

低融点 LCP の特長と応用展開

木原 正博 上野製薬株式会社 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、様々な特長を有している。

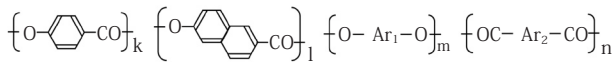


図 1 液晶ポリマーのモノマー構成例

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、難燃性、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。例として、各樹脂のガスバリア性比較を示す (図 2)¹⁾。LCP は酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性ともに優れており、熱可塑性プラスチックではトップクラスの性能を有する。

LCP の主な用途としては、表面実装 (SMT) コネクタが 62% を占め、電気・電子機器が 18%、自動車・車両が 9% と続く。最大用途の SMT コネクタでは、主にリフローはんだ耐熱性や微細部品成形が可能な流動性が必要とされるが、LCP はこれらの特性に優れている。当社は、要求性能が高まる現行用途向け LCP グレードの開発を進めると同時に、LCP の特長を他の分野でも活かすべく、新規用途開発にも取り組んでいる。

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

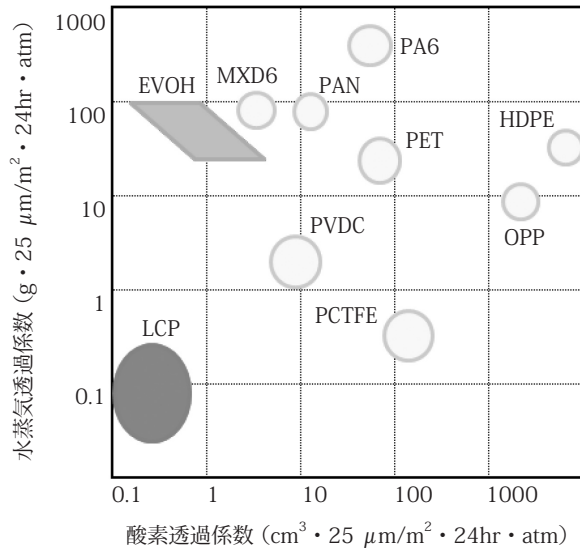


図 2 各樹脂のガスバリア性

ことの優位性を活かし、全芳香族でありながら低温加工が可能な低融点 LCP A-8100 (融点 220℃) や、超低融点 LCP AL-7000 (融点 180℃) をラインナップしている。これら低融点 LCP を他樹脂に添加することで、LCP のもつ耐熱性や強度、ガスバリア性、振動減衰性を付与することができる。

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

2 低融点 LCP について

一般的な LCP の融点は 280℃ 以上であるが、当社では、他樹脂との複合化を目的として低融点 LCP (UENO LCP A-8100, 融点 220℃) や、超低融点 LCP (UENO

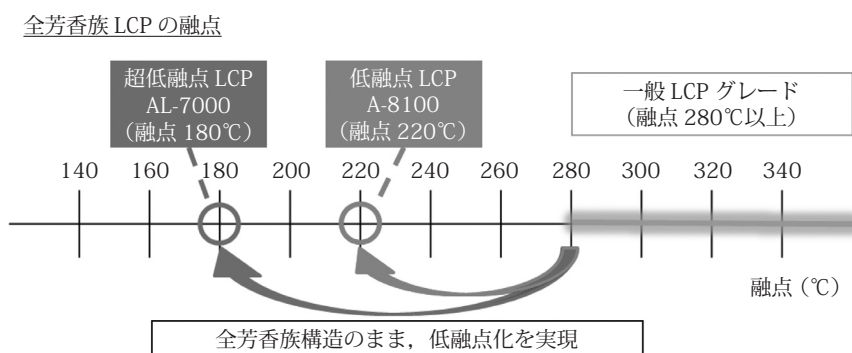


図3 当社開発の低融点 LCP の融点

LCP AL-7000, 融点 180°C)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, LCP の低融点化により, 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 や AL-7000 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, 他樹脂に添加することで, LCP の特長(強度, 耐熱性, ガスバリア性, 耐候強度保持性など)を付与することができる。

