第3節 液晶ポリマーの高性能化と劣化対策

上野製薬株式会社 木原 正博 山路 悦司

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ひとつである。LCPの代表的なモノマー構成の一例を図1に示す。LCPというこの名称は化学構造に基づいたものではなく、溶融時に液晶相を形成するポリマー(ポリエステルやポリエステルアミド)の総称である。

LCP は芳香族系のポリマーであり、この剛直構造によって高い性能を発現するが、仮に単一の芳香族モノマーのみで重合した場合、融点が分解開始温度よりも高くなり、溶融成形ができないポリマーとなる¹⁾。そのため、図1のように複数種のモノマーを組み合わせ、ランダム共重合体とすることで、溶融成形可能なポリマーとしている^{2,3)}。ポリマーの分子設計は各社・各グレードで特長があり、その多くは全芳香族構造で構成され、脂肪族モノマーを含有した半芳香族構造のグレードも存在する。

LCPの主な特長としては、高い耐熱性や射出成形時の流動性、耐薬品性や難燃性、 高周波領域における誘電特性(低誘電率・低誘電正接)、優れた絶縁破壊電圧、ガスバ リア性、耐候性、振動減衰性などが挙げられる。

LCPの主な用途としては、表面実装(SMT)コネクタが約62 %を占め、電気・電子部品が18 %、自動車・車両部品が9 %と続く。最大用途のSMTコネクタでは、主にはんだリフロー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。

LCPは耐熱レベルによって、もっとも高い I 型 (DTUL 300 \mathbb{C} 以上) から、順に II 型、 II 型までのタイプがある。とくに、リフロー温度に耐えうる耐熱性 (DTUL 250 \mathbb{C} 程度) を有する II 型 LCP は1.5型とも呼ばれ、LCP の全需要の6割以上を占めている⁴⁾。

射出成形時の流動性と耐熱性は両立が難しいが、融点が300~350 ℃に分子設計された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

$$\{\circ - Co\}_k \{\circ - Co\}_l \{X\}_m \{Y\}_n$$

図1 液晶ポリマーのモノマー構成例

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。

半芳香族LCPの多くはⅢ型(DTULが230 ℃以下)に属し、流動性を特長として複数のグレードがラインナップされていたが、半芳香族構造であるがゆえに難燃性をはじめとする性能がやや不足しており、縮小傾向にある。

これらの課題に対応する形で上野製薬では、全芳香族LCPでありながら融点が220 $^{\circ}$ である低融点LCPや、融点が180 $^{\circ}$ である超低融点LCPを開発・上市している 5)。

本節では、全芳香族構造をもつ低融点LCPの性能を紹介し、LCPの高性能化について記述する。

2 低融点LCPについて

当社はLCPの主原料であるp-ヒドロキシ安息香酸および6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の世界的なメーカーであることの優位性を活かし、分子構造を工夫することで、全芳香族構造でありながら低温加工が可能な低融点LCP(UENO LCP A-8100、融点 220 $^{\circ}$ C)や、超低融点LCP(UENO LCP AL-7000、融点180 $^{\circ}$ C)を開発した。

このA-8100とAL-7000は熱分解耐性や難燃性といった性能に優れるが、これら具体的な性能についてほかのLCPやポリエステルと比較していく。

なお比較材料としては、全芳香族構造をもつ Π 型 LCP (UENO LCP A-5000、融点 280 \mathbb{C})、半芳香族構造をもつ Π 型 LCP (一般品)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET) を用い、とくに記載がない限り、非強化のベースレジン同士の比較とした。

3 低融点LCPの各種物性

3.1 熱分解耐性

熱分解温度は、溶融成形時の加工温度を決定する上で重要な項目のひとつである。 表1および図2は各樹脂のTGAによる熱分解温度を示す。低融点LCP(A-8100、AL-7000)は同程度の融点を持つPBTと比較しても、分解温度は100 ℃以上高く、非常に高い熱安定性を有することがわかる。低融点化されたLCPではあるが、全芳香族構造であるため、分解温度は意外と高く、優れた熱分解耐性を示す。また、Ⅱ型LCP(A-5000)と同等の熱安定性を示すことから、低融点LCPは幅広い温度域での加工が可能となる。

N₂下での分解温度(℃) 樹脂 融点(°C) 1%重量減少温度 5%重量減少温度 A-8100 470 501 220 AL-7000 180 481 515 A-5000 280 451 504 半芳香族LCP 441 285 418 PBT 225 362 387

