講座「成形材料」(16)

— LCP(液晶ポリマー) —

中 道 朗*

1. はじめに

液晶ポリマー（以下、LCP）は比較的新しく登場したエンジニアリングプラスチックであり、熔融状態で液晶性を発現する特異なポリマーである。射出成形用途向けの工業製品としては耐熱性に応じて、Ⅰ・Ⅱ・Ⅲ型の3種類に便宜的に分類されており、Ⅰ型はHDT（熱変形温度；1.8 MPaの荷重下）300℃以上の超耐熱グレードであり、Ⅱ型はHDT 200～240℃以上でSMTはんだ対応、あるいは一般はんだ対応で精密成形性が特徴である。LCPの長所としては、熔融状態で液晶相を形成し流動性が非常に高く、かつ射出成形の際にバリが発生せず、また、成形サイクルが極めて短い特長を有している。固体状態においては、強度・剛性が高く、成形時での配向性が高いため成形品の厚みが薄くなればなるほど、強度・剛性がアップする特異な性質を有している。それらの特長が十分に発揮される用途展開としては、近年成長が著しい情報技術（IT）関連の電子部品、コネクタ、リレー、スイッチなどであり、今後もさらなる需要拡大が期待されるエンジニアリングプラスチックである。

2. 樹脂の歴史

歴史的経緯を追えば、1972年、米国カーボランダム社が<EKKCEL>の商品名でLCP（p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、4,4'-ジヒドロキシジフェニルの共重合体）を発表したのが最初である。p-ヒドロキシ安息香酸のみの縮合ポリエステルでは不溶なため、他の芳香族モノマーと共重合させ成形加工のための流動性付与により工業化された。それ以後、1976年には米国イーストマンコダックがポリエチレンテレフタレートとp-ヒドロキシ安息香酸をブロック重合した液晶ポリマー<X-7G>を工業化、また、国内では1979年、住友化学工業が独自技術で<エコノール>E 2000シリーズを開発した。ただし、その当時は一般のエンブラに比較して加工性において難点があったこと、高価格なため市場性が見出せなかったことなどにより大きな展開には至っていなかった。その後、1984年、カーボランダム社の技術はDart社に売却され、その子会

社であるDartco社（現Amoco社）から耐熱性の高いⅠ型LCP<XYDAR>が市販される。

また、同じく1984年には米国ヘキストセラニーズ社が2-ヒドロキシ-6-ナフタレートを用いた共重合液晶ポリマー<ベクトラ>を発表し、1989年から米国と日本で上市され用途展開がなされてきた。LCPが市場に受け入れられ電子部品などに採用されたのは80年代終盤であるから、そのような意味ではかなり歴史の浅いエンジニアリングプラスチックと言える。その後、国内では住友化学工業、ユニチカ、三菱化学、上野製薬などが参入し市場展開を図るに至った。（表1参照、最近の各社の販売シェアは図1参照）現在では、用途展開としてSMT対応電子部品（コネクタ、リレー、リレーケース、コイルボビン等）の需要構成が6割を超えるまでに成長しており、また、出荷市場としてはパソコン部品の生産拠点である台湾が、そして、今後は中国国内へのシフトが予測されている。

3. LCPの製法・用途

各社から上市されているLCPで<ザイダー>、<エコノール>、<ベクトラ>に共通して使用されているモノマーはp-ヒドロキシ安息香酸であるが、これ自体を重縮合すると耐熱性は高いが不溶のポリマーとなってしまう。そこで溶融し流動性を付与させるために各種モノマーとの共重合が図られるが、用いられる代表的なモノマー成分と

表1 LCPメーカー（単位 t/年）

メーカー	生産能力
<日本>	
住友化学	2,000
ポリプラスチック	4,800
日本石油化学	3,000
東レ	1,000
ユニチカ	300
三菱エンジニアリングプラスチック	200
上野製薬	1,250
<アメリカ>	
Ticona	3,000
DuPont	2,500
Amoco	3,500

（化学経済2001年7月号）

* Naka, Michiro
ポリプラスチック(株) 研究開発部研究企画グループ
富士市宮島973 (〒416-8533)
2002.6.3 受理

図1 LCP ワールドワイドシェア

表2 Vectra®S 135 (主な物性値)

