いた場合



(c) 穴径 0.6mm のダイを用いた場合



(d) 穴径 0.5mm のダイを用いた場合

Fig.3.3 成形の成形温度とスウェル比との関係

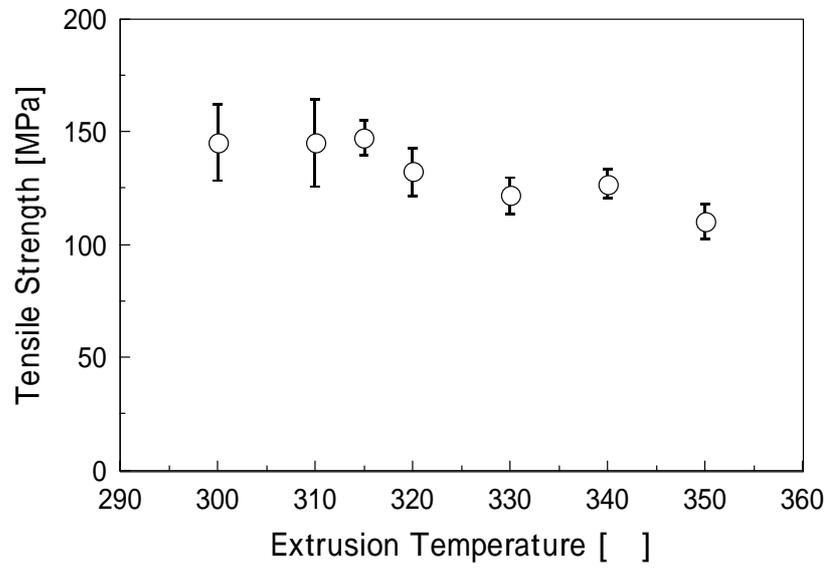
次に、各条件で生成した成形物を引張り試験した結果を示す。

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。この図においても縦棒は粘度測定時と同様の誤差のバーである。

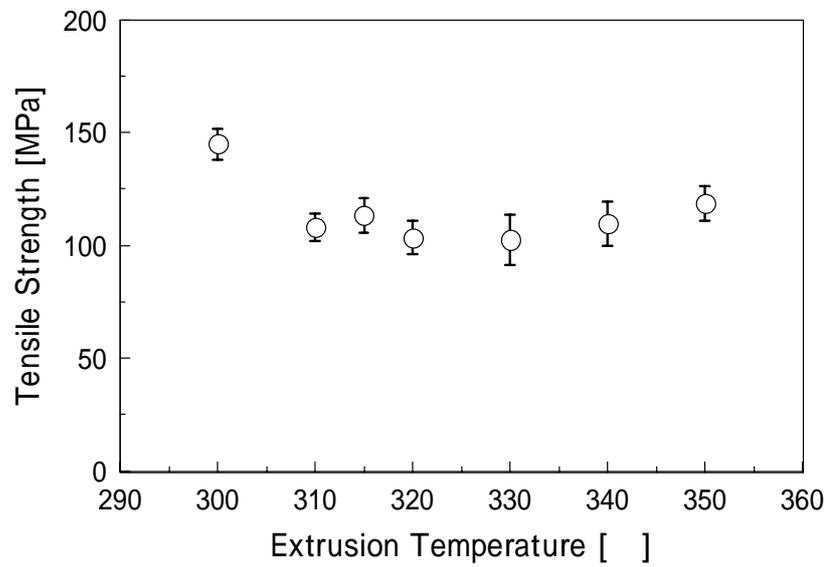
図より、ダイの径によらず、 300°C 付近で引張り強度は最大値をとり、成形温度の上昇とともに引張り強度は低下していき、 1.0mm を除く径では 330°C 付近から再び上昇するという結果が得られた。これはスウェル比の測定結果で述べたように、温度の上昇とともに等方状態へ移行するため液晶状態での成形がなされなくなるということが考えられる。また、スウェル比が増加すると、試料は膨張しようとして外向きに伸長流が生じるため、分子配向に悪影響を及ぼす。結果としてスウェル比が大きくなるほど引張り強度が小さくなる傾向が出る。このことより、高分子液晶を用いた成形を行う場合、試料が液晶性を示す状態で成形することが材料特性の向上に極めて重要であるということがわかった。

また、図 3.4 の(a)と(d)を比較すると、この現象はダイの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°C で 140MPa の強度が得られたのに対し、 330°C 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。

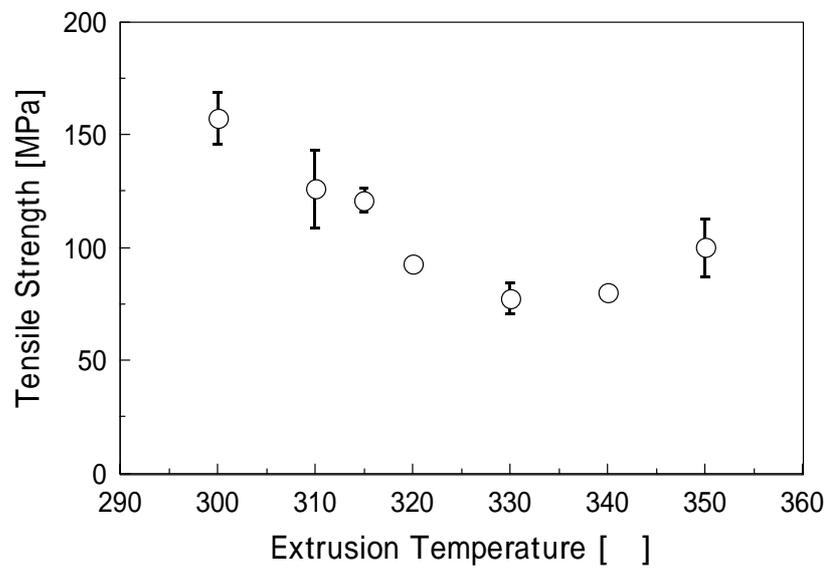
高分子液晶は成形温度が高いほど分子の微分散化とフィブリル化が進行することがわかっている。高温になるほどフィブリル化による補強効果が発生することが期待されるが、高温になれば熱分解が発生し、試料が炭化してしまうため、Vectra の場合 350°C 以下でしか成形が行えない。また、高温になり等方状態に近づくとつれ、押出し後の試料が液状で押出されるため、試料の回収が困難になり加工性も失われてしまう。このような結果から、Vectra A950 の成形は、融点と考えられる 280°C 辺りから等方相転移が生じる 330°C 付近までの成形温度で成形するのが望ましいと言える。



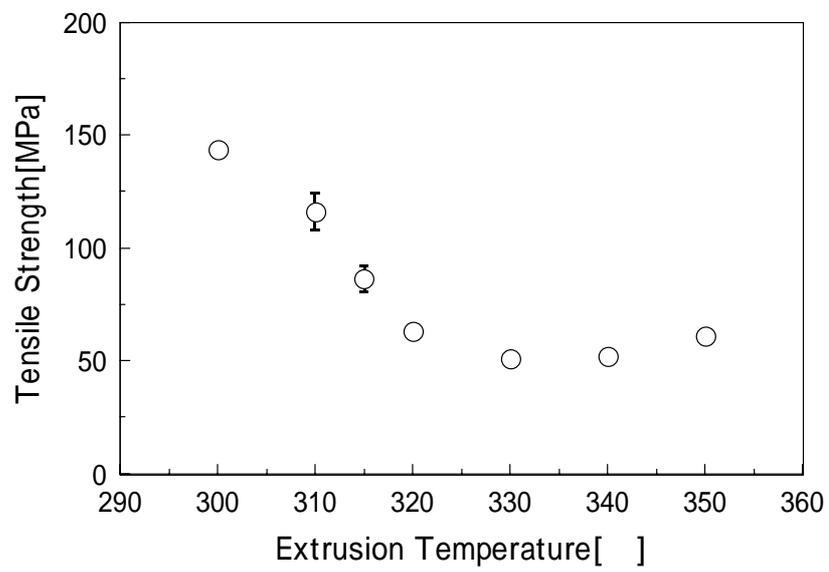
(a) 穴径 1.0mm のダイを用いた場合



(b) 穴径 0.8mm のダイを用いた場合



(c) 穴径 0.6mm のダイを用いた場合



(d) 穴径 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 Vectra[®]のようなサーモトロピック主鎖型の高分子液晶は、液晶形成のために剛直な部分があるため、伸張状態で分子配向しやすく、曲がりにくい。この種の高分子液晶から形成されるモルフォロジーにはラメラ構造、バンド状構造、スキン・コア構造などがあるが、成形加工性を有する高分子の液晶状態からの成形試料にはスキン・コア構造が顕著に表れることが知られている^(1,6)

そしてこれらの構造は光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて比較的容易に識別できる。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。