表1 各樹脂の熱分解温度

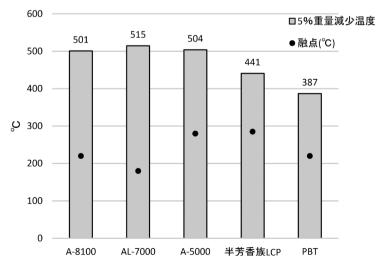


図2 各樹脂の5 %重量減少温度および融点

3.2 難燃性

燃焼性はとくに電気・電子部品向けとしては重要な項目であり、高い難燃性が求められる。一般的に I 型や I 型の全芳香族 LCP は難燃剤を使用せずとも優れた難燃性を示すが、融点が低くなった場合においても、燃焼性が維持できるのかを確認した。

表2に各樹脂の融点とUL-94に基づいた燃焼性試験結果を示す。PBTはHB相当、 半芳香族LCPはV-2相当であるのに対し、低融点LCPはV-0相当を示した。また、低 融点LCPはLCPの中でも高い限界酸素指数であった。

難燃性の観点では、半芳香族構造よりも全芳香族構造が、また低融点樹脂よりも高融点樹脂が、それぞれ有利であることは予想される。その中で今回の結果から、融点よりも分子構造のほうが燃焼性に与える影響がより大きいことがわかる。

3.3 機械特性

表3では各樹脂のおおまかな強度や弾性率、衝撃強度、低荷重でのDTULを示す。 A-8100、AL-7000は低融点であるため、DTULが下がってしまうことはやむを得ないが、その剛直な分子構造から弾性率や衝撃強度は高いことがわかる。

樹脂	融点 (°C)	燃焼性 UL−94 (3.2mm厚み)	限界酸素指数(%)
A-8100	220	V-0相当	49
AL-7000	180	V-0相当	49
A-5000	280	V-0相当	42
半芳香族LCP	285	V-2相当	41
PBT	225	HB相当	23
PBT(GF30%)	225	HB相当	_

表2 各樹脂の融点と燃焼性試験結果

表3 各樹脂の機械特性

樹脂	融点 (℃)	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (GPa)	Charpy 衝撃強度 (kJ/m²)	DTUL 0.45MPa (°C)
A-8100	220	95	21	55	170
AL-7000	180	100	16	40	115
A-5000	280	165	11	65	220
半芳香族LCP	285	90	8	25	190
PBT	225	55	2	5	100

*ISO金型、4.0 mmt 試験片で測定

3.4 誘電特性

通信システムにおいては、より高周波数帯を利用することでデータ通信の高速・大容量化が可能となる。高速・大容量通信の実現には、通信時のデバイス自身での伝送損失の低減・伝搬速度の向上が重要課題であり、それらは材料特性に依存する。通信時に電波が熱エネルギーに変換されることで発生する伝送損失は式(1)で表される。伝送損失を低減するためには、材料の誘電率・誘電正接を低減することが求められる。とくに高周波領域では伝送損失が周波数に比例して増大するため、材料の選定はより重要となる。

伝送損失 =
$$k_1 \times \left(\frac{1}{C}\right) \times f \times \sqrt{\varepsilon} \times \tan\delta$$
 (1)

 k_1 : 比例定数、C: 光速、f: 周波数、ε: 誘電率、tan δ: 誘電正接

また、信号の伝搬速度は式(2)で表され、高速通信化・低遅延化には低誘電率材料 が適していることがわかる⁶。

伝搬速度 =
$$k_2 \times \left(\frac{1}{\tau}\right) = k_2 \times \left(\frac{C}{\sqrt{\varepsilon}}\right)$$
 (2)

 k_2 :比例定数、τ:遅延時間、C:光速、 ϵ :誘電率

表4に、各樹脂の空洞共振器摂動法による誘電率および誘電正接測定結果を示す。 LCPは高周波領域における誘電特性に優れることがわかる。さらに低融点LCPにおいては、LCPの中でもとくに優れた誘電正接を有する。

LCPは接着層を用いずに銅箔と接着させることが可能であり、なおかつ低融点LCPは融点が低く加工性に優れることから、銅箔とベースフィルムやフレキシブルプリント基板 (FPC) と補強板を貼り合わせる接着剤であるボンディングシートや、FPCの表面を保護するための絶縁フィルムであるカバーレイなどのプリント基板材料としての展開に期待できる。

樹脂	誘電率		誘電正接		
(型) 7日	1GHz	10GHz	1GHz	10GHz	
A-8100	3.7	3.5	0.0009	0.0008	
AL-7000	3.7	3.5	0.0009	0.0007	
A-5000	3.6	3.4	0.0011	0.0018	
半芳香族LCP	3.5	3.4	0.0024	0.0020	
PBT	2.9	2.7	0.0092	0.0065	
PBT(GF30%)	3.4	3.3	0.0082	0.0076	

