

低融点 LCP と他樹脂との複合化による 特性改善と用途展開

木原 正博, 石津 忍 上野製薬 (株) LCP 事業部技術開発部

1 液晶ポリマー (LCP) について

液晶ポリマー (LCP : Liquid Crystal Polymer) はスーパーエンジニアリングプラスチックに分類される熱可塑性プラスチックである。LCP の代表的なモノマー構成を図 1 に示すが、その樹脂名は化学構造に基づいた名称ではなく、熔融時に液晶相を形成するポリマー (主にポリエステル) の総称である。剛直なモノマーにより構成されているため、汎用プラスチックと比較して様々な特長を有している。

LCP の具体的な特長としては、射出成形時の流動性、高強度、高弾性率、耐熱性、耐薬品性、低アウトガス性、寸法安定性、低誘電正接、ガスバリア性および振動減衰性などが挙げられる。

LCP の主な用途としては、SMT コネクタや電気・電子部品用途が 8 割以上を占めている (図 2)。これらは LCP の特長が存分に活かされた用途であるものの、その使用分野は限定的と言える。LCP の有する特長を他の分野でも活かさないかと、当社では LCP の用途開発に取り組んでいる。

当社は LCP の主原料である *p*-ヒドロキシ安息香酸と 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の世界的メーカーである

ことの優位性を活かし、モノマー構成を工夫した特長ある LCP ベースレジンを開発している。特に、全芳香族の骨格を維持しながら低温加工性を特長とした低融点タイプ (融点 220℃) から、高耐熱を特長とした高融点タイプ (融点 340℃) まで、幅広い LCP グレードを展開している点は当社の独自性と言える。

本著では、低融点 LCP の特長と、他樹脂と LCP の複合材である「TECROS」の特長を中心に紹介する。

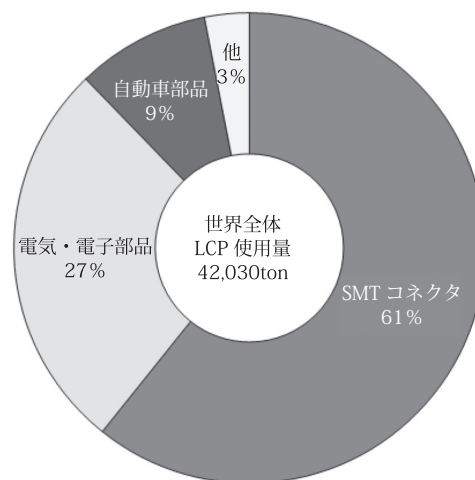


図 2 LCP の用途別需要 (2017 年実績) ¹⁾

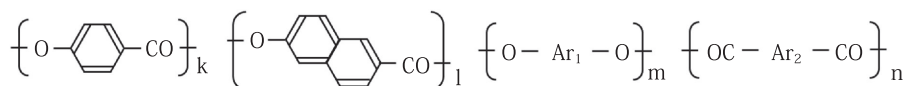


図 1 液晶ポリマーの構成モノマー例

2 低融点 LCP について

多くの LCP は融点が 280℃以上の耐熱性の高いプラスチックであるが、当社では、他樹脂と LCP の複合化を目的として低融点 LCP (UENO LCP A-8100, 融点 220℃) を開発、上市している (図 3)。

他樹脂と LCP の複合化は以前から広く検討されているが、融点の高い材料と融点の低い材料を複合化することは熱分解等の課題から難しく、限定的であった。しかし、低融点 LCP A-8100 を開発したことにより、これまで難しかった耐熱性の低い汎用プラスチック等との複合化が容易となった。

また、A-8100 は低融点ながら全て芳香族モノマーで構成されており、融点を除いた LCP の特長をそのまま保持しているため、他樹脂に LCP を添加することで、LCP の特長(振動減衰性や剛性, 強度, ガスバリア性など)を付与することができる。

更に、当社では融点が約 280℃である高強度 LCP (UENO LCP A-5000) も保有している。これらの融点の

違いを利用すると、他樹脂との組合せの際に、加工面で相性の良い LCP を選択することが可能となる。

UENO LCP と他樹脂との物性比較のため、低融点 LCP A-8100, 高強度 LCP A-5000, ポリプロピレン (PP), ポリエチレン (PE) およびポリエチレンテレフタレート (PET) の各物性を表 1 に示す。

