

サーモトロピック液晶ポリマー成形物の層構造と力学物性

大 濱 俊 生
中 西 啓

Effect of a Layer-like Structure on the Mechanical Properties of Molded Samples of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

Toshio OHHAMA
Akira NAKANISHI

Layer-like structures of extruded rods and injection moldings of thermotropic liquid crystalline polymers were studied by SEM, IR, WAXD and polarizing optical microscopy. The skin-core structure was observed in the data on a macroscopic scale. Upon fast cooling, solidification lines were formed on the surface of injection-molded plaques. The microstructure within different morphological layers was not perfectly uniform, and the degree of molecular orientation changed continuously proceeding from surface to a central core. Injection-molded plaques were microscopically composed of nine characteristic layers. The correlation between the mechanical properties and layer-like structures was also investigated, and a difference in Young's moduli was observed among different morphological layers for the molded samples. Multi-layer structures and mechanical properties of injection-molded plaques depended on the processing parameters.

1. 緒 言

一般に、サーモトロピック液晶ポリマー (t-LCP) の成形物は、成形物内部の分子配向度の違いに基づく多層構造から構成されるといわれている¹⁾⁻⁸⁾。また、これらの多層構造は、成形条件と密接に関係しており、層厚および層内の分子配向度が成形物の力学物性に大きな影響を与えている。

したがって、t-LCP の成形物に存在する多層構造の特徴を解析し、成形条件との関係を明確にすることによって、その発現機構が解明できれば、構造および物性制御に対する指針が得られるものと思われる。

そこで、著者らは、t-LCP の押出および射出成形物について、多層構造の特徴を解析し、成形条件および力学物性との相関性について検討した。

前述のように、多層構造は成形物内部の分子配向分布に基づくものである。したがって、詳細な解析には、成形物内部の微小領域における分子配向度を評価することが必要で、ここでは、偏光/顕微 FT-IR を用いる新しい評価法を確立した。本装置を用いて、局所的な赤外 2 色比を測定し、成形物内の分子配向分布を解析した。この結果、t-LCP の射出成形物には、特徴的な多層構造が観察された。

本報では、この解析法および広角 X 線回折写真の画像

処理による分子配向評価法についての詳細を述べるとともに、多層構造の発現機構の考察、および成形条件に対する層構造および力学物性の相関性についての検討結果を示す。

今回確立した偏光/顕微 FT-IR および広角X線回折写真の画像処理による分子配向評価法は t-LCP に限らず、多くのポリマーに対して適用できる方法である。

2. 実 験

(1) 試 料

本研究では、試料として、2種類の全芳香族ポリエステル系の t-LCP を用いた。それぞれを t-LCP (A)、t-LCP (B) とした。

(2) 棒状試料の作製

t-LCP の分子配向度に与えるせん断流動の影響を検討するために、キャピラリレオメーターを用いて、せん断流動を与えた t-LCP (A) の1軸配向性の押出ロッド

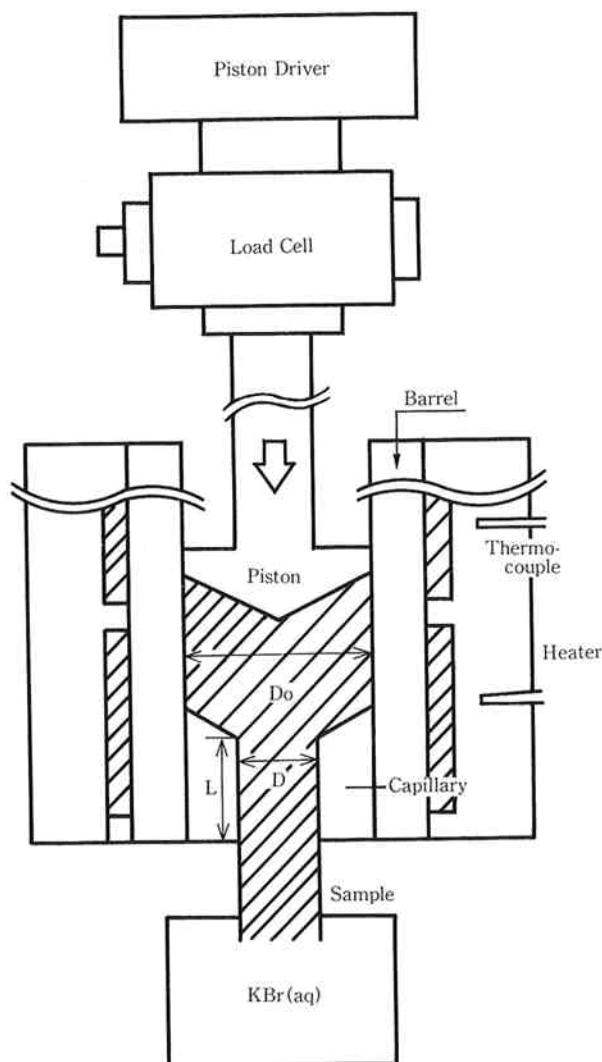


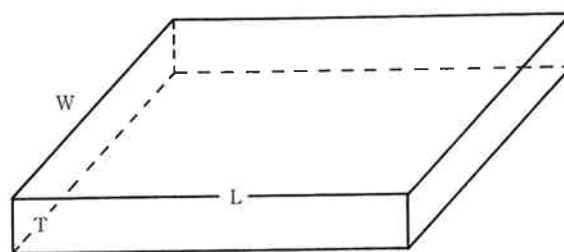
Fig. 1 Schematic diagram of capillary rheometer.

Table 1 Processing parameters in the extrusion.

Extrusion Temperature	330°C
Diameter of Capillary (D)	1 mm
Length of Capillary (L)	10 mm
L/D	10

Table 2 Processing temperature in the injection molding.

Mold Temperature	150°C
Cylinder Temperature	330°C



	L	W	T
Thick Moldings	80	80	2
Thin Moldings	70	80	1 (mm)

Fig. 2 Dimension of injection-molded plaques

を作製した。Fig. 1 には、用いた装置の概略図を示す。図中に示すように、出口付近に熔融時の t-LCP (A) とほぼ同比重の KBr 水溶液を置き、自重による伸長流動の影響を除去した。本検討では、キャピラリ壁面でのせん断速度をパラメーターとし、他の条件は固定した。Table 1 に、固定した押出条件を示す。

(3) 射出成形物の作製

t-LCP の射出成形物に存在する層構造の特徴を解析し、層構造と成形条件との相関性を検討するために、t-LCP (B) の射出成形平板を作製した。成形温度を Table 2 に、平板の形状を Fig. 2 に示す。

(4) 力学物性の測定

(1) 引張弾性率、強度の測定

島津オートグラフ IS-5000 形の引張試験機を用いて、押出ロッドの引張弾性率および引張強度を測定した。

引張弾性率：初期歪速度を 10^{-3} sec^{-1} とし、応力-歪曲線における初期歪の傾きより算出した。

引張強度：初期歪速度を 10^{-2} sec^{-1} とし、応力-歪曲線の破断時の応力より算出した。

(2) 曲げ弾性率の測定

島津オートグラフ IS-5000 形の引張試験機(圧縮モード)を用いて、平板の曲げ弾性率を測定した。測定は、JIS K6911 の規格に従って、応力-歪曲線における初期歪の傾きより算出した。

(5) 層構造の観察

(1) SEM

室温下で成形物を破断させ、SEM による破断面の状態観察から層構造を大別した。

(2) 複屈折

マイクロトームを用いて、厚さ約 $10\ \mu\text{m}$ の薄片を作製し、偏光顕微鏡により複屈折の測定した。この結果から、成形物内の分子配向分布を観察し、層構造を大別した。

(6) 偏光/顕微 FT-IR による分子配向分布の解析

この方法は、顕微 FT-IR 装置に赤外光に対する偏光子を取り付けて、局所的な赤外 2 色比を測定し、高分子成形体の微小領域の分子配向度を評価するものである。

本報では、この方法を用いて、t-LCP 成形物の内部の分子配向分布を解析したので、以下に、その手順を示していく。

(1) 吸収バンドの帰属

t-LCP (A) および t-LCP (B) には、 $1602\ \text{cm}^{-1}$ にベンゼン環の振動に起因する 2 色性のバンドが観察された。一軸高配向した試料に対して、偏光子を回転させながら、赤外 2 色比を測定した結果、このバンドは、分子