更に, 当社では融点が約 280°C 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。

3 低融点 LCP と他樹脂との複合材について

低融点 LCP の用途展開として, 他樹脂と LCP を複合化した高機能ポリマーの開発検討を進め, 2017 年 10 月に「UENO TECROS®」として上市した(図4)。



図4 UENO TECROS® ロゴ

現在 TECROS は, ポリプロピレン (PP), ポリエチレン (PE), ポリエチレンテレフタレート (PET) をベースとし, LCP と複合化したグレードを上市している。また, 2019 年 5 月開催の高機能プラスチック展にて, エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH), 6-ナイロン (PA6), ポリ乳酸 (PLA) をベースとした開発品も発表した。

過去の本誌にて, 上市している 3 グレードについて紹介をしたが²⁾, 今回は PP と LCP の複合材である TECROS P シリーズに焦点を当て, LCP を加えることによる特長と, LCP の分散状態, 複合材の高性能化について紹介する。

4 PP/LCP 複合材 TECROS P シリーズについて

4.1 PP/LCP 複合材の特長

TECROS P シリーズは PP と UENO LCP 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。以下, LCP を加えることによる特長を列挙する。

<高弾性率, 高耐熱>

低融点化された LCP ではあるが, 剛直構造ゆえに熱変形温度は意外と高く, また高弾性率であることから, 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5, 6)。無機フィラーの使用ができない用途への展開が期待できる。

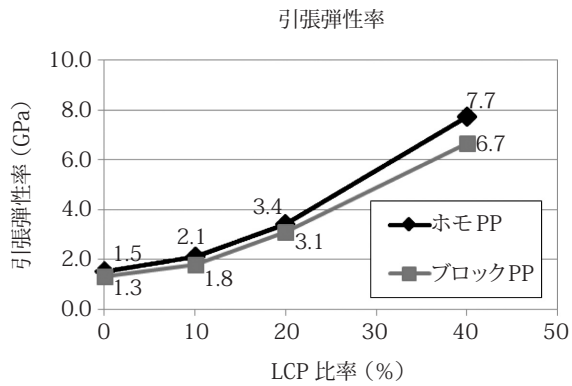


図5 PP/LCP 複合材の引張弾性率

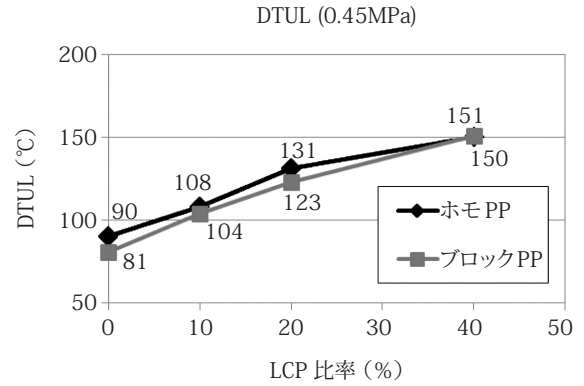


図6 PP/LCP 複合材の荷重撓み温度 (DTUL)

