

液晶高分子プラスチックの引張強度に及ぼす伸長流動の影響

Effect of Extensional Flows on Tensile Strength of Polymer Liquid Crystal Plastic

システム工学群

流体工学研究室 1230149 前河 俊大

1 緒言

現在、液晶に関する製品に代表されるのは低分子液晶を活用したテレビやスマートフォンなどのディスプレイである。一方で高分子液晶は、エンジニアリングプラスチックとして、耐震補強材等に応用されている。液晶プラスチックの高強度・高弾性率は棒状分子が成形物内部で高配向状態を形成することで実現している。しかし、高分子液晶の成形物において、その断面積が大きくなると単位面積当たりの強度が低下することが知られており、その応用は繊維状の成形物に限定されている。図1は、液晶プラスチックの円柱状成形物の縦断面の電子顕微鏡画像および棒状分子の配向状態の模式図である。電子顕微鏡画像より、成形物中心領域および表面領域で内部構造に明らかな違いが生じており、スキン-コア構造の形成が確認できる。模式図のように、表面領域で棒状分子が成形物の軸方向に高配向状態をとるのに対して、中心領域では分子は低配向状態をとる。これらは、成形時の液晶流動と関係しており、高せん断流れとなる表面領域では分子が流れ方向に整列し、低せん断流れとなる中心領域では分子が整列しない。液晶プラスチックの更なる高強度化には、分子が低配向状態となるコア領域の縮小・消滅が課題となる。

本研究では、液晶プラスチックの高強度化を目指し、伸長流を利用することで成形物中心領域における分子の低配向状態の改善を試みる。具体的には、成形過程において縮小流れ（せん断+伸長流動）を生じさせた成形物の引張試験を行い、伸長流が液晶プラスチック成形物の強度に及ぼす影響を調べる。

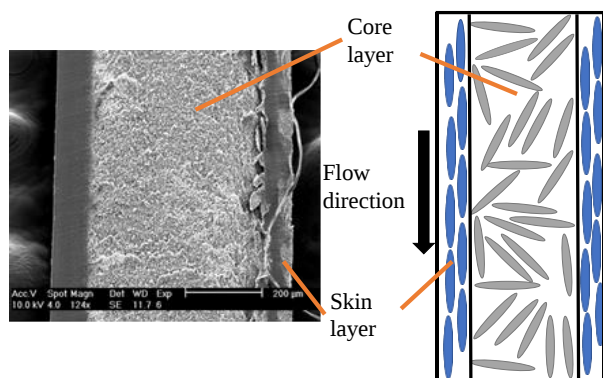


Fig. 1 Electron microscope image and molecular orientation of molded liquid crystal plastic

2 予備計算

実験の前に、流動中の高分子液晶分子の配向挙動についての予備計算を行う。分子の配向状態を表す秩序パラメータテンソル Q の支配方程式²⁾は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{GQ}{Gt} = & -6D \left\{ \left(1 - \frac{U}{3} \right) Q - UQ \cdot Q + \frac{U}{3} Q : Q \delta + U(Q : Q)Q \right\} \\ & + \frac{2}{3} \beta A + \beta \left\{ A \cdot Q + Q \cdot A - \frac{2}{3} (A : Q) \delta \right\} \\ & - \frac{\beta}{2} \{ (A : Q)Q + A \cdot Q \cdot Q + Q \cdot A \cdot Q + Q \cdot Q \cdot A - \\ & [(A \cdot Q) : Q] \delta \} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで G/Gt は共回転微分、 D は回転拡散係数、 δ はクロネッカーのデルタ、 A はひずみ速度テンソルである。また、 $U(=5.0)$ は無次元のネマティックポテンシャル強度、 $\beta(=0.9)$ は分子間力および分子形状に関するパラメータである。この式を無次元化した後、無次元せん断速度 $\dot{\gamma}^*$ および無次元伸長速度 $\dot{\epsilon}^*$ の流動下での分子の主配向方向 (Q の最大固有値に対応する固有ベクトル) と流動方向とのなす角 θ_n の時間変化について4次精度のRunge-Kutta法を用いて数値計算を行う。

