

低融点LCPの新規開発と用途展開

石津 忍*

はじめに

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の一つであり、剛直なモノマーにより構成されるその分子構造から、様々な特徴を有している。LCPの具体的な特徴としては耐薬品性や、リフローはんだ等に耐える耐熱性、精密部品に適した寸法安定性、成形性などが挙げられ、特に流動性に優れ、実質的にバリが出ないことから、SMTコネクタや電気・電子部品、情報通信分野に多く使用されている。また、誘電特性が良いことから、最近では5G向けの基板材料として注目されている。

LCPのあまり活かされていない特性

としては、ガスバリア性、耐候性、振動減衰性などが挙げられ、特にガスバリア性は酸素ガスバリア性、水蒸気バリア性ともに優れており、熱可塑性樹脂ではトップクラスの性能を有する（図1）。これらの特性を活かし、LCPを新たな用途へ展開するため、モノマー構成成分を工夫して新規LCPの開発や新規用途開拓に注力している。

本稿では、低融点LCPの開発と用途展開について紹介する。

1. 低融点LCPについて

前項で述べた通り、LCPには様々な特性があり、流動性の良さから射出成形用途に向いている材料である。一方、固化が速いため、ブローフィルムやブロー容器への加工が難しく、また他樹脂との接着性も乏しいため、ほかの分野への展開が困難であった。また、ポ

リオレフィンやポリエチレンテレフタレートなどの他樹脂とLCPのブレンドについても、LCPの加工温度が高いため、他樹脂が分解してしまうことから困難であった。

当社はLCPのモノマーメーカーでもある優位性を活かし、モノマー構成を工夫することにより、全芳香族でありながら低温加工性を特徴とした低融点LCP A-8100（融点220℃）をラインナップしている。このA-8100を他樹脂に添加することで、LCPの特性である耐熱性や強度、そしてあまり活かされていない特性でもあるガスバリア性や耐候性、振動減衰性を付与することができる。

低融点LCP A-8100は、全芳香族LCPとしては興味深い融点特性を持ったグレードであるが、ここから更に融点の低い超低融点LCPに関する市場ニーズも存在し、これに対しては十分

