

第9節 液晶ポリマーの劣化メカニズムと安定化

上野製薬(株) 山路 悦司, 木原 正博

1. 液晶ポリマー (LCP) について

液晶ポリマー (LCP: Liquid Crystal Polymer) とは、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の一つである。LCP の代表的なモノマー構成の一例を図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¹⁾。ほぼ全てのLCPでパラヒドロキシ安息香酸 (HBA) や6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (HNA) を必須成分として含有し、適宜他のジオールやジカルボン酸を配合し、その配合量を調整することで各用途に適した特長を持たせており、ランダム配列を形成している^{2,3)}。LCPはグレードによる性能差が大きい樹脂であるが、共通するものとして、熔融状態では分子鎖の絡み合いが少なく、剪断力を加えることにより一方向に分子鎖が配向し、冷却すると分子鎖が配向したまま固化するため、高強度、高弾性率、低線膨張率、寸法安定性、射出成形時の流動性 (成形性の良さ) に優れるといった特長を有している。さらにこの液晶ポリマーが全芳香族ポリエステルである際には、耐熱性、耐薬品性、低誘電正接、ガスバリア性、および振動減衰性に優れるという特長も併せ持つ⁴⁾。

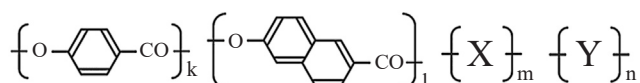


図1 液晶ポリマーの構成モノマー例

LCPは耐熱レベルによって、最も高いI型 (DTUL300℃以上) から、順にII型、III型までのタイプがある。特に、はんだリフロー温度に耐えうる耐熱性 (DTUL250℃程度) を有するII型LCPは最近、1.5型とも呼ばれてきており、LCPの全需要の6割以上を占めている⁵⁾。

射出成形時の流動性と耐熱性は両立が難しいが、1.5型LCPはこの両者のバランスに優れており、これが需要の高さに繋がっている。高密度化、微細化が進むコネクタやリレー、スイッチなどの電気・電子分野や情報通信分野に広く用いられている。

1.5型を除いたII型LCPは、耐熱性にやや劣るがLCPの中でも高強度を誇り、電気絶縁部材として用いられている。

III型LCPは従来半芳香族ポリエステルのことを指していたが、耐熱性や難燃性が不足しており、需要が少なく現在では市場から撤退する傾向である。この欠点を補う形で、当社では全芳香族ポリエステルでありながら融点が220℃前後の低融点LCPや、融点が180℃前後の超低融点LCPも開発・上市している⁶⁾。この新しいタイプのLCPは、他樹脂の改質を目的としたアロイ用途向けとして注目されている。

本節では、LCPの耐薬品性や耐熱性、耐候性について、劣化メカニズムを交えながら記述する。

2. LCPの耐薬品性および耐加水分解性

LCPの耐薬品性試験結果を表1に示す。耐薬品性試験には、代表的なII型LCPにガラス繊維 (GF) を30%配合したUENO LCP 5030Gを用いた。表中の各薬品に浸漬し、1,000時間後の寸法変化、重量変化、外観変化および引張強度低下率を評価した。

表 1 LCP の耐薬品性

薬品種	温度 (°C)	時間 (h)	評価結果			
			引張強度	寸法変化	重量変化	外観変化
不凍液	120	1,000	B	A	A	B
エンジンオイル	120	1,000	A	A	A	A
ATF	150	1,000	B	A	A	A
ブレーキオイル	120	1,000	A	A	A	A
ギヤオイル	150	1,000	B	A	A	B
グリース	120	1,000	A	A	A	A
ガソリン	120	1,000	A	A	A	A
塩化カルシウム水溶液	80	1,000	A	A	A	A
熱水	80	1,000	A	A	A	A

※グリースは、浸漬ではなく試験片に塗布し、熱処理を行った。

- 評価基準：
- A = 引張強度の低下率 5% 以下
寸法・重量の変化率 2% 以下
外観変色なし
 - B = 引張強度の低下率 5% を超え 25% 以下
寸法・重量の変化率 2% を超え 5% 以下
外観変色あり
 - C = 使用不可

