実用材料としての高分子液晶—概論

高分子液晶は、独自の材料として低分子液晶とは異なる視点から実用化されてきた。本稿では、高分子液晶が低分子液晶とは異なる点は何か、そのどのような特徴が利用されているのか、さらに性能を引出すためにはどのような工夫がなされているのか、等を中心に概説し、高分子液晶の性能と機能について展望する。

岡田 常義

Tsuneyoshi Okada

塩飽 俊雄

Toshio Shiwaku

ポリプラスチックス(株)

1. はじめに

1987年2月号の「高分子」で今月号と同じ高分子液晶の特集が組まれてから7年以上の歳月が過ぎた。以前の特集と今月号とを比べると高分子液晶の置かれている立場が大きく変化したことがわかる。

1987年は工業製品としてのサーモトロピック液晶高分子が市場に発表されて間もない頃で、1970年代初頭から繊維として実用化されたライオトロピック液晶高分子と合わせても、高分子液晶はごく限られた分野で用いられるものに過ぎなかった。まだまだ、研究の対象という印象が強かったように思われる。それに対して、本号の特集では、その多くがすでに実用化しているか、あるいはその一步手前にあるものに関してである。高分子液晶が工業上重要な材料として確立していることを反映している。

高分子液晶は低分子液晶の単なる高分子化ではなく独自の材料として発展してきた。一次元に長いという高分子のトポロジー的制御に由来する現象、すなわち時間スケールの長さや配置のエントロピーが小さいこと等に基づく性質は、液晶性高分子の場合も全く同様に存在する。当然、高分子液晶は低分子液晶に比べて

溶融粘度が高い、刺激に対する応答・緩和時間が長い液晶転移温度が高い、機械的強度や加工性に優れる等の性質を持つと期待される。本稿では、これら高分子ゆえの性質の応用を例示して、高分子液晶の何が実用上優れているのかを中心に述べることにする。

2. 高性能材料としての利用

2-1. 射出成形材料

現在、サーモトロピック液晶高分子(以下 LCP と略)では最も多く使用されている分野である。LCP とは、溶融状態が液晶性を示すポリマーの総称であるので、LCP には多様な骨格が存在する。上市されているものは主として芳香族ポリエステルであるが、一部にアミド結合¹⁾やエーテル結合を含むものもある。射出成形材料としての LCP 国内需要は、1993 年ではほぼ 1,000 t と見積られており、ここ数年は年率 30% 以上の成長となっている。1 kg あたり 2,000 円以上する高価な樹脂にもかかわらず広く使用されている。この理由は LCP の性質が、熱可塑性樹脂の基本的な成形法である射出成形法にとって、非常に好都合であるためと言える。以下に LCP の特徴が射出成形法とどのように関わっているかをまとめる。

① 高流動性

一般的には、高流動性樹脂を得るためには分子量の

Polymer Liquid Crystal as Industrial Materials

岡田常義 ポリプラスチックス(株) (100 東京都千代田区霞ヶ関 3-2-5) (写真左)

1967 年名大工学部合成化学科卒。1967 年よりポリプラスチックス。

<趣味>神社巡り、ワインテイスティング

塩飽俊雄 ポリプラスチックス(株) 研究センター (416 富士市宮島 973) (写真右)

1987 年京大大学院工学研究科修士課程修了。1987 年よりポリプラスチックス。専門は液晶高分子。

<趣味>登山、ダイビング

LCP A；ベクトラ® A ポリマー，LCP E；ベクトラ® E ポリマー，PBT；ジュラネックス®

図 1 ガラス繊維 30wt% 樹脂組成物の射出成形棒流動長

低いポリマーを用いる必要があり，強靱さとは両立しない。しかし，LCP の場合，せん断下での熔融粘度が他の樹脂と比べてかなり小さいため，高流動性と強靱さが両立する。これは，ネマチック液晶相中では高分子量体でも，分子鎖が流動場により容易に配向するため，熔融粘度のせん断速度依存性が大きいからである射出成形時のせん断速度領域 $10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ での高流動性は実用的に極めて重要である（図 1）。

② 自己補強効果

成形品を薄肉化する場合，当然強度不足による限界が生じる。しかし，LCP では薄肉化するほど，単位断面積当たりの強度や弾性率が向上する性質があり，等方性熔融状態から成形する樹脂では不可能な薄肉成形品を得ることができる。これは射出成形時，金型内でのせん断や伸長流動により，成形品表面にスキン相と呼ばれる厚み 0.3 mm 程度の高度に配向した相が形成されるためである²⁾。薄肉成形品ほどスキン相の占める割合が相対的に大きくなり，したがって，成形品全体としての物性が向上することになる（表 1）。同じ理由から，LCP 成形品の強度，弾性率自体も汎用エンブラと比べてかなり大きい。このため，いっそうの薄肉化・小型化が可能になる。また，スキン・コア構造を含む LCP の高次構造は大きな内部損失を有しており，高弾性と高い振動吸収能力が両立していることも特長である³⁾。

