

平成 1 5 年度

卒業論文

高分子液晶の成形条件と材料強度の関係

高知工科大学工学部知能機械システム工学科

知能流体力学研究室

岩崎賢司

宮崎修一

竹内正賢(材料強度研究室)

目次

第1章 緒言	
1・1 液晶とは	1
1・2 高分子液晶の種類	2
1・3 高分子液晶の用途	3
1・4 本研究の目的	4
第2章 レオメータによる粘度測定	
2・1 はじめに	5
2・2 成形試料	6
2・3 実験装置	7
2・4 測定方法	8
2・5 ラビノビッチ補正	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 引張り強度の計算方法	13
3・4 結果と考察	14
第4章 結言	16
参考文献	17
謝辞	18

第1章 緒言

1・1 液晶とは

通常，物質は温度の上昇と共に結晶(固体)，液体，気体の三態をとる．しかし，ある種の物質(主に有機化合物)では，結晶から液体へと変化する際にいずれとも異なる状態をとる．この状態を液晶と呼ぶ．まず結晶は，物質を構成する分子の配列に規則性があり，格子と呼ばれる構造をとる．それら分子の配列や間隔は結晶それぞれに固有のもので，分子が自由にその位置を変えることはない．次に液体では，分子の配列は不規則な状態で，その位置も自由に換えられる．そのどちらとも異なる液晶とは，それら結晶(固体)と液体，双方の特性を有する状態のことを指す．つまり，構成分子が結晶のようにその配列にある程度の規則性を持ちながら，液体のようにある程度の流動性をも持っている状態が，液晶状態である．この液晶状態は，三態のいずれとも異なるため「第四の状態」ということができる．

液晶はその存在の発見以来様々な液晶物質が合成され，その応用方法などが研究されてきた．現在液晶といえば，パソコン，テレビ，そして携帯電話などのディスプレイ表示素子としての利用が最も一般に知られており，これには電場や磁場に対する応答性の良さから低分子液晶が使用されている．これに対し，高分子液晶の研究・開発の歴史は浅く，様々な構造の高分子液晶が合成されるようになったのは1970年代も後半のことであった．現在ではそれらより数多くの材料が開発され，防弾チョッキの中身などに使われている高強度・高弾性率繊維やプラスチック補強剤などに応用され，販売されている．

液晶にはいくつかの分類法があり，ある温度領域における温度の変化に対して液晶状態が見られる温度転移形液晶(Thermotropic Liquid Crystal)と，溶媒中の濃度変化により液晶状態が現れる濃度転移型液晶(Lyotropic Liquid Crystal)の二つに分類する方法もある．その二つも，さらにネマチック(nematic)，スメクチック(smectic)，コレステリック(cholesteric)，ディスコチック(discotic)液晶の四種に，分子配向の規則性の違いによりそれぞれ分類される．

1・2 高分子液晶の種類

高分子液晶はまた、分子構造の違いにより、主鎖型、側鎖型、および複合型に分類できる。まず主鎖型高分子液晶は、低分子液晶とよく似た剛直状のメソゲン基(芳香族原子団)と屈曲性の分子鎖が交互に鎖状に連なった形をしている。次に側鎖型高分子液晶は、柔軟な高分子主鎖に主鎖型と同様のメソゲン基が結合したものである。そして複合型高分子液晶は、主鎖型のメソゲン基または分子鎖にさらにメソゲン基を結合させたもので、それぞれ図 1.1 のようになる。