表 1 より、LCP は過酷な温度条件かつ長時間に及ぶ耐薬品性試験において、多くの項目で劣化しにくい傾向であることが確認できる。これは、LCP が全芳香族の骨格を持ち、化学的に安定な構造であるためと考えられる。

一般にポリエステルは、加水分解による劣化が起りやすいとされているが、LCP の場合表 1 のとおり 80°C の熱水に 1,000 時間浸漬させても物性低下が殆ど見られない。

次に、上記熱水試験よりもより過酷な試験であるプレッシャークッカーテスト (PCT) を他樹脂との比較も含め行った結果を図 2,3 に示す。

試験で用いた樹脂は、代表的な II 型 LCP である UENO LCP A-5000 と、これに GF を 30% 配合した UENO LCP 5030G, 比較材としてポリブチレンテレフタレート (PBT) の GF30% 配合品, ポリフェニレンサルファイド (PPS) の GF40% 配合品を使用した。

図 2 に各樹脂の PCT の暴露時間と引張強度の関係を、図 3 では PCT の暴露時間と引張強度の保持率の関係をそれぞれ示す。

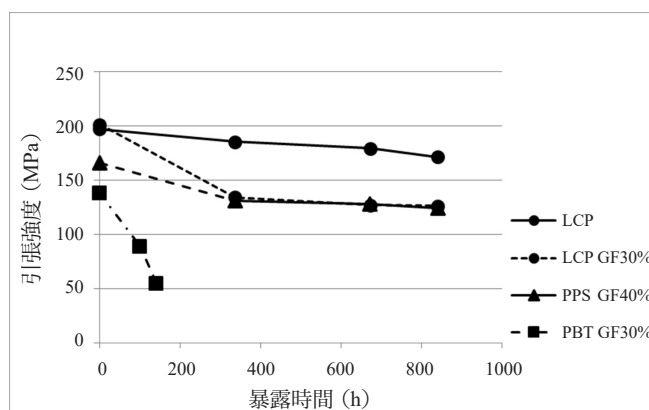


図 2 PCT の暴露時間における各樹脂の引張強度

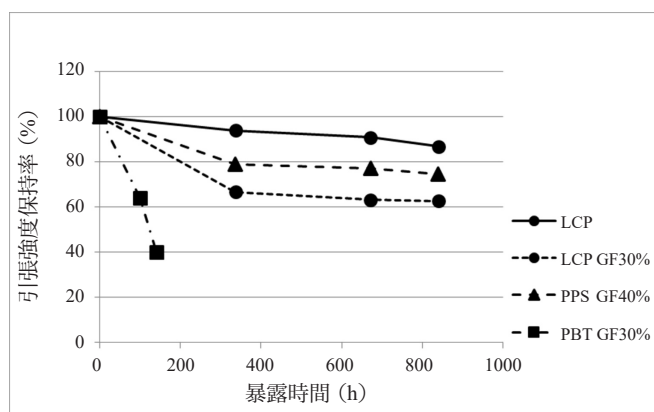


図3 PCTの暴露時間における各樹脂の引張強度保持率

・試験条件：温度 121℃，湿度 100%RH，2 気圧

暴露時間 840 時間において、LCP は引張強度保持率が約 87% であり、こちらも優れた耐加水分解性を示した。LCP に GF を配合すると引張強度保持率が低下したが、これは、LCP と GF との界面に微細な隙間が生じ、より吸水量が増加し、その結果 GF 配合品の方が無充填と比較して耐加水分解性に劣ったと考えられる。

さらに、PBT の GF 配合品と比べると LCP の GF 配合品の方が引張強度保持率は高いため、LCP は耐加水分解性に優れることがわかる。

LCP はエステル結合を有するため、加水分解が生じるが、同じエステル結合をもつ PBT と比較するとベンゼン環骨格及びナフタレン環骨格が多いため、芳香環による π 電子の相互作用や立体障害により加水分解抑制効果が得られたと考えられる。また、各樹脂の吸水率は、PBT は 0.2% であるのに対し、LCP や PPS は 0.01 ~ 0.02% であるため、LCP の吸水率が低く内部に浸透する水分量が小さいことも、耐加水分解性に優れる要因であると考えられる。

