

制振 LCP の開発とその制振特性

太田晃仁

上野製薬(株) LCP 事業部 技術開発部 用途開発課

木原正博

上野製薬(株) LCP 事業部 技術開発部 研究員 博士(環境学)

(株)技術情報協会

遮音・吸音材料の開発、評価と騒音低減技術

第4節 制振 LCP の開発とその制振特性

はじめに

液晶ポリマー（LCP：Liquid Crystal Polymer）はスーパーエンジニアリングプラスチックに分類される熱可塑性プラスチックである。LCP は、一般的に図 1 に示すようなモノマー構成からなっているが、その樹脂名は化学構造に基づいた名称ではなく、熔融時に液晶相を形成するポリマー（主にポリエステル）の総称である。剛直なモノマーにより構成されているが故、汎用プラスチックと比べると様々な特徴のある性能を持っている。

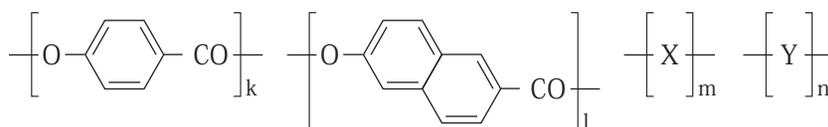


図 1 液晶ポリマーの構成モノマー例

LCP の持つ特長を列挙すると、高い流動性、優れた機械物性、低アウトガス、優れた寸法安定性、低誘電正接、高いリフローハンダ耐性、低気体透過性、優れた耐薬品性、及び高振動減衰値を持つことなどが挙げられる。例として、耐薬品性を表 1 に示す。LCP は他の熱可塑性樹脂と比較して同等以上の耐薬品性を示していることが確認できる。

表 1 LCP の特徴 耐薬品性（45 日放置後に判定）

	温度（℃）	UENO LCP	PBT	PPS
アセトン	50	A	A	A
メチルエチルケトン	60	A	A	A
メチルアルコール	60	A	B	A
エチルアルコール	60	A	B	A
イソプロパノール	60	A	A	A
トルエン	60	A	A	A
酢酸エチル	60	A	A	A
塩化メチレン	23	A	B	A
エンジンオイル	60	A	A	A
ブレーキオイル	60	A	A	A
ガソリン	60	A	A	A
10%苛性ソーダ	60	B	C	B
10%硫酸	60	B	C	B

A：使用可能（寸法変化 0.5%以下，重量変化 0.5%以下，機械的特性低下率 0.5%以下）

B：使用上注意（上記 A を超える可能性大）

C：使用不可（大変形，溶解，クラックが見られる）

1. LCP の用途と市場

現在の LCP の世界市場は年間約 4 万トンとなっている。

その多くが、SMT コネクタ，電気電子部品（スイッチ，リレー，モーターインシュレータなど）であるが，電気電子部品の小型化により機器一台あたりに使用される樹脂量は減少傾向にあり，需要拡大のため，LCP の特長を活かした用途展開が各社で検討されている。