鎖に対して平行な方向に遷移モーメントを有する水平バンドであることがわかった。

(2) 配向係数の測定

まず、成形物の流動方向を基準軸として、流動方向に平行な偏光赤外光に対する線吸収係数 (A_0) と垂直な偏光赤外光に対する線吸収係数 (A_{90}) を測定して、赤外 2 色比 (D) を下記の(1)式より算出した。

$$D = A_0/A_{90} \quad \dots\dots(1)$$

次に D を用いて、配向係数 (F) を下記の(2)式より算出した。

$$1 - D/1 + 2D = F(3 \cos^2\Theta - 1)/2 \quad \dots\dots(2)$$

Θ : 分子鎖に対する遷移モーメントの配向角

本検討の t-LCP の場合、 $1602\ \text{cm}^{-1}$ の水平バンドに注目しているため $\Theta = 0$ となり、(2)式は、下記の(2)'式となる。

$$1 - D/1 + 2D = F \quad \dots\dots(2)'$$

(3) 実測定

前述の原理に基づき、t-LCP 成形物の微小域の分子配向係数を測定し、成形物内の分子配向分布を解析した。FT-IR 装置は、ニコレー社製の 5DX を使い、赤外顕微装置はスペクトラテック社製の IR-PLAN を用いた。検出器は分解能 $4\ \text{cm}^{-1}$ の狭帯域 MCT とした。試料は、t-LCP の成形物をロータリーマイクロトームで厚さ約 $8\ \mu\text{m}$ に切り出し、 $12 \times 200\ \mu\text{m}$ のアパーチャーを用いて測定領域とした。なお、積算回数は500回とした。

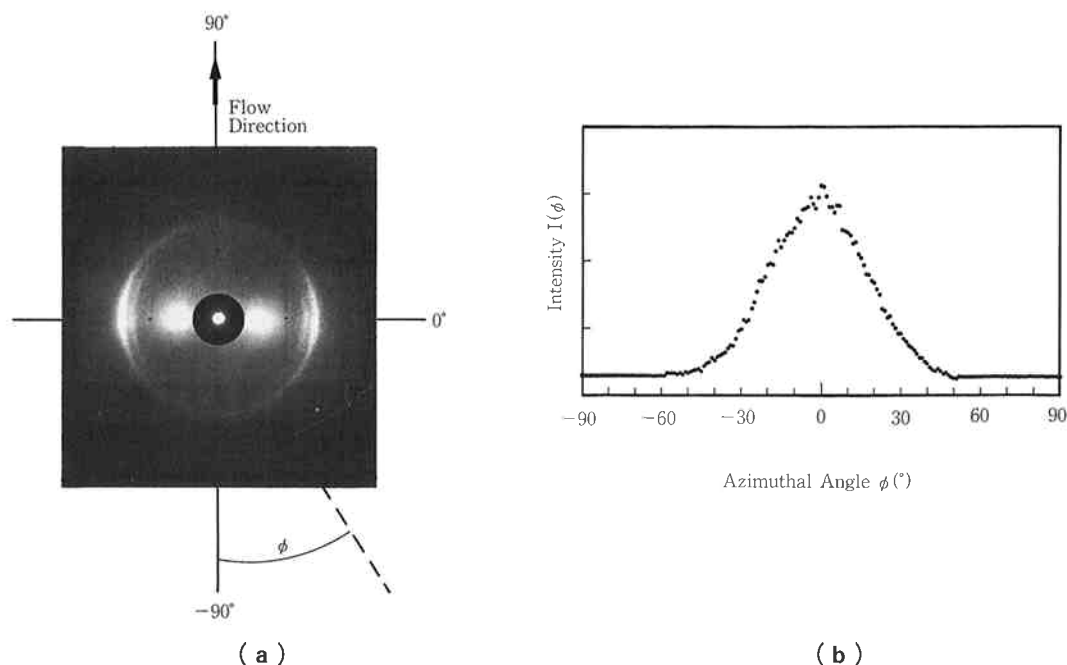


Fig. 3 (a) Wide angle X-ray diffraction (WAXD) pattern for the injection-molded plaque.

Incident beam perpendicular to the major flow direction.

(b) Azimuthal distribution of the equatorial peak in the WAXD pattern. ϕ is the azimuthal angle.

(7) 広角X線回折写真の画像処理による分子配向評価法

広角X線回折 (WAXD) による高分子鎖の分子配向評価法はよく用いられているが、回転試料台を用いたカウンター法が一般的である。ここでは、WAXD 写真の画像処理による分子配向評価法について述べる。以下、t-LCP 成形物に対する評価手順を示していく。

(1) WAXD 写真の撮影

日本電子 JDX-11PA X線回折装置を用いて、WAXD 写真を撮影した。写真は、Ni フィルターでろ過した $\text{CuK}\alpha$ 線 (40 kV, 20 mA) およびラウエカメラを用いて撮影した。Fig. 3(a)に、平板の厚さ方向に平行にX線ビームを入射した場合の WAXD 写真を示す。ここでは、この平板内の分子鎖の流動方向に対する分子配向係数を算出した。

(2) 配向係数の算出

写真に見られるアーク状の赤道線反射において、方位角 (ϕ) に沿った強度分布 $I(\phi)$ を $-90^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$ の範囲で測定した。Fig. 3(b)には (a) の WAXD 写真の ϕ に対する $I(\phi)$ を示す。ここで、 $I(\phi)$ より、下記の(3)式に従って、 $\langle \cos^2\phi \perp \rangle$ を算出した。

$$\langle \cos^2\phi \perp \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\phi) \cos^2\phi \sin\phi d\phi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\phi) \sin\phi d\phi} \quad \dots\dots(3)$$

次に、 $\langle \cos^2\phi \perp \rangle$ から、下記の(4)式に従って、配向係数 (f) を、算出した。

$$f = 1 - 3\langle \cos^2\phi \perp \rangle \quad \dots\dots(4)$$

(3) 実測定

実際の測定は、WAXD 写真から、 $-90^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$ の範囲で、 ϕ を 1° ずつ変化させ、その時の $\sin\phi$, $\cos\phi$, $I(\phi)$ の値から(3)式で $\langle \cos^2\phi \perp \rangle$ を求めた。この値から、(4)式を用いて f を算出した。

3. 結果と考察

(1) 押出ロッド

(1) 力学物性

始めに、せん断流動下で作製された押出ロッドの引張弾性率および引張強度に対するせん断速度 ($\dot{\gamma}$) の関係を Fig. 4 に示す。この結果より、 $\dot{\gamma} \leq 2430 \text{ sec}^{-1}$ の範囲で、弾性率は、 $\dot{\gamma}$ の増大に対して非常にゆるやかに増大しているが、 $\dot{\gamma} = 6080 \text{ sec}^{-1}$ で飛躍的に増大する。強度に関しては、押出ロッドの径の太さの不均一性のために、明確な傾向はつかめないが、 $\dot{\gamma}$ の増大とともに増大しており、 $\dot{\gamma} = 6080 \text{ sec}^{-1}$ のロッドでは破断できないものが

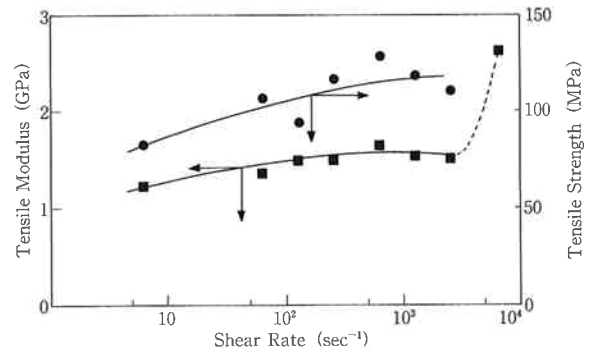


Fig. 4 The dependence of tensile modulus and strength on the shear rate for the extruded rods.