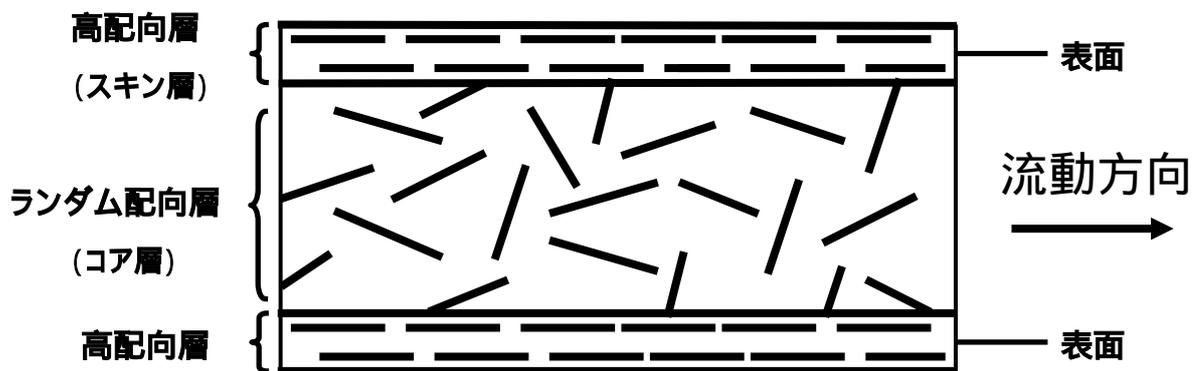


Fig 4.1 スキン-コア構造

4. 2 結果と考察

図 4.2 に成形温度 300°C 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) ともに太いフィ ブリル状組織が多く，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)では上部で全体的 にやや配向状態のよい構造が見られるが

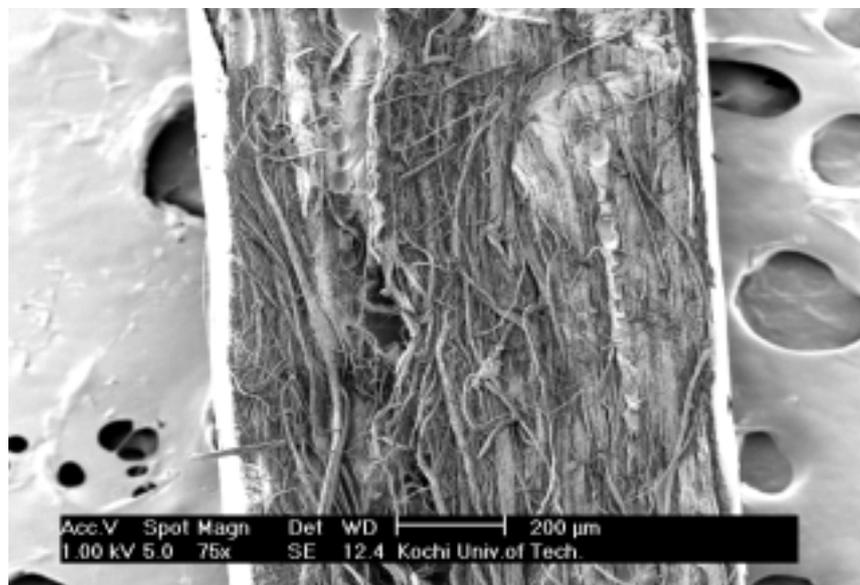
やはり(a)，(b)と比べて大きな差は見られなかった.

一般に高分子液晶は，成形品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ておらず，径の影響よりスウェルの影響が大きく関与している.

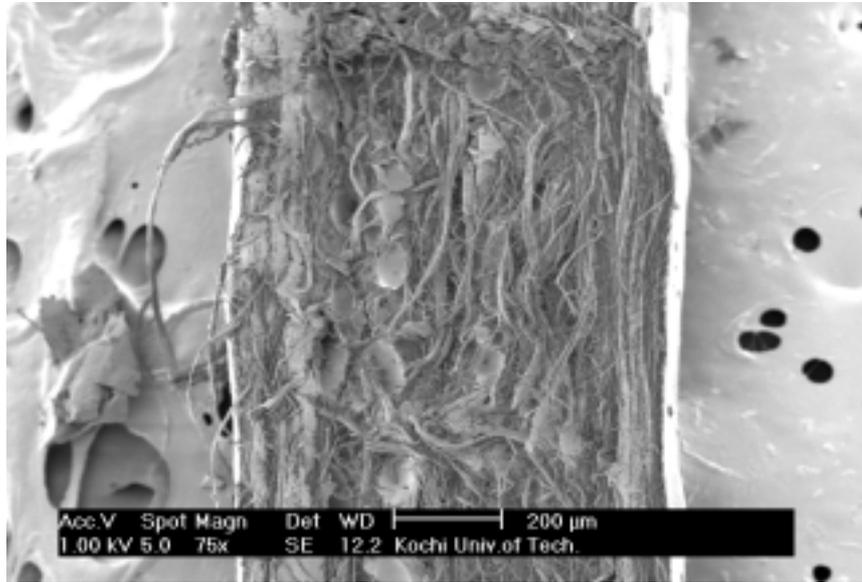
また，空洞が構造内に見られるが，これらは成形時のいたるところで混入する状況があ り，摩擦によるフィブリルの剥離や層と層の間での剥離による割れが発生するためである. このエアが強度へ与える影響は大きいので，エアの発生を極力減らす成形法を導き出す必 要がある.



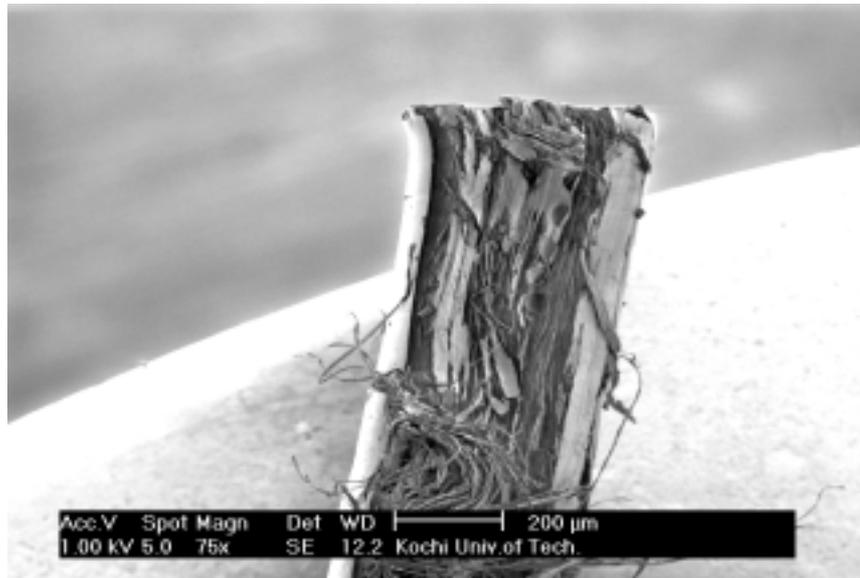
(a) 穴径 1.0mm のダイを用いて成形温度 300°C で成形した試料



(b) 穴径 0.9mm のダイを用いて成形温度 300°C で成形した試料



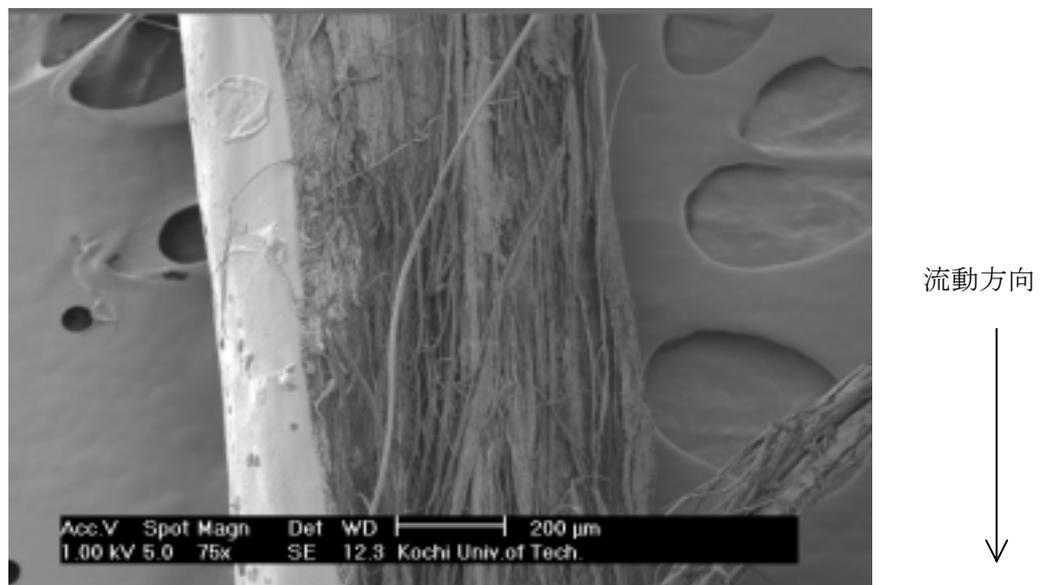
(c) 穴径 **0.8mm** のダイを用いて成形温度 **300°C** で成形した試料