3 低融点 LCP と他樹脂との複合材「TECROS®」について

前述のような技術的背景を元に、UENO LCP と他樹脂を複合化した高機能ポリマーについて当社で開発検討を進めていたが、2017 年 10 月開催の国際プラスチックフェアにて、この高機能ポリマーを「TECROS® (テクロス)」の商標名で初公開した (図 4)。

現在、TECROS としては PP と LCP の複合材である P シリーズ, PE と LCP の複合材である E シリーズ, PET と LCP の複合材である T シリーズを上市している (図 5)。以下、これらの材料について紹介する。

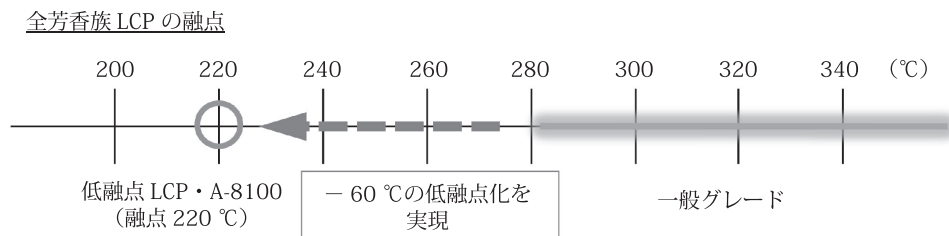


図 3 当社開発の低融点 LCP A-8100 の融点

表 1 各材料の機械物性および酸素ガス透過度

材料名	機械特性 (ISO)					熱的特性		酸素ガス透過度 (1.5mm 厚み) cm ³ /m ² ・24h・atm
	引張		曲げ		Charpy 強度 ノッチ有 kJ/m ²	融点 ℃	DTUL (0.45MPa) ℃	
	強度 MPa	弾性率 GPa	強度 MPa	弾性率 GPa				
LCP A-8100	95	20.6	161	10.5	56	220	171	0.03 以下
LCP A-5000	164	11.4	147	7.5	62	280	217	0.03 以下
ホモ PP	29	1.5	42	1.4	1.6	165	90	32
HDPE	22	1.2	27	1.2	5.8	135	72	24
ホモ PET	51	2.4	77	2.3	1.8	250	74	1.2



図4 TECROS® ロゴ

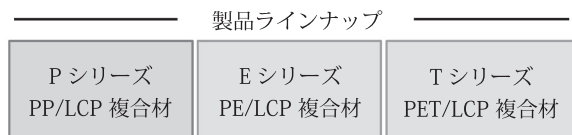


図5 TECROS 製品ラインナップ

4 PP と LCP の複合材 TECROS P シリーズ

ポリプロピレン (PP) はコンテナボックスやポリバケツ、自動車用内外装部品に多く使用されているポリマーである。

TECROS P シリーズは低融点化した UENO LCP と PP との複合材であり、ホモ PP とブロック PP の 2 種類をベースとした材料を展開している。PP に LCP を添加することにより、弾性率や耐熱性が向上する(図6, 図7)。また、LCP は紫外線照射や降雨による耐候強度が保持されることから、PP に LCP をブレンドすることによ

ても、耐候強度の保持を確認している(図8)。ただし、耐候強度の保持効果は高いものの、ナチュラル色で使用する場合は紫外線照射によって色調の変化を伴うため、色調変化を嫌う用途では黒着色をするなどの工夫が必要である。