* Shinobu Ishizu
上野製薬(株) LCP事業部 技術開発部
Tel. 079-568-7205
Fax. 079-568-7217

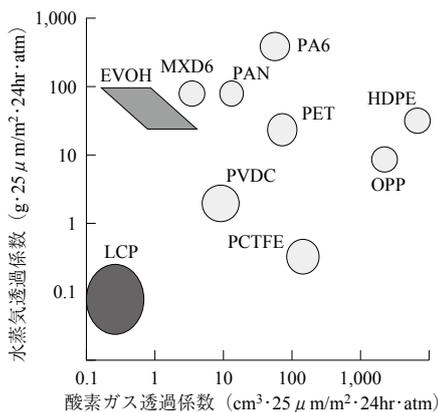


図1 LCPのガスバリア性¹⁾

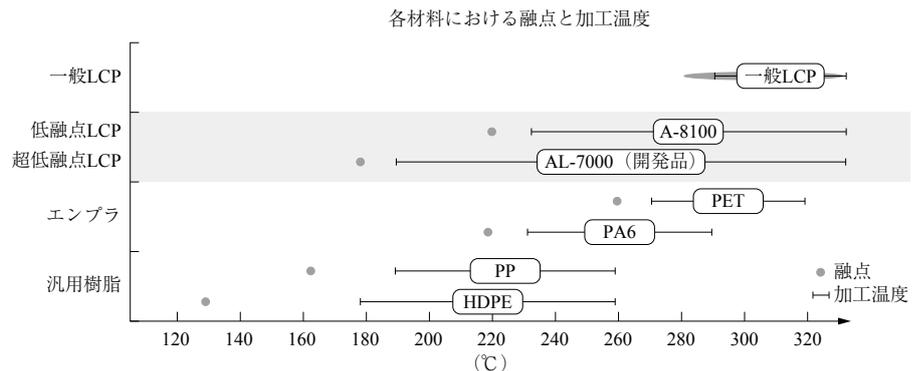


図2 各材料における融点と加工温度の比較

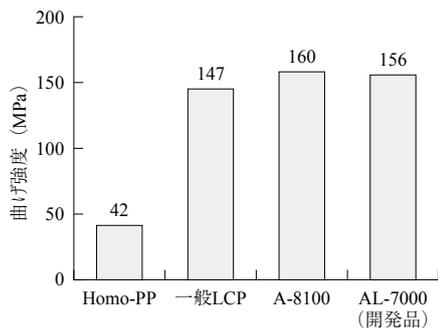
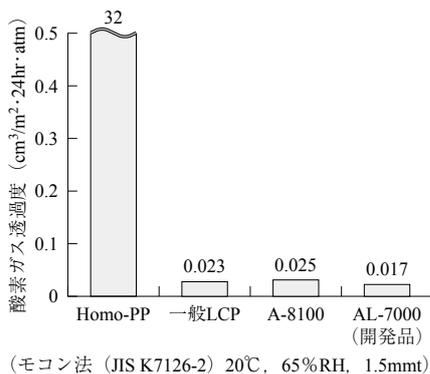


図3 低融点LCPの曲げ強度



(モコン法 (JIS K7126-2) 20℃, 65%RH, 1.5mm)

図4 低融点LCPの酸素ガス透過度



パリソン ブロー成形品

図5 AL-7000の射出ブロー容器

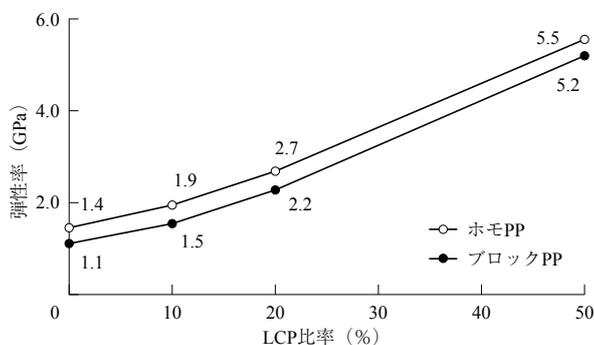
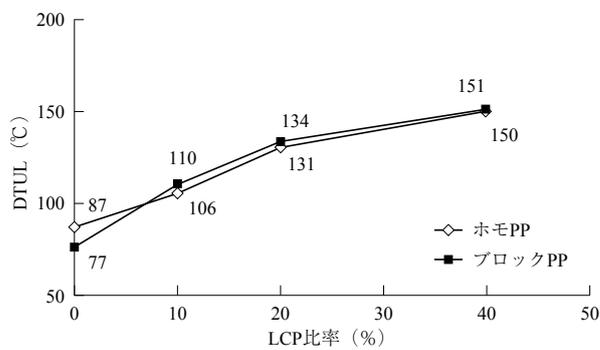


図6 TECROS® Pシリーズの曲げ弾性率



(DTUL : 0.45MPa)

図7 TECROS® Pシリーズの荷重たわみ温度

に対応できていなかった。この市場ニーズに応えるべく、更にモノマー構成を工夫することで、超低融点LCP AL-7000 (融点180℃) を新たに開発した (図2, 図3, 図4)。

超低融点LCP AL-7000もやはり全芳香族LCPであり、融点を除いたLCPの特徴をそのまま保持しているため、A-8100と同様、他樹脂に添加することで、LCPの特性を付与することができる。更に、LCP単独ではこれまで不可能だった、射出ブロー容器の成形も可能にしたことは特筆できる (図5)。

2. 「TECROS®」について

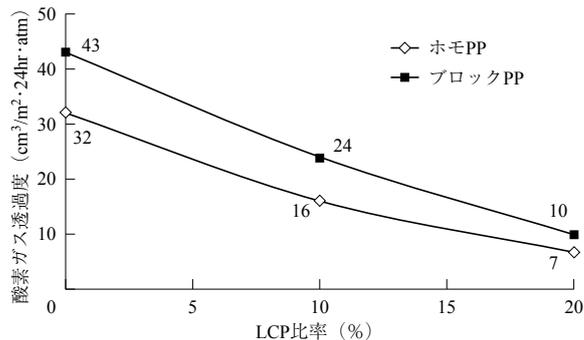
前記低融点LCPの用途展開として、他樹脂とLCPを複合化した高機能ポリマーの開発検討を進め、2017年10月に「TECROS®」(以下®を省略)として上市した。現在TECROSはPPとLCPの複合材であるPシリーズ、PE