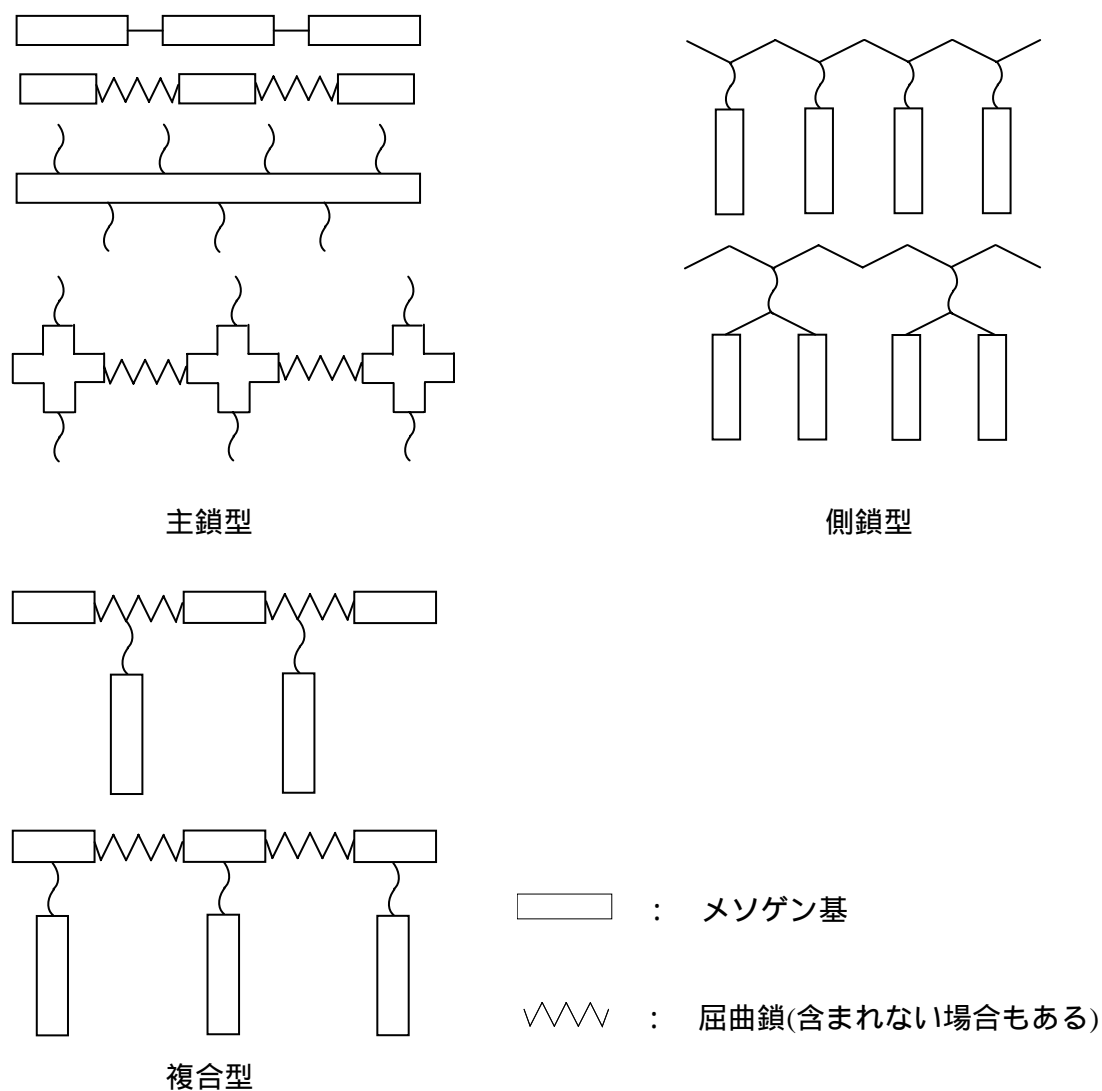


Fig1.1 高分子液晶の配列模式図

1・3 高分子液晶の用途

高分子液晶は、1972年にDuPont社がケブラー®と呼ばれる強度、弾性率、耐熱性に優れた繊維を発表してより活発な研究が行われてきた。現在では、一般的に使用されている汎用プラスチックより機械特性などの性能面エンジニアリングプラスチック、その中でもさらにもう一段高い性能を持つスーパーエンジニアリングプラスチックとして注目されている。これまで、高強度繊維には主にライオトロピック液晶が用いられてきたが、高分子液晶を用いたプラスチック(以下LCP)あるいは樹脂製品の成形においては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。その優れた機械的性質は、多くの分野での応用が可能で、寸法安定性、易加工性は電子・電気関係の精密コネクタや精密ソケットへと生かされ、難燃性はバーンソケットなどの小型部品から、ケースなどの大型部品にいたるまで生かされている。機械関係ではギアや軸受けなどに利用されると共に、耐熱性、対ガソリン性が必要となる自動車、飛行機分野にも進出しようとしている。