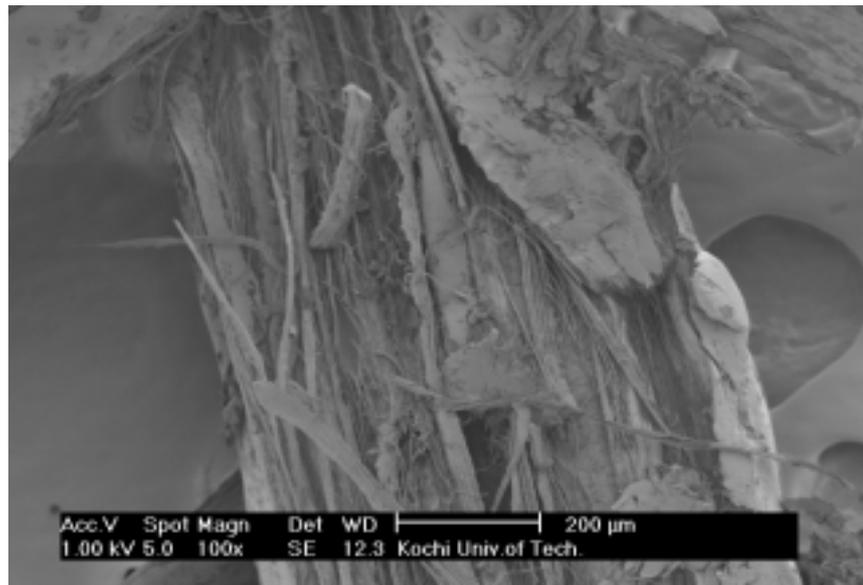
(d) 穴径 **0.5mm** のダイを用いて成形温度 **300°C** で成形した試料

Fig4.2 内部構造のSEM写真(300°C)

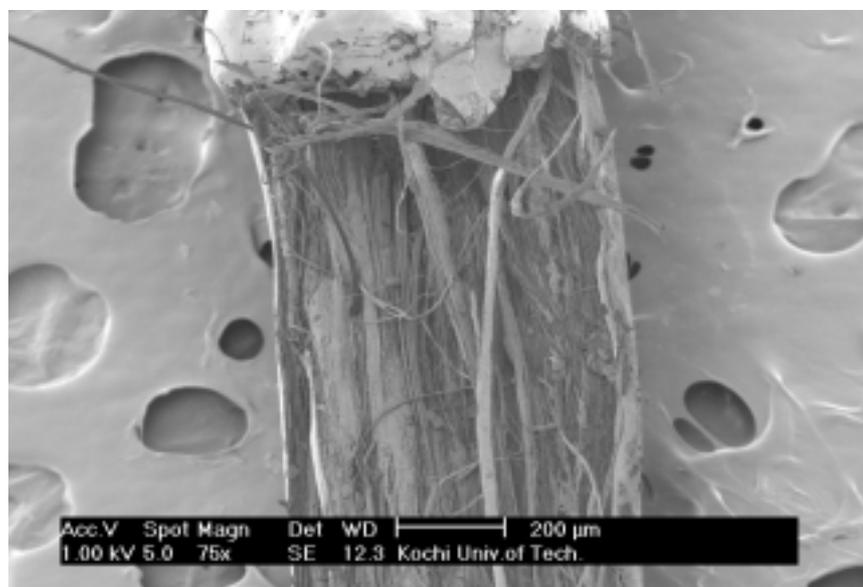
次に図 4.2 に成形温度 350°C で成形した試料を流動方向に沿って裂き、内部構造を SEM によって観察したものを示す。(d) の 0.5mm の穴径のダイを用いて成形した試料を除くと、比較的配向状態のよい構造が見られる。温度の上昇によって粘度が下がったためと、せん断速度が増加したためにより配向したのが理由であると考えられる。しかし、今回の実験では引張り強度は 300°C で成形した試料のほうが高い値を示した。構造上は 350°C の構造のほうが配向がそろっていて強度が高くなるはずであるが、このような結果になった。この理由については、現在説明することが出来ないので今後検討していく必要がある。



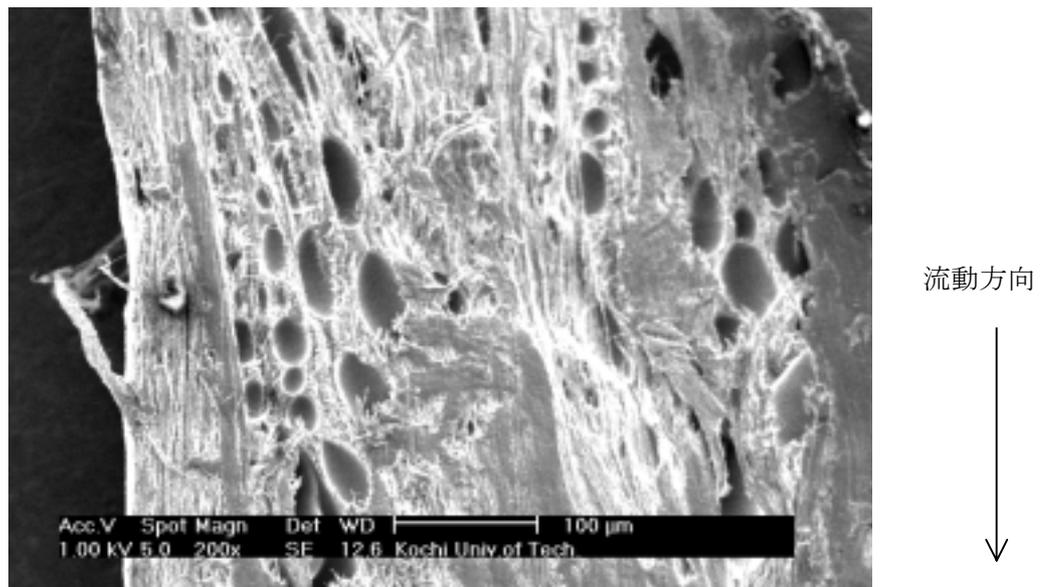
(a) 穴径 1.0mm のダイを用いて成形温度 350°C で成形した試料



(b) 穴径 0.9mm のダイを用いて成形温度 350°C で成形した試料



(c) 穴径 0.8mm のダイを用いて成形温度 350°C で成形した試料



(d) 穴径 0.5mm のダイを用いて成形温度 350°C で成形した試料

Fig4.3 内部構造のSEM写真(350°C)

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) 粘性係数（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。
- ・ せん断速度の増加にともなって粘度が低下する **Shear-Shinning** 現象を示す。
- ・ ダイの穴径が小さくなるほど粘度は低下する。

(2) 成形温度の上昇とともに試料は融点を超えて液晶状態になり、さらに温度が上昇すると等方領域が増加するために弾性が強くなり、スウェル比が大きくなる。そしてさらに高温になると試料は当方相でほとんど満たされるようになり、等方相へ転移した後は、通常のポリマーと同様、温度の上昇とともにスウェル比は減少する。

(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、ダイの穴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-コア構造形成時の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、押出し成形を行う場合、融点以下の温度での予熱を与え、試料の密度を高め、**290°C**から、**300°C**まで徐々に温度を上げて行き、押出し成形を行えば強度の強い成形を作ることができると考えられる。

付録1 ダイの径が流動特性及び材料特性に及ぼす影響

本研究では、数種類の穴径のダイを使用して成形を行った。ダイの穴径が成形試料の材料特性に与える影響を調べることとなった経緯には、この付録1で行った実験内容が参考になっている。

EX 1. 1 実験内容

本編で述べたように高分子液晶を用いたプラスチックを押し出し成形、あるいは射出成形するとスキン-コア構造と呼ばれる構造をとり、分子配向の良くないコア構造と分子が流動方向へ高配向したスキン構造からなる多層構造をとる。このスキン-コア構造は一般に、押し出しに用いるダイの形状が小さくなるほど、より内部までせん断の影響があり、結果としてスキン構造の占める割合が増えるために高強度・高弾性率が得られることが知られている。そこでダイの形状を変化させて押し出し成形した場合に、影響について調べた。

EX 1. 2 実験方法

実験に用いた試料は本編と同じ**Vectra A950**を用いており、押し出し成形の装置も同様の細管押し出し型レオメータを用いて同様の引張り試験を行っている。本編と異なるのは、押し出し成形時の予熱が1分であること、およびダイの形状でありダイの形状を図5.1に示す。本編で用いたダイの形状は完全な円柱体であるのに対し本実験で用いたダイは図のように出口部分が未広がりになっている。 $L=1\text{mm}$ 、 10mm の2種類のダイを用いて実験を行った。

