

低融点 LCP の開発とその制振特性

石津 忍 太田 晃仁 上野製薬(株) LCP 事業部 技術開発部

1. 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に分類される熱可塑性プラスチックである。LCP は、一般的に図 1 に示すようなモノマー構成からなっており、剛直なモノマーにより構成されるその分子構造から、汎用プラスチックと比べると様々な特長を有している。

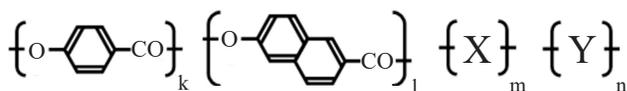


図 1 液晶ポリマーのモノマー構成

LCP の具体的な特長としては、耐薬品性や、リフローはんだ等に耐える高い耐熱性、精密部品に適した成形性や優れた寸法安定性、機械物性、低アウトガスなどが挙げられる。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、例えばガスバリア性は酸素ガスバリア性、水蒸気ガス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 2)。これらの活かされていない特性を活かし、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 の開発とその制振特性について紹介する。

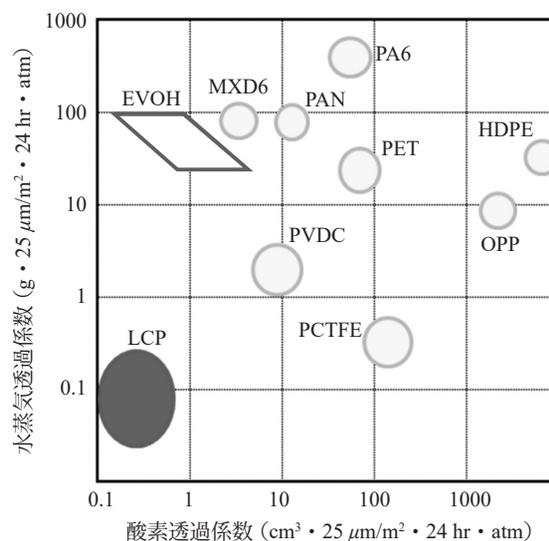


図 2 LCP のガスバリア性¹⁾

2. LCP の構造と制振特性

2.1 LCP の異方性と試験片の構造

LCP 試験片の断面を顕微鏡観察すると、表面層に強い配向層が観察される。

非強化品 (図 3 左) ではやや観察することが難しいが、ガラス繊維 (GF) 強化グレード (図 3 右) ではより明確にその形成が観察される。

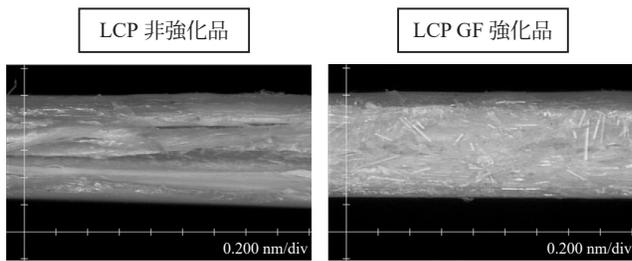


図3 LCP 試験片の断面写真(左:非強化品, 右:GF 強化品)

また, 図3 右を模式化したものが図4である。

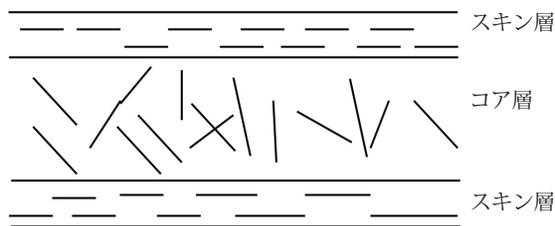


図4 GF 強化 LCP 中の GF 配列図

LCP は射出成形での使用が大半を占めており, GF 強化品の LCP を用いて試験片の断面を観察すると, 金型表面部分(スキン層)の GF は規則正しく配列しているのに対して, 試験片の中層部(コア層)については, GF はランダムもしくは流動方向に垂直な形で存在していることが確認できる。

2.2 LCP の振動減衰性能

表1に LCP と使用用途が一部重なる材料であるポリブチレンテレフタレート (PBT) 及び, ポリフェニレンサルファイド (PPS) と同一形状で減衰比を比較した結果を示す。結果から LCP は他材料にはない優れた振動減衰性能を有していることが確認できる。

表1 各種材料の減衰比と固有振動数

材料	LCP1	LCP-2	LCP-2 GF30%	PPS GF30%	PBT GF30%
固有振動数 [Hz]	197	150	167	89	107
減衰比 ξ	0.025	0.040	0.030	0.014	0.012