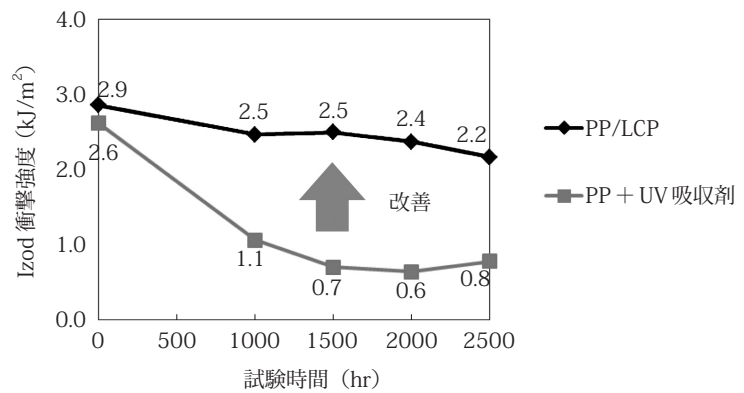
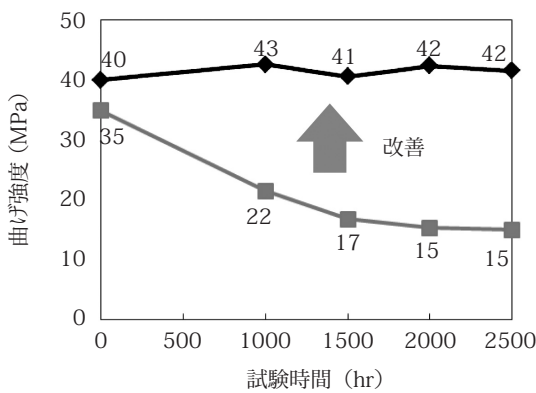
<耐候性 (強度保持)>

LCP は耐候性試験 (紫外線照射や降雨) における強度保持性に優れるため、PP に LCP を添加することにより、耐候強度保持が可能となる (図7)。LCP は紫外線照射に伴い黄変を生じるため、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はあるが、製品寿命の向上が期待できる。

<ガスバリア性>

LCP は酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性共に優れるため、PP に LCP を添加することにより、ガスバリア性が向上する (図8, 9)。ガスバリア性向上効果は、特に射出成形で発揮されやすい。

PP/LCP 複合材の用途としては、耐候強度保持性を活かした土木製品や、ガスバリア性が必要な容器などを想定している。



- ・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 180W/m², ブラックパネル温度 63 ± 1°C
102 分照射, 18 分照射+降雨, 最大 2500 時間
- ・試料 ① PP/LCP = 90/10
② PP + 紫外線吸収剤 0.2%

図7 PP/LCP 複合材の耐候強度

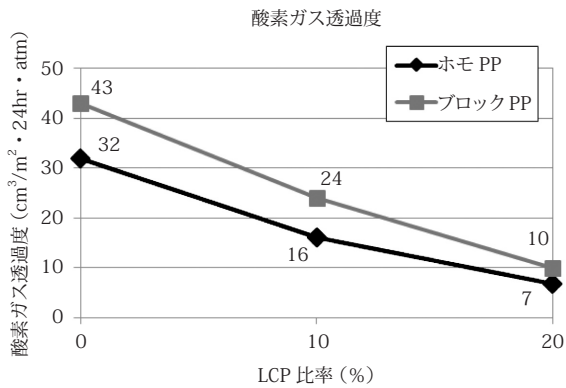


図8 PP/LCP 複合材の酸素ガス透過度 (1.5mmt 射出成形片 モコン法 20℃ 65% RH)

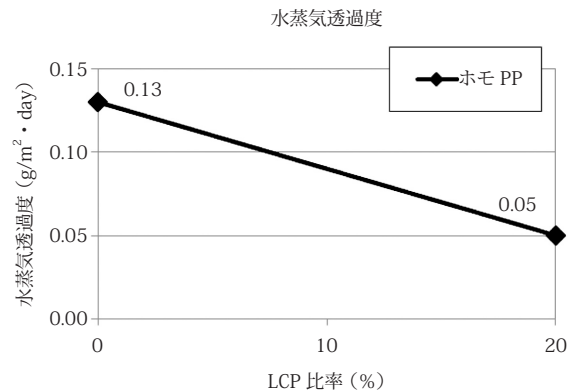


図9 PP/LCP 複合材の水蒸気透過度 (1.5mmt 射出成形片 モコン法 40℃ 90% RH)