表4 各樹脂の誘電特性

3.5 耐薬品性

表5に低融点LCPとPETの耐薬品性試験結果を示す。表中の各薬品の中に浸漬し、室温で10日間静置後の曲げ強度および重量変化を測定した。表5より低融点LCPは一般的な有機溶剤に対して優れた耐性を持つ。これは、低融点LCPが全芳香族の骨格を持ち、化学的に安定な構造を持つためであると考えられる。

表5 各樹脂の耐薬品性

	評価結果					
薬品種	A-8100		AL-7000		ホモPET	
	曲げ強度	重量変化	曲げ強度	重量変化	曲げ強度	重量変化
アセトン	Α	Α	Α	Α	С	В
ヘキサン	Α	Α	Α	Α	Α	Α
エタノール	Α	Α	Α	Α	Α	Α
THF*	Α	Α	Α	Α	С	С
酢酸エチル	Α	Α	Α	Α	С	В
トルエン	Α	Α	Α	Α	Α	Α
キシレン	Α	Α	Α	Α	Α	Α

*THF: テトラヒドロフラン

評価基準: A = 曲げ強度の低下率 5 % 未満

重量の変化率 2%未満

B = 曲げ強度の低下率 5%以上25%未満

重量の変化率 2%以上5%未満

C = 曲げ強度の低下率 25 %以上

重量の変化率 5%以上

3.6 耐加水分解性

一般的にPBTやPETなどのポリエステル樹脂は、熱水やスチームに長時間さらされると加水分解による劣化が生じる。

図3、図4に121 \mathbb{C} 、2気圧でのプレッシャークッカーテスト(PCT)の結果を示す。 全芳香族構造を持つLCPは、そのLCP同士の比較でも組成によって強度保持に差が 見られるが、脂肪族構造を持つほかのポリエステル樹脂と比較して強度保持率が高く、 優れた耐加水分解性を有することがわかる。全芳香族LCPも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持つPBTや半芳香族LCPと比較する とベンゼン環骨格や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。

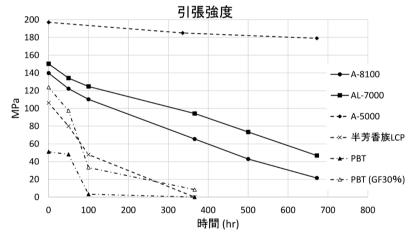


図3 PCTの暴露時間における各樹脂の引張強度

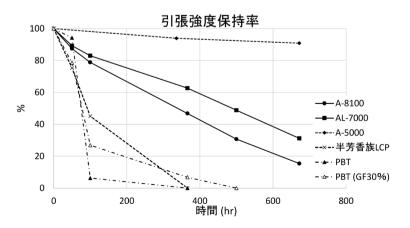


図4 PCTの暴露時間における各樹脂の引張強度保持率

4 他樹脂への複合化

他樹脂とLCPの複合化は以前から広く検討されているが、一般的なLCPの融点は 280 ℃以上と高いため、融点の低い材料と複合化することは熱分解などの課題から難しく、限定的であった。しかし、LCPの融点を下げることにより、これまで難しかった加工温度の低い汎用樹脂などとの複合化が容易となった(図5)。また、前項で述べた通り、低融点LCPは融点を除いた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の特性を付与することができる。

4.1 ガスバリア性

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、熱可塑性樹脂の中ではトップクラスの性能を有する(図6) 7 。

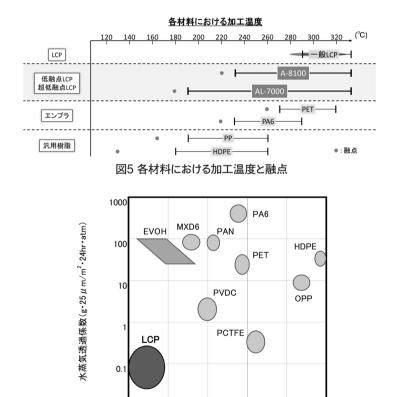


図6 LCPのガスバリア性

酸素透過係数(cm³·25 μ m/m²·24hr·atm)

100

1000

図7、図8に、ポリプロピレン(PP)に低融点LCPを添加した際のガスバリア性試験結果を示す。LCP添加により酸素ガス透過度、水蒸気透過度が低下し、ガスバリア性が向上することがわかる。これはLCP自体のガスバリア性の高さに加え、LCPの分子配向によるガスの迷路効果によるものと考えられる。なお、ガスバリア性向上効果は、とくに射出成形で発揮されやすい。