測定条件 : 自由支持条件 インパクト加振法
試験片形状 : 150 mm × 150 mm × 3 mm

表1に掲載しているデータは, 試験片に加速度センサーを取り付け, 力検出器付きの打撃加振装置により加振した際の, 加振力と応答加速度の測定を行い, 伝達関数(イナータンス=応答加速度/加振力)から共振ピークを求め, 得られた共振周波数から半値幅法により, 減衰比を算出した結果である。

減衰比が高いことは, 振動の減衰が早いことを示しており, LCP は振動減衰性能において優秀であることが見て取れる。

LCP が高い振動減衰値を持つ理由については諸説あるが, 他樹脂と比較しても配向状態が大きく異なるコア-スキン構造の形成により, コア層とスキン層の界面での振動エネルギーが熱エネルギー等に変換されることが一例に挙げられる。

この他に LCP が高い振動減衰値を示す理由としては, 結晶性ポリマーと異なり, 液晶性を持つことから, 分子間の相互作用が弱く界面等で振動が吸収されてしまう²⁾ことが挙げられる。

表1に示す結果では, GF が入ることにより振動減衰値が下がっているが, これは鉄筋コンクリートのようなイメージで GF が層間を横断することによって補強材として働くため, 層間のずれを抑制していることに起因するのではないかと推察する。

3. 全芳香族低融点 LCP

3.1 低融点 LCP A-8100 の特長

LCP は, 耐熱性の高さによって大まかに上から I 型, II 型, III 型に分類される。最も耐熱性の低い III 型 LCP については融点を下げるために脂肪族モノマーを一部使用した半芳香族 LCP が市場で一部流通しているが, 全芳香族かつ低融点の LCP はほとんど開発されていなかった。

上野製薬は, LCP のモノマーメーカーでもある自社の優位性を活かして全芳香族 LCP の融点を下げる検討を行い, 融点 220°C の低融点 LCP A-8100 (以下 A-8100) を開発, 上市している。

A-8100 は全て芳香族モノマーで構成されており, 耐熱性以外の LCP の持つ特長をそのまま保有している。

一般のLCPは加工温度が高いために、他樹脂とのブレンドが困難であったが、A-8100を用いることで、他樹脂が熱分解しない温度域でのブレンドが可能となり、全芳香族LCPの優れた特性（流動性、ガスバリア性、熱安定性、耐候性など）を付与することができる。

これまであまり行われていなかった汎用樹脂等のLCPブレンドによる改質が可能になったことから、さらに融点の低い超低融点LCPへのニーズも現れた。この市場ニーズに応えるべく、融点が180℃である超低融点LCP AL-7000（以下、AL-7000）も開発した。

3.2 他樹脂とのブレンドによる振動減衰性への効果

上述の通り、低融点LCPであるA-8100は熱的性質以外のLCPの特長を保持しており、振動減衰性能が優れていることを確認している。図6はJIS G0602 制振鋼鈹

の振動減衰特性試験方法³⁾に準拠し、A-8100の損失係数 η を求めた結果である。

また、他樹脂にブレンドすることによって本性能を付与する一例として、ポリカーボネート（PC）単体の振動減衰性と、PCにA-8100を添加した際の振動減衰性能を図7、図8にそれぞれ示す。

他樹脂にA-8100をブレンドした際の振動減衰性能については、振動が減衰するまでの時間短縮に加えて、共振を抑える効果も期待される。

一例として、高密度ポリエチレン（HDPE）にA-8100をブレンドした試験片を自由支持条件下でインパクト加振試験を行った際の伝達関数を図9に示す。試験は表1記載のものと同様の条件で行った。