4.2 PP/LCP 複合材における LCP の分散状態

TECROS P シリーズは強度や弾性率，熱変形温度の観点で性能を発揮するためには，射出成形等の加工温度は PP (融点 165℃) と LCP (融点 220℃) の両方が融ける温度，すなわち 220～250℃ が好ましく，これを推奨成形温度としている。

ブロック PP に LCP を 20% 添加した材料 (以後 P-220BS) と，ブロック PP 単独 (以後 PP) の ISO 試験片による物性比較を示す (図 10～12)。成形温度を 180℃ から 270℃ まで変えて成形し，それぞれの曲げ強度，曲げ弾性率，荷重撓み温度 (DTUL) を比較すると，いずれの温度領域でも P-220BS の方が良好な物性であ

ることがわかる。その中で，P-220BS については推奨成形温度付近 (220～250℃) で物性が極大となっている。

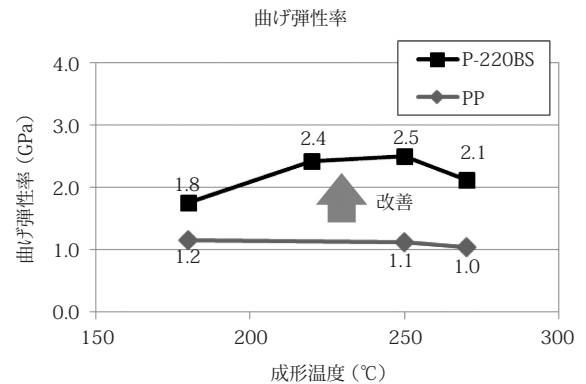


図11 PP/LCP 複合材の曲げ弾性率 (成形温度依存性)

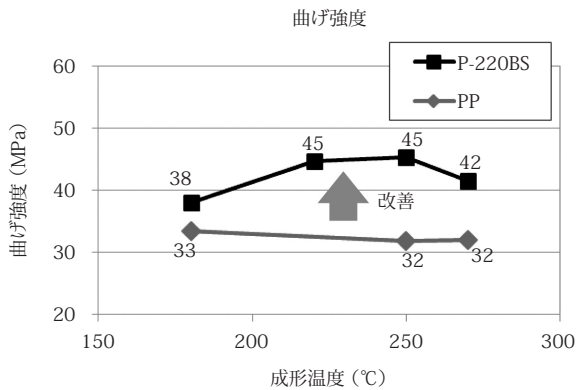


図10 PP/LCP 複合材の曲げ強度 (成形温度依存性)

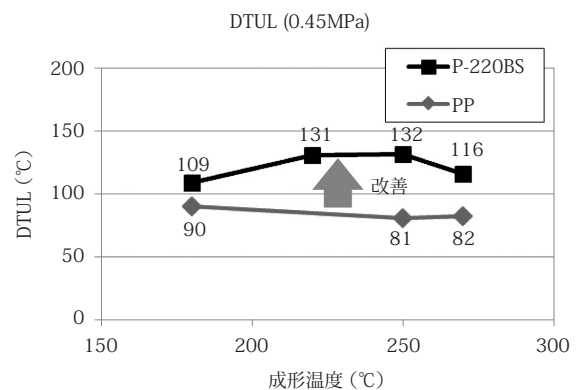


図12 PP/LCP 複合材の荷重撓み温度 (DTUL) (成形温度依存性)