LCP の中でも、モノマー組成によって耐加水分解性が異なることが知られている。図4では、A-5000 と異なる組成(ジオール，ジカルボン酸を含む) から成る LCP (LCP-2, LCP-3) の耐加水分解性を示す。

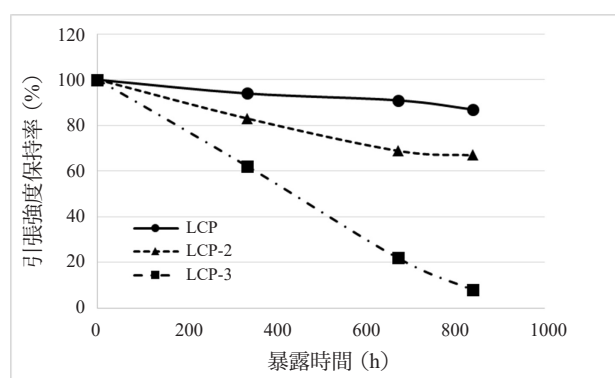


図4 PCTの暴露時間におけるLCP別の引張強度保持率

・試験条件：温度 121℃，湿度 100%RH，2 気圧

図4より、LCP の中でも組成差によって大きく挙動が異なることがわかる。しかし、LCP の中では耐加水分解性が劣る LCP-3 でも、図3と比較して PBT (GF30%) より優れると言えるだろう。

3. LCP の耐候性

3.1 LCP の耐候促進試験

LCP の耐候促進試験結果を表 2 および図 5,6 に示す。

耐候促進試験は、スーパーキセノンウェザーメーター（スガ試験機社製 SX75）を用いて行った。

表 2 に UENO LCP A-5000 の暴露時間と機械物性の関係を、図 5 では暴露時間と引張強度の保持率の関係をそれぞれ示す。

なお、今回の試験における紫外線照射時間 470 時間は、放射照度 180 W/m^2 からおよそ屋外使用における 1 年に相当すると考えられている⁷⁾。

表 2 耐候促進試験の暴露時間における機械特性

	暴露時間 (h)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
LCP	0	284	6.6
	500	267	6.0
	1,000	291	7.3
	3,000	267	6.1
	5,000	254	5.8

* 紫外線照射時間 5,000 時間で屋外使用約 11 年相当⁷⁾。

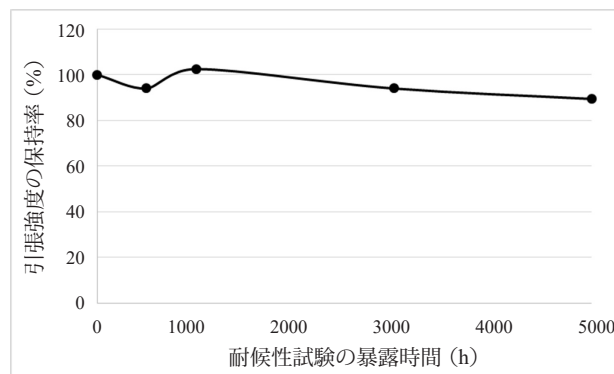


図 5 耐候促進試験の暴露時間における引張強度保持率

・試験条件：放射照度 180 W/m^2 ，降雨条件（102 分照射，18 分照射＋降雨），温度 63°C ，湿度 50%

引張強度の保持率は、5,000 時間暴露後も 89% を保持，伸びの保持率も 88% を保持しており，LCP の耐候強度保持性は非常に良いと言える。

しかしながら，LCP は 10 時間程度の耐候促進試験でも黄変が生じてしまうため，これは欠点と言える。この黄変が試験片のどの程度の深さまで達しているかを，マイクロスコップを用いて観察した（図 6）。図 6 より黄変の深度は約 $6 \mu\text{m}$ であり，ほぼ表面層のみ黄変していることが確認された。

