

サーモトロピック液晶ポリマーの start-up 流動挙動と高次構造 Start-up flow behavior and higher order structure of thermotropic liquid crystal polymers

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

To better understand and control the processing of thermotropic liquid crystalline polymers (TLCPs), we have investigated the response of such a copolymer to the start-up of steady shear flow at several shear rates. At 310°C, i.e., in the liquid crystalline state, the shear stress growth coefficient exhibited two stress overshoots. The first overshoot occurred at the same strain independent of the shear rate whereas the second overshoot shifted towards larger strains until saturation upon increasing the shear rate. In order to probe the higher order structure, we performed small angle x-ray scattering (SAXS) measurements on rapidly quenched samples subjected to different strains and observed a 90° rotation in the SAXS pattern upon crossing the second overshoot.

Keywords: thermotropic liquid crystalline polymer, nonlinear rheology, morphology, SAXS

1. 緒言

サーモトロピック液晶ポリマー(TLCP)は、分子鎖が高配向するため、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エンジニアリングプラスチックとして、1980年代中ごろから注目を浴び始めた。

近年 IT 化の進展に伴い、パソコンや携帯電話などの情報通信機器の高性能化、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材料の1つ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、現在も増加傾向にある。

しかし、依然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。例えば定常流動において一般的な高分子の場合、低せん断速度下では応力は時間と共に単調に増加して定常値に近づき、高せん断速度ではストレスオーバーシ

ュートを示した後に定常値に近づく。一方、TLCPはひずみ約2で1つ目のオーバーシュートの後、ひずみ約100で2つ目のオーバーシュートを示し、その後、定常状態となるがこれがTLCPを構成するドメイン構造もしくは分子の配向とどのような関連があるかなど未解決な点が多い。成形中の流動は非定常流動であるため、start-up流動の理解は成形性の向上に繋がると考えられる。

ここではTLCPのstart-up流動挙動の理解を目的とするため、レオロジー測定とモルフォロジーの観点から研究を行った。

2. 実験方法

2.1. 試料

樹脂は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)ランダム共重合体(ポリプラスチック, A950)を用いた。A950の液晶相への転移温度は280°Cである。

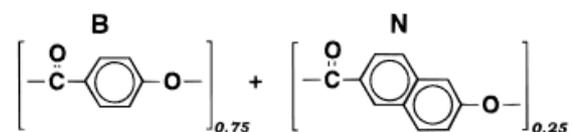


Fig.1 Composition of HBA/HNA random copolyester

2.2 レオロジー測定

定常流動測定は細管型レオメータ(東洋精機製作所)で測定し、動的粘弾性測定とstart-up流動測

*Koya Suzuki, Sathish K. Sukumaran,
Masataka Sugimoto,
Graduate School of Organic Materials Science,
Yamagata University
*4-3-16 Jounan, Yonezawa, Yamagata,
992-8510, Japan
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411
Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

定を回転型レオメータ (physica MCR 301, Anton Paar 社製) とコーンプレート(2°)を用いて測定した。測定温度は $T=310^{\circ}\text{C}$, せん断速度は $\dot{\gamma}=0.1 \sim 200 \text{ s}^{-1}$ で測定した。サンプルは直径 25mm のディスクを作成し、熱履歴の影響を無くすため、測定開始前に 310°C で 10 分間保持してから測定した。

2.3 モルフォロジー観察

静止下でのモルフォロジー観察は $100\mu\text{m}$ のフィルムを作成し, start-up 流動を印加したサンプルの高次構造解析のため, 小角 X 線散乱(SAXS) (Nano-viewer, リガク)を行った。

3. 実験結果および考察

動的粘弾性測定と定常流動測定の結果を図 2 に示す。Cox-Merz 則は成り立たなかったが, $\dot{\gamma}$ への依存性から図 2 のように 3 つの $\omega, \dot{\gamma}$ の領域に分けられるものとした。この 3 つの領域それぞれで行った start-up 流動の結果を図 3 に示す。本研究で用いた TLCP でも大変形下 2 つ目のオーバーシュートが確認された。 $\dot{\gamma}$ の依存性が強い領域 I では, $\dot{\gamma}$ が大きくなるにつれ 2 つ目のピークが高ひずみ側に移動した。そして $\dot{\gamma}$ の依存性が小さい領域 II では若干のずれはあるがどの速度でもひずみ 100 あたりで 2 つ目のピークが確認された。領域 III ではサンプルのはみ出しのため測定が困難であった。