あった。t-LCP のような剛直性の高い共重合体の場合、弾性率は分子鎖の平均的な配向度によって一義的に決定されると考えられるので、 $\dot{\gamma} = 6080 \text{ sec}^{-1}$ で、t-LCP の分子配向度が飛躍的に増大したことが予想される。

(2) 層構造

異なるせん断速度下で作製された押出ロッドの破断面を SEM により観察し、巨視的なスケールでの層構造の違いを検討した。その結果を Fig. 5(a) に示す。この結果より、 $\dot{\gamma} \leq 2430 \text{ sec}^{-1}$ と $\dot{\gamma} = 6080 \text{ sec}^{-1}$ との間には、破断面に大きな違いが観察され、 $\dot{\gamma} = 6080 \text{ sec}^{-1}$ のロッドには、表層と内層が区別されたスキン-コア構造が存在した。

また、偏光顕微鏡を用いて、径方向に切り出した薄片の複屈折を観察し、SEM 観察から大別された層構造との対応を検討した。その結果を Fig. 5(b) に示す。これは、各せん断速度で押し出されたロッドに対して、径方向に切り出した薄片の対角位の偏光顕微鏡写真である。この結果より、顕微鏡写真には SEM の結果と同様に、 $\dot{\gamma} \leq 2430 \text{ sec}^{-1}$ と $\dot{\gamma} = 6080 \text{ sec}^{-1}$ との間に大きな違いが観察された。すなわち、 $\dot{\gamma} \leq 2430 \text{ sec}^{-1}$ の範囲では径方向に明暗の分布が存在せず、径方向に比較的均一な配向分布を示しているが、 $\dot{\gamma} = 6080 \text{ sec}^{-1}$ のロッドには、表層に明るい部分が存在し、分子鎖が流動方向にある程度配向していることを示している。この表層部は、SEM 観察に見られた2層構造のスキン層に対応しており、このような高配向スキン層の出現が、前に述べた弾性率の飛躍的な増大を導いたものと思われる。

(3) 径方向の分子配向分布

次に、押出ロッドの層構造の特徴をより詳細に検討するために、径方向に沿った微小領域の分子配向係数を顕微 FT-IR を用いて測定し、径方向の分子配向分布を解析した。その結果を Fig. 6 に示す。図中には、

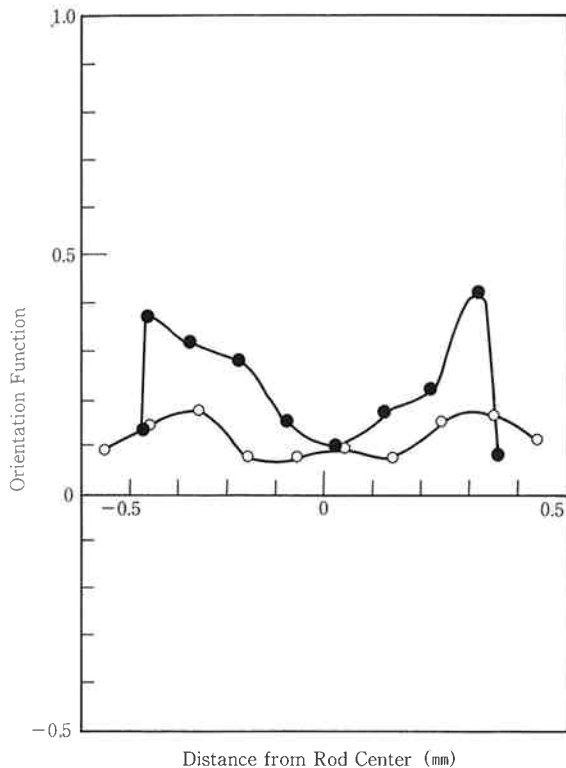


Fig. 6 Distribution of molecular orientation along the diameter for the rods extruded at the shear rates of 6.1 (○) and 6080 sec⁻¹ (●).

$\dot{\gamma}_{min}=6.1 \text{ sec}^{-1}$ および $\dot{\gamma}_{max}=6080 \text{ sec}^{-1}$ で作製されたロッドについての結果を示している。

$\dot{\gamma}=6080 \text{ sec}^{-1}$ で押し出されたロッドの方が、径方向の全域において、高い分子配向度を示しており、特に、表層部の配向度が高くなっている。一方、 $\dot{\gamma}=6.1 \text{ sec}^{-1}$ で押し出されたロッドは、径方向に沿って、ほぼ均一に、無配向に近い状態であった。これは、SEM や偏光顕微鏡による観察と同様な傾向であった。しかし、 $\dot{\gamma}=6080 \text{ sec}^{-1}$ で押し出されたロッドの分子配向分布を観察すると、SEM や偏光顕微鏡の結果で観察されたようなスキン、コア層間の明瞭な境界は存在せず、径方向の分子配向度はスキン層からコア層に向けて、連続的に低下していた。この違いは分子配向分布を解析する上での分解能の違いによるもので、SEM や偏光顕微鏡では顕微 FT-IR ほど明確な配向分布は解析できないと思われる。したがって、IR による測定結果の方がより実際的な配向分布を示しており、キャピラリー内での予想される流動の速度プロファイルを考慮すると、スキン、コア層間の不連続性より、中心に向けての分子配向度の連続的な低下の方が妥当なものと思われる⁹⁾。

〔2〕 射出成形平板

(1) 層構造

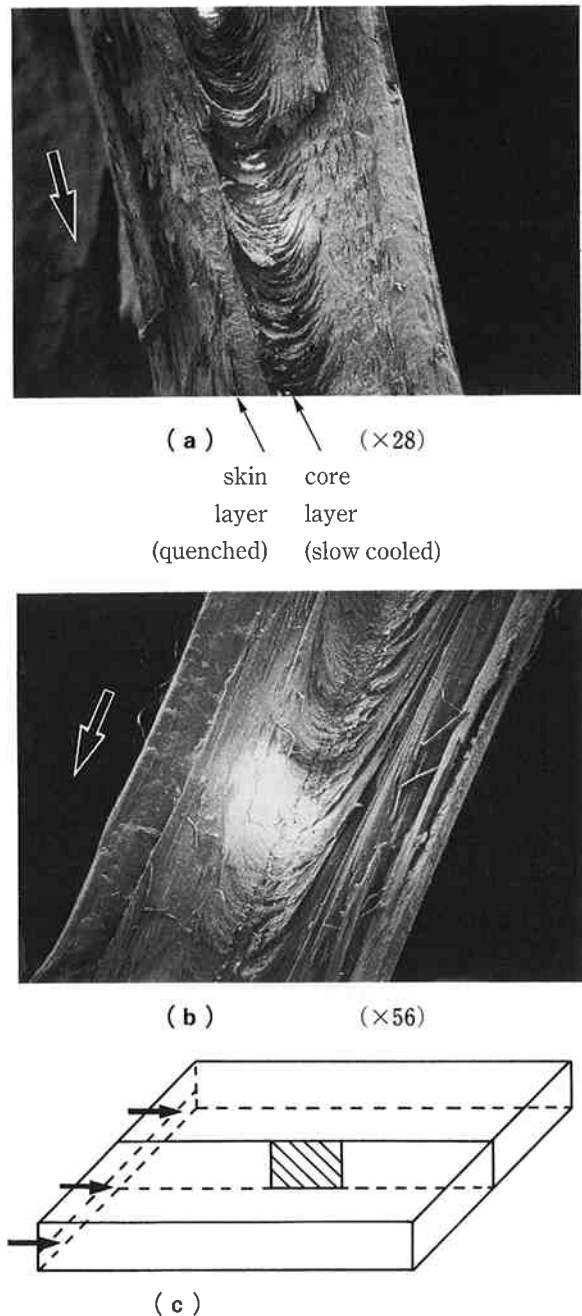
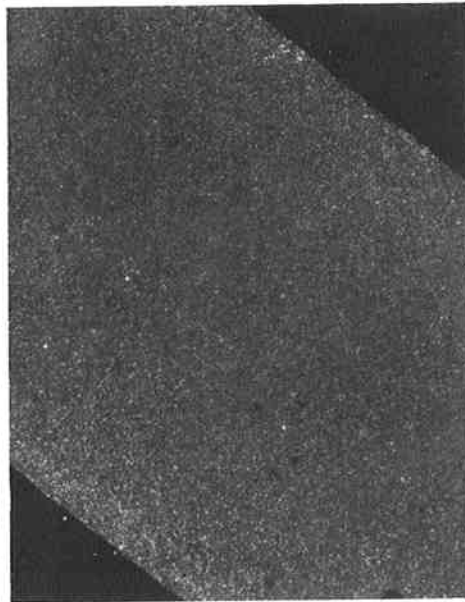
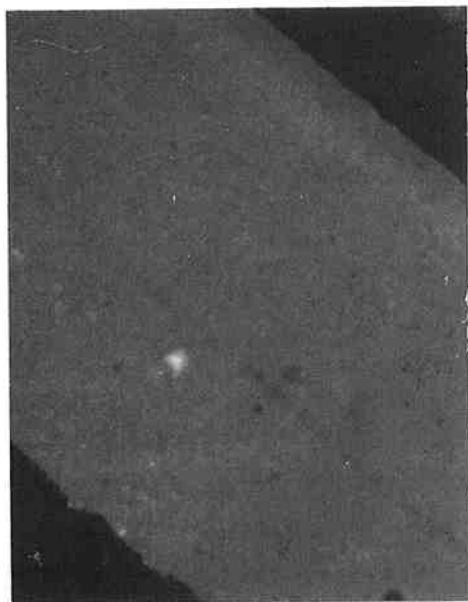


Fig. 7 Scanning electron micrographs of fractured surface of injection-molded plaques. Arrow indicates flow direction.