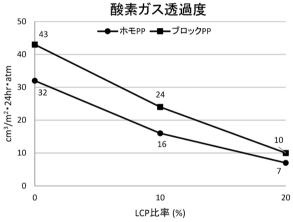


図7 PP/LCP 複合材の酸素ガス透過度 (1.5 mmt 射出成形片 モコン法20℃ 65%RH)

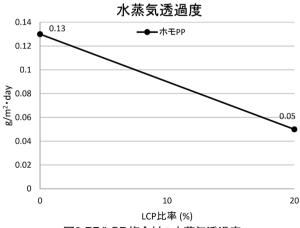


図8 PP/LCP 複合材の水蒸気透過度 (1.5 mmt 射出成形片 モコン法40℃ 90%RH)

4.2 耐候性(強度保持)

LCP は紫外線照射により主鎖の一部でフリース転移反応が生じ、表面でベンゾフェノン構造を生成する(図9)。この生成物は紫外線吸収剤と同様の働きをし、保護層として機能するため、劣化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(図10) 8 。このLCPの特性は、他樹脂にブレンドした際にも発揮される。

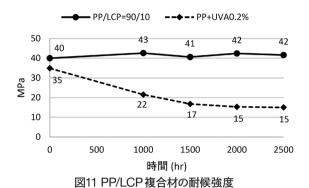
図11、図12に、PPにLCPを添加した際の耐候性試験結果を示す。LCP添加によりPPの紫外線による強度劣化を大幅に抑制することができ、PPへの耐候強度保持性の付与が可能となる。

LCP は紫外線照射にともない黄変を生じるため、色調の変化を嫌う用途では黒着色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。

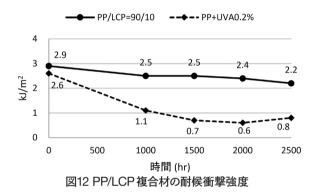
図9 LCPの紫外線照射による光フリース転移反応

図10 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

曲げ強度



IZOD衝擊強度



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 $180W/m^2$ 、ブラックパネル温度 63 ± 1 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 、湿度50 % 102 分照射、18 分照射+降雨、最大2500 時間

5 おわりに

当社独自の低融点LCP(A-8100、AL-7000)は全芳香族モノマーで構成されているため、融点を除いたLCPの特長をそのまま保持しており、半芳香族LCPやPBTなどのポリエステル樹脂と比較すると、加水分解や熱、薬品などによる劣化耐性に優れる。この特長により、これまで困難であった低温加工が可能なLCPとしての展開や、他樹脂の改質を目的とした他樹脂とLCPのブレンド・アロイ材の展開が可能となる。現在のLCPの主用途であるSMTコネクタや電気・電子部品以外の、新たな業界への用途展開が期待される。

当社では、既存用途から新規用途まで、幅広い選択肢をご提供させていただくイメージで上記LCPや複合材を取り扱っている。LCPをより身近に、より裾野を広くご使用いただけるように継続開発を進めていく。

引用・参考文献

- 1) A. Habenschuss, M. Varma-Nair, Y. Ku Kwon, J. Ma, B. Wunderlich: "The phase diagram of poly(4-hydroxybenzoic acid) and poly(2,6-hydroxynaphthoic acid) and their copolymers from X-ray diffraction and thermal analysis", *Polymer*, 47, p.2369-2380(2006).
- 2) J. Suenaga, M. Kinugawa: "Effects of Monomer Sequence Alignment on Properties of p-Hydroxybenzoic Acid/Poly(ethylene terephthalate) Copolyester", *Polymer Journal*, 25(3), p.315(1993).
- 3) A. Muhlebach, R. D. Johnson, J. Lyerla, J. Economy: "Diad Sequence Distribution in Copolyesters of 4-Hydroxybenzoic Acid and 6-Hydroxy-2-naphthoic Acid", *Macromoleculrs*, 21, p.3115-3117(1988).
- 4) 杉山直志、太田晃仁、石津忍:「液晶ポリマー(UENO LCP®)の開発動向」、プラスチックスエージ、64(10)、p.47(2017).
- 5) 石津忍:「低融点LCPの新規開発と用途展開」、プラスチックスエージ、65(10)、p.42(2019).
- 6) 橋本幹夫: 「ユーザーのための高分子材料の物性評価技術」、工業調査会、p.197-200(2006).
- 7) R.Lusignea: "High-barrier packaging with liquid crystal polymers", *TAPPI JOURNAL*, (6), p.206-208(1997).
- 8) 大澤善次郎: 「高分子の光劣化と安定化 光安定化技術の基礎と実際 」、シーエムシー、p.118-119(1986).