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。また、2019年5月開催の高機能プラスチック展では、新たにEVOHとLCPの複合材であるVシリーズ、PAとLCPの複合材であるAシリーズ、PLAと

LCPの複合材であるLシリーズを開発品として発表した。以下、これら6種類の材料について紹介する。

3. PPとLCPの複合材 TECROS Pシリーズ

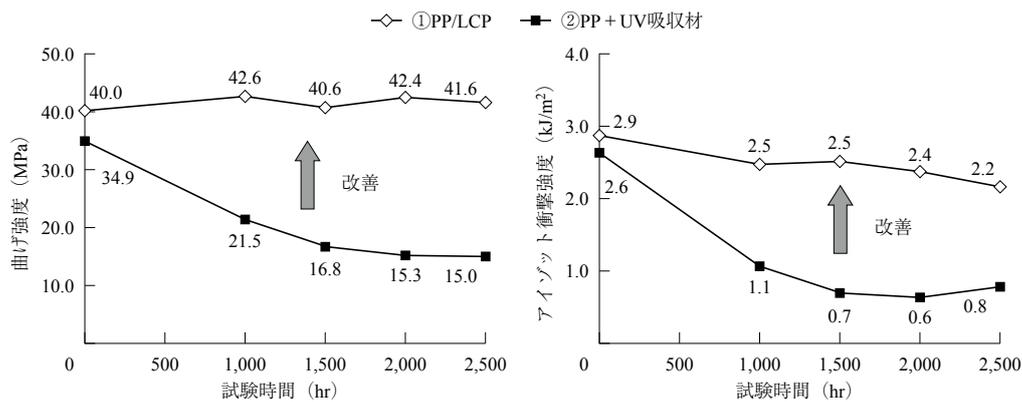
TECROS Pシリーズはポリプロピレ



(モコン法 (JIS K7126-2) 20℃, 65%RH, 1.5mm)

図8 TECROS® Pシリーズの酸素ガス透過度

ン (PP) とUENO LCP A-8100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、ガスバリア性が向上する (図6, 図7, 図8)。また、LCPは紫外線照射下や降雨下においても耐候強度が保持されることから、



・試験条件 スーパーキセノンウェザーメーター (SX2D-75 スガ試験機機製)
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2,500時間

・試料 ① LCP A-8100を10%添加したPP
② 紫外線吸収剤を0.2%添加したPP

図9 TECROS® Pシリーズの耐候強度

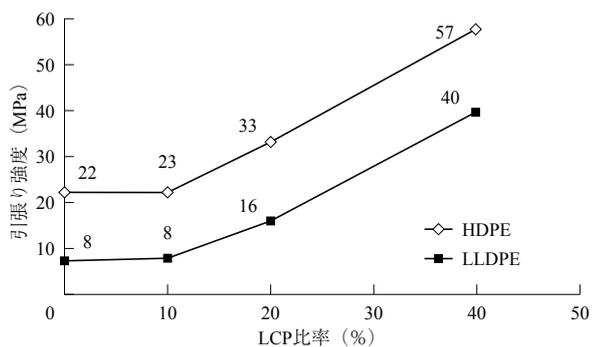
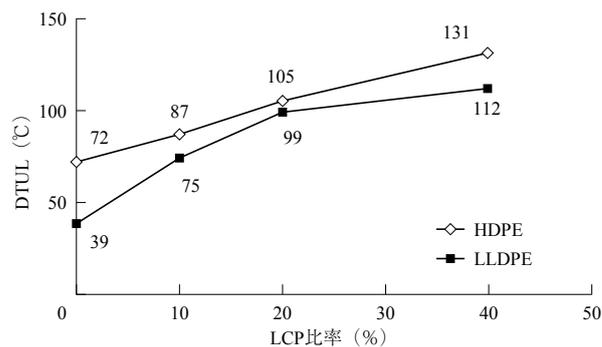
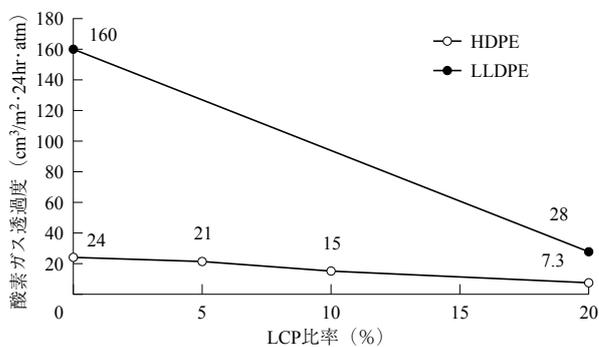