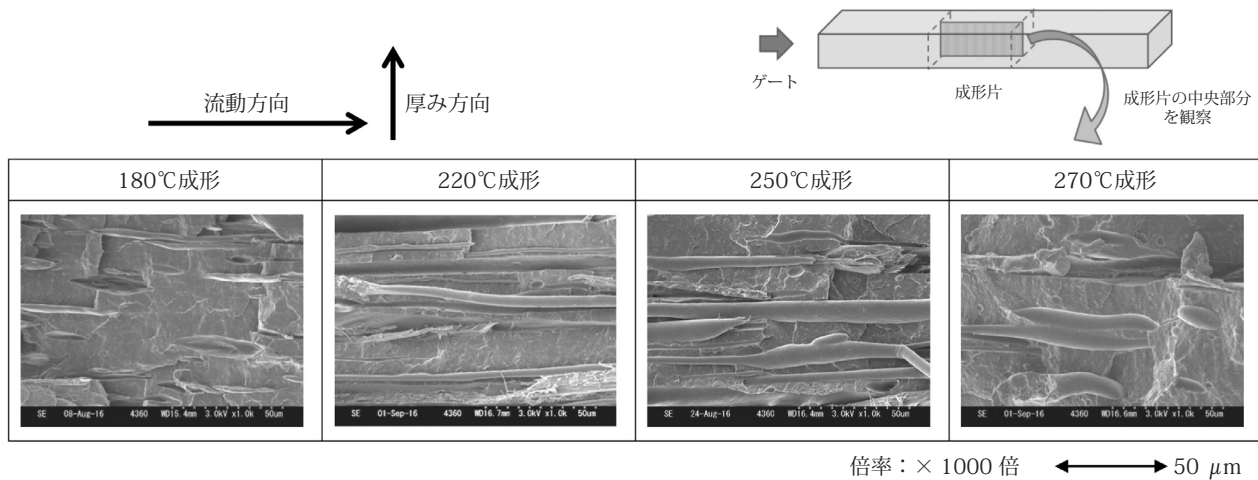


図 13 P-220BS (ブロック PP/LCP=80/20) の試験片スキン層部分の断面観察 (SEM 画像)

P-220BSはPP（融点 165℃）とLCP（融点 220℃）の複合材であり、PPが海、LCPが島の海島構造を形成する。この分散状態を確認した試験片の断面観察結果を図 13 に示す。粒状や繊維状に見えるのがLCPである。

物性値の高い 220℃成形や 250℃成形ではLCPが島として長繊維状に分散している様子が確認できる。これは、溶融したLCPが射出成形時のせん断によって引き伸ばされ、その状態で固化、有機繊維で強化されたようなモルフォロジーを形成し、機械強度が高くなったと考えられる。

一方 180℃成形では、LCPは熱によって柔らかくなるものの溶融まではしないため、せん断による引き伸ばし効果が得られにくく、やや短めの繊維状分散となったと思われる。また 270℃成形では、樹脂自体の粘度が低くなることからせん断力が弱くなったり、射出成形後固化するまでにやや時間がかかったりするため、結果としてLCPがやや短めの繊維状分散となったことが考えられる。

機械強度向上のためにはLCPが長繊維状に分散していることが好ましく、推奨成形温度ではこれを達成しやすいことがわかる。

4.3 PP/LCP 複合材の高性能化

これまで紹介した TECROS P シリーズのデータは添加剤を使用せずに複合した場合の物性であるが、現在は添加剤による更なる高性能化検討を進めている。具体的にはLCPの高分散化で、これはフィルム等の薄肉成形を行った際の外観改善などが目的である。

当社では開発途上ではあるが、添加剤を工夫することで、強度や弾性率はおおむね保持しながら、LCPの島構造を微分散化させる技術を開発した。ブロックPPにLCPを20%添加した材料（P-220BS）と、これに添加剤を併用した材料（P-220BS + 添加剤）の試験片断面観察結果と、物性データを以下に示す（図 14～16）。今後も、さらなる添加剤の最適化を進める予定である。