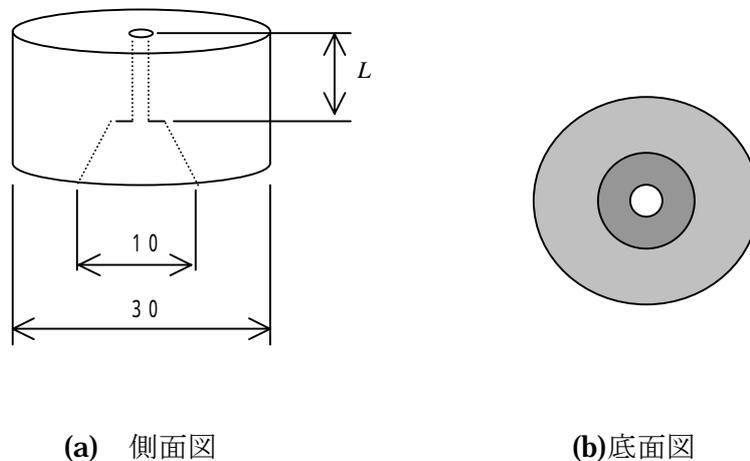
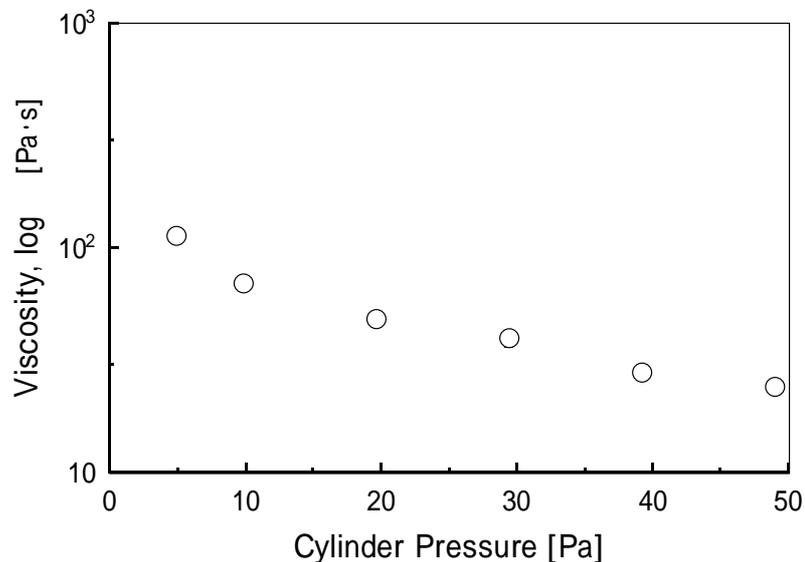


Fig 5.1 ダイの形状

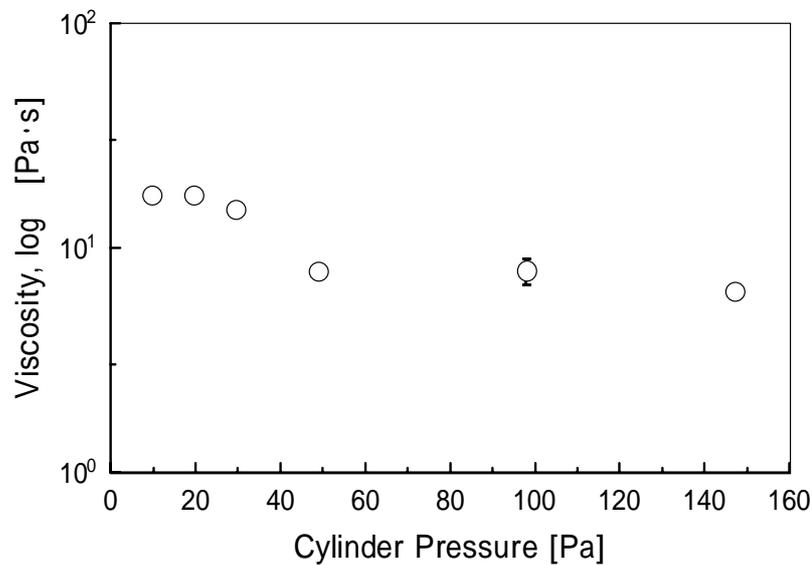
EX 1. 3 実験結果および考察

図 5.3(a)に $D=1\text{mm}$, $L=10\text{mm}$ のダイを用いて, 成形温度を $T=300^\circ\text{C}$ で一定とし, 圧力を変化させた場合の粘度との関係を示す. 図のように粘度は圧力の増加とともに減少していく結果が得られた. 本編では成形温度を変化させて実験を行い, 成形温度の上昇とともに粘度が減少する結果が得られている. このことから, **Vectra A950** は高温, 高圧にすることによって容易に粘度を下げる事が可能であり, それ故に, 他の汎用ポリマーに比べ加工性において優れていることが言える.

図 5.3(b)には, $D=0.5\text{mm}$, $L=1\text{mm}$ のダイを用いて, 成形温度を $T=300^\circ\text{C}$ で一定とし, 圧力を変化させた場合の粘度との関係を示す. 図のように $P=40 \times 10^5\text{Pa}$ 付近で大きな減少が見られるが他の部分では, 圧力の増加とともに粘度が減少するが変化量はきわめて小さく, 成形温度を上昇させた時ほど粘度に影響はみられないことがわかった.



(a) $D=1\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $T=300^\circ\text{C}$



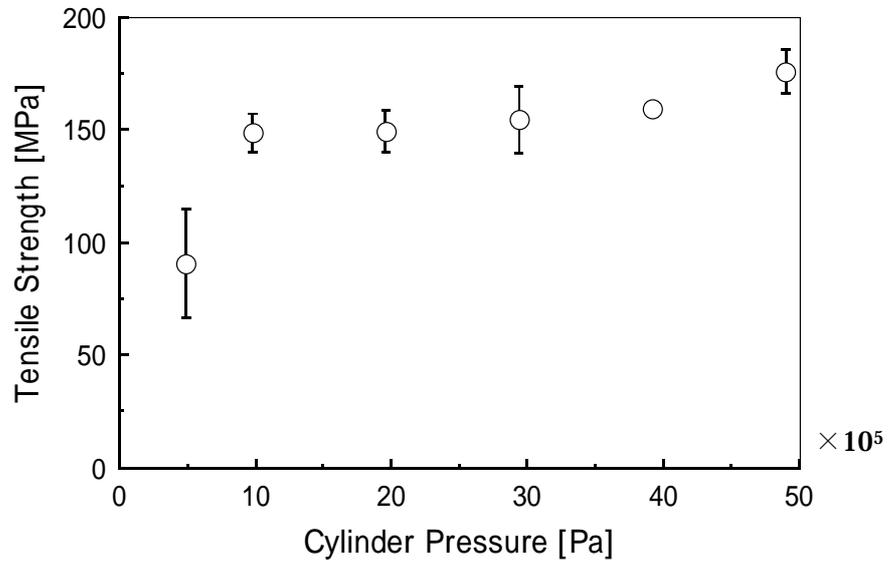
(b) $D=0.5\text{mm}$, $L=1\text{mm}$, $T=300^\circ\text{C}$

図 5.3 成形圧力と粘度の関係

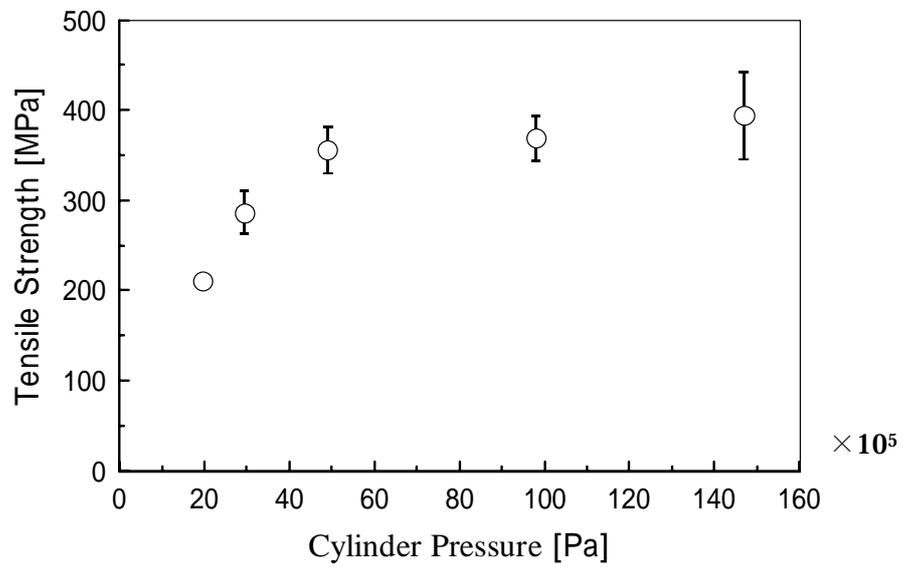
図 5.4(a), (b)に上述の条件で成形した試料を用いて引張り試験した結果を示す。

図より、 $D=1\text{mm}$, $L=10\text{mm}$ のダイを用いて、成形温度を $T=300^\circ\text{C}$ で一定とし、圧力を変化させた場合は、 $P=4.9 \times 10^5$ の圧力をかけた場合を除き、それ以上の圧力では圧力の増加とともに強度は徐々に増加するという結果が得られた。これは、 $P=4.9 \times 10^5$ の圧力で成形した場合には、圧力の不足により押出される速度が低下することによってスウェル比が大きくなるためである。また、成形の際に十分なせん断がかかっていないこともあり、それらの結果として強度が低下したと考えられる。それ以上の圧力では、圧力が増加にともなって高強度が得られる結果を示している。しかし、圧力をあげることにより成形性が著しく低下し成形試料の回収が困難になった。実際に製品を作る場合、成形性も極めて重要であることから、材料特性と成形性のバランスを考えることが重要になると考えられる。

また、 $D=0.5\text{mm}$, $L=1\text{mm}$ のダイを用いて、成形温度を $T=300^\circ\text{C}$ で一定とし、圧力を変化させた場合は、 $D=1\text{mm}$, $L=10\text{mm}$ のダイを用いた場合に比べて、高圧をかけても成形性が損なわれず、圧力の増加とともに引張り強度は飛躍的に増加した。