これは耐候促進試験による劣化が内部まで進行していないことを示しており，耐候強度保持性に優れる根拠とも言える興味深い結果である。具体的なメカニズムについては後述する。

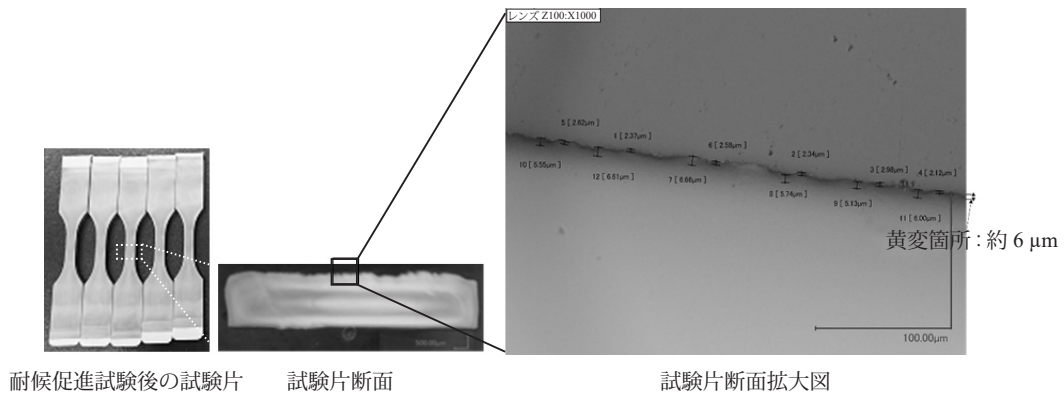


図6 耐候促進試験 5,000 時間照射後の試験片断面観察結果
(マイクروسコープによる観察)

3.2 LCP 添加による耐候性付与

LCP の持つ耐候強度保持性の応用活用法として、他樹脂に LCP を添加することで耐候強度劣化を抑制することができる。

ポリプロピレン (PP) に 220°C の融点を持つ UENO LCPA-8100 を少量添加した場合を例に説明する。耐候促進試験は、放射照度が極めて高いメタルウェザー (ダイプラ・ウィンテス社製) を用いて行った。

図 7,8 に各検体の暴露時間と機械物性の関係を示し、図 9 では暴露時間と曲げ強度の保持率の関係を示した。また、表 3 では暴露時間と試験片表面の黄色度 (YI) の関係を示した。