上述のようにサーモトロピック液晶が幅広く利用されている要因として以下のような理由がある。

1. 温度転移型であるためライオトロピック液晶とは違い溶媒を使用しない。
2. 液晶状態が現れる温度領域では分子鎖に液体中ほどのエネルギー(熱)与えられないため、分子鎖は平行なドメインを形成する。
3. 2のような液晶状態であるため、分子の絡み合いは少なくわずかなせん断力でも流動方向へ高配向する。
4. 液晶部分が成形時の流動により伸張配向し、フィブリル状に結晶化するため、自ら作る繊維状構造が補強繊維の働きをし、高強度、高弾性率が得られる。
5. 分子構造が主鎖型のため分子鎖は剛直であり、高弾性、高強度、および耐熱性に優れている。

1・4 本研究の目的

今まで述べてきたように、高分子液晶の持つ機械的特性、弾性率や引張強度といったものを最大限引き出すためには、成形加工時における液晶内部の分子配向を高めることがLCPを設計していく上で重要となってくる。現在実用化されている成形品の弾性率や引張強度は理論値には遠く及ばない。特に強度の値は、理想値に対して達成率が10%をようやく超えるという程度である。

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(今回の実験では成形時におけるせん断速度の変化)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。また、後に詳細を述べるが今回実験により得られたデータに対し、より正確な値を出すための補正を得これを考慮することも目的とした。

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、押し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)内のスクリュウ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、押し出し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し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．

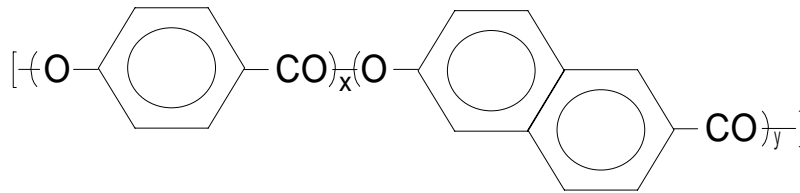


Fig.2.1 Vectra A950[®] 化学構造式

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・4 測定方法

図 2.3 にフローテスト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から予熱開始点として、ここから時間の測定を開始する。予熱開始 10 分後に試験荷重による除圧をしてガス抜きを行い、予熱 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 1cm^2 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、長さ L は 5mm のものを用いた。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 、加圧荷重を $9.8 \times 10^5 \sim 147.1 \times 10^5 \text{Pa}$ で行った。

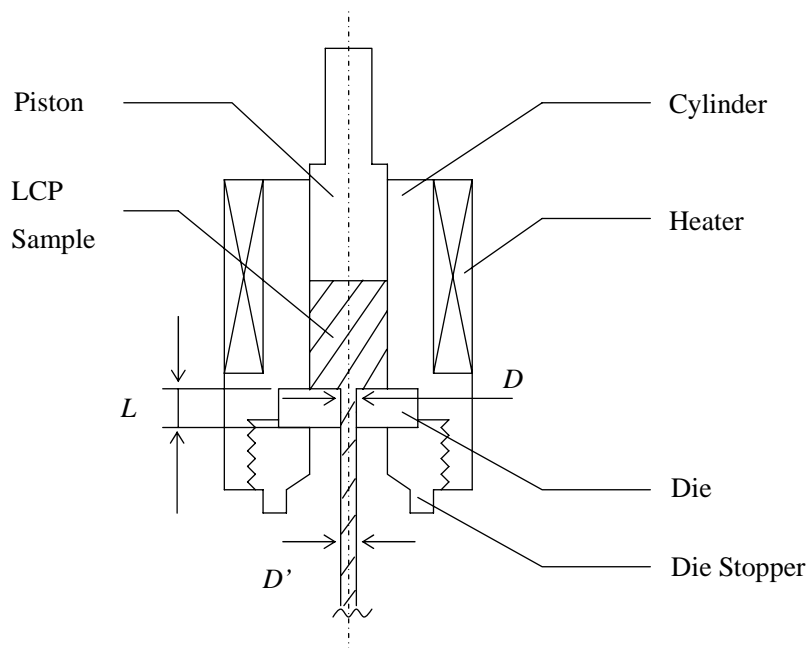


Fig.2.3 フローテストのシリンダ部詳細図

2・5 ラビノビッチ補正

今回実験に用いたフローテストは、先にも述べた各データを出す上で、溶融された試料をニュートン流体として扱い計算している。しかしながら高分子液晶は非ニュートン流体であるため、出された値は真値とは異なる。従って、これを補正することが必要となる。以下に、その詳細を示す。