③ 高速固化

市販 LCP の多くは結晶性であるが，固化状態から融解するのに必要な熱量は，一般的な結晶性ポリマーの $1/10 \sim 1/100$ に過ぎない（表 2）。これは結晶相からネマチック相へのエントロピー変化が非常に小さい

表 1 LCP*¹ の機械特性*² の厚み依存性

厚み/mm	引張強度/MPa	引張衝撃強度/J・m ⁻¹
3.2	224	2350
1.6	360	3240
0.8	593	5100

*¹ ポリプラスチックス社 ベクトラ A 950

*² ASTM D 1822 引張試験片使用

表 2 LCP および代表的エンブラの融点および融解エンタルピー

	LCP* ¹	POM	PA 66	PBT
$T_m/^\circ\text{C}$	280	178	262	224
$\Delta H_m/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	1.1	140	52	46

*¹ ベクトラ A 950

ことに起因している。固化時に構造変化がほとんどないことは，LCP の実用上のメリットである固化速度が速く成形サイクルが短いこと，成形収縮率・線膨張係数がいずれも小さいこと，バリの発生が少ないこと，耐熱樹脂であるが低温金型で十分な物性が得られること，等の特性と関係している。

LCP の分子骨格や高次構造に基づくその他の長所として，ガスバリアー性，耐薬品性，耐放射線性，電気特性（特に高周波領域），ポリマーそのものの難燃自己消火性，耐候等の長期的物性，極低温特性に優れていること等をあげることができる。

また，上記長所と同様に LCP の本質に基づく短長として，機械的強度の異方性が大きい（配向に対し直角方向が弱い）ことや，ウェルド（成形時に流動末端が合流する部分）強度が弱いことがあげられる。

以上のように LCP は非常に個性の強い樹脂であり他の結晶性や非晶性樹脂にない特異な性質を持つ。このため，製品の設計思想は一般の樹脂と異なったものが要求され，その特徴を最大限生かす使用方法を考えることで今までにない応用を生むことができる。そのためには材料設計の上で樹脂組成物としてフィラー等の成分を工夫することや，LCP のために改良された成形方法を採用することがなされている。

LCP の射出成形分野でのこれらアプローチとして最近の例を二，三紹介する。

① LCP ポリマーアロイ樹脂組成物

LCP をポリマーアロイの一成分として用いる場合熔融構造が他の樹脂と全く異なるため，相溶性が非常に悪い。LCP のポリマーアロイにはこの性質を利用したものが多く，流動性の悪いマトリックス樹脂に対

図 2 金型内局部加圧法を用いた射出成形

図 3 MID による回路形成方法

して LCP を流動改良剤として加えるもの、マトリックス樹脂の機械的強度を改善する目的で LCP をアロイ化したもの、融点の低い樹脂に対してリサイクル可能なフィラーとして LCP を加えるもの等は、LCP 単体の性質を強い相分離により生かした例である。LCP 樹脂組成物の材料設計自体はガラス等のフィラーの選択により行われることが多いが、アロイでは LCP そのものがフィラーとして機能する場合が多い。

② 射出成形法の改良

LCP の欠点は、成形時の配向がそのまま固定化されることより生じている。通常は成形品形状や金型への樹脂の流入経路を工夫して改善するが、さらに積極的に成形方法の改善を行うこともある。このような射出成形法として Push-Pull 法、樹脂溜り法、金型内局部加圧法(図 2) 等が実用化され、成形品の異方性改善や、ウェルドラインでの分子・フィラーの配向緩和の目的で使用されている。

③ MID (Molded Interconnection Device)

樹脂成形品に金属メッキを施したり、メッキ可能な樹脂と不可能な樹脂による 2 重成形技術を駆使して、電子部品やハウジング表面に立体回路を形成する技術である(図 3)。MID 材料にはメッキ加工性、はんだ耐熱性、低線膨張係数、薄肉成形性等の性質を兼ね備えていることが要求され、LCP の出現で実用化が可能になった。リードフレーム、端子などの金属部品省略による部品点数の削減や組み立て省力化、回路の立

体化による高集積化が可能である。さらに、表面実装技術と組み合わせると、いっそうのコンパクト化や生産性向上が計れる。すでに、移動通信体の発信回路や LED、センサー類に使用されており、この他にも多様な電子部品への応用が検討中である。

2-2. 繊維

液晶高分子は流動場により容易に高配向が達成されるため、液晶紡糸は高強度・高弾性率繊維を得るための有力な手段の一つである。この目的のため、ライオトロピック液晶とサーモトロピック液晶の 2 種類の高分子液晶がすでに実用化されている。

まず、ライオトロピック液晶として PPTA [poly(*p*-phenylene terephthalamide)]⁴⁾ に代表される全芳香族ポリアミドが 1970 年代初頭から実用化された。PPTA は分解温度以下の温度では溶融しないため、まずポリマーを溶液重合した後、沈殿したポリマーと溶媒を分離し、改めて異なる溶媒に溶かしたライオトロピック液晶相から液晶紡糸をして繊維とする。高強度繊維を得るためには PPTA を高分子量化する必要があり、結果として腐食性の高い濃硫酸を溶媒とせざるをえない。