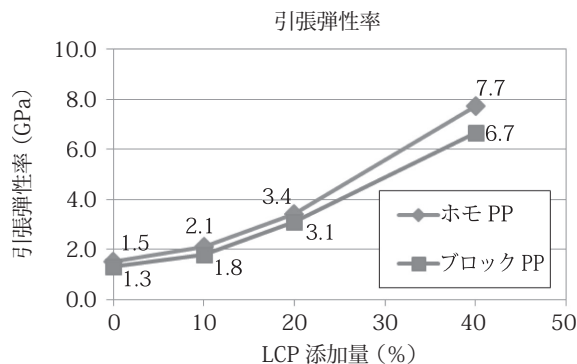


図6 TECROS P シリーズの引張弾性率

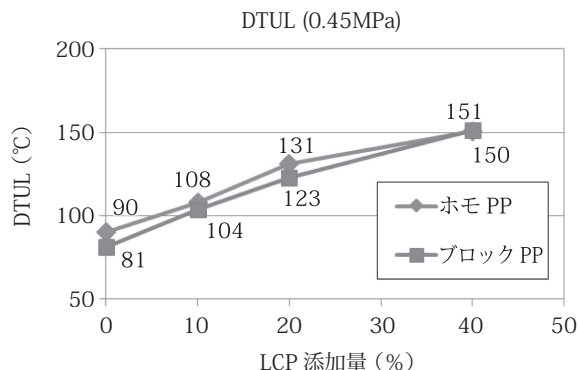
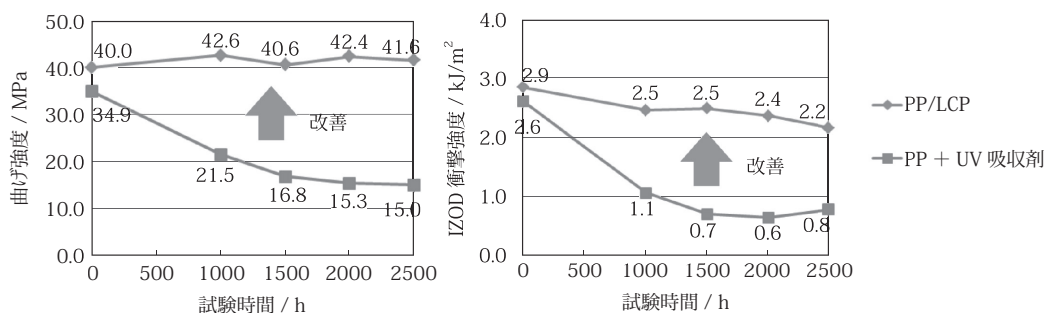


図7 TECROS P シリーズの荷重撓み温度 (DTUL)



- ・試験条件 スーパーキセノンウェザーメーター (SX2D-75 スガ試験機 (株) 製)
放射照度 180mW/cm², ブラックパネル温度 63 ± 1℃
120 分照射中 18 分間噴霧サイクル, 最大 2500 時間
- ・試料
① PP/LCP = 90/10
② PP + 紫外線吸収剤 0.2%

図8 TECROS P シリーズの耐候強度

これまで紹介したデータは添加剤等を使用せずにブレンドした場合の物性であるが、添加剤を工夫することにより、効果的に物性を改善させる検討も進めている。無機フィラーを使用せず、LCP 比率はそのままに引張強度と引張弾性率を向上させている（図 9、図 10）。

P シリーズの用途としては、耐候強度を活かした自動車部品や土木製品などを想定している。

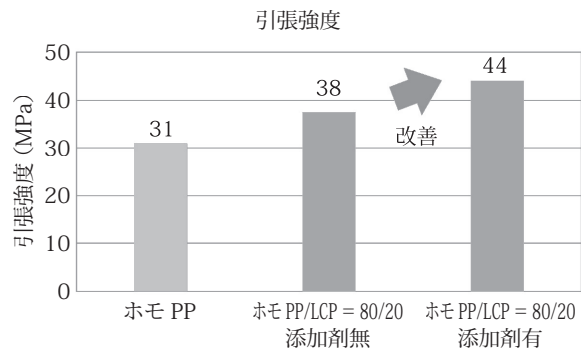


図 9 添加剤使用による引張強度の変化

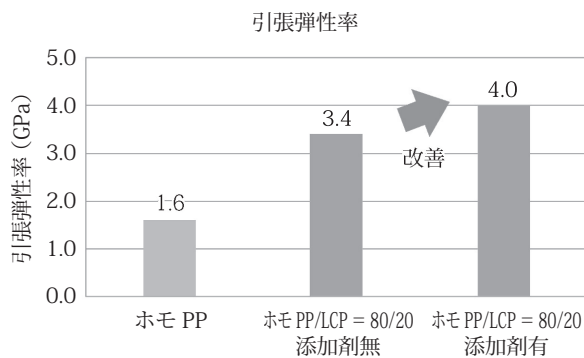


図 10 添加剤使用による引張弾性率の変化

によって、強度や耐熱性が向上する（図 11、図 12）。また、LCP の優れた特性の一つである制振特性は、スピーカーやイヤホンの振動板用途として活かされているが、この特性もまた、LCP をブレンド成分として用いた場合でも発揮される。HDPE に LCP を添加することで、HDPE の制振性が向上する（図 13）。