項目	試験方法	単位	S 135	E 130i(比較例)
曲げ弾性率	ISO 178	MPa	240	220
曲げ弾性率		MPa	16000	15000
曲げ強さ時歪み			2.0	2.3
荷重たわみ温度	ISO 75-1.2 (1.82 MPa)	℃	340	280
流動性	0.3 mm流動長	Pa・s	70	70
燃焼性(UL 94)	—	0.28 mmV-0	0.8 mmV-0	
成形樹脂温度	—	℃	355~380	340~365

図2 LCPと結晶性樹脂の熔融状態、固化状態の分子構造の模式図

しては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ハイドロキノン、p-アミノフェノールなどがあげられる。これらの各種モノマーやその誘導体と無水酢酸を加熱し脱酢酸、脱フェノールによる熔融重縮合によりポリマーを得るのが一般的である。また、耐熱性を向上させるために、熔融重縮合に加え、固相重合を追加する場合もある。これらは単純な重縮合反応であるが、モノマー組成、比率の最適化とポリマー分子鎖のシーケンス制御を図る事により大幅な耐熱性向上が可能となる。例えば、<ベクトラ>Sシリーズは、新規に開発された超高耐熱ポリマーをベースにしており、ガラス繊維 35% 強化の標準グレード<ベクトラ>S 135の荷重たわみ温度は 340℃ (荷重 1.8 MPa) と、液晶ポリマー製品としては最高レベルの耐熱性を有している (表2)。従来、このような超高耐熱領域で使用される液晶ポリマーは、約 400℃ 以上の高い成形温度が必要とされたために、成形機内でのポリマー分解に起因する滞留安定性の悪さやガス発生が大きな問題であったが、<ベクトラ>S 135は 355℃~380℃の広い温度領域で成形可能であり、成形時の滞留安定性が格段に改

善されてガスの発生も少ないポリマーである。従来、2-ヒドロキシ-6-ナフタレート成分としたⅡ型の液晶ポリマーの耐熱温度 (HDT) は 240~270℃ が限界と言われていたが、このように、モノマーの組合せや成分比率の最適化だけでなく、製品性能を左右する重合時のシーケンス制御が耐熱性の大幅な向上を約束し重要な基盤技術となってきた。

4. 構造・物性・成形加工性の関係

LCPが一般のポリマーと大きく異なる点は、熔融時に等方性ではなくネマティック液晶相を発現し、そのために分子の絡み合いが少なく、わずかなせん断力を受けるだけで一方に配向する性質を有している。液状 (熔融状態において) でありながら結晶類似の性質を示すことから、これが液晶ポリマーといわれる所以である。また、冷却・固化するとその液晶状態が安定して保存凍結されたかのような構造を保つ (図2)。

LCPは成形品の内部にフィブリルからなる繊維状構造を有し表面スキン層には分子配向した高強度の層がある。(図3) この配向をX線回折により測定すると、配向関数 f の値は0.45程度、配向軸の平均角度に直すと ϕ は35度位であり、この値は繊維の配向度に近く、通常の結晶性ポリマーの射出成形品では観察されないほどの配向性を示している。

$$f = 1/2 \cdot (3 \cos^2 \phi - 1) \cdots \cdots \cdots \text{配向関数}$$

これは流動配向がそのまま凍結されたもので、成形品の厚みに依存せず約0.3mm以下と一定である。成形品厚みが薄くなればなるほどスキン層の強度の寄与が大きくなるため全体としての機械的強度と弾性率が高くなる。このような効果は自己補強効果と呼ばれLCPの固体構造特有のものである。

このような特異な構造を呈するには溶融状態から固体に至るまでの挙動に大きな原因が存在している。LCPは固化する際の体積収縮が小さく、固化速度も非常に速い特徴を有している。結晶性ポリマーが固化する場合にはコイル状の分子鎖が折りたたみにより細密充填の結晶ラメラを形成し、この過程での結晶化による体積収縮と結晶化潜熱の発生を伴う。LCPの場合は(図2)溶融状態の分子鎖がそのまま凍結されたかのように結晶化する。LCPの結晶化潜熱は小さく、代表的な結晶性ポリマーPOM<ジュラコン>M90-44と比較した場合(表3)、射出成形時の熱収支を支配するパラメーターとして、LCPの結晶化潜熱がPOMに比較してかなり低いことがわかる。POMも結晶化速度の速いエンブラであるが、それでもLCPは桁違いの熱的特性を示す。この固化過程における構造変化において、熱収支が非常に少ないことは後述するが、射出成形における成形収縮率、ハイサイクル成形性などの実用特性にも大きく影響する。また、固化する際の体積変化についてPBTと比較した。図4はLCV<ベクトラ>Aポリマーの、図5はPBTポリマーのPVT曲線を示す。PBTでは結晶化に伴う体積変化が明確に現われるのに対して、LCPではその変化がほとんど観察されない。つまり、溶融状態で液晶相を形成するために固化するにしても液晶構造と相似の固体構造へのシフトするにすぎないからである。LCP