図9からA-8100をブレンドすることで、グラフ上でみられるピークの数が少なくなっており、共振点が少なくなっていることが確認できる。

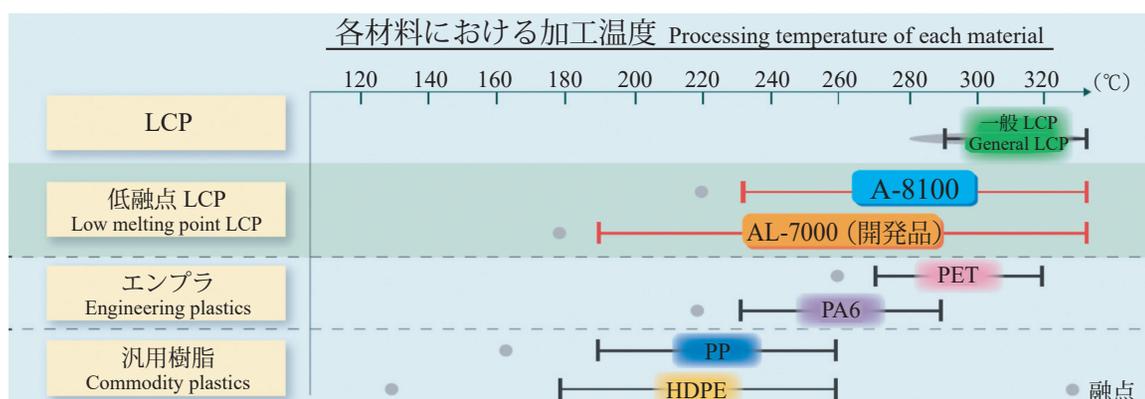
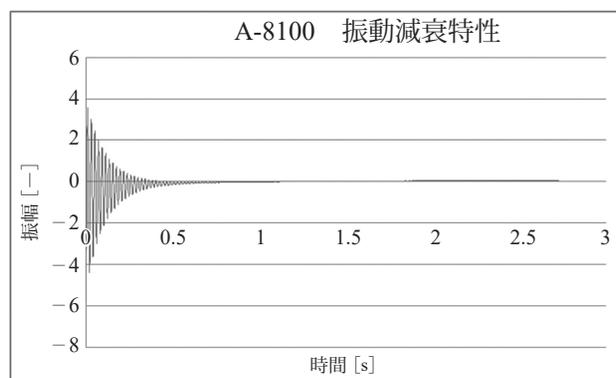
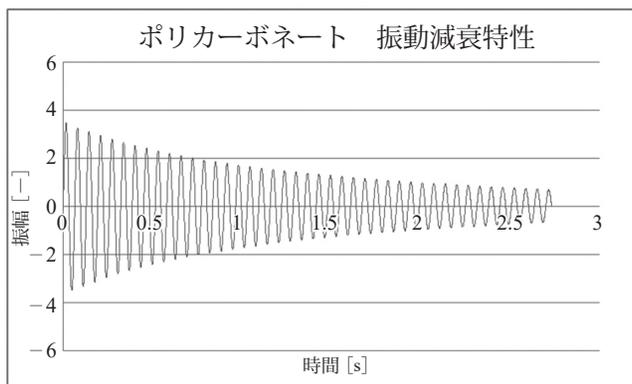


図5 全芳香族LCPの融点と当社開発低融点LCPの融点



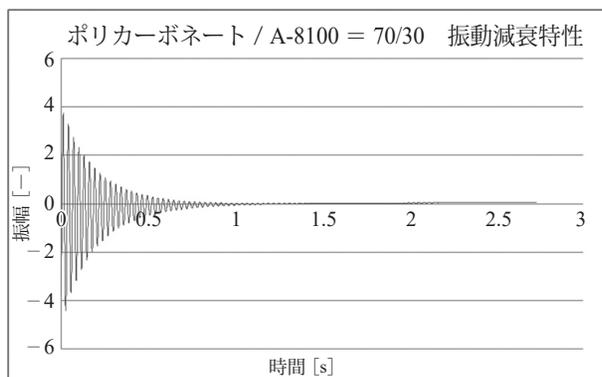
試験条件 : 片持ち梁法
 試験片形状 : 0.8 mm 12.7 mm × 170 mm バーフロー試験片
 $\eta = 0.063$

図6 A-8100の振動減衰特性



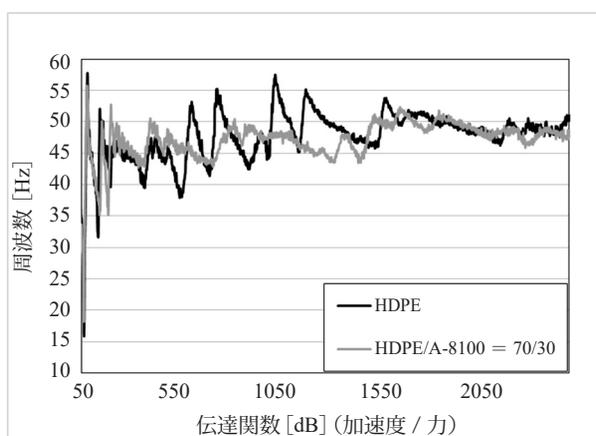
試験条件 : 片持ち梁法
 試験片形状 : 0.8 mm 12.7 mm × 170 mm パーフロー試験片
 $\eta = 0.013$