図10 TECROS® Eシリーズの引張り強度



(DTUL : 0.45MPa)

図11 TECROS® Eシリーズの荷重たわみ温度



(モコン法 (JIS K7126-2) 20℃, 65%RH, 1.5mmt)

図12 TECROS® Eシリーズの酸素ガス透過度

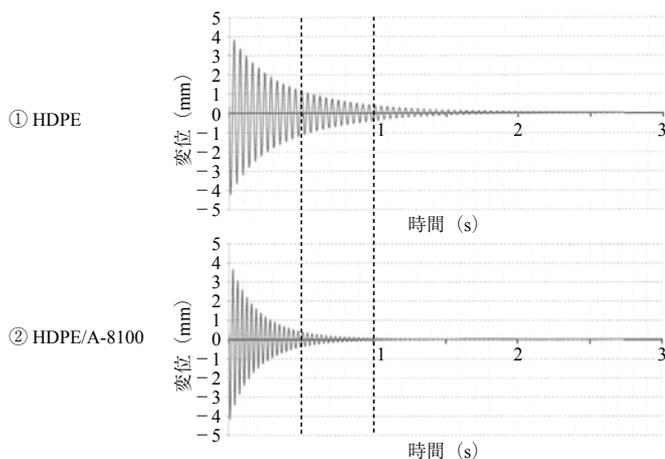
4. PEとLCPの複合材 TECROS Eシリーズ

TECROS Eシリーズはポリエチレン (PE) とUENO LCP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を添加することにより, 強度や耐熱性, ガスバリア性が向上する(図10, 図11, 図12). また, LCPは制振特性にも優れており, スピーカーやイヤホンの振動板用途として使用されているが, PEにLCPを添加した複合材においても制振特性が発揮される(図13).

ガスバリア性を活かした包装材料用途や制振特性を活かした用途を想定

PPにLCPを添加した複合材においても耐候強度が保持される(図9). ただし, 耐候強度は高いものの, 色調の

変化を伴うため, 外観が重視される用途では黒色化するなどの工夫が必要である.



- ・試験条件 0.8mm厚みの短冊状試験片を、片持ち梁法で測定。
(制振性が優れるほど速やかに収束)。
- ・試料 ① HDPE
② A-8100を30%添加したHDPE