(a) $D=1\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $T=300^\circ\text{C}$



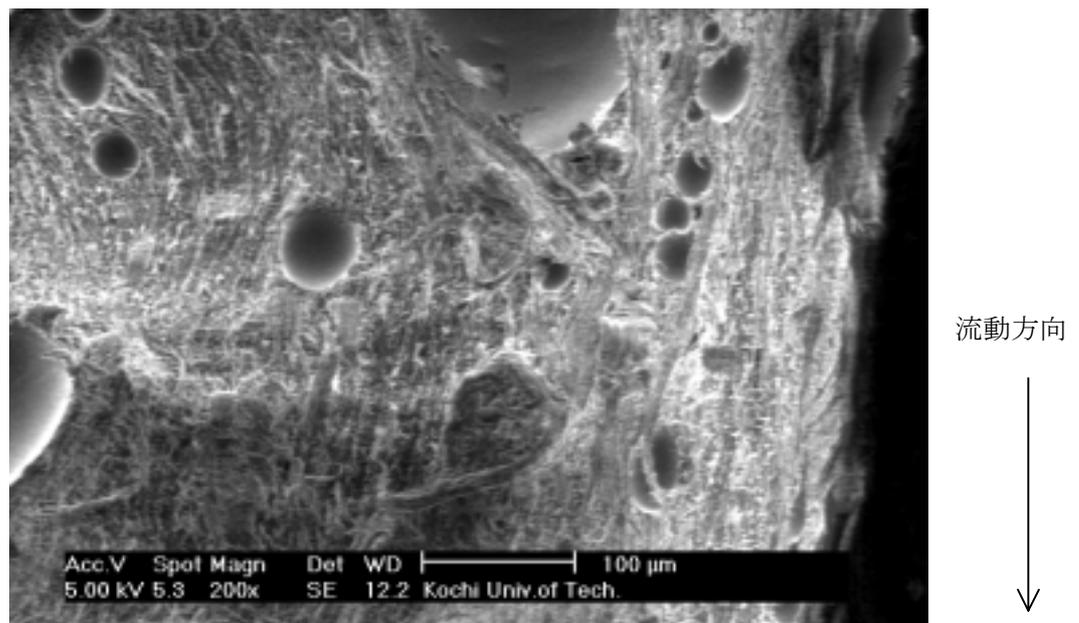
(b) $D=0.5\text{mm}$, $L=1\text{mm}$, $T=300^\circ\text{C}$

図 5.3 成形圧力と引張り強度の関係

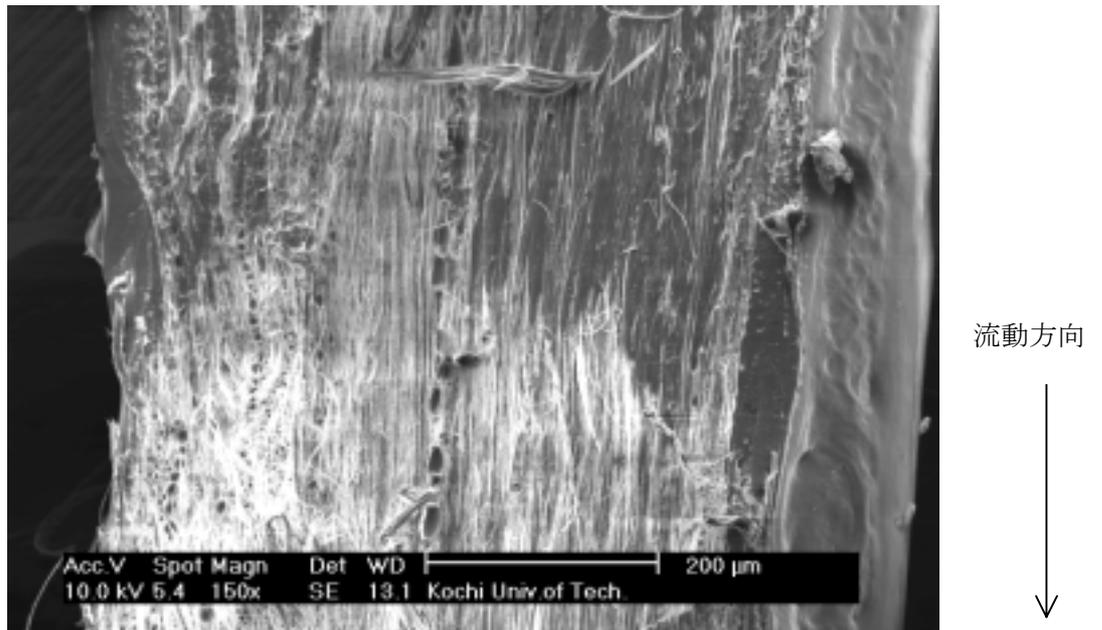
図 5.4(a)は $D=1\text{mm}$, $L=10\text{mm}$ のダイを用いて, $T=300^\circ\text{C}$, $P=4.9 \times 10^6\text{Pa}$ で成形した試料の内部構造をSEMにより撮影したものである. 写真より, 成形物内部には多くの空孔がみられる. これらが引張り強度の低下をもたらせていると考えることが出来る. また空孔部以外の全体的な構造においても, コア構造と思われる配向状態のあまりよくない構造が大部分を占めている.

次に図 5.4(b)は $D=0.5\text{mm}$, $L=1\text{mm}$ のダイを用いて, (a)と同様, $T=300^\circ\text{C}$, $P=4.9 \times 10^6\text{Pa}$ で成形した試料の内部構造写真である. (a)の写真と比べると空孔の数が少なく, 穴の大きさも比較的小さいのがわかる. また構造も, 写真の左側から中央にかけては配向状態のあまりよくないコア構造と思われる構造が見られるが, 中央から右側の部分についてはとても配向状態の良い, スキン構造と思われる構造が見られた. この結果から, ダイの形状によって成形時に形成する構造が全く異なっており, それらの構造が, 成形試料の材料特性に大きな影響を及ぼしていることがわかった.

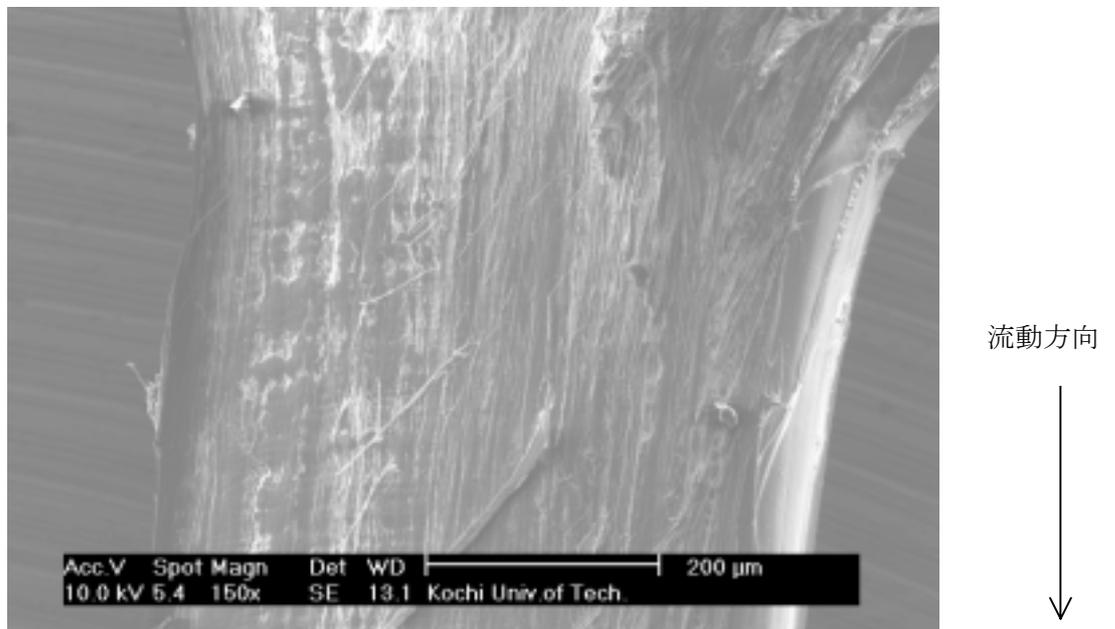
また図 5.4 (c)には(b)と同様のダイを用いて, 圧力を(b)よりさらに高い $P=1.4 \times 10^7\text{Pa}$ で成形した場合の内部構造写真を示す. 写真により, (b)の条件より高圧にすると, 空孔はほとんど見られなくなり, 構造も配向状態の良いスキン構造でほぼ満たされていることがわかる.