- (a) thick plaque
- (b) thin plaque
- (c) Diagram showing location of SEM observation.

室温下で破断した平板の破断面を SEM により観察し、巨視的なスケールでの層構造の観察を行った。その結果を Fig. 7 に示す。これは、シリンダー温度 330°C、金型温度 150°C で成形された t-LCP (B) の結果であり、Fig. 7(a) 図が厚さ 2 mm の平板、(b) 図が厚さ 1 mm の平板の結果である。2つの平板は金型の厚み以外は同

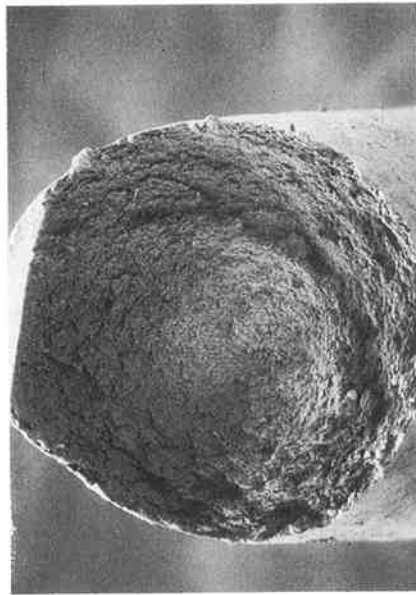
(b)



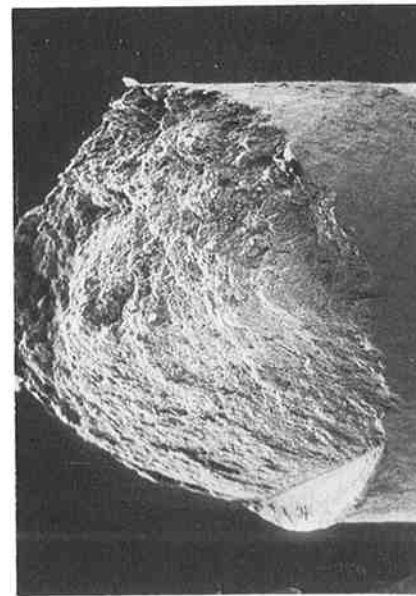
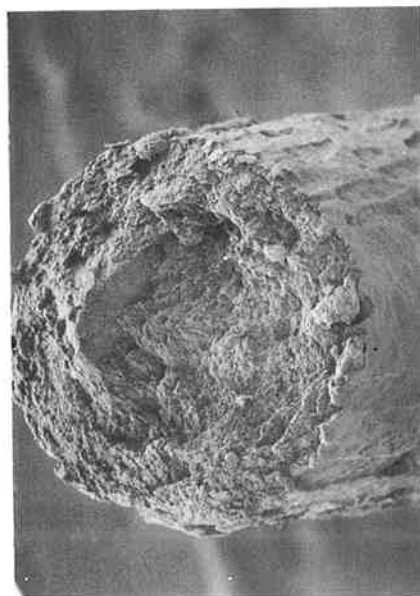
(a)



$\dot{\gamma} = 6.1 \text{sec}^{-1}$



$\dot{\gamma} = 122 \text{sec}^{-1}$



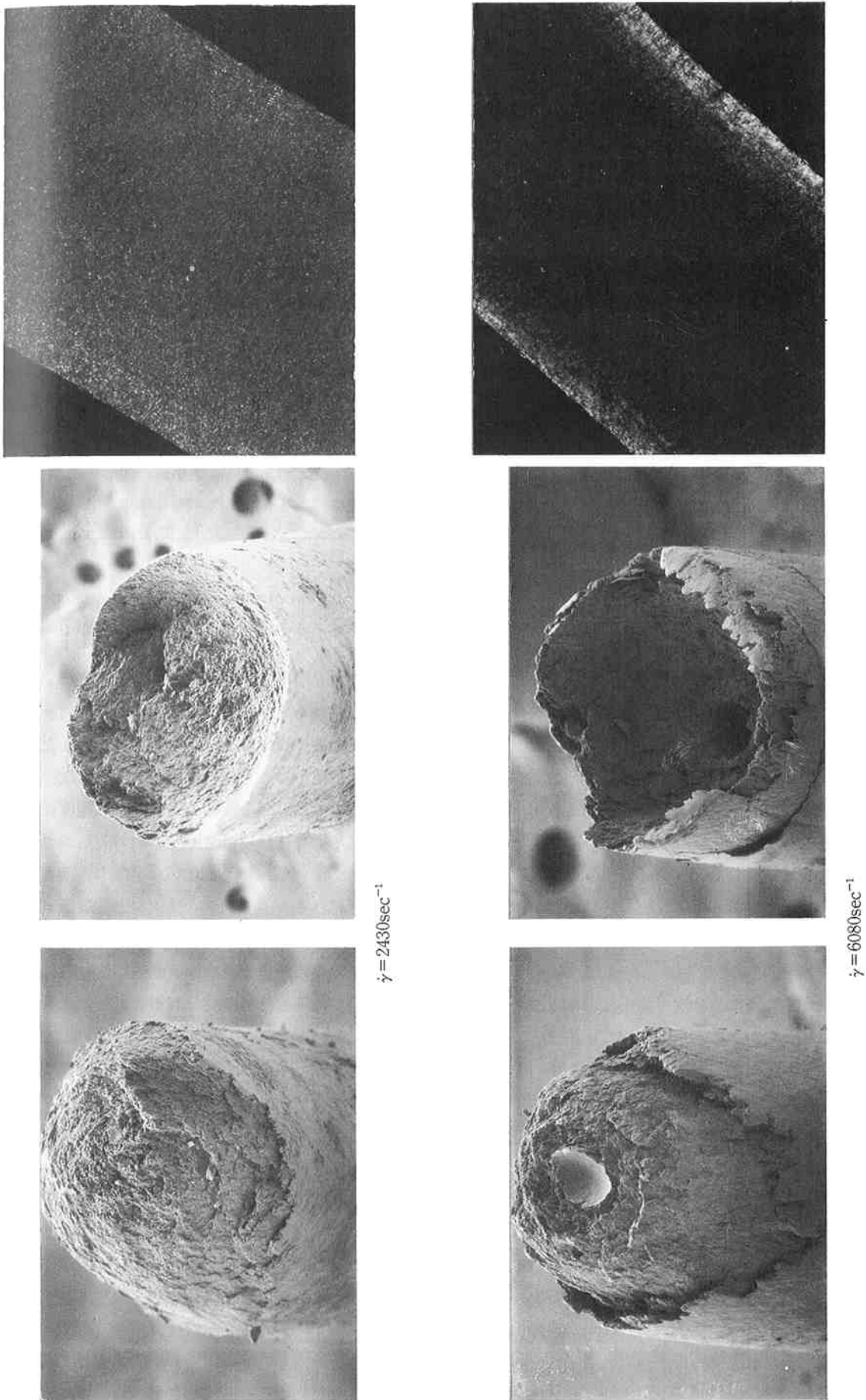


Fig. 5 (a) Scanning electron micrographs of fractured cross section for rods extruded at various shear rates.
 (b) Polarizing optical micrographs of microtomed rods extruded at various shear rates, which are placed between crossed polarizers in diagonal position.