図13 TECROS® Eシリーズの制振特性

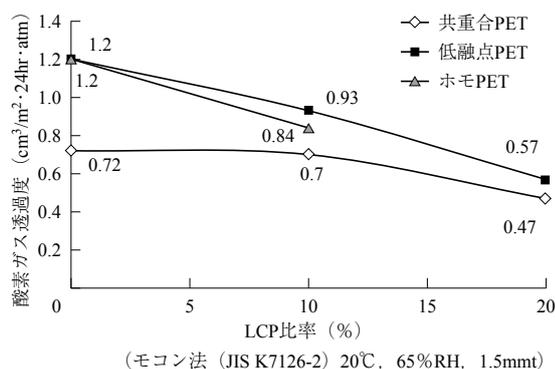


図16 TECROS® Tシリーズの酸素ガス透過度

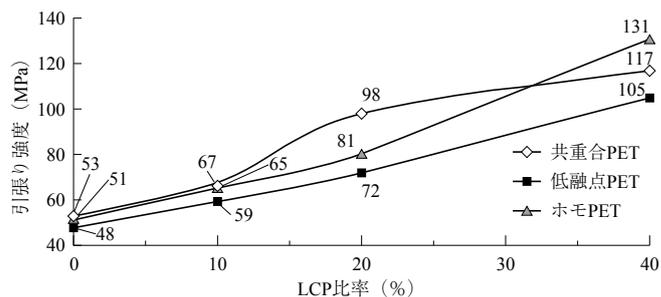


図14 TECROS® Tシリーズの引張り強度

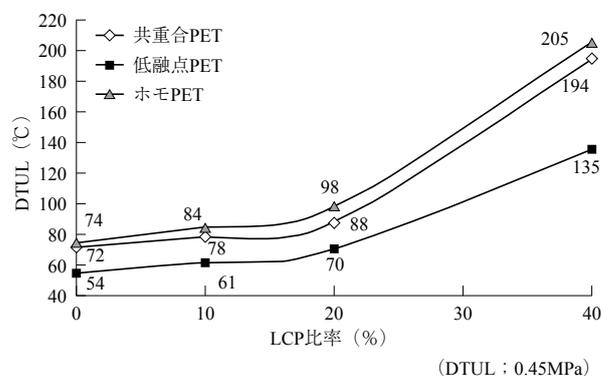


図15 TECROS® Tシリーズの荷重たわみ温度

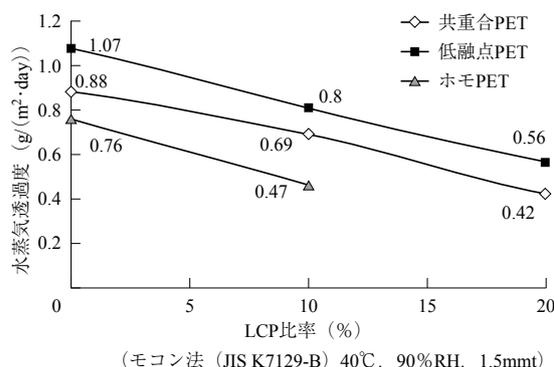


図17 TECROS® Tシリーズの水蒸気透過度

し、さらなる開発を進めている。

5. PETとLCPの複合材 TECROS Tシリーズ

TECROS Tシリーズはポリエチレンテレフタレート (PET) とUENO LCP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 (190℃) の3種類を使用したグレードを展開している。PETにLCPを添加することによって、強度や耐熱性が向上する(図14, 図15)。また、LCPは酸素ガスバリア性や水蒸気バリア

性が良いため、PETにLCPを添加した場合においても、PETのガスバリア性が向上する (図16, 図17)。

ガスバリア性や耐熱性を活かしたボトルや包装材料への展開を想定しており、添加剤検討などによるさらなる開発を進めている。

6. EVOHとLCPの複合材 TECROS Vシリーズ

TECROS Vシリーズはエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) とUENO LCPとの複合材であり、EVOHはエチレン比率が44%と32%の2種類を使用したグレードを展開している。