水や油のような低分子・単一構造を持った物質では、次式で示されるようなニュートンの粘性法則の粘度式が成立し、流動速度の如何にかかわらず粘度が一定となる。

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{一定} \quad (2-1)$$

ただし、 μ はニュートンの粘性則が成立する液体の粘度 (ポアズ, poise または Pa・s), τ はせん断応力 (shear stress, Pa), $\dot{\gamma}$ はせん断速度 (shear rate, s⁻¹) である。

このように、式(2-1)が成立するような液体を一般にニュートン流体(Newtonian)と呼んでいる。これに対して、流動速度によって粘度が変化するような液体を一般に非ニュートン流体(non-Newtonian)と呼んでいる。

ニュートン流体ではせん断速度 $\dot{\gamma}$ に対して粘度 μ が一定になるのに対して、非ニュートン流体では、その粘度 η はせん断速度 $\dot{\gamma}$ とともに変化する。

このように、粘度とせん断速度との関係に、水平的直線性がない液体の粘度式として適用される方法の一つがべき法則(power law)で、次のように表す。

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{ポアズ, Pa} \cdot \text{s}) \quad (2-2)$$

ここで、 k と n は材料固有な係数とする。

式(2-2)の n をべき指数(power law index)と呼び、流動性を示す一つの重要な特性値となる。

そして、円管内におけるせん断速度 $\dot{\gamma}'$ は、中心軸上で 0、壁面で最大値 $\dot{\gamma}'_w$ をもち、せん断応力分布と形態となり、次式で求められる。

$$\dot{\gamma}' = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (\text{s}^{-1})$$

$$\dot{\gamma}'(\text{max}) = \dot{\gamma}'_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (\text{s}^{-1})$$

ただし， Q は容積流出量(cm^3/s)である．

非ニュートン流体の場合には，せん断速度 $\dot{\gamma}_w$ は一般にラビノビッチ補正(Rabinowitch correction)をして次式で与えられる．

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \dot{\gamma}'_w \quad (\text{s}^{-1})$$

ここで， n はべき法則指数である．

今回フローテストにおける実験条件であるピストン荷重をせん断速度に変換するために，過去の粘度とせん断速度の実験値⁽²⁾より $n=0.5662$ としてこのラビノビッチ補正項⁽¹⁾を用いた．

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。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 1mm、長さ約 65mm 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両端はチャックされ、実際に引張り試験を行っている部分の長さは 30mm 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いるが、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 1mm 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、圧縮荷重を電気的に変換するもの）によって破断点荷重（引張り力）を測定した。