用途としては、制振性を活かした制振材料などを想定している。

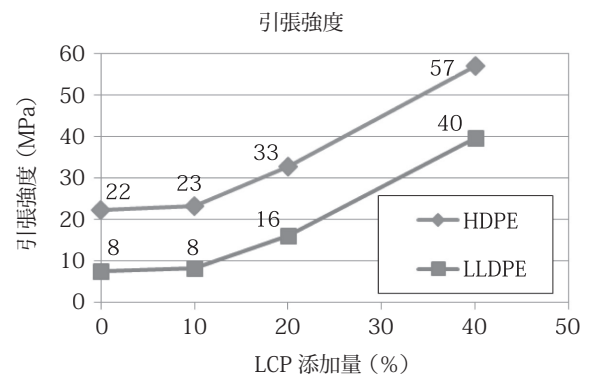


図 11 TECROS Eシリーズの引張強度

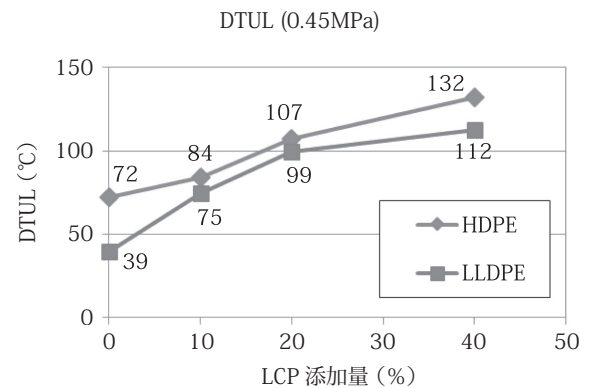


図 12 TECROS Eシリーズの荷重携み温度 (DTUL)

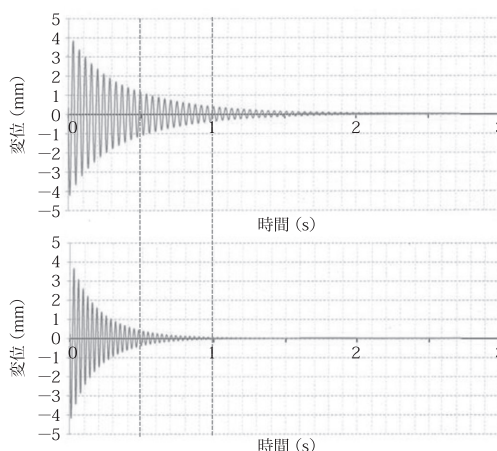
5 PE と LCP の複合材 TECROS E シリーズ

ポリエチレン (PE) はレジ袋や包装フィルム、ペットボトルのキャップに多く使用されているポリマーである。

TECROS E シリーズは低融点化した UENO LCP と PE との複合材であり、HDPE と LLDPE の 2 種類をベースとした材料を展開している。PE に LCP を添加すること

① HDPE 単独

② HDPE/LCP = 70/30



- ・試験条件 0.8mm 厚みの短冊試験片を、片持ち梁法で振動減衰測定。
(制振性が優れるほど速やかに収束)
- ・試料 ① HDPE 単独
② HDPE/LCP = 70/30

図 13 TECROS E シリーズの制振特性

6 PET と LCP の複合材 TECROS T シリーズ

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、ペットボトルやフルーツのパック、繊維などに使用されているポリマーである。

TECROS T シリーズは UENO LCP と PET との複合材であり、PET はホモ PET (融点 250℃)、共重合 PET (融点 230℃)、低融点 PET (融点 190℃) を使用した 3 グレードの材料を展開している。PET の特徴に合わせ、