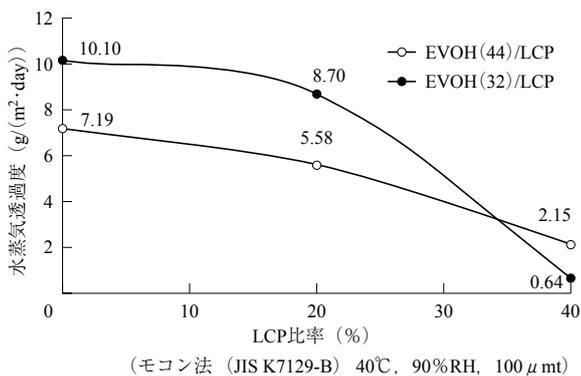


図18 TECROS® Vシリーズの水蒸気透過度

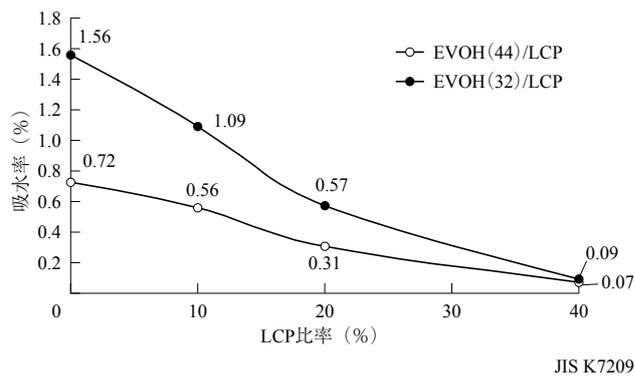


図19 TECROS® Vシリーズの吸水率

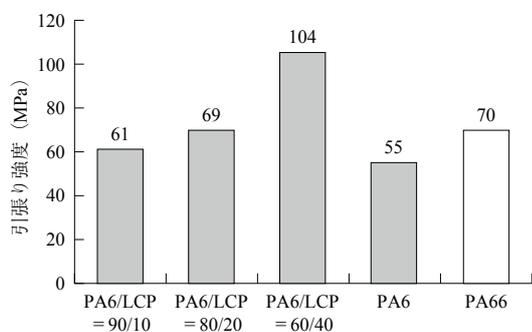


図20 TECROS® Aシリーズの引張り強度

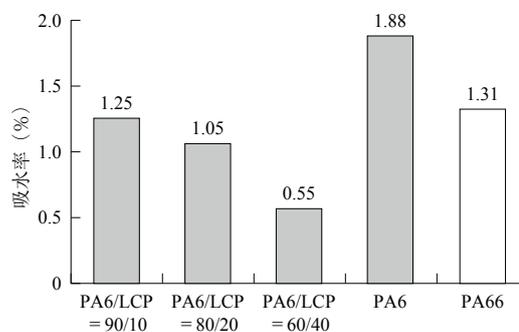


図21 TECROS® Aシリーズの吸水率

EVOHにLCPを添加することで、強度や耐熱性が向上する。少量添加時は、引張り伸びの低下が小さい。これは、EVOHとLCPの相溶性が良いためと推定している（図24のSEM写真参照）。EVOHは、酸素ガス透過度は小さいが、水蒸気透過度や吸水率が大きいので、LCPを添加することで、水蒸気透過度や吸水率を抑えることができる（図18、図19）。また、VシリーズはEVOH単体ではほとんど使用されない射出成形用途への展開も有望と考えている。

7. PAとLCPの複合材 TECROS Aシリーズ

TECROS Aシリーズはポリアミド6 (PA6) とUENO LCPとの複合材である。PAにLCPを添加することにより、PAの流動性や強度を改良することができる（図20）。また、PAは吸水率の

高い材料であるが、LCPの添加により、吸水率を抑えることが可能である（図21）。PA少量添加の場合、引張り伸びの低下も小さいが、この理由としては図24のSEM写真に示すように、PAとLCPの相溶性が良好なことが挙げられる。

8. PLAとLCPの複合材 TECROS Lシリーズ

TECROS Lシリーズはポリ乳酸 (PLA) とUENO LCPとの複合材であり、PLAは射出成形用と射出ブロー成形用の2種類を使用したグレードを展開している。PLAは近年、生分解性プラスチックやバイオベースプラスチックといった環境配慮型材料として注目を集めている。PLAにLCPを添加することで、ガスバリア性や耐熱性を向上させることが可能である（図22、図23）。また、耐熱性向上効果は射出ブロ

ー成形グレードを用いた場合の方が大きくなっている。相溶化剤を用いて、さらなる物性改善検討を進めている。

9. TECROSのLCP分散状態 について

TECROSはLCPと他樹脂との複合材であるが、基本的に配合比率の多い他樹脂が海、配合比率の少ないLCPが島の海島構造となっている。Tダイで押出した100 μm厚みフィルム断面のSEMによる観察画像を図24に示す。ど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LCPが長繊維状に分散することによって、他樹脂の機械強度や耐熱性、ガスバリア性を改善されていると考え