図 2 の I と II の速度領域において 2 つのオーバーシュート前後で流動を止めて急冷したサンプルを用いて SAXS 解析した結果を図 4 に示す。1 つ目のピーク付近では流動方向に配向しており, さらにひずみが大きくなると 2 つ目のピーク後は流動方向に垂直方向に配向していることが確認された。

4. 結言

300°C における start-up 測定より本研究で用いた TLCP においても 2 つ目のストレスオーバーシュートが確認され, せん断速度応じて 2 つ目のピークのひずみ量が変わった。領域 II では, 1 つ目と 2 つ目のピーク前後で配向方向が 90° 回転していることが分かったが, SAXS の結果だけ

では何の配向を見ているか判断できないため, 今後, SEM や広角 X 線回折による構造解析を行う予定である。

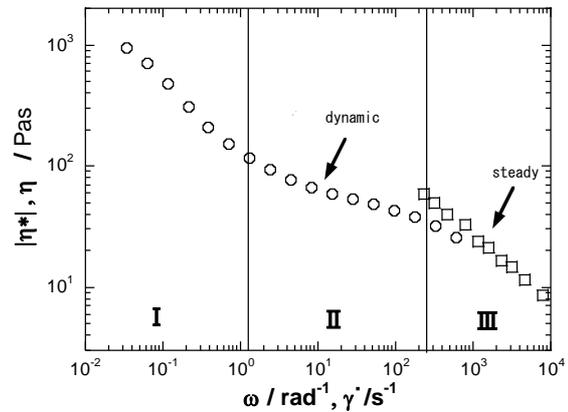


Fig.2 Complex viscosity $|\eta^*|$ and steady viscosity η at 310°C .

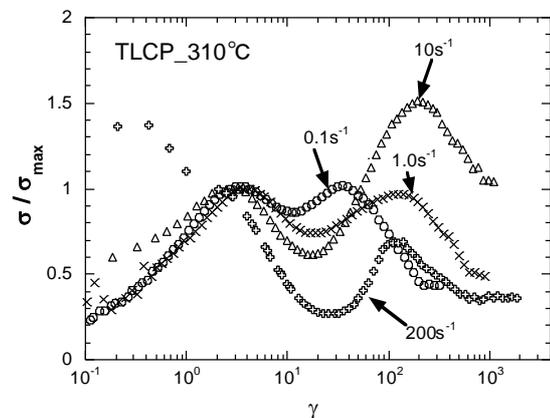


Fig.3 Evolution of reduced shear stress by first stress peak during start-up flow at various strain rates and 310°C .

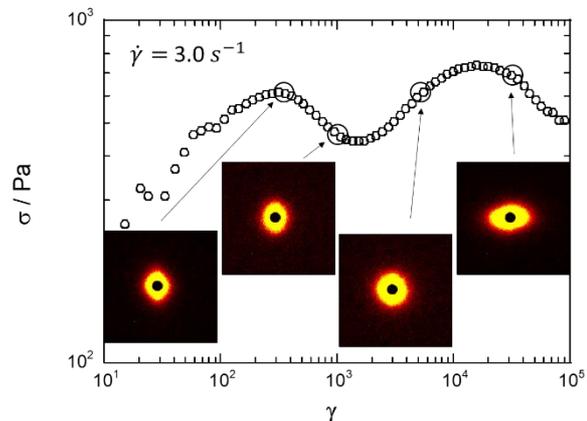


Fig.4 2D SAXS profile of start-up flow at 3.0 s^{-1} and 310°C

参考文献

- 1) Gou, T., Harrison, G.M., Ogale, A.A. ;Polym. Eng. Sci. **45**, 187(2005)