一の成形条件で成形されたものである。図中の矢印は樹脂の流動方向を示しており、Fig. 7(c) 図は SEM によって観察した場所を示している。

いずれの平板もスキン-コア-スキンの3層構造に大別されている。この3層構造の形成に関しては、コア層内の樹脂が特徴的な流動パターンの履歴を残していることから、コア層は金型内部の徐冷効果に、スキン層は金型壁面での急冷効果により形成されたものと思われる。このような3層構造に関しては、これまでも報告があり、層の発現は、前述のような冷却効果によるものと説明されている。このような観点から、スキンとコア層間の境界を固化ラインと名づけている報告もあるので、本報でもこの名を引用する。次に、成形物の厚さと層構造との関係について考察する。SEM 写真に観察される固化ラインを境として、スキン層とコア層に大別し、全体の厚さに対する各層の厚さの割合を見積ると、いずれの平板も全体の約70%がスキン層で、残りの30%がコア層になっている。これは、相対的な厚さの割合であり、絶対的な厚さを比較すると、1 mm 厚の平板の方が、スキン層の厚さが薄くなっている。2つの平板は厚さ以外は同一の条件で成形されているので、1 mm 厚の平板のスキン層が薄くなるのは、金型への樹脂の流入速度が速くなるためと考えられる。また、流入速度が速くなることから、壁面においてより大きなせん断応力を受けるため、スキン層の分子配向度が高くなり、弾性率の増大を導くことが予想される。

Table 3 に 1 mm 厚と 2 mm 厚の平板の曲げ弾性率を示す。この結果より、1 mm 厚の平板の方が約1.5倍ほど弾性率が大きくなっており、WAXD 写真の結果でも、薄い平板ほど流動方向に対する分子配向度が高くなっていた。

(2) 厚さ方向の分子配向分布

SEM により観察された3層構造の特徴をより詳細に検討するために、偏光/顕微 FT-IR を用いて、厚さ方向の分子配向分布を解析した。その結果を Fig. 8 に示す。グラフの縦軸は赤外2色比より求めた分子の配向係数で、横軸は平板の厚さを相対的なスケールで示したも

Table 3 Flexural modulus and orientation function for the thin and the thick plaque.

Thickness (mm)	1	2
Flexural Modulus (GPa)	12.3	8.24
Orientaion Function*	0.338	0.222

(* estimated by dichroic ratio)

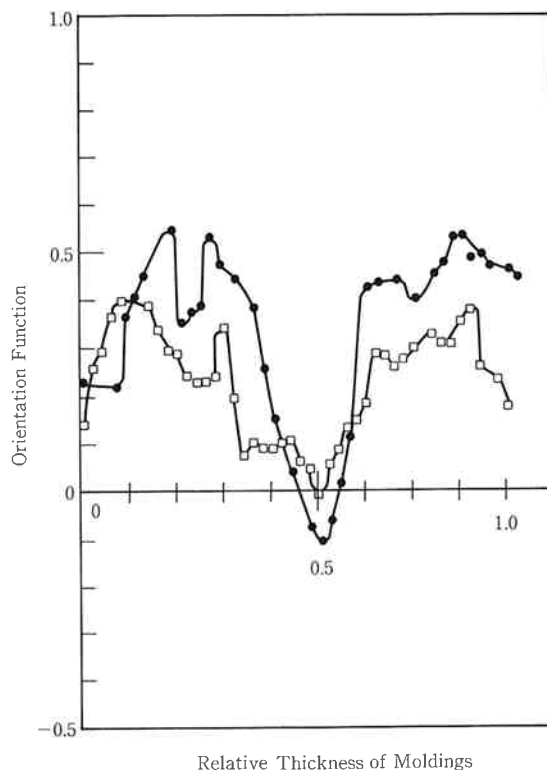
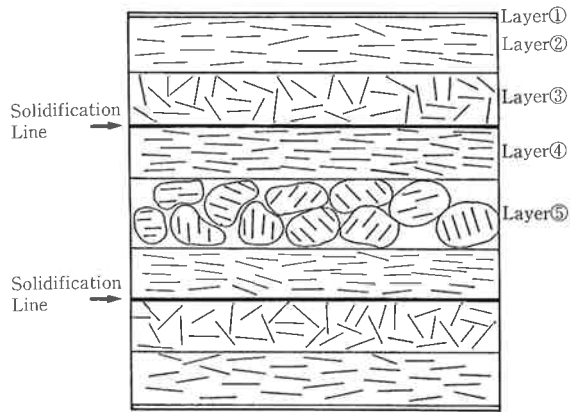


Fig. 8 Distribution of molecular orientation along the thickness for the injection-molded plaques. (□) thick plaque (●) thin plaque

のである。厚さ 1 mm と 2 mm の平板の結果を同一の座標軸で示したため、横軸は相対的なスケールにした。この結果より、平板の厚さ方向の配向分布は非常に複雑であることがわかったが、金型への樹脂の流入速度の考察から予想されたように、1 mm 厚の平板の方がスキン層の配向度が高くなっており、これが、弾性率の増大を導いていると思われる。

この厚さ方向の分子配向分布から、層構造の特徴を解析すると、厚さ方向の分子配向度は連続的に変化しているものの t-LCP の平板は特徴的な9層の領域に区別されていることがわかる。また、いずれの厚さの平板も厚さ方向に対する分子配向分布の凹凸がほぼ同じ位置であることから、各層の相対的な厚さがほぼ等しいことを示している。このような多層性は薄片の偏光顕微鏡観察でも確認されており、顕微鏡の観察では、中央部の無配向層はポリドメイン化していることを示唆している。Fig. 9 には、配向分布と偏光顕微鏡観察から考察される平板の多層構造の構造モデルを示す。

また、配向分布からは、2つの特徴的な現象が観察される。一つは最表面における低配向性であり、もう一つは、コア層付近における高配向領域の出現である。前者に関しては、急冷効果による流動不良や金型表面の荒れ



Layer ① : Surface layer of skin with low molecular orientation
 Layer ② : Skin layer with high molecular orientation
 Layer ③ : Sub-skin layer with low molecular orientation
 Layer ④ : Inner layer with high molecular orientation
 Layer ⑤ : Core layer with low molecular orientation (Poly-domain structure)

Fig. 9 Schematic diagram of proposed multi-layered structure model of injection-molded plaque.

等, 様々な原因が考えられるが, いずれもが推定の域を出ないものである。ただし, この現象は, HDPE や PP の射出成形物にも観察されている。後者に関しては, HDPE や PP には存在せず, t-LCP に特有のものである。この点に関しては, 下記の2つの考察が可能である。

1) 急冷固化層からの再せん断効果⁴⁾

これは, 配向プロフィールにおける内部高配向層の位置と SEM 観察における固化ラインの位置とがほぼ一致することからの考察である。すなわち, 内部の半熔融の徐冷層が保圧の影響によって移動し, 金型壁面において急冷固化したスキン層から再度せん断力を受けたために, 内部高配向層が出現したものと考えるものである。

Fig. 10(a) に再せん断効果の模式図を示す。

2) Fountain Flow 効果

これは, 金型内の流動に一般的に観察される Fountain Flow 効果からの考察である。Fig. 10(b) には金型内における Fountain Flow の模式図を示す。図中に示す速度ベクトルの方向から, t-LCP の流動過程の高配向化に寄与すると考えられるせん断応力は, 金型壁面より内部の領域で最大になっていることがわかる。この最大せん断応力域が内部高配向層の出現をもたらすものと考えられる。

(3) 厚さ方向の弾性率分布

一般に, t-LCP の弾性率は, 分子配向度によって一義的に決定されるので, 平板の厚さ方向の弾性率分布を解析すると, 前述の配向分布と同様な9層の特徴的な弾

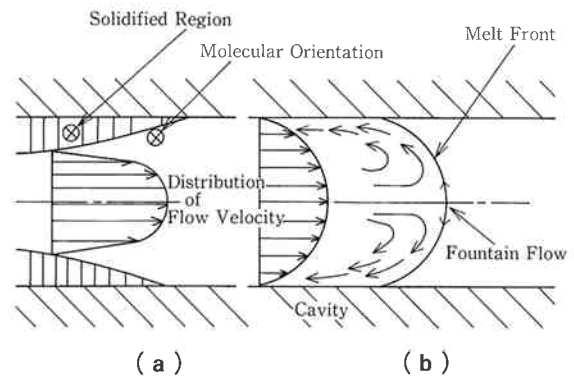


Fig. 10 (a) Schematic diagram of orientational behavior by the re-shearing effect from the quenched skin layer.
 (b) Schematic diagram of fountain flow behavior in the cavity.

