

HBA/HNA ランダム共重合ポリエステル の定常流動開始後の挙動と高次構造

Start-up shear flow behavior and higher order structure of HBA/HNA random copolyester

(山形大院) ○ (学) 鈴木 皓也, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆

To better process thermotropic liquid crystalline polymers (TLCP), understanding various aspects of their flow behavior and its relationship to the structure at various scales is essential. To this end, we investigated a commercial HBA/HNA TLCP using start-up shear flow, polarized microscopy and small angle scattering (SAXS). Under start-up shear, the TLCP displayed two stress overshoots, in agreement with past results. Nanoscale structure, non-existent at room temperature, was observed at high temperatures. Finally, polarized microscopy indicated that the domain size gradually increased with annealing time.

Keywords: thermotropic liquid crystalline polymer, rheology, higher order structure, small angle scattering

1. 緒言

液晶ポリマーは、その高配向性を成形時に利用することによって、優れた機械強度、寸法安定性などを有する製品が得られる新しいエンジニアプラスチックとして、1988 年代中ごろから注目を浴び始めた。

IT 革命の進展に伴い、パソコンや携帯電話などの情報通信機器の高性能、小型化のためにそれに搭載する電子部品の高性能化、高集積化の需要が増えた。そこで採用されたのが表面実装技術 (SMT) であった。SMT では使用される樹脂に対して、小型化のための薄肉成型、200°C を超える耐熱性、細線化するための寸法安定性が要求された。その要求にすべて答えた樹脂材料が液晶ポリマーであった。そのため、IT 革命の進展により液晶ポリマーの出荷量が増大した。2001 年では IT 不況により出荷量は低下したが、その後は、また増加傾向にある。

しかしながら、まだまだ液晶ポリマーの成形に関して理解できていない部分も多い。サーモトロピック液晶 (TLCP) のレオロジー研究は過去に行われており、定常せん断流動測定において特異な挙動が報告されている。柔軟性高分子の溶融体

や高濃度溶液の場合、低せん断速度では定常流開始後のずり応力生長は単調増加して定常値に近づく、高せん断速度の場合は、ストレスオーバーシュートを示してから定常値に近づく。引き換えて TLCP では約ひずみ 100 で 2 つ目のピーク後に定常値を示すなどの挙動が見られたり等の未解決な点があり、成形加工の際の課題となっている¹⁾ 本研究では TLCP の特異なレオロジー挙動の解明を目的とするため、レオロジー測定とモルフォロジー観察からアプローチした。

2. 実験方法

2.1. 試料

樹脂の組成は図 1 に示す。4-ヒドロキシ安息香酸 (HBA) と 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸 (HNA) からなるポリプラスチック社製 (A950) を用いた。A950 の液晶相への転移温度は約 280°C である。

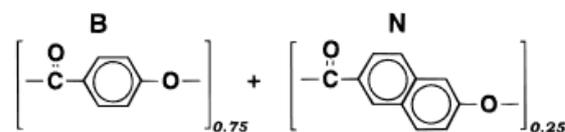


Fig.1 Composition of HBA / HNA random copolymer polyester.

2.2 レオロジー測定

定常せん断流動測定を回転型レオメーター (Physica MCR-301, Anton Paar 社製) でコーンプレート (角度 2°) を用いて、測定温度は $T=300^{\circ}\text{C}$ 、せん断速度は $\dot{\gamma} = 0.1, 1.0, 3.0\text{s}^{-1}$ で測定した。サンプルは直径 25mm のディスクを作成し、熱履歴の

*Koya Suzuki, Sathish K. Sukumaran, Masataka Sugimoto, Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

*4-3-16 Jonan Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411
Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

影響を無くすため、測定開始前に 10 分間保持してから測定した。

2.3 モルフォロジー観察

A950 の 100 μm のフィルムを作成し、モルフォロジー観察を行った。

小角 X 線散乱測定は Nano-viewer(Rigaku 社)を使用した。露光時間は 5 分、測定温度 $T=25, 280, 300^\circ\text{C}$ で行った。偏光顕微鏡観察は偏光顕微鏡(Wraymer 社)と顕微鏡用加熱ステージ(Linkam 社)を使用した。100 μm では厚すぎて透過しにくかったため、50 μm のサンプルを作成し、300 $^\circ\text{C}$ で観察した。