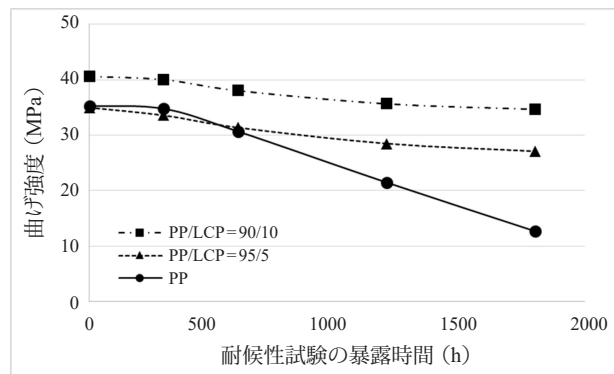


図7 耐候促進試験の暴露時間における曲げ強度

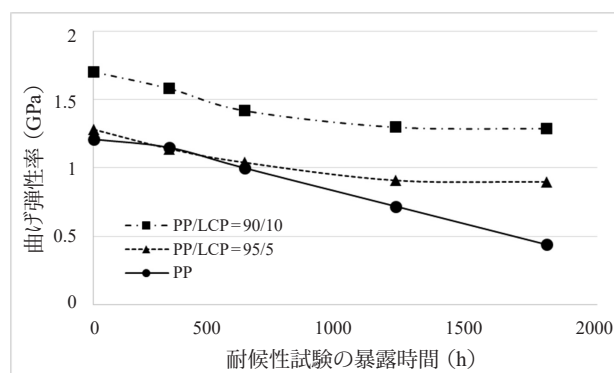


図8 耐候促進試験の暴露時間における曲げ弾性率

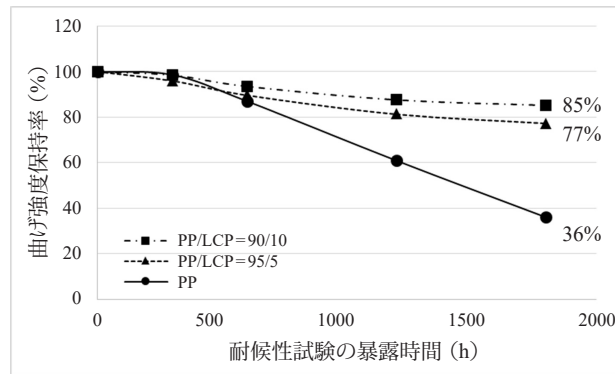


図9 耐候促進試験の暴露時間における曲げ強度保持率

表3 耐候促進試験の暴露時間における各試験片表面の黄色度 (YI)

	0h	300h	600h	1,200h	1,800h
PP	-9.6	-4.3	27.6	19.3	28.8
PP/LCP=95/5	10.1	40.9	36.1	32.8	30.4
PP/LCP=90/10	15.2	31.6	25.2	32.6	37.3

* 紫外線照射時間 100 時間で屋外使用約 1 年相当⁷⁾。

・試験条件：放射照度 800 W/m²，降雨条件 (118 分照射，2 分照射+降雨)，温度 63℃，湿度 50%

暴露時間が 1,800 時間 (屋外使用約 18 年相当) における PP の曲げ強度保持率が 36% であるのに対し，LCP5% 添加 (PP/LCP=95/5) で保持率が 77%，また LCP10% 添加 (PP/LCP=90/10) で 85% となり，LCP 添加量増加により強度保持率が向上することを確認した。これらの結果から，LCP を添加することで PP に耐候強度保持性を付与することができると言える。

試験片表面の色調は，1,800 時間経過ですべての検体において黄変が確認された。しかし 300 時間経過時点で，PP はほとんど変色していないのに対し，LCP を含有するグレードは大きく変色した。LCP を含有することで黄変度が大きくなり，かつ黄変の進行速度が高くなることが確認された。LCP を含有することによる色調の劣化が課題である。

3.3 LCP 耐候劣化メカニズムと安定化

LCP の耐候劣化メカニズムを，図 10,11 で説明する。LCP は紫外線が照射されることによって，HBA-HBA ブロックなどが光フリース転移反応を起こし，ヒドロキシベンゾフェノン構造が生成される (図 10)。光フリース転移反応により生じたヒドロキシベンゾフェノン構造は，紫外線を吸収するとそのエネルギーを消費して H-O 結合が切れる。しかし，徐々にエネルギーを放出して再び安定な形に戻るため，紫外線吸収効果を示す (図 11)⁸⁻¹⁰⁾。そのため，LCP は紫外線照射により主鎖の一部で一種の光劣化反応が生じ，ヒドロキシベンゾフェノン構造の生成と共に黄変を生じるが，これが紫外線吸収効果を持ち保護層として機能するため，転移が内部まで進行せず，樹脂全体としては優れた耐候強度保持性と紫外線遮蔽性を持つ¹¹⁾。