ホモ PET、共重合 PET とのブレンドには UENO LCP A-5000 (融点 280℃) を、低融点 PET とのブレンドには低融点 UENO LCP A-8100 (融点 220℃) を使用している。LCP との複合化によって強度や耐熱性が向上する (図 14, 図 15)。また、LCP は酸素ガス透過度や水蒸気透過度が低く、ガスバリア性が高いため、PET に LCP を添加することにより、ガスバリア性が改善される (図 16, 図 17)。

用途としては、ガスバリア性を活かしたボトルや包装材料などを想定している。

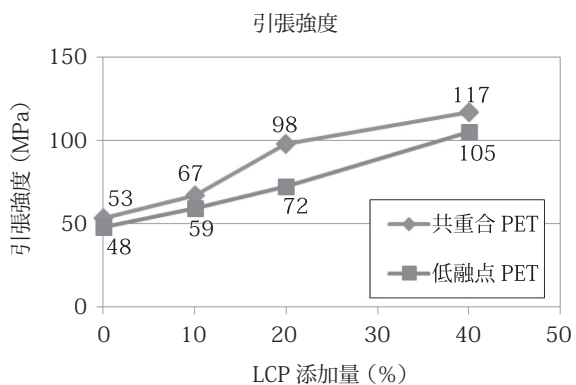


図 14 TECROS T シリーズの引張強度

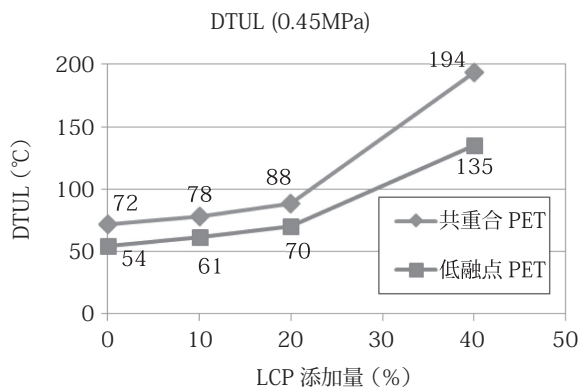


図 15 TECROS T シリーズの荷重撓み温度 (DTUL)

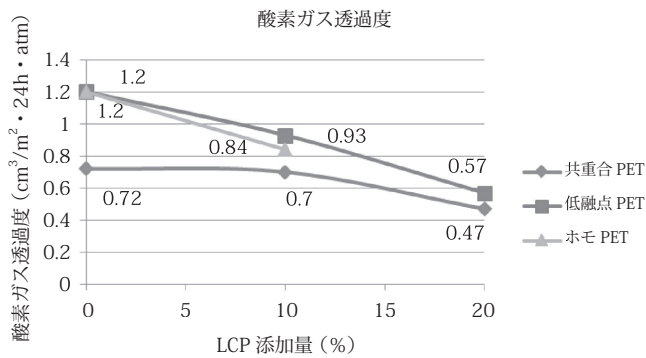


図 16 TECROS Tシリーズの酸素ガス透過度 (1.5mm 厚み)

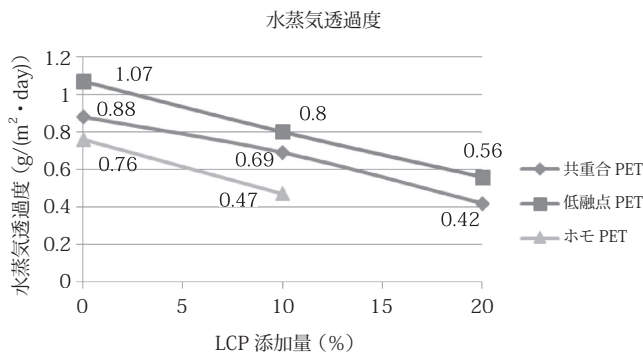


図 17 TECROS Tシリーズの水蒸気透過度 (1.5mm 厚み)

7 TECROS の LCP 分散状態について

TECROS は UENO LCP と他樹脂の複合材であり、基本的に他樹脂が海、LCP が島の海島構造となっている。例として、T ダイで押出した 100 μm 厚みのフィルムの断面観察結果を以下に示す (図 18)。