図2は、 $\dot{\gamma}^* = 10$ および 20 の単純せん断流中の分子の主配向角の時間変化を表す。 $\dot{\gamma}^* = 10$ の場合には、 θ_n が時間とともに下がり続ける ($\theta_n = -90^\circ$ と 90° は等価である)。すなわち、主配向方向が回転し続け、高配向状態が得られない。一方、 $\dot{\gamma}^* = 20$ の場合には、 θ_n が時間とともにわずかに低下した後、一定値に至っており、流れ方向への高配向状態を示している。この結果は、図1に示した液晶プラスチックの成形物における表面近傍の高配向状態、中心近傍の低配向状態を再現できている。

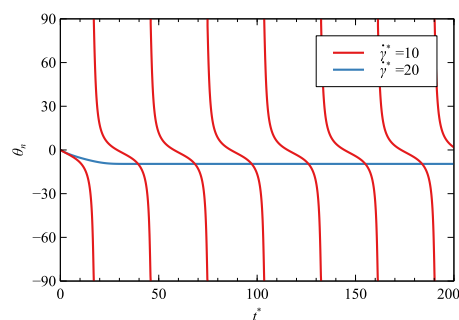


Fig. 2 Evolution of molecular orientation angle under shear flow

次に、分子が回転し続けるせん断速度において、伸長流れ成分の印加が分子の配向挙動に与える影響について考察する。図3は、 $\dot{\gamma}^* = 10$ および $\dot{\epsilon}^* = 0, 1, 1.5, 2$ の場合の分子の主配向角の時間変化を表す。 $\dot{\epsilon}^*$ が増加するにしたがって、分子の回転周期が低下する。さらに $\dot{\epsilon}^* = 2$ では、分子はもはや回転しなくなり、 $\dot{\gamma}^* = 20$ の単純せん断流れの結果と類似の挙動を示している。すなわち、伸長流成分の印加が低せん断速度領域における分子の回転挙動を抑制し、液晶プラスチック成形物のコア領域における高配向状態の実現が示唆されたとと言える。

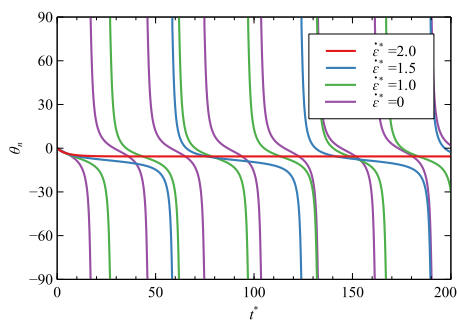


Fig. 3 Effect of extensional flows on molecular behaviors

3 実験方法

液晶プラスチックの押出成形に用いたフローテスタ((株)島津製作所, CFT-500D)の加圧押出部を図 4(a)に示す. シリンダとピストンが成形温度に加熱された状態でシリンダ内に約 1.5g の高分子液晶試料 (ポリプラスチック株式会社, Vectra A950) を充填する. 20 分間の予熱およびエア抜きの後, ピストン上部に荷重を印加することで, 液晶材料は装置下部に取り付けられたダイを通して押し出される. ダイ穴にテーパ角 α を設けることで, 成形時の縮小流れ (せん断+伸長流れ) を実現する. 図 4(b)は本研究で用いた 3 種類のテーパ穴を有するダイの断面模式図である. ストレート穴と合わせて 4 種類のダイ ($\alpha=0^\circ, 28^\circ, 60^\circ, 90^\circ$) の出口直径は 1mm に統一されており, ダイを変えることで成形時の伸長流の強さを変えることができる.

Vectra A950 のネマティック液晶転移温度は 278°C , 推奨成形温度は $280^\circ\text{C} \sim 315^\circ\text{C}$ とされており, 本研究では成形温度 $T=295^\circ\text{C}$ とする. また, 押出圧力 $P=2\text{MPa}$ とする.