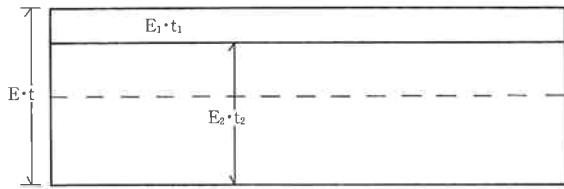
性率分布を示すことが予想される。そこで, 平板を Fig. 11(a) に示すような積層板と仮定し, その曲げ弾性率に(5)式のような加成性を仮定した⁴⁾。ここで, 平板を適当に研磨し, その前後における曲げ弾性率を測定して, 削った薄層の曲げ弾性率を(5)式で算出し, 厚さ方向の弾性率分布を求めた。

Fig. 11(b) に厚さ 1 mm 平板についての結果を示す。横軸は表層から中心までの距離である。これより, 厚さ方向の弾性率分布も配向分布とほぼ同様の傾向を示していることがわかった。

(4) ゲートからの距離に対する層構造の変化

ここで, ゲートからの距離に対する破断面の変化を SEM により観察した。Fig. 12(a) には, SEM 観察を行った場合を示す。SEM の結果より, 平板は, いずれの場所においてもスキン-コア-スキンの3層構造に大別されており, 層間には, 固化ラインが観察された。Fig. 12(b) に, 厚さ 1 mm の平板のゲートからの距離に対する固化ラインの変化を示した。この結果より, ゲートからある程度の距離まではほぼ同様の層厚を示していたが, ゲートから十分に遠い所 (以下, キャビティ端付近と記す) でコア層の厚さが急激に増大した。

次に, ゲート付近, 中央部, およびキャビティ端付近のそれぞれの場所における厚さ方向の分子配向分布を Fig. 13 に示す。ゲート付近および中央部はほぼ同様な9層の配向分布を示していたが, キャビティ端付近はこれと異なり, 5層の比較的単純な配向分布になっていた。また, コア層の配向係数がマイナス0.5に近づき, コア層内の分子は流動方向に対して, むしろ垂直に配向していた。これは, 樹脂の金型壁面への衝突によるものと思われる。同様に, ゲートからの距離に対する WAXD

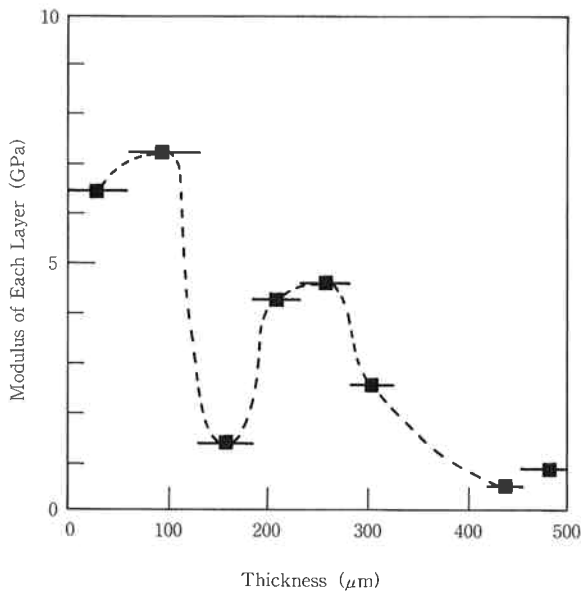


$$E \cdot t = E_1 \cdot t_1 + E_2 \cdot t_2 \dots (5)$$

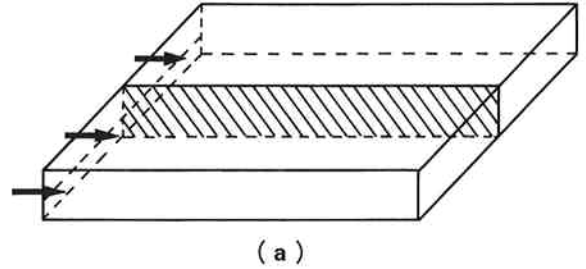
E : Young's modulus

t : Thickness

(a)

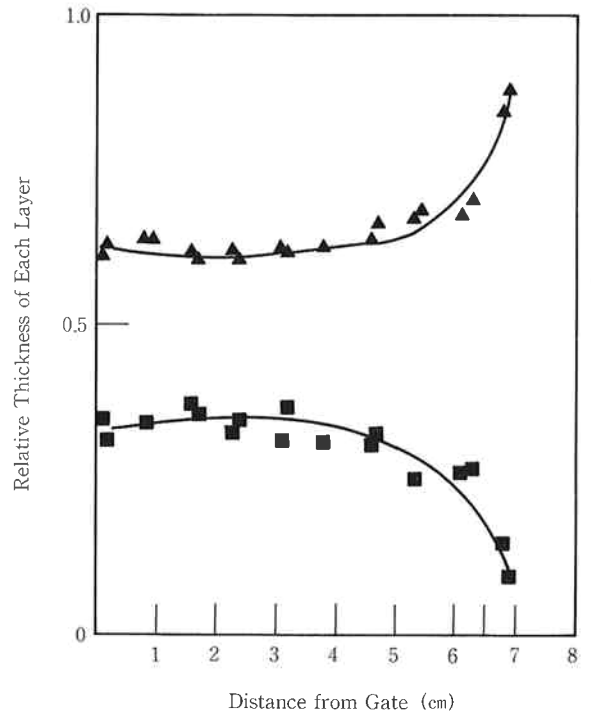


(b)



(a)

Thickness : 1mm



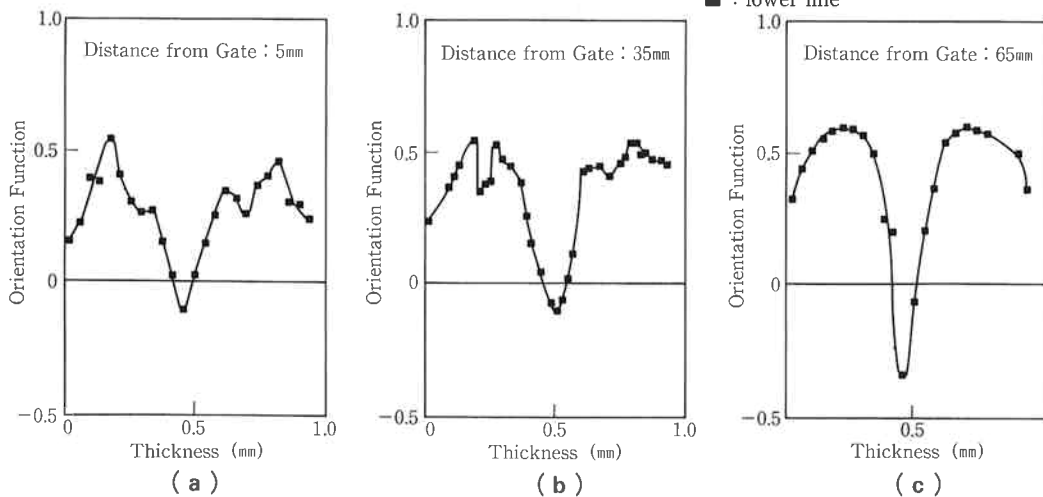
(b)

Fig. 11 (a) Additivity of Young's modulus for injection-molded plaque based on the assumption of multi-layer structure. (b) Distribution of Young's modulus along the thickness for the thin plaque.