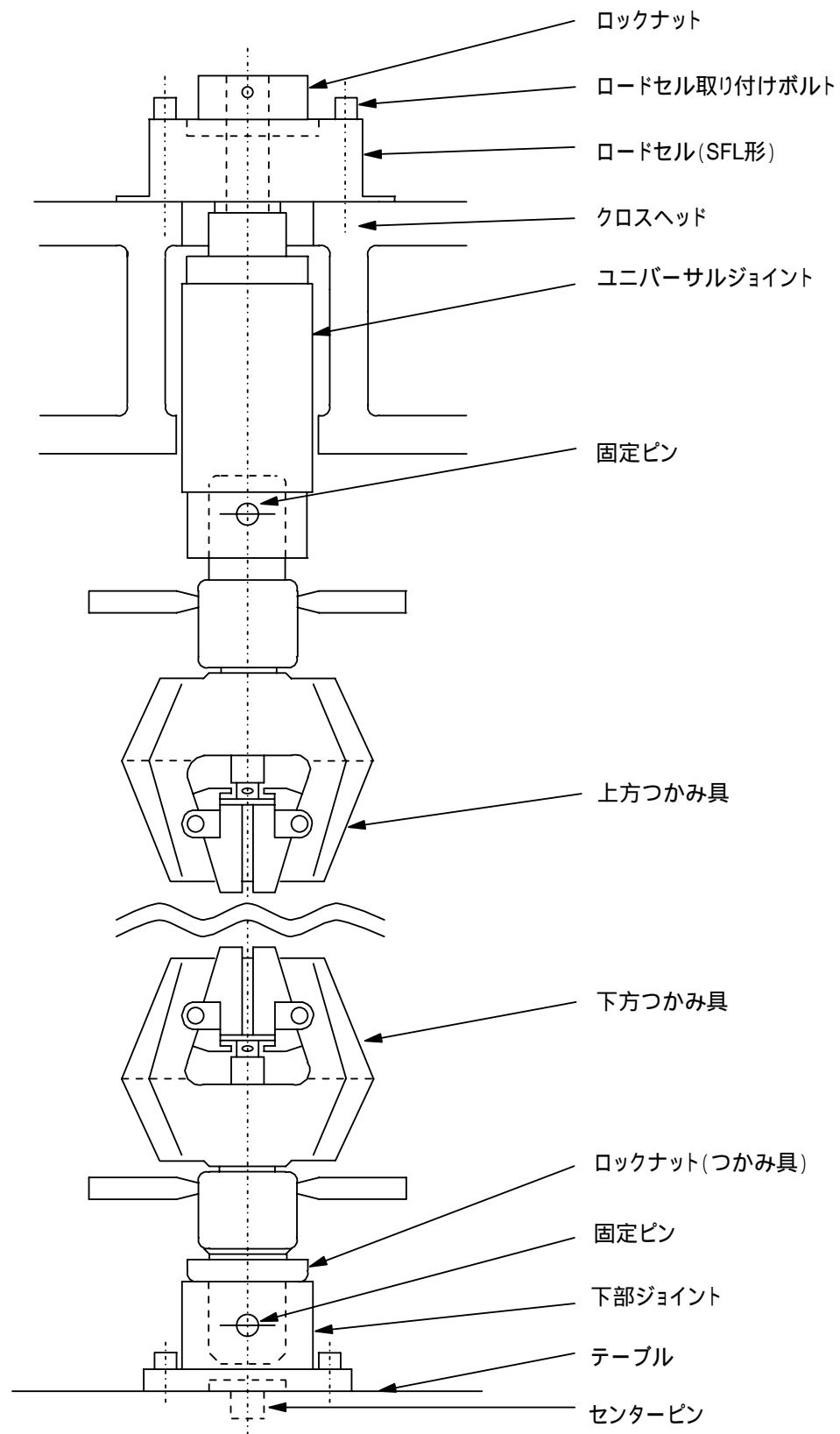


Fig.3.1 島津オートグラフAG-100kNG形機構図
(引張り試験治具外観)

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おり、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．

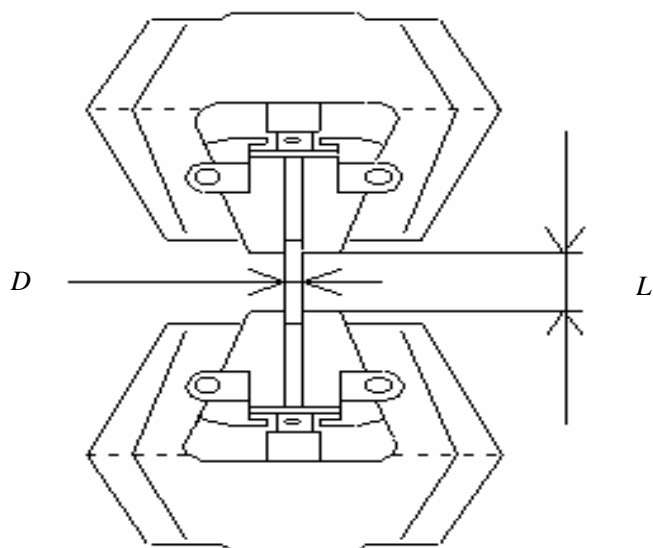


Fig.3.2 島津オートグラフ AG-100kNG 形機構図

引張応力(tension)

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

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10%以下の試料を選び、6点の平均を直径とし断面積を計算した。

次に、穴径 $D=0.5\text{mm}$ 、長さ $L=5\text{mm}$ 、成形温度（シリンダ温度）を 300 ，成形圧力を $9.8 \times 10^5 \sim 147.1 \times 10^5\text{Pa}$ とし、細管押し出し型レオメータを用いてVectra A950[®]を押し出し成形したものを、引張り強度とせん断速度の関係として図 3.3 に示す。図中の二種の点は、熔融した試料をニュートン流体として扱った場合と、非ニュートン流体として扱った場合のものである。そして、非ニュートンの場合には前章で述べたラビノビッチ補正をせん断速度に対し適用した。