(a) $D=1\text{mm}$, $L=10\text{mm}$, $T=300^\circ\text{C}$, $P=4.9 \times 10^6\text{Pa}$



(a) $D=0.5\text{mm}$, $L=1\text{mm}$, $T=300^\circ\text{C}$, $P=4.9 \times 10^6\text{Pa}$



(b) $D=0.5\text{mm}$, $L=1\text{mm}$, $T=300^\circ\text{C}$

図 5.4 内部構造の電子顕微鏡写真

付録2 透過光強度の測定および偏光顕微鏡観察

EX 2. 1 はじめに

液晶の持つ特異な流動特性及びそれらが強度に与える影響を知るためには、粘度などの巨視的なデータに加え、分子配向などの微視的なデータが必要になってくる。本編では、それらを検証するためにSEMによる成形試料の微視構造観察を行った。しかし、これは成形後の試料の観察であり、試料が成形時にどのような変化を起こしているかを検証したものではない。成形時の変化を調べるには熱による転移現象を知る事が必要である。

熱的变化を調べる方法にはいろいろ方法がある。物質はそれぞれの相で分子の凝集状態が微妙に異なるので、隣接する相へ移行するさいにエンタルピー・エントロピーの変化を伴う。そのことを利用して、試料と基準物質の温度差を記録する示差熱分析(DTA, **differential thermal analysis**)と両者の温度差をなくすようにエネルギーを補償する示差走査熱測定(DSC, **differential scanning calorimetry**)などにより物質の熱量を計測する方法がある。これらは、ある一定条件下で物質を加熱、冷却することによって、その物質の物理的性質を測定している。この測定では主に物質の発熱・吸熱から、ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度、相転移温度などを調べることができる。しかし高分子液晶は、それら発熱・吸熱のピークがほとんど現れない場合が多い。本研究においても、Vectra A950[®]を用いて示差走査熱量測定を行ったがピークは現れなかった。

そこで偏光顕微鏡と加熱装置を用いて Vectra A950[®]の温度変化過程で液晶相の構造・分子配列・相転移等を観察し、液晶組織における総計列に依存して起こる現象を調べた。

EX 2. 2 実験方法

実験の前準備としてまず、電気炉を使用しスライドガラスを 240°C に加熱し、その上に 2 種類の試料（ペレット状及び粉碎し粉末状にした物）を乗せ、加熱し熔融させ、薄く引き延ばし、カバーガラスをのせ再結晶化させる。

加熱装置によりその試料を、一定の速度で加熱し、偏光板と検光板が直交ニコルの状態にされた偏光顕微鏡によって温度における試料の状態を観察する。今回の観察では倍率を 100 倍にした。複屈折を伴う液晶配向のスイッチングに応じて、透過光の偏光方向が変わるため、本素子をクロスニコル状態の二つの偏光板で挟めば、光強度の変調が可能となる。配向したポリマーは、その複屈折性により光を透過するため、白色部として認められることが知られている。

加熱装置は、METTLER TOLEDO 社の FP900Thermosystem を使用した。図 6.1 に示してある加熱板により液晶ポリマーを付着させたスライドガラスを上下から一定の速度で加熱する。冷却する場合はモータを使用しファンを回転させ空冷する。

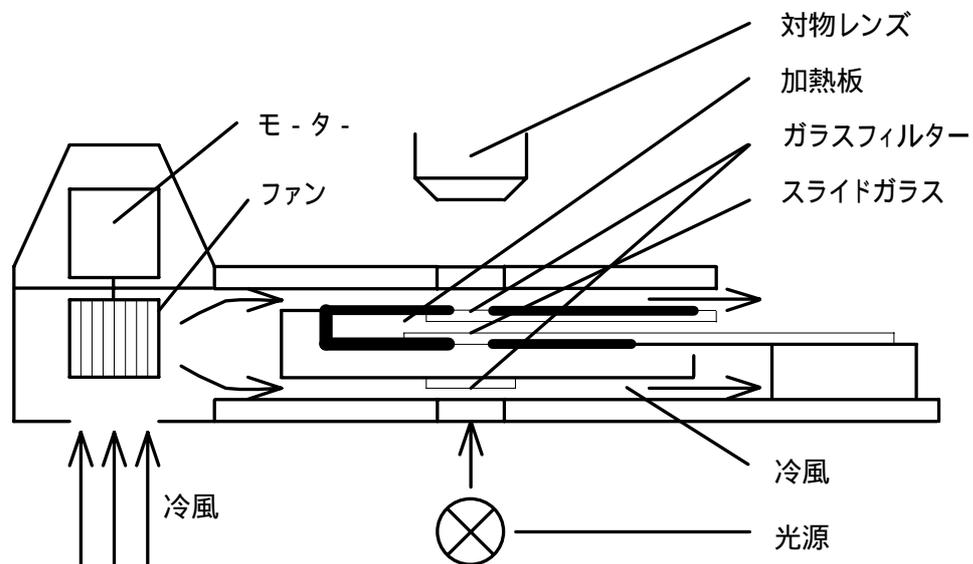


図 6.1 FP900Thermosystem

EX 2. 3 結果と考察

図 5.9 に 3 種類の方法で透過光強度を調べた結果を示す。図中に点線で示される試料 1 は融解させるため、**280°C**で予熱を **30** 分行い、昇温方法は **1** 分間に **1°C**ずつ温度を上昇させたものである。破線で示される試料 2 は予熱を行わずに、昇温方法は **1** 分間に **1°C**ずつ温度を上昇させたものであり、実線で示される試料 **3** は予熱を行わずに、昇温方法は **1** 分間に **10°C**ずつ温度を上昇させたものである。

まず試料 **1** では、**280°C**付近で透過光強度が減少しており、その後、**330°C**付近で透過光強度は著しく増加するという結果が得られた。

次に、試料 2 では、同じく **280°C**付近で透過光強度が減少しており、その後、**340°C**付近で透過光強度は著しく増加している。試料 1 と試料 2 は昇温速度が同じであるが、予熱時間は試料 1 が **280°C**で **30** 分行い、試料 2 は予熱時間をとっていない。このことから、最初の融点と考えられる透過光強度のピーク（液晶相転移温度）は予熱時間の影響を受けず **280°C**付近で生じ、予熱時間を長く取れば **2** 回目に起きるピーク（等方相転移）が低くなることが分かった。

次に試料 3 についても **280°C**付近で透過光強度は減少しており、**2** 度目のピークは **350°C**付近であり、試料 1, 2 より高温で生じている。試料 **2** と試料 **3** が予熱時間は無い状態で昇温させており、違いは昇温速度の違いである。このことから、昇温速度を早くすれば等方相への転移温度は高温側にずれることがわかった。

この上記した 2 つのことから、試料に加える温度の加え方によって、融点（液晶相転移）に関しては影響が見られないものの、等方相転移を起こす温度域が色々変化することが分かった。また本編の実験において、この試料を成形する場合は液晶状態で成形することが高強度を得るために極めて重要であることがわかっている。そのため、今回の実験から成形試料は、十分な予熱時間とり、短期間での成形を行うことで液晶状態を高温まで保持させることが必要であるとわかった。