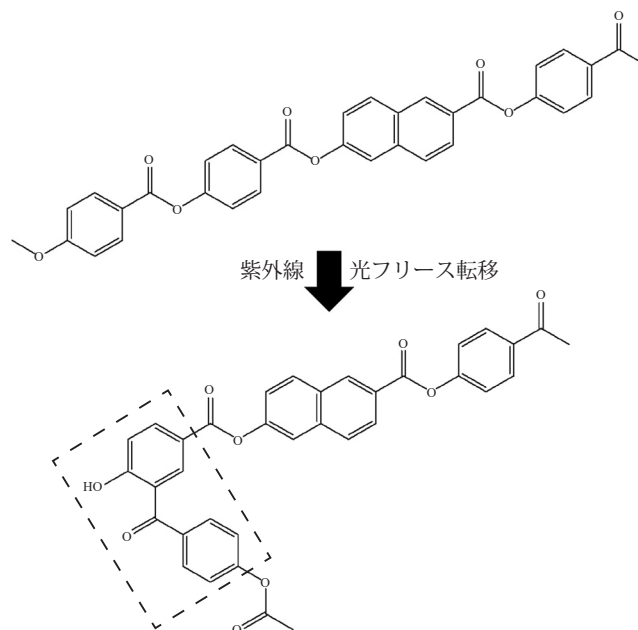


図 10 LCP の紫外線照射による光フリース転移反応

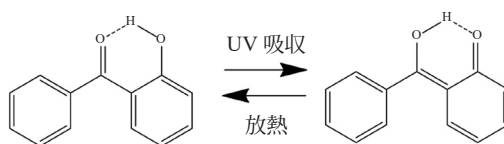


図 11 ヒドロキシベンゾフェノン構造の紫外線吸収メカニズム

屋外暴露試験前後の試験片表面について FT-IR 測定を行い、光フリース転移反応の有無を確認した。

FT-IR 測定は、UENO LCP A-5000 を屋外で約 4 か月間暴露した試験片を用いた。図 12 は屋外暴露試験前後の試験片表面の FT-IR スペクトルを示す。

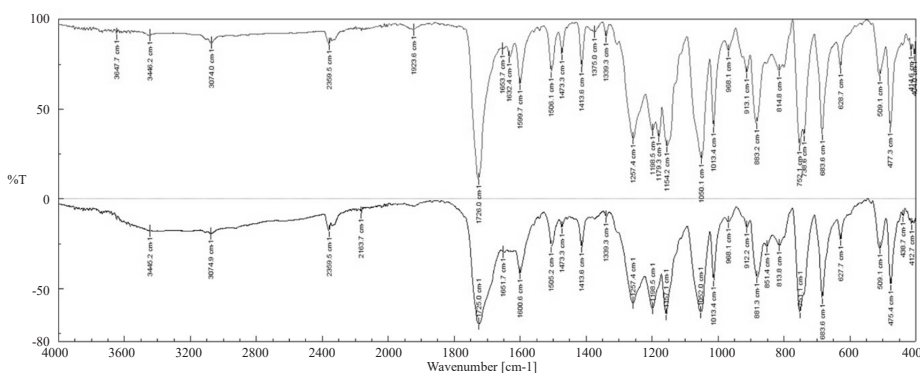


図 12 約 4 か月間の屋外暴露試験前後の LCP 試験片表面の FT-IR スペクトル
(上: 屋外暴露試験前, 下: 屋外暴露試験後)

屋外暴露試験後の FT-IR スペクトルでは、 $1,720\text{cm}^{-1}$ 付近のエステル基に起因する吸収が減少し、新たに $3,200\text{cm}^{-1}$ を中心としたヒドロキシ基に起因する吸収が増加した。また、 $1,650\text{cm}^{-1}$ 付近に生成されたケトン由来のカルボニル基の吸収が増加した。これらのことから、LCP 試験片を屋外暴露することで、前述の試験片表面での光フリース転移反応が生じることを確認した。

これまで述べた通り、LCP は優れた耐候強度保持性を示すものの、紫外線吸収により表面が黄変することが課題

となっている。これを解決するため、UENO LCP A-8100 に安定化剤を添加する検討を行った。耐候促進試験による色調変化の様子を観察した結果を以下に記す。

耐候促進試験は、スーパーキセノンウェザーメーター（スガ試験機社製 SX75）を用いて行った。図 13 は 0 時間および 600 時間経過時の試験片の表面状態を示した。