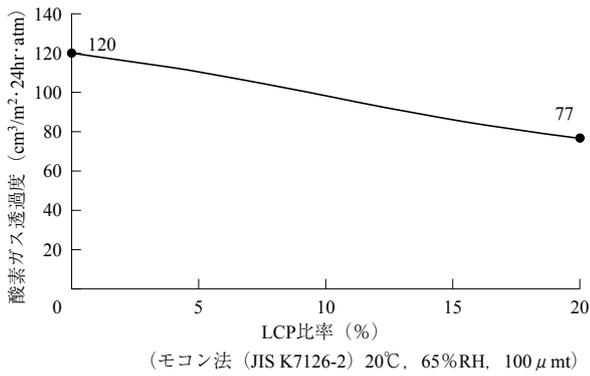


図22 TECROS® Lシリーズ (射出ブロー成形グレード) の酸素ガス透過度

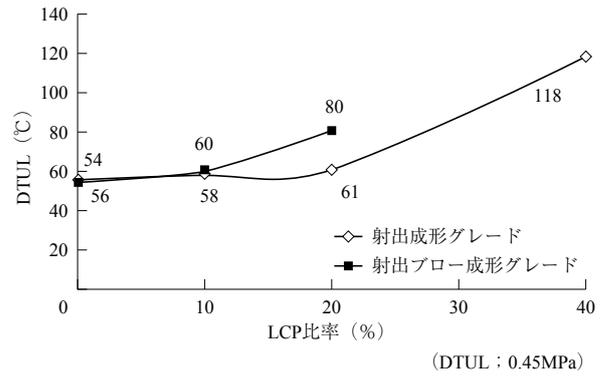


図23 TECROS® Lシリーズの荷重たわみ温度

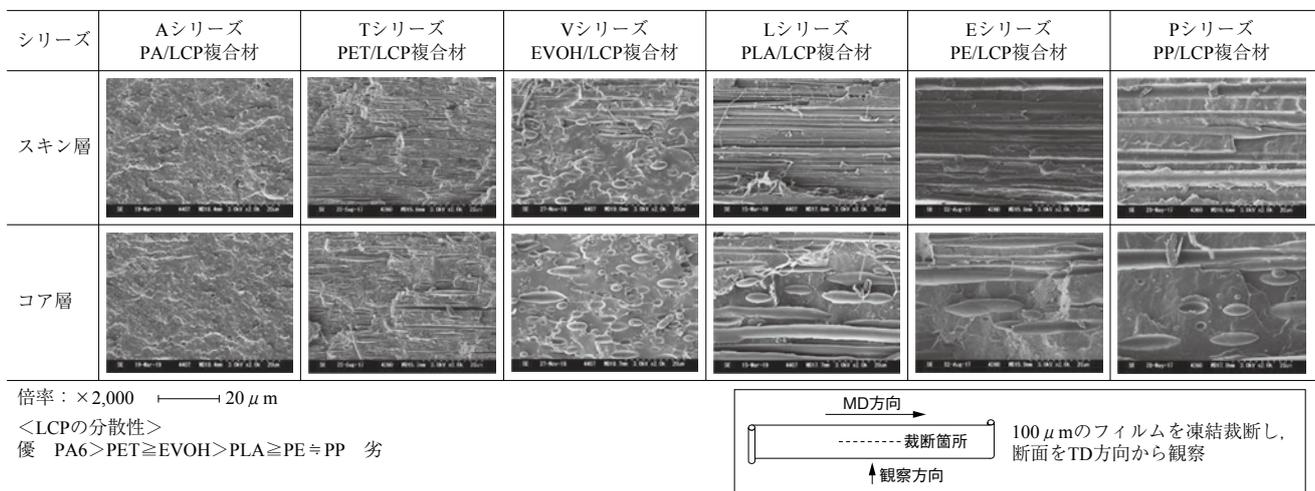


図24 TECROS® 各シリーズLCP20%添加品のSEM画像 (100 μm厚みフィルム)

られる。

SEM画像から確認できるように、Tシリーズ (PET/LCP複合材) やAシリーズ (PA/LCP複合材) はLCPの分散性が良く、Pシリーズ (PP/LCP複合材) やEシリーズ (PE/LCP複合材) はLCPの長繊維が目立っている。これらの理由としては、PETやPAはポリオレフィンであるPPやPEと比較してLCPと親和性の高いエステル結合やアミド結合を含有しているためと考えられ、EVOHは水酸基を持つために、PPやPEを用いる場合よりもLCPの分散性が良くなっていると考えられる。逆にPLAはLCP同様ポリエステルであるにも関わらず、分散性があまりよくないが、相溶化剤を加えることによって、

分散性が向上する知見も得られている。

おわりに

LCPと複合化することで機械物性やガスバリア性が向上するというメリットがある一方、LCPは不透明で価格も比較的高価であるため、透明性が損なわれたり、価格が高くなってしまいうというデメリットもある。しかしながら、LCP単独では困難だったフィルム製膜やブロー成形が可能となり、用途範囲が広がれることがわかったため、ユーザーから多数の引合いもいただいております。各種評価も進行中である。価格面を考慮すると、汎用用途よりも特殊

用途向けに適していると考えますが、LCPを複合化することによるメリットを効果的に出せるような材料開発を更に進めていき、シーズとニーズの両面からUENO LCPの用途開発に取り組んでいく所存である。

参考文献

- 1) 井上俊英ほか, 液晶便覧, p.524 (丸善, 2000).