を射出成形する際に技術者がよく「LCPは打った(射出)時にすでに固まっている」と揶揄するようなことを耳にするのうなづける話である。そして、このような挙動がLCP特有の固体構造に結びつき表層が高度に配向したフィブリルを形成する理由でもある。

比熱や結晶化潜熱が小さくなると、固化する際に金型内に流入する熱量が少なくなり、結果的に固化時間が短くなりハイサイクル成形が有利となる。精密成形部品に用途を拡大してきたが、他のエンブラと比較して極めて短いサイクルで成形することが可能である。

一例として、箱形状のコネクタモデル試験用金型を用い

表3 <ジュラコン>M90-44 (POM) と<ベクトラ>A 410 (LCP) の熱的特性

項 目	単 位	<ジュラコン>M90-44 (非強化)	<ベクトラ>A 410 (ファイバー強化系)
熱伝導率(成形時)	W/m・℃	0.18	0.38
比熱 平均値	J/kg・℃	3,070	1,270
溶融値	J/kg・℃	2,080	1,460
密度 固定値	kg/m ³	1,410	1,840
溶融値	kg/m ³	1,220	1,760
融 点	℃	165	280
遷移温度	℃	148	241
固化温度	℃	160	229
結晶化潜熱	J/g	-140	-0.71

図4 <ベクトラ>A ポリマーのPVT 曲線

図5 PBT のPVT 曲線

図3 液晶ポリマーの固体構造

て、種々の樹脂について行った最短成形サイクル評価の結果を図6に示す。ここでは主に狭ピッチコネクタに用いられている樹脂類を評価しており、LCPは他の樹脂に比較して冷却時間を非常に短くすることが可能である。ここでLCPとして、高耐熱性一般グレードの<ベクトラ>E130iを用いたが、極めて短い冷却時間で突出しが可能となる。最短成形サイクルの見極めは、成形サイクルを短くしても成形品の外観・そり変形・寸法と重量のバラツキが安定的で良好であることを基準にしている。LCPの場合は成形サイクルの大半が型開閉などのドライサイクルであり、機械的要因が解消できれば更なるサイクルの短縮が可能となる。LCPが成形サイクルを短縮できる理由は先述した通り二つの特性、比熱や結晶化潜熱が小さく固化速度が速いこと、高温剛性が高いためでもある。

高速結晶化の例として1mm厚の平板を成形した場合のゲートシール時間を図7に示す。PPSの場合は結晶化速度が遅いため高温金型で成形する必要があることから、GF40%の強化系でもゲートシール時間は約2秒であるのに対し、LCP(<ベクトラ>E130i)の場合は0.2秒であり、

注a) <ベクトラ>E130iの成形サイクルを1.0とした時の割合を示す。
 PPS: ポリフェニレンサルファイド
 PA6T: ポリアミド6T
 SPS: シンジオタクチックポリスチレン
 PPSはガラス繊維40%強化系, 他はすべて同30%強化系

図6 最短成形サイクル評価

成形品: 50×50×1mm平板, φ0.5mmピンゲート
 LCP: <ベクトラ>E130i (GF30%強化)
 金型温度80℃
 PPS: <フォートロン>1140A6 (GF40%強化)
 金型温度135℃

図7 <ベクトラ>のゲートシール時間

際立った特徴を見せている。このようにLCPはもともとハイサイクル化しやすい樹脂であるが、熔融状態で構造形成する性質もあってか、特に可塑化時の計量に若干の不安定さを見せる場合がある。これを打消し安定化するためにも、射出成形機の機能向上をベースにしている。限界成形サイクルを評価するにあたり、高応答速度制御とサーボモータの複合同時動作によりハイサイクル性能を向上させた、ファナック㈱電動式射出成形機 ROBOSHOT®α-30 iAを用いた。この超ハイサイクルを実現するためには材料自体の特性だけでなく、金型構造、射出成形機のなど工夫がなされていなければならない。この事は、LCPが材料としてもつ欠点を成形機が補完しているわけであり、将来は材料特性の側面から克服すべき課題と言える。