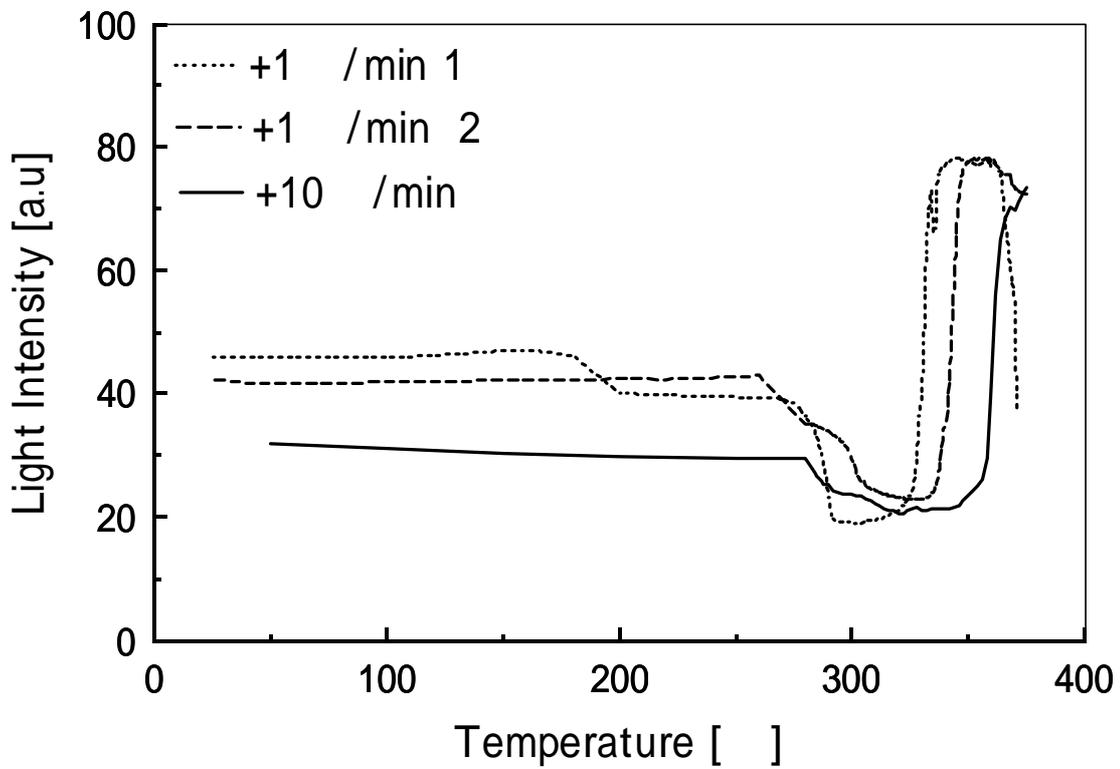


図 6.2 透過光強度と温度の関係（昇温速度比較）

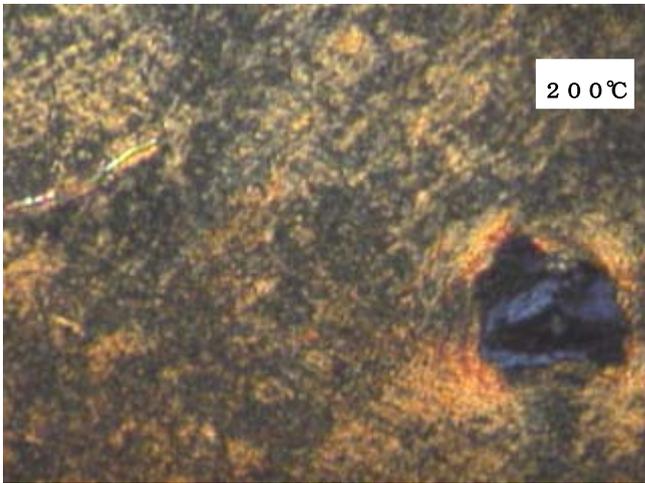
次に図 6.3 は試料 1 の昇温法（280°C で予熱 30 分、昇温速度は 1 分で 1°C）で試料を昇温させたときの構造の変化を偏光顕微鏡で観察したものである。写真からわかるように融点前後の 280°C 付近まで構造の変化は見られない(図 6.3(d)). そして 280°C からは試料が流動を始め 300°C 付近では、最初は少なかった黒い部分が大部分を占めるようになり、茶色の層はほとんど見られなくなった。そしてさらに温度が上昇すると 330°C あたりから強い光を放つ構造の領域が増え、350°C 付近では、ほぼその構造で覆われている。これらの変化が液晶相転移、等方相転移と考えられ、スウェル比や引張り強度に影響を与えていると考えられる。



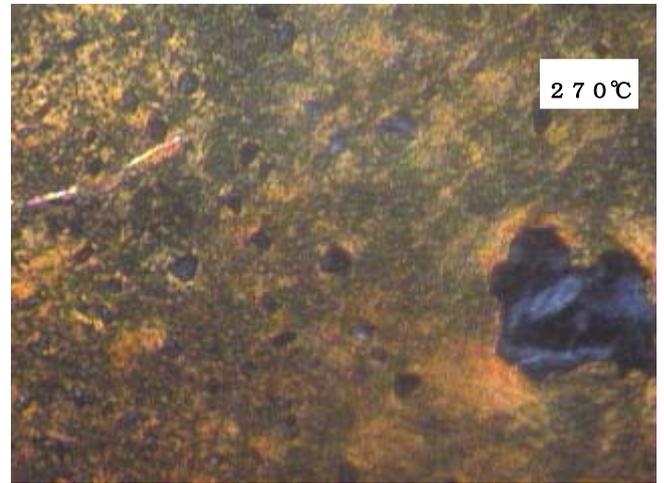
(a)



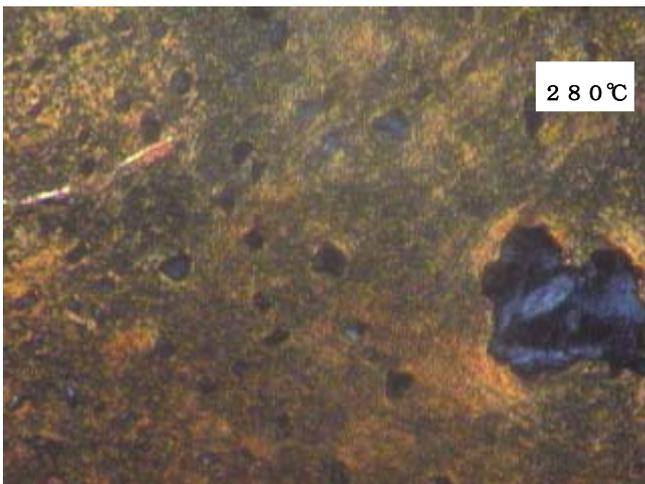
(b)



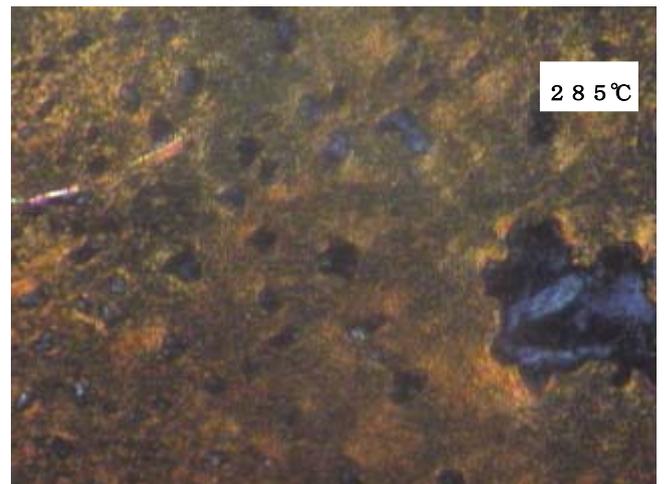
(c)



(d)

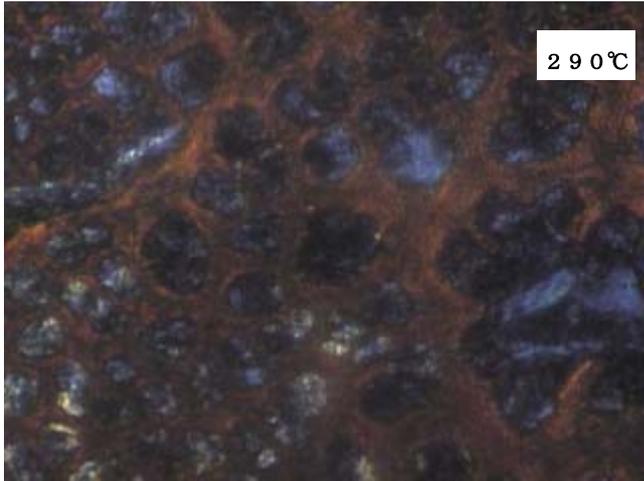


(e)

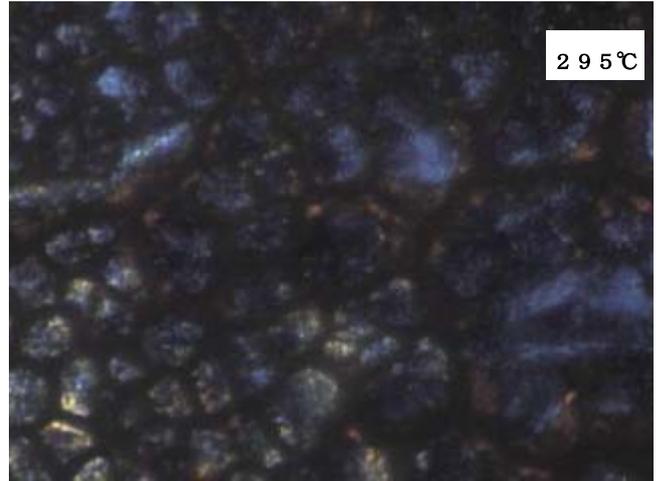


(f)

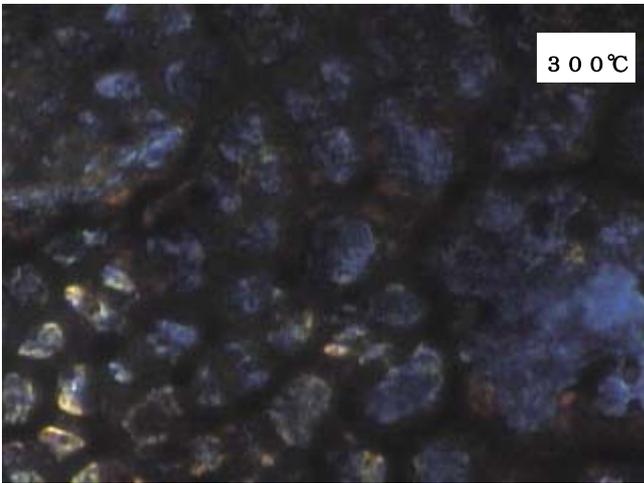
図 6.3 偏光顕微鏡写真 ((a)27°C~(f)285°C)



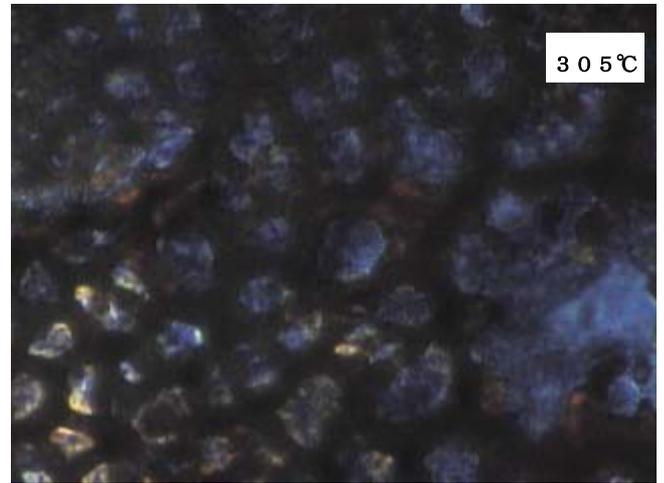
(g)