Fig. 12 (a) Diagram showing location of SEM observation in the thin plaque (b) Change of solidification line for the distance from gate in the thin plaque

▲ : upper line

■ : lower line



(a)

(b)

(c)

Fig. 13 Distribution of molecular orientation along the thickness at the difference of the distance from gate in thin plaque. Distance from the gate: (a) 5 mm (b) 35 mm (c) 65 mm

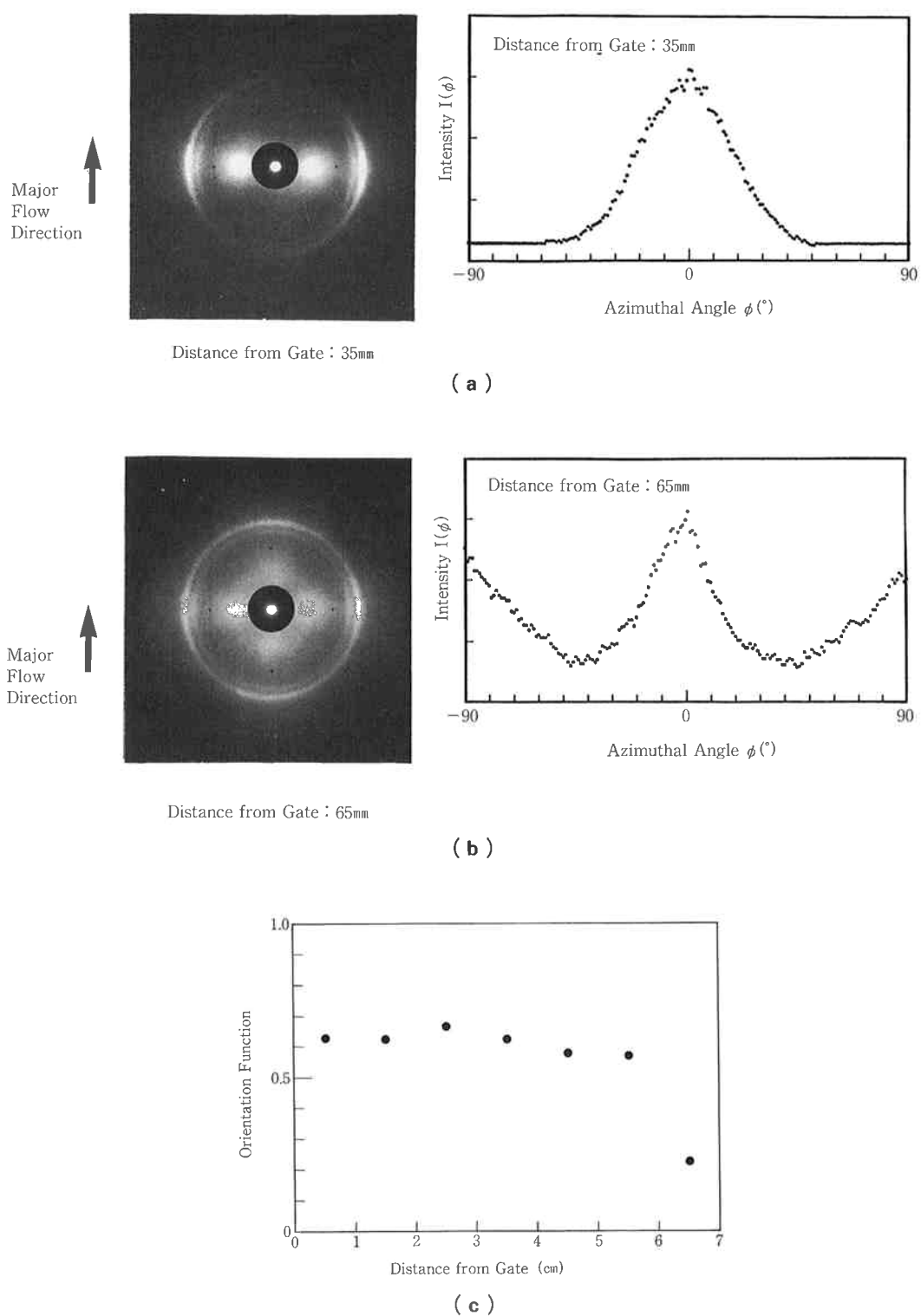


Fig. 14 Change of WAXD patterns and azimuthal distribution of the equatorial peak in these patterns for the distance from gate.

Distance from gate:

(a) 35 mm

(b) 65 mm

(c) Change of orientation function measured by WAXD pattern for the distance from the gate.

Incident beam perpendicular to the major flow direction.

パターンの変化を観察した。その結果を Fig. 14 に示す。ここではX線ビームを厚さ方向に平行に入射し、平均の分子配向度を評価した。Fig. 14(a) および Fig. 14(b) は WAXD 写真と赤道線反射の方位角方向の強度分布を示しており、Fig. 14(a) キャビティ中央付近、Fig. 14(b) はキャビティ端付近の結果である。キャビティ中央では、流動方向への1軸配向性を示していたが、キャビティ端付近では、流動方向に対する平行および垂直の典型的な2軸配向性を示していた。流動方向に対する垂直配向は、コア層内の半溶融樹脂が金型壁面に衝突した結果、出現したものと考えられる。

また、Fig. 14(c) は、WAXD から求めた流動方向に対する平均の配向係数のゲートからの距離に対する変化を示しており、キャビティ端付近までは、ほぼ一定であ

ることがわかった。

(5) 層構造と力学物性に与える成形条件の影響

成形条件とに対する層構造および力学物性の相関性について検討した。成形条件としては、金型温度、射出圧力、およびシリンダー（溶融）温度をそれぞれパラメーターとした。いずれの条件に対しても、成形条件の変化に対する層厚、弾性率および平均の配向係数の変化を厚さ 2 mm の平板を用いて行った。結果を Fig. 15 に示す。

1) 金型温度の影響⁸⁾

層構造に与える金型温度の影響について検討した結果を Fig. 15(a) に示す。ここでは金型温度を 80°C、150°C および 200°C と変化させた。この結果より、低温金型の方がわずかにスキン層が厚くなっているのが観

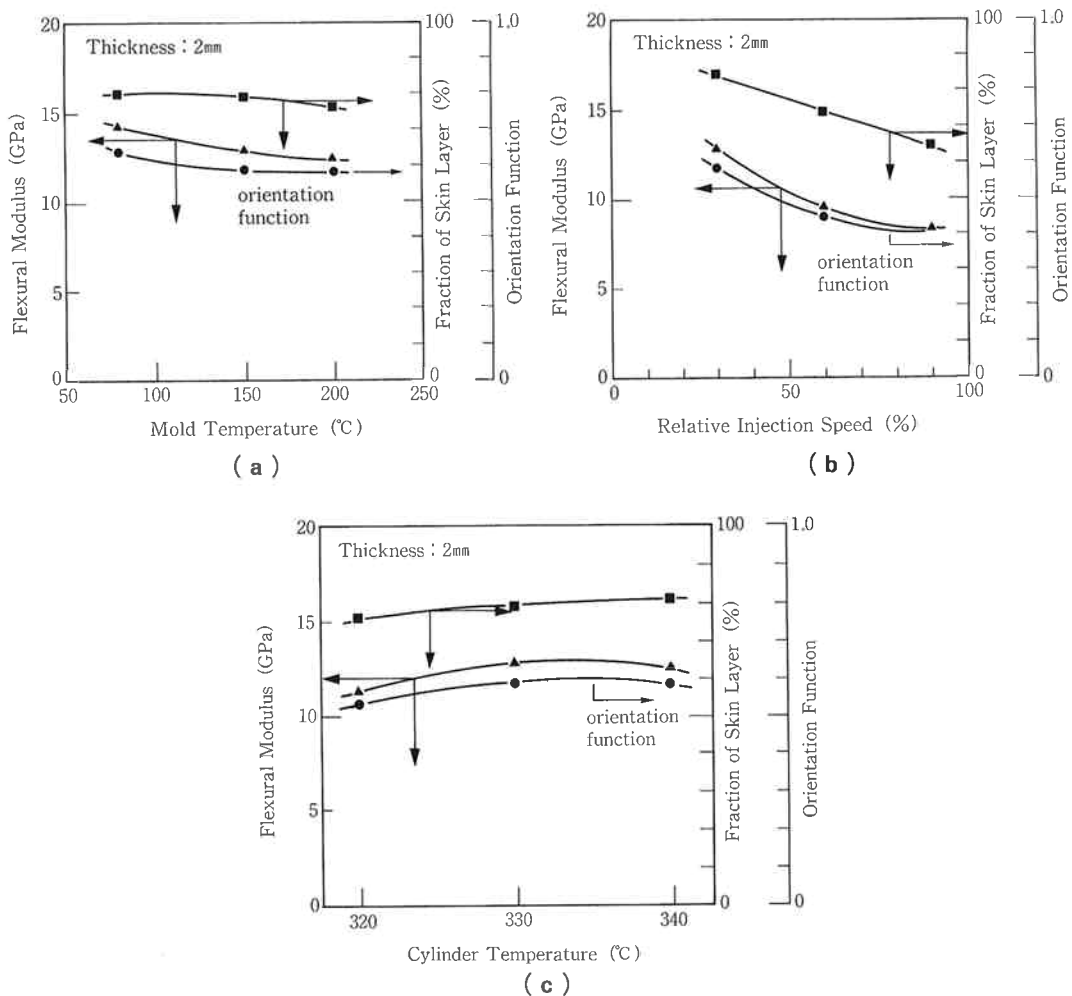


Fig. 15 The dependence of the flexural modulus, fraction of skin layer and orientation function on the processing parameters in the injection molding for the thick plaque.