図7 PCの振動減衰特性



試験条件 : 片持ち梁法
 試験片形状 : 0.8 mm 12.7 mm × 170 mm パーフロー試験片
 $\eta = 0.050$

図8 PC/A-8100 = 70/30 ブレンド品の振動減衰特性



測定条件 : 自由支持条件 インパクト加振法
 試験片形状 : 150 mm × 150 mm × 2 mm

図9 ブレンド材料における周波数応答特性

4. 用途例

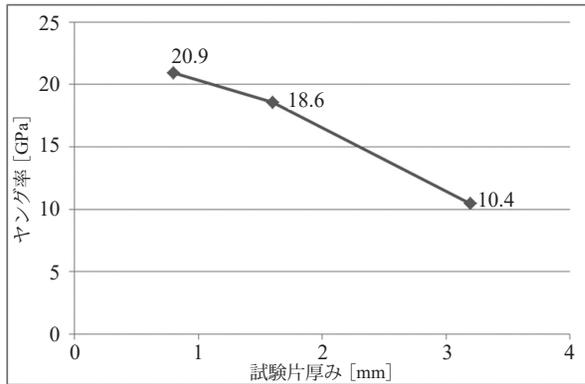
高弾性率かつ高振動減衰値を特長とする材料の使用例としては音響関係でスピーカーやヘッドフォンの振動板が挙げられている。固体中を伝わる音速は（ヤング率／密度）の1/2乗に比例すると言われており，樹脂中でも高いヤング率を誇るLCPは振動板に向いている材料である。



図10 LCP製スピーカーコーン

また，振動減衰値が他樹脂に比べて高く，振動の収まりが早いことに起因して，意図しない音の重なりも抑制される傾向にあり，共振点が少なくなることから，全周波数領域において平坦な音圧の確保が期待できる。その高い流動性から，薄肉成形も得意な材料で，厚みが薄い程ヤング率が上昇するというLCPの特長が活用できる用途と言える。

図11はA-8100におけるヤング率の厚み依存性を示したデータである。試験片厚みが薄い程ヤング率は上昇し，0.8 mm厚みでは非強化品ながらも20 GPaを越える数値となっている。



試験片厚み : 0.8 mmt, 1.6 mmt, 3.2 mmt
試験条件 : 引張速度 : 5 mm/min

図 11 A-8100 ヤング率の厚み依存性

材料の機能を底上げすることが可能となる。また、超低融点 LCP である AL-7000 も全芳香族 LCP であり、熱的特性を除いた LCP の特長をそのまま保持している。A-8100 と同様、他樹脂とブレンドすることで、LCP の特性を付与することができているため、振動減衰性についても付与できると考えている。

上野製薬では、A-8100 を含む LCP と他樹脂をブレンドした高性能ポリマーについて LCP とは別に UENO TECROS® ブランドとして上市しており、さらに高性能化を目指して鋭意開発検討中である。

文献

- 1) 井上 俊英ほか 液晶便覧 丸善 p.524 (2000)
- 2) 末永 純一 成形・設計のための液晶ポリマー シグマ出版 p.56 (1995)
- 3) 日本工業規格 JIS G0602 制振鋼板の振動減衰特性試験方法 (1993)

5. おわりに

A-8100 を添加することで期待される効果としては振動減衰性能以外にも、ガスバリア性の向上、機械物性値の向上、耐熱性の向上（荷重たわみ温度の向上）並びに一部材料では流動性の改善効果も確認されており、汎用

表 2 UENO TECROS® 物性一覧

組成	機械物性				Charpy 強度 ノッチ有り [kJ/m ²]	DTUL 0.45 MPa [°C]
	引張		曲げ			
	強度	伸び	強度	弾性率		
	[MPa]	%	[MPa]	[GPa]		
ホモ PP 100%	29	> 200	42	1.4	1.6	90
ホモ PP/LCP=90/10	32	7.4	48	1.9	2.2	108
ホモ PP/LCP = 80/20	38	1.7	54	2.7	2.4	131
HDPE 100%	22	> 200	27	1.2	5.8	72
HDPE/LCP = 90/10	23	82.9	31	1.5	4.8	84
HDPE/LCP = 80/20	33	1.8	39	2.4	4.7	107
ホモ PET 100%	51	56.6	77	2.3	1.8	74
PET/LCP = 90/10	65	18.4	97	3.1	1.7	84
PET/LCP = 80/20	81	5.4	115	4.7	1.8	98
EVOH (エチレン 44%) 100%	57	15.6	95	3.2	-	81
EVOH/LCP = 90/10	62	13.1	98	3.6	2.4	98
EVOH/LCP = 80/20	77	4.7	111	4.8	2.8	118
PA6 100%	55	79.0	86	2.0	13.1	148
PA6/LCP = 90/10	61	28.1	91	2.4	8.0	160
PA6/LCP = 80/20	69	14.0	99	3.0	3.7	159
PLA 100%	67	3.6	104	3.4	3.0	54
PLA/LCP = 90/10	69	2.3	100	4.3	2.9	61
PLA/LCP = 80/20	84	2.0	106	5.4	2.8	79