5. 成形時の不良と改善手法

実際のLCPの射出成形加工において、ガス抜きは大きな問題であり樹脂から発生するガスや金型内に存在するエアの排気を考えなければならない。適切な充填末端部にガスベントの設置が必要であり、金型構造においてガスベントが設置可能な部位に流動末端をもってくるゲート位置設計を必要とする。これらの処置によりはじめて充填圧力の低減が可能となる。また、ウェルドはLCPにとって欠点の一つである。ある程度の肉厚があれば樹脂溜りの設置などにより樹脂の流れを変えて改善が可能である。しかしながら、薄肉成形品ではそのような手法での改善効果が低い。そのため、機能上問題とならない位置へウェルドをずらすなどの製品設計が必要である。

6. 複合化

LCPは流動性に優れているため、他の樹脂の流動特性付与として使用することができ、例えば、ポリカーボネート樹脂(PC)に対してLCP<ベクトラ>を添加した場合を示す。PCはもともと流動性はそれほど高くない樹脂であるが、剛性アップのためにガラス繊維で補強すると、さらに流動性を低下させることになる。そこで、LCP<ベクトラ>をPCに添加した場合は剛性を上げながら流動性を改善でき、また、<ベクトラ>と工業的によく使われる充填剤を併用すれば機械物性を大幅に向上させ流動性の改善にも繋がる。(図8) このように、LCPは単独の使用だけでなく、複合化した場合もその特有の性質を共存するポリマーに与えることができる。

図8 PCマトリクスへのLCPアロイ化の効果

7. 今後の展望

LCPの基本的性質とその特性について、主として射出成形に関する問題を中心に述べてきたが、射出成形用途以外にフィルムとしても活用され始めている。クラレからは、LCP特有の配向による欠点(異方性)を克服した高機能フィルム実用化されており、電子部品の軽量化、通信の高速・大容量化において要求される電気特性、寸法安定性に優れた特性を活かし回路基板などの分野へ展開が図られている。

経済的な側面から見れば、IT分野の成長に一時的な陰

りがあったことは事実であるが、今後日常生活のあらゆる場面にIT化が進められることを想像すれば、それに伴って電子部品へ供給されるLCPの需要はさらに増すと期待できる。その際に技術的側面から言えば、ポリマー品質の向上を前提に電子部品微小化への対応からより高度な製品設計技術と金型を含めた成形技術の工夫など、技術的要求水準はますます厳しくなるものと予想される。

参 考 文 献

- 1) 塩飽, 望月: プラスチックスエージ, 46(10), 85(2000)
- 2) 小林: プラスチックスエージ, 46(5), 101(2000)

■ 文 献 抄 録 ③

Kunststoffe

• Vol. 90(2000), No. 12

Klein, G. : E-Business Strategy at The Dow Chemical Company (p. 6)

Klein, G. : High-perspective Location (p. 7)

Kamps, T. and Wortberg, J. : Which Drive for an Injection Moulding Machine ? (p. 8)

Müllenberg, L. : Easy Bonding of PE and PP without Surface Treatment (p. 14)

Gehrke, J. et al. : Laminating PVC Window Profiles without Solvents (p. 16)

Bonten, C. et al. : Welding Thermoplastic Elastomers (p. 19)

Kunz, J. : Calculation of Snap Beam Forces (p. 20)

Steck, R. : The Right Software Brings Success (p. 20)

Jäcker, M. : The Conical Concept of the Future (p. 22)

Mattus, V. et al. : Material Recycling of Thermoplastic FPC (p. 23)

Mientkewitz, O. and Bauer, U. : Pulverising High Performance Polymers (p. 26)

Sklarczyk, C. : Polymer Characterisation by Means of Microwaves (p. 27)

Keil, G. et al. : One Hundred Per Cent Control of Matieial Webs (p. 29)

Parramon, J. P. : Polyamides with Lower Water Absorption (p. 31)

Joachimi, D. et al. : Complex Blow Mouldings for the Engine Compartment (p. 33)

Barth, C. and Bledzki, A. K. : Cavities Increase Impact Strength of PC (p. 35)

Pöhlau, F. : Plastic Gears for Small Drives and Actuating Mechanisms (p. 37)

Blass, R. and Zietek, M. : PMMA—a Substrate for DVD (p. 39)