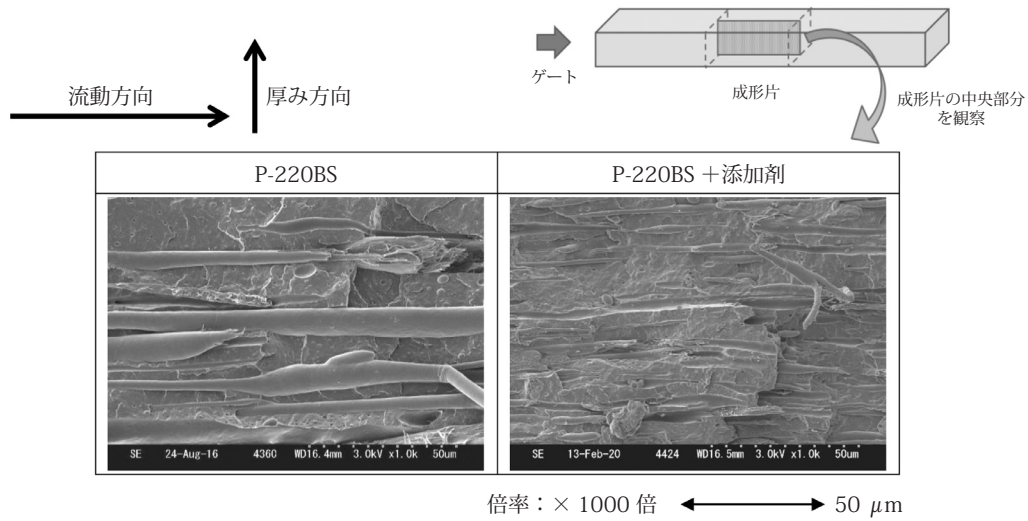


図 14 添加剤の有無による LCP の分散状態 (SEM 画像)

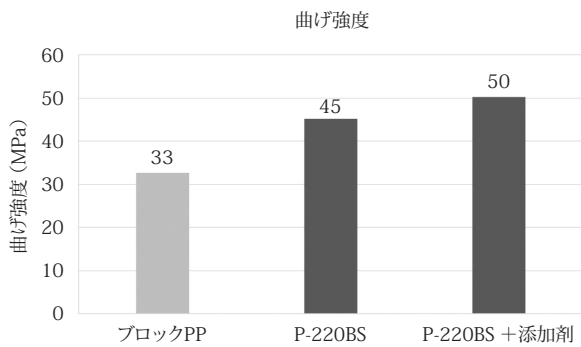


図 15 添加剤使用による曲げ強度の変化

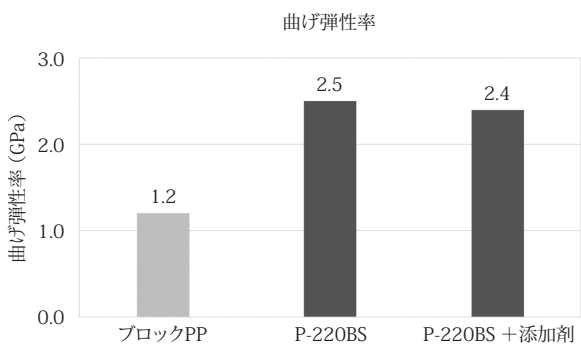


図 16 添加剤使用による曲げ弾性率の変化

5 おわりに

本著では PP/LCP 複合材を中心に述べたが、他樹脂と LCP を複合化した高機能ポリマー「UENO TECROS®」は 2017 年の公開以来、開発品を含め現在合計で 6 種類のベース樹脂で開発や検討を進めている。全く性質の異なるベース樹脂を検討することで、低融点 LCP との相性の違いや、添加剤の有効性に関する知見も深まってきた。

当社は、他樹脂と LCP を複合化した材料の販売を進めると共に、LCP をお客様自身で複合化いただく、つまり「LCP を添加剤として販売する」ことも同時に行っている。本著内で述べた推奨成形温度など、LCP を添加剤として使用した場合の知見についても広く知っていただき、低融点 LCP や TECROS に興味を持っていただければ幸いである。

参考文献

- 1) 井上俊英ほか, 液晶便覧, 丸善, P.524 (2000)
- 2) 木原正博, 石津忍, MATERIAL STAGE, Vol.19, No.2, P.54 ~ 60 (2019)