図 3.3 中の各点は、押し出し成形を10回行い各成形物から5本分の引張り強度を得、平均したものである。

図より、せん断速度 20000s^{-1} 付近まではせん断速度の増加にともない引張り強度も増加していたが、それ以降は 400MPa ほどでほぼ横這いになっていることが伺える。また、せん断速度はラビノビッチ補正により、補正後が補正前のおよそ二割増となっている。

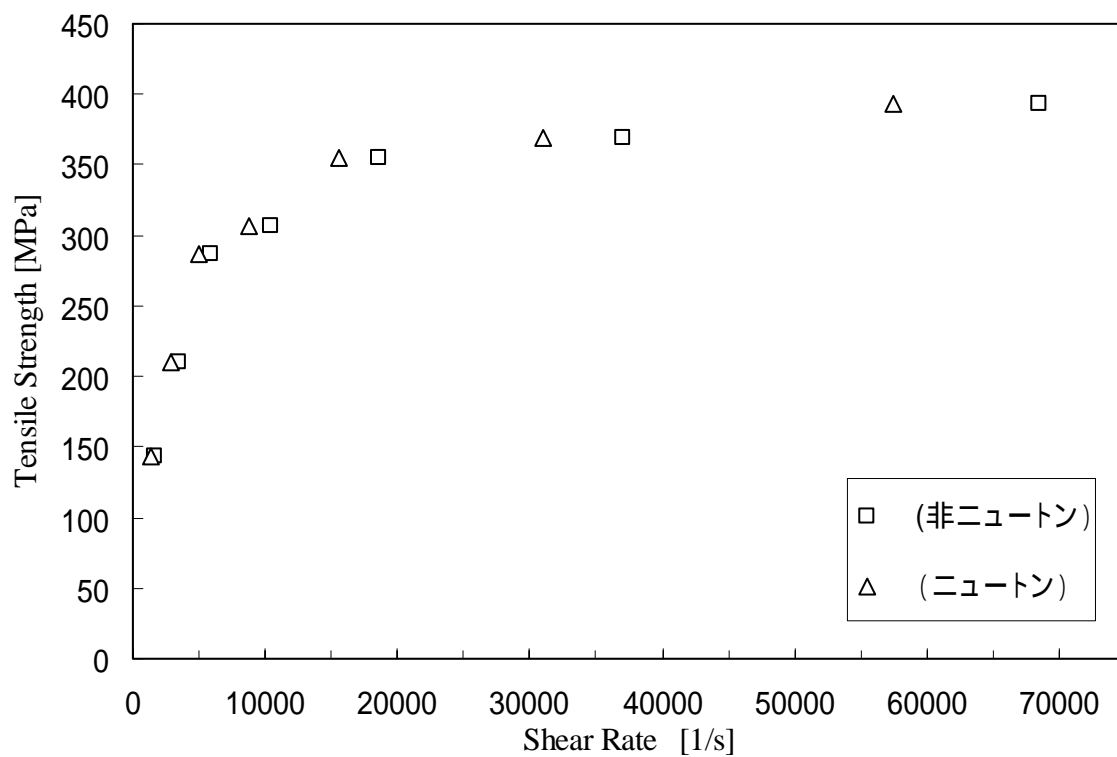


Fig.3.3 引張強度とせん断速度の関係

第4章 結 言

LCP は押し出し成形，あるいは射出成形時にスキン コア構造と呼ばれる多層構造をとる。このスキン コア構造の内，コアと呼ばれる部分では分子の配向が乱れており，成形後の材料強度の低下を引き起こす。

本研究では，サーモトロピック高分子液晶の押し出し成形を行い，せん断速度が LCP 成形物の材料強度に与える影響を調べることを目的とした。

- (1) 引張強度はせん断速度の増加と共にその強度を増していったが，せん断速度 20000s^{-1} 付近以降 400MPa 弱でほぼ横ばいとなっている。
- (2) ラビノビッチ補正を行うことによって，より正確なせん断速度の値を得ることができるようになった。

参考文献

- (1) 大柳康，エンジニアリングプラスチック - その特性と成形加工 - ，森北出版(株)，
(1985)，65-70
- (2) 荒木克彦，繊維充填液晶ポリマーの粘弾性に関する研究，
(2001)，82

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，楠川量啓教授を始め材料強度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．