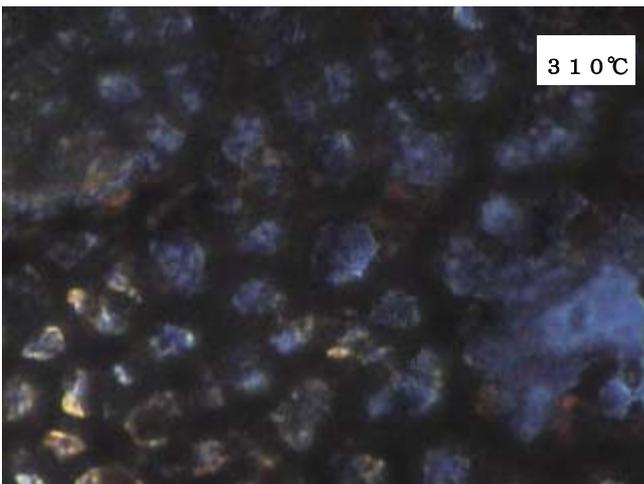
(h)



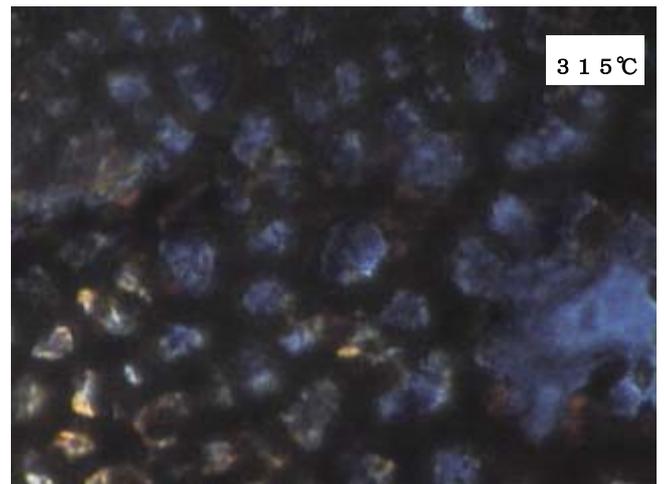
(i)



(j)

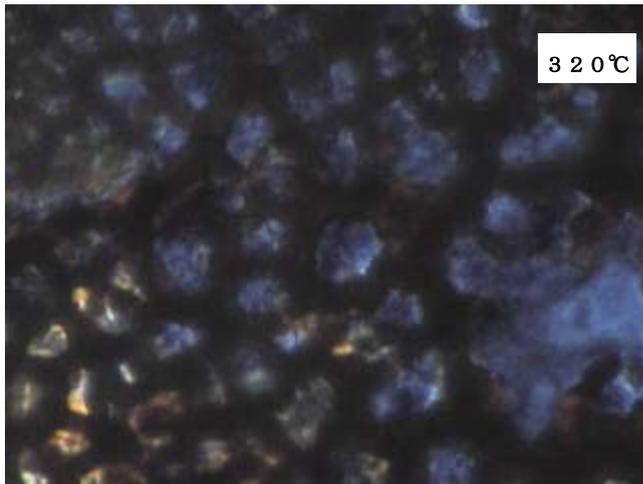


(k)

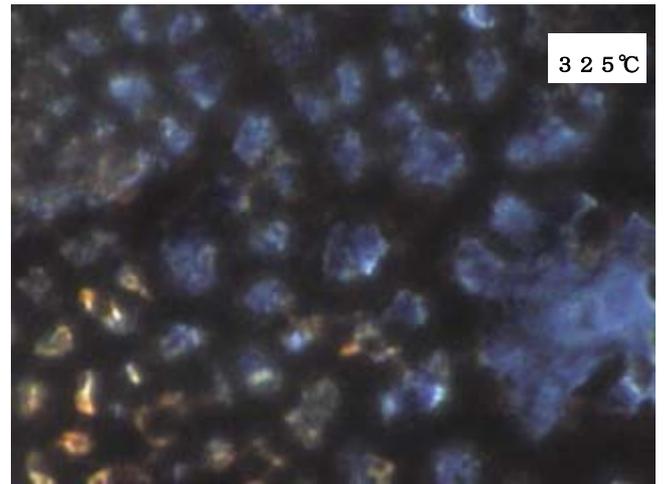


(l)

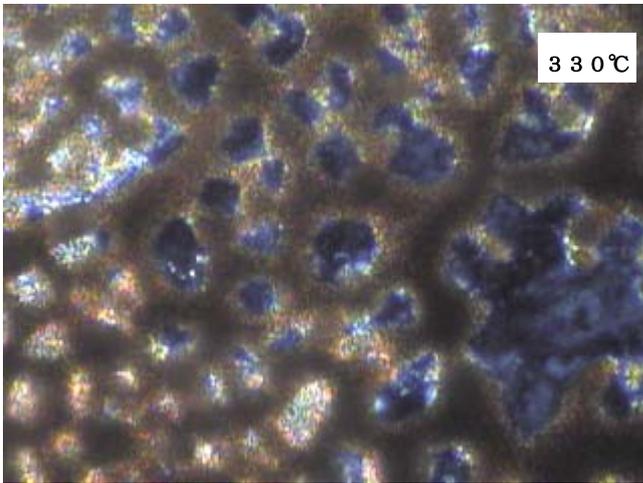
图 6.3 偏光顕微鏡写真 ((g)290°C~(l)315°C)



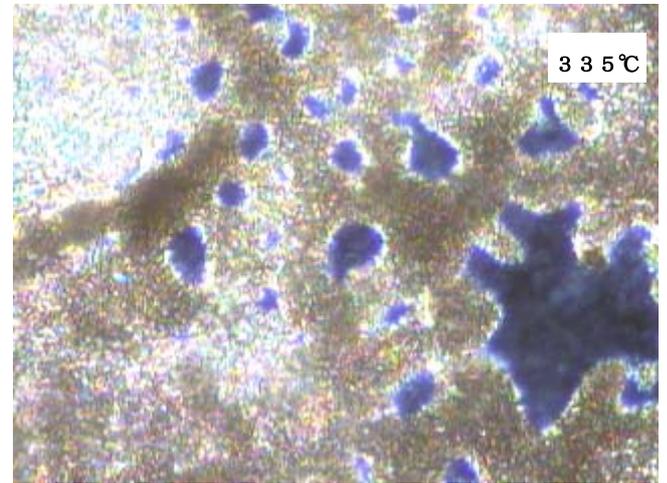
(m)



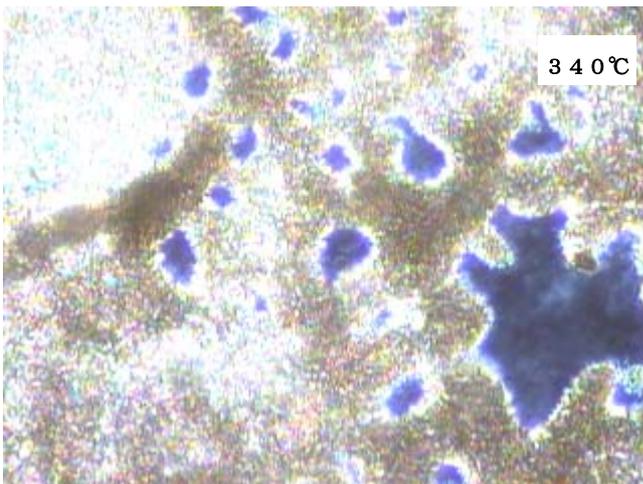
(n)



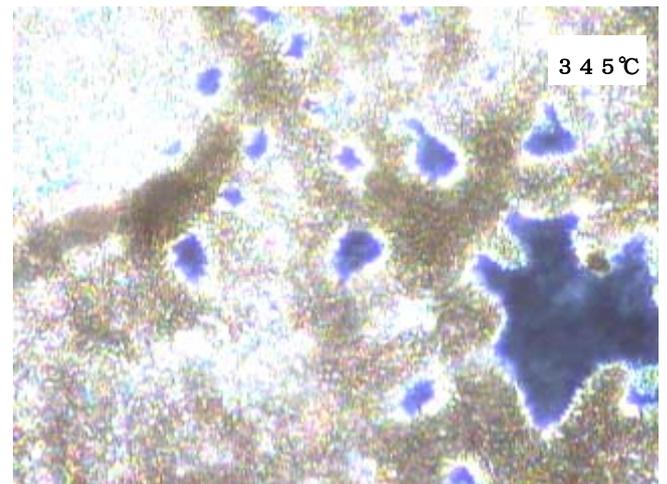
(o)



(p)



(q)



(r)

图 6.3 偏光顕微鏡写真 ((m)320°C~(r)345°C)

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．