画期的ではあるが生産性の低い PPTA の製造上の欠点を解決するため、分子骨格変更による有機溶媒への可溶化やサーモトロピック液晶高分子の探索が精力的に行われた。現在、その多くが射出成形材料として用いられる全芳香族ポリエステル系のサーモトロピッ

ク液晶高分子も、当初は生産性の高い高強度繊維の開発が目的であったことが、特許等の技術情報からわかる⁵⁾。1985年頃より実用化されたサーモトロピック液晶高分子では、ポリマーを熔融重合・溶融紡糸した後、熱処理による固相重合・結晶化を行い高強度繊維を製造している。

2-3. フィルム

LCP のガスバリア性が優れていること、および機械的強度が大きいことに注目して、LCP 開発の初期から、フィルムとしての応用は注目されていた。しかし、機械強度の異方性が大きすぎることによる耐引裂き性等の問題を解決することが困難で、工業的な成功は遅れている。異方性を解消するために、共押出法⁶⁾、ロール圧延法⁷⁾、磁場による制御⁸⁾、ダイ部の回転による制御⁹⁾等が試みられている。

3. 高機能材料としての利用

メソゲン基の位置により、主鎖型、側鎖型、それらの複合型のもの、水素結合などにより剛直なコンフォメーションを形成することで分子全体がメソゲンとなるもの、また、液晶相の秩序により、ネマチック、スメクチック、およびコレステリック、カイラルスメチック、ディスコチックの種々の高分子液晶が合成されている。この他に、高分子性が影響した液晶相を示すものとして、六方晶配列により充填している Columnar 相¹⁰⁾や、隣接する層間でチルト角が逆向きとなる特異なスメクチック C 相¹¹⁾となる高分子液晶も得られている。高機能材料として、多様な高分子液晶の電磁氣的、光学的、熱的な性質を利用した表示素子、メモリー、センサー、光学素子等への応用について、多数の研究報告や特許出願がなされている。

高分子液晶も、表示素子として使われる低分子の液晶と同様に電場・磁場により配向するが、その応答は非常に緩慢である。代表的な主鎖型液晶ポリエステルである、4-oxybenzoate/エチレンテレフタレート：60/40 (mol/mol) 共重合体の場合、溶融状態で直流電圧を印加した後、ウィリアムスドメインが形成されるまでに時間オーダーを要する。PAA (*p*-azoxyanisole) では、この変化に要する時間は百分の1秒のオーダーであり、 10^5 倍もの差がある¹²⁾。表示素子として実用的な応答速度を得るために、ライオトロピック液晶系や側鎖型高分子液晶を使って、主鎖の影響を受け難くしたり、また、低分子液晶による希釈やスペーサーの延長、主鎖 T_g の低下などが試みられている。さらに、強誘電性高分子液晶により高速応答性を得た報告もされている¹³⁾。主鎖型液晶でも強力磁場や高電圧による応答時間短縮が配向制御法のひとつとし

て検討されている。たとえ応答速度が劣っているとしても、高分子を使うことで、配向をガラス状態を利用して固定化できること、および液晶フィルム自体が強度を持ち加工性が良いことにメリットがある。

他に電場・熱などの刺激を液晶配向の変化として読取るセンサーや、非線形光学素子として主鎖型液晶そのものを利用した例¹⁴⁾等が報告されている。これらの中には実用化に近いレベルに達しているものもあり、今後の進展が期待される。

4. おわりに

高性能材料としての高分子液晶は、すでに新規材料の段階から使いこなすべき段階に入った。今後、価格の低下とともに需要が増加するものと予測されている高機能材料としては、その市場性がどの程度あるのか現時点ではかならずしも明確ではないが、いずれにしても、高分子液晶は学問の世界にとどまらず、工業材料の分野でもその重要性が高まっていくと思われる。

文 献

- 1) US Pat. 4351917 (Hoechst Celanese Corp.), 特開平 5-170902 (Hoechst Celanese Corp.)
- 2) L.C. Sawyer, M. Jaffe: *J. Mater. Sci.*, **21**, 1897 (1986)
- 3) 土方健二, 塩飽俊雄: 高分子, **42**, 325 (1993)
- 4) M.G. Dobb, J.E. McIntyre: *Adv. Polym. sci.*, **60/61**, 61 (1984)
- 5) US Pat. 4161470, 4219461 (Hoechst Celanese Corp.)
- 6) 特開昭 63-31729 (住友ベークライト)
- 7) 特開昭 63-168327 (ユニチカ)
- 8) 特開昭 63-242513 (住友ベークライト)
- 9) 特開昭 63-173620 (三菱化成), 特表平 3-504948 (Foster-Miller, Inc)
- 10) J. Watanabe, Y. Takashina: *Macromolecules*, **24**, 3423 (1991)
- 11) J. Watanabe, M. Hayashi: *Macromolecules*, **22**, 4083 (1989)
- 12) W.R. Krigbaum, H.J. Lader: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **62**, 87 (1980)
- 13) S. Uchida, K. Morita, K. Miyoshi, K. Hashimoto, K. Kawasaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **155**, 93 (1988)
- 14) 特開平 5-150255 (大阪ガス)