processing parameter:

(a) Mold Temperature

(b) Injection Speed

(c) Cylinder Temperature

察される。これは冷却効果によるものと考えられ、低温金型ほど冷却速度が速くなるために、スキン層が厚くなっていると思われる。

また、曲げ弾性率も低温金型ほど大きくなっており、スキン層の厚さの影響と考えられるが、スキン層の厚さの増大から予想される以上に、弾性率が大きくなっており、分子の高配向化によるものである。実際に、金型温度の変化に対して、平均の配向係数と弾性率はほぼ同様な傾向で変化をしている。低温金型における高配向化は低温下における大きなせん断力によるものと思われる。

2) 射出速度の影響

層構造に与える射出速度の影響について検討した結果を Fig. 15(b) に示す。ここでは相対射出速度を30%、60%および90%と変化させた。この結果より、射出速度は層厚の変化に大きな影響を与えており、高速射出ほどスキン層が薄くなっていた。一定の金型温度下では、高速射出ほど固化温度に達する部分が薄くなるので、スキン層が薄くなっているものと思われる。また、曲げ弾性率は高速射出ほど低くなっており、スキン層厚の低下が原因と思われるが、スキン層の厚さの低下から予想されるよりは大きな弾性率を示している。これは射出速度の増大によるせん断力の増大によるものと考えられる。したがって、弾性率は、スキンの厚さとスキン層内の分子配向度によって決定されるが、射出速度を変化させた場合は、スキン層の厚さがより支配的な因子になっていると考えられる。

3) 熔融温度の影響

層構造に与える熔融温度の影響を検討した結果を Fig. 15(c) に示す。熔融温度としてシリンダー温度をとり、320°C、330°C および 340°C と変化させた。この結果より、スキン層は熔融温度が高いほどわずかに厚くなっていた。また、シリンダー温度の変化に対して、曲げ弾性率と平均の配向係数はほぼ同様な変化を示しており、330°C に極大が観察された。

4) 平均の分子配向係数と曲げ弾性率の関係

成形条件の変化に対する弾性率と配向係数の変化はほぼ同様な傾向を示していた。そこで、これら全ての平板に対して、曲げ弾性率と平均の配向係数の関係をプロットした。その結果を Fig. 16 に示す。

配向係数と曲げ弾性率との間には直線関係が成立していた。配向係数の範囲が狭いので、全ての配向係数の領域でこの関係が成立しているとは結論できないが、このプロットから配向係数1に外挿し、完全配向の状態の曲げ弾性率を算出すると、約 23 GPa となった。これは、

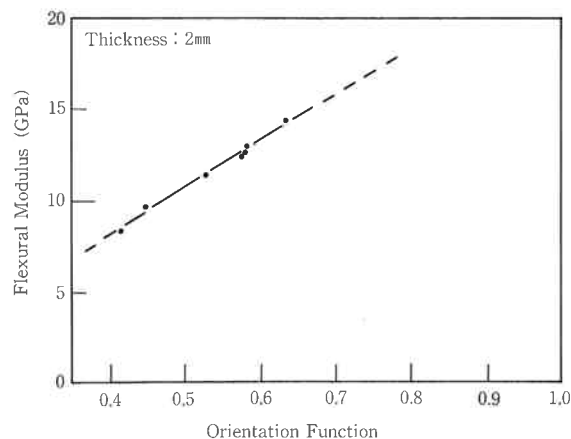


Fig. 16 Relationship between the flexural modulus and orientation function for the thick plaque. (based on the result of Fig. 15).

t-LCP (B) を用い、試料形状を厚さ 2 mm 平板にした場合、最大約 23 GPa の弾性率を有することを示している。しかし、t-LCP (B) のような剛直性の高いポリマーの場合、ポリマー自身の有する極限弾性率は約 150 GPa にも達するので、分子末端や分子間のせん断弾性率の影響によって実際の弾性率は大きく低下しているものと思われる。

4. 結 論

(1) せん断流動と分子配向

- 1) せん断流動下で作製された押出物の分子配向度はせん断速度に影響される。ある臨界のせん断速度（せん断応力）以上で弾性率が飛躍的に増大し、巨視的なスケールでは、スキナーコアの2層構造に大別される。
- 2) せん断流動下で作製された押出物の径方向に沿った分子配向分布に関しては、低せん断速度では、径方向にほぼ均一に無配向な状態であったが、弾性率が飛躍的に増大するある臨界のせん断速度以上の押出物では、スキン層域で分子が高度に配向し、コア層に進むにつれて配向度が連続的に低下した。

(2) 射出成形物（平板）の層構造

- 1) t-LCP の射出成形平板は、厚みに関係なく、巨視的なスケールではスキナーコアスキンの3層構造に大別された。
- 2) 厚さ 1 mm と 2 mm の平板を同一の条件で成形すると、層厚の割合はほぼ等しく、いずれの平板も約70%がスキン層で、残りの30%がコア層であった。しかし、1 mm の平板の方が、スキン層の分子配向度が高く、大きな弾性率を示した。

3) t-LCP の平板の厚さ方向に沿った分子配向分布の解析では、層間の境界が不明瞭で、配向度は連続的に変化していたが、9層の特徴的な領域に区分された。コア層付近に高度に分子配向した領域が存在したが、これは、t-LCP に特徴的なものであり、t-LCP の易配向性と低緩和時間によるものである。これに関しては、再せん断効果と Fountain Flow 効果の2つの考察が可能である。

厚さ方向の弾性率分布もこのような9層性を示した。

4) 平板の層構造はゲートから十分に遠い場所（キャビティ端付近）以外は、ゲートからの距離に対してあまり変化しなかった。キャビティ端付近では金型壁面との衝突により、コア層の分子が流動方向に垂直に配向した。

5) 低温の金型ほど、スキン層が厚くなり、弾性率および分子配向度が増大した。また高速射出では、せん断力が増大し、高弾性率化予想されるが、結果はスキン層が薄くなり、弾性率、配向度はむしろ低下した。

文 献

- 1) Eugene G. Joseph, Garth L. Wilkes and Donald G. Baird; *Polymer Engineering and Science*, **25**, 377 (1985)
- 2) Zohar Ophir and Yoshiaki Ide; *Polymer Engineering and Science*, **23**, 792 (1983)
- 3) Yoshiaki Ide and Zohar Ophir; *Polymer Engineering and Science*, **23**, 261 (1983)

- 4) Per G. Hedmark, J. Manuel Rego Lopez, Marianne Westdahl, Per-Erik Werner, Jan-Fredrik Jansson and Ulf W. Gedde; *Polymer Engineering and Science*, **28**, 1248 (1988)
- 5) T. Weng, A. Hiltner and E. Baer; *Journal of Materials Science*, **21**, 744 (1986)
- 6) D. J. Blundell, R. A. Chiverst, A. D. Curson, J. C. Love and W. A. MacDonald; *Polymer*, **29**, 1459 (1988)
- 7) Abolhassan Pirnia and Chong Sook Paik Sung; *Macromolecules*, **21**, 2699 (1988)
- 8) E. Suokas; *Polymer*, **30**, 1105 (1989)
- 9) Y. Shuto, et al., *2nd SPSJ Intern. Polym. Confer. proceeding*, **42** (1986)



著 者

氏名 大 濱 俊 生
Toshio OHHAMA
入社 昭和62年4月1日
所属 研究本部
高分子研究所
第4研究室



著 者

氏名 中 西 啓
Akira NAKANISHI
入社 昭和62年3月2日
所属 研究本部
高分子研究所
第4研究室
主任研究員