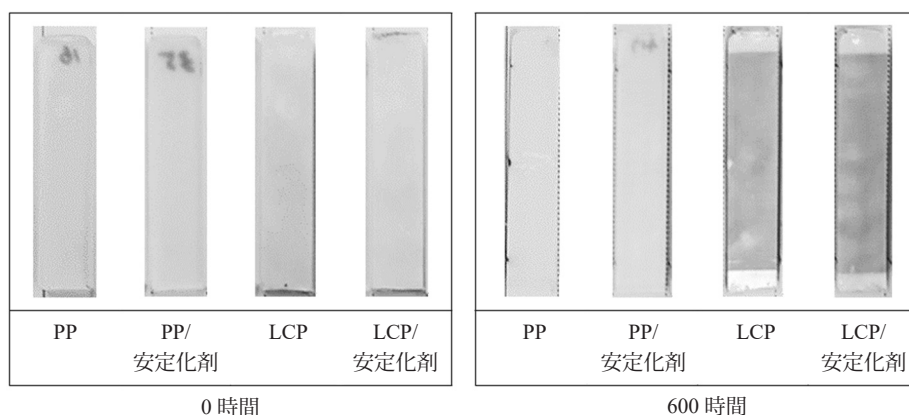


図 13 耐候促進試験前後の試験片表面の様子

- 安定化処方：安定化剤は PP および LCP に対して、それぞれ 0.75 wt% 添加。
フェノール系酸化防止剤／ホスファイト系酸化防止剤／ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤／ヒンダードアミン系光安定剤 = 0.1/0.15/0.1/0.4 (wt%)。
- 試験条件：放射照度 180 W/m²，降雨条件（102 分照射，18 分照射＋降雨），温度 63℃，湿度 50%

PP 系は 600 時間経過後も黄変が見られなかったのに対し、LCP 系は暴露時間が 25 時間の時点でどちらも黄変が進行した。また、LCP に安定化剤を添加した検体は、わずかに黄変が抑制されたが、完全な抑制には至らなかった。以上のことにより、LCP の耐候変色を完全に抑制することは現時点で難しく、今後の課題といえるだろう。

4. まとめ

全芳香族 LCP はポリエステルでありながら、吸水率が低いことや、ベンゼン環やナフタレン環の分子骨格による立体障害が要因となり、結果的に優れた耐薬品性および耐加水分解性を示した。これらの特長を活かし、LCP は既にエアコンのモーターインシュレータなどに広く使用されている。しかしながら、LCP は耐候性が必要とされる屋外用途にはあまり使用されていない。

LCP は紫外線照射により、光劣化反応による黄変が生じてしまうが、同時に光フリース転移反応が起こり、紫外線吸収効果を持つヒドロキシベンゾフェノン構造が生じる。その結果、優れた耐候強度保持性を持つこととなる。さらに、LCP を他樹脂に添加することで、変色してしまう課題はあるものの、耐候強度保持性を付与することができる。現在、色調変化が大きく求められない用途では黒色化などの実用検討がされているが、LCP の光劣化による変色の課題を解決することができれば、自動車部品や日用品など屋外使用での良外観が求められる用途へのさらなる展開が期待される。

文 献

- 1) 木原正博 他, マテリアルステージ, Vol.19, No.2, 54 (2019)
- 2) J. Suenaga and M. Kinugawa, Polym. J., 25, 315 (1993)
- 3) A. Muhlebach et al., Macromol. 21, 3117 (1988)
- 4) 片岡俊郎 他, エンジニアリングプラスチック, 79 (1987)

- 5) 杉山直志 他, プラスチックスエージ, Vol.64, No.10, 47 (2017)
- 6) 石津 忍, プラスチックスエージ, Vol.65, No.10, 42 (2019)
- 7) スガ試験機株式会社, ホームページ
- 8) 皆川源信, プラスチック添加剤活用ノート, 76 (1996)
- 9) 春名 徹, 高分子添加剤ハンドブック, 54 (2010)
- 10) 大澤善次郎, 高分子の光劣化と安定化ー光安定化技術の基礎と実際ー, 116 (1986)
- 11) 東 青史 他, JETI, Vol.55, No.8, 103 (2007)