いずれのシリーズにおいても、LCP が島として繊維状に分散している様子が確認できる。スキン層ではせん断の影響もあり長繊維状に分散するが、コア層ではせん断がやや緩和され、短繊維状に分散する傾向となっている。

このように、TECROS は有機繊維 (LCP) で強化されたようなモルフォロジーを形成するため、これが機械強度や耐熱性を効果的に改善する要因であると考えられる。

また、T シリーズ (PET/LCP 複合材) は、P シリーズ (PP/LCP 複合材) や E シリーズ (PE/LCP 複合材) と比較して LCP が微分散している様子が確認できる。これは、LCP が全芳香族ポリエステルであり、PET が半芳香族ポリエステルであるため、PP や PE といったポリオレフィンよりも分子構造が似ていることに起因すると考えられる。

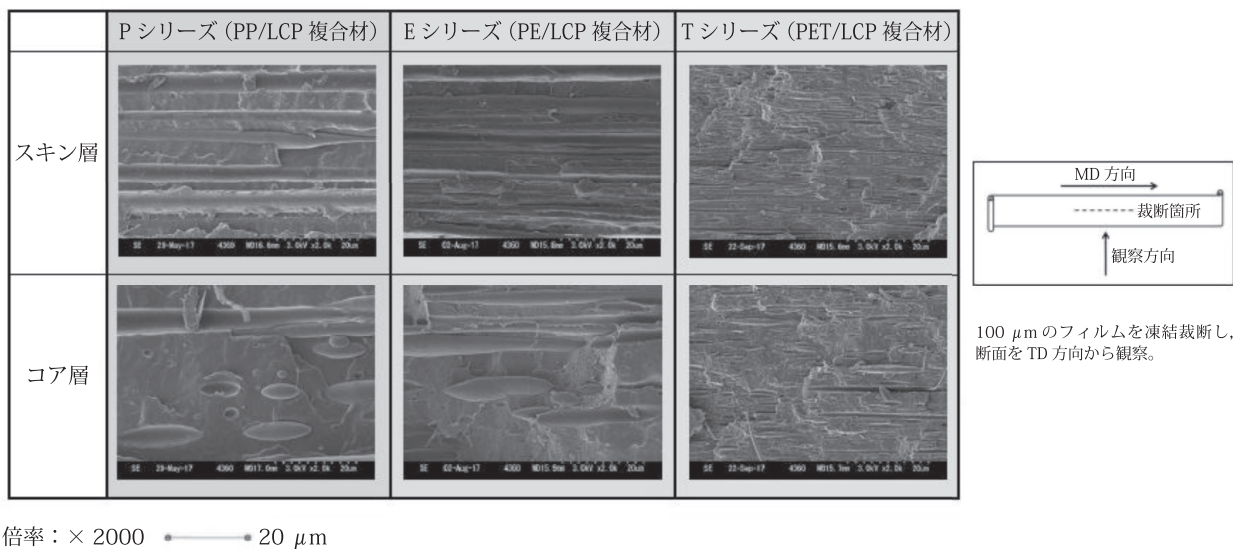


図 18 TECROS 各シリーズ LCP20%添加品の SEM 画像 (100 μm 厚みフィルム)

8 おわりに

PP や PE, PET と LCP を複合化することで機械物性や制振性, ガスバリア性が向上するメリットがある一方, LCP は不透明で比較的価格も高いため, 透明性が損なわれたり, 価格が高くなるといったデメリットもある。そのため, 低融点 LCP と他樹脂との複合材である TECROS は, コストが最優先となるような汎用的な用途よりも, 特殊かつニッチな用途に適していると考えている。

現在, 低融点 LCP として融点 220℃の UENO LCP A-8100 を既に上市しているが, 更なる低融点 LCP の開発も進めている。これまでの LCP の枠を更に広げることで, TECROS を含め, 新しい展開に繋がられないかを模索している。

引き続きシーズとニーズの両面から材料開発を進め, TECROS および UENO LCP の用途開発に取り組んでいく。

参考文献

- 1) 2018 年エンブレ市場の展望とグローバル戦略, 富士経済, P.225 ~ 235 (2018)