3. 実験結果および考察

A950 の 300 $^\circ\text{C}$ における常せん断流動測定の結果を図 2 に示す。先行研究の結果と類似した結果が得られた。せん断速度 $\dot{\gamma}=1.0\text{s}^{-1}, 3.0\text{s}^{-1}$ は、ストレスオーバーシュートの後に定常値を示さず、 $\gamma=10^4\%$ で 2 つ目のピークを示し、 1.0s^{-1} の方が早い立ち上がりを示した。

ドメインの内部構造を理解するため、小角 X 線散乱測定(SAXS)を行った。その結果を図 3 に示す。室温と熱を加えた状態では大きな構造の変化が見られるが、260 $^\circ\text{C}$ と 300 $^\circ\text{C}$ では液晶相転移前と液晶相転移後であるのにもかかわらず散乱曲線は非常によく重なった。ここからこの 2 つの温度間では構造の変化がないと考えられる。

さらに定常流開始後のモルフォロジー変化を理解するため、偏光顕微鏡を用いて 300 $^\circ\text{C}$ におけるアニール依存性とせん断の依存性を調査した。図 4 に 300 $^\circ\text{C}$ で 20 分間アニールした偏光顕微鏡観察の結果を示す。0 min では微細なドメイン構造を形成しておりますが、アニール時間が増加すると共にドメインサイズ増加と欠陥構造の減少が確認でき、アニール時間への依存性が高いことが分かった。

4. 結言

定常せん断流動下で、A950 は過去の結果と一致して 2 つのストレスオーバーシュートを示した。室温では存在しないナノスケールの構造が高温で観察された。最後に、偏光顕微鏡観察では、ア

ニリング時間とともにドメインサイズが徐々に増加することを示した。

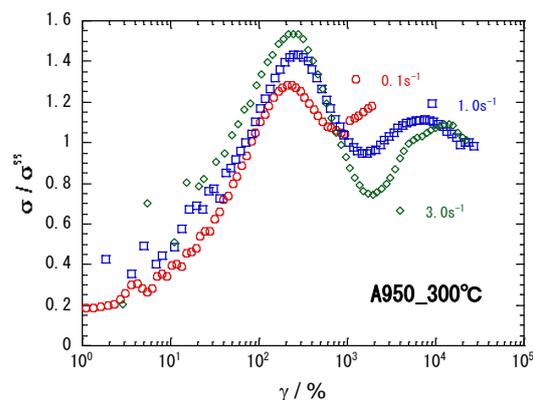


Fig.2 Evolution of the shear stress during flow startup for the A950 at 300 $^\circ\text{C}$.

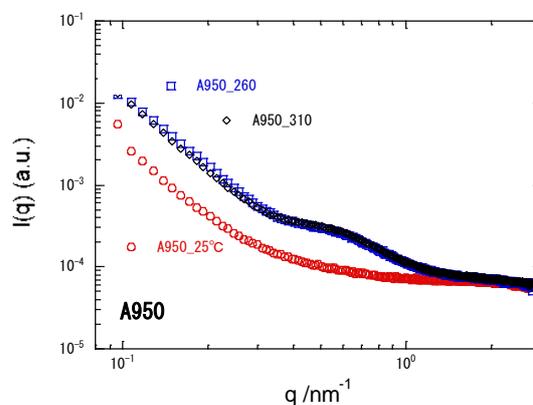


Fig.3 Temperature dependence of SAXS intensities of A950 at 25, 260, 300 $^\circ\text{C}$.

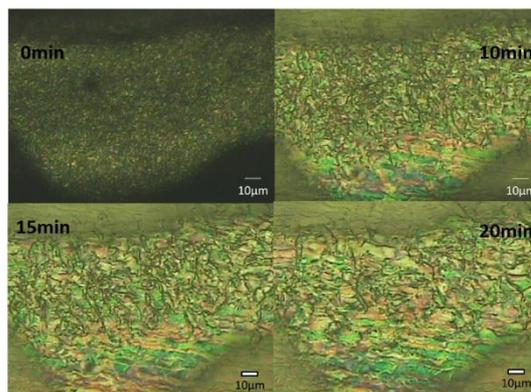


Fig.4 Variation at polarized microscopic images of A950 at 300 $^\circ\text{C}$ with melting time.

参考文献

- 1) Guo, et al. Polym. Eng. sci. **45**, 187(2005)