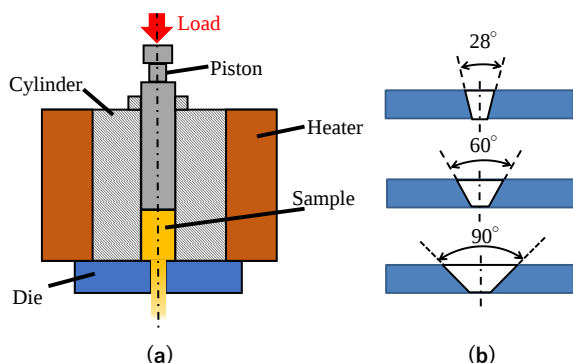


Fig. 4 Schematics of extrusion section and tapered dies

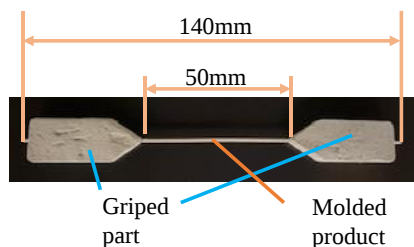


Fig. 5 Molded liquid crystal plastic with griped parts

引張試験機((株)島津製作所, オートグラフ AG100kNG)を用いて, 製作した液晶プラスチック成形物の強度計測を行った. 図 5 は引張試験用にエポキシパテで被持持部が設けられた液晶プラスチック成形物の模式図である. 成形物の全長は 140mm であり, 引張荷重がかかる部分の長さは 50mm である. 0.5mm/min の速さで破断までの引張荷重試験を行う.

4 結果と考察

各テーパ角 α のダイを用いて成形された液晶プラスチック成形物の荷重と変位の関係を図 6 に示す. 図より, ダイのテーパ角に依存して, 成形物の荷重-変位特性が異なることが分かる. $\alpha > 0^\circ$ (テーパ穴) の成形物の場合には変位量 $0.3 \sim 0.5\text{mm}$ で降伏点が現れ, 降伏点の出現以降も変位に対して荷重の増加が見られる. 一方, $\alpha = 0^\circ$ (ストレート穴) の成形物では, 降伏点は現れず, 変位に対して荷重が単調に増加する. また, 破断荷重が小さいほど変位量大きい傾向が見られる.

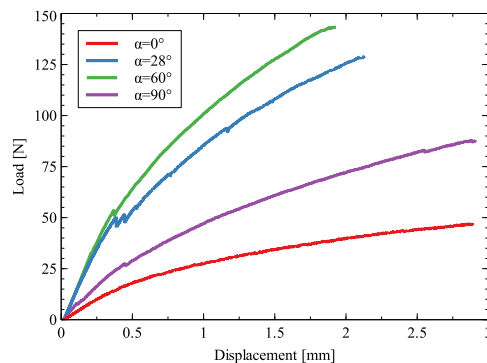


Fig. 6 Load-displacement relation of liquid crystal plastics

次に, 破断荷重とテーパ角 α の関係を図 7 に示す. テーパ角 $\alpha \leq 60^\circ$ の領域では, α の増加とともに, 破断荷重は増加する. 一方, $\alpha = 90^\circ$ の場合には, 破断荷重は $\alpha = 0^\circ$ の場合よりは大きいものの, 他のテーパ角の場合と比較して低下している. 高分子液晶がダイ穴を通過する際の伸長速度成分はテーパ角が大きいほど大きいことが期待される. 一方で, テーパ角が増大すると, 材料のダイ穴通過時の流動方向と成形物の軸方向の間に大きな差異を生じてしまう. その結果, $\alpha = 90^\circ$ の場合には, 流動による液晶分子の配向方向が成形物の軸方向から大きく外れ, 強度の低下が生じたと考えられる.

以上の結果より, 液晶プラスチックの押出成形において, テーパ角を有するダイ穴を用いた伸長流を利用することで, ストレート穴を用いた場合に対して, 成形物の破断強度が向上することを明らかにした. さらに, テーパ角 $\alpha = 60^\circ$ の場合に, ストレート穴の場合に対して約 3 倍の破断強度を実現した.

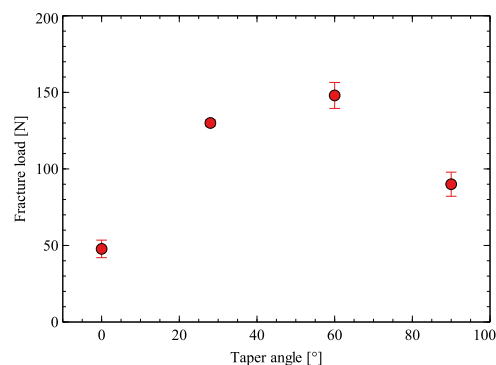


Fig. 7 Effect of taper angle of die on fracture load

文献

- (1) 飯村一賀, 浅田忠裕, 安部明広, "液晶高分子-その基礎と応用-", シグマ出版(1989)
- (2) Tomohiro Tsuji, Alejandro D. Rey, " Orientation mode selection mechanisms for sheared nematic liquid crystalline materials", Phys. Rev. E, 57, (1998) 5609