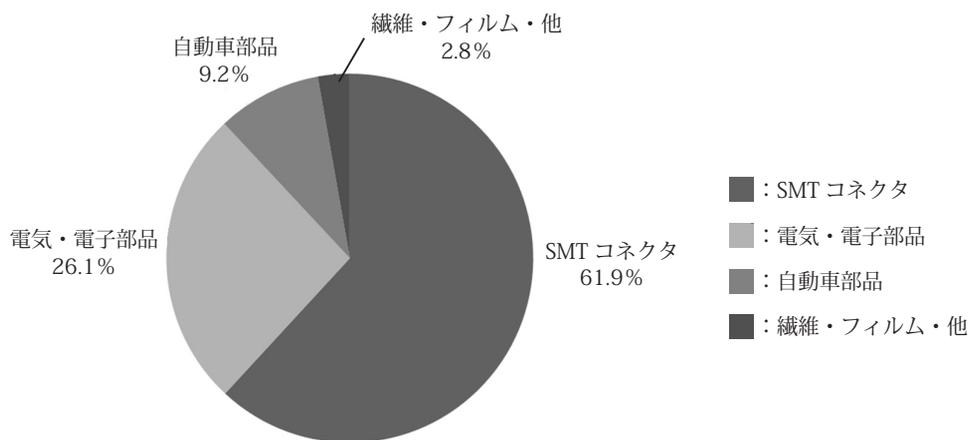


図2 LCPの用途別世界シェア(2015年実績)¹⁾

2. LCPの特性

2.1 LCPの異方性と試験片の構造

LCP成形品の断面を顕微鏡観察すると、表面層に強い配向層が観察される。

非強化品(図3左)ではやや観察することが難しいが、ガラス繊維(GF)強化グレード(図3右)ではより明確にその形成が観察される。

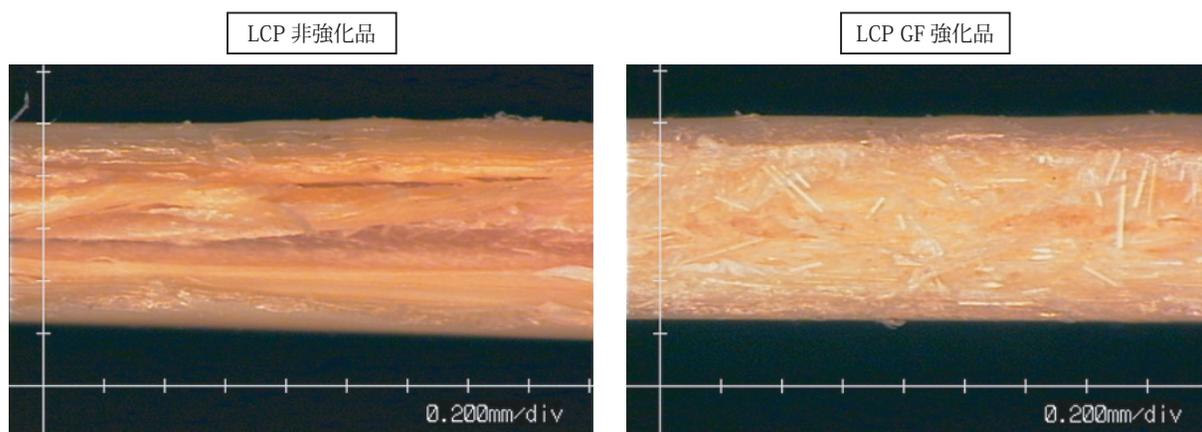


図3 LCP試験片の断面写真(左:非強化品, 右:GF強化品)

また、図3右を模式化したのが図4である。

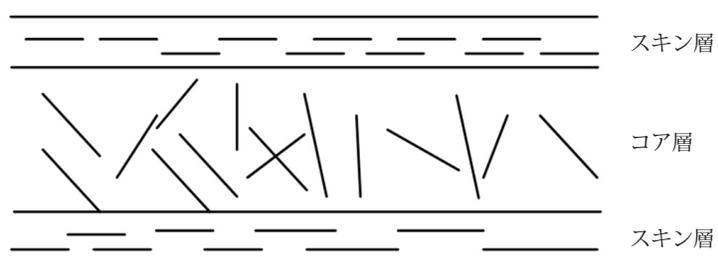


図4 GF強化LCP中の配列図

LCP は射出成形での使用が大半を占めており、GF 強化品の LCP を用いて成形品の断面を観察すると、金型表面部分（スキン層）の GF は規則正しく配列しているのに対して、試験片の中層部（コア層）については、GF はランダムもしくは流動方向に垂直な形で存在していることが確認できる。

2.2 LCP の振動減衰性能について

表 2 に LCP と使用用途が一部重なる材料であるポリブチレンテレフタレート（PBT）及び、ポリフェニレンサルファイド（PPS）と同一形状で振動減衰値を比較した結果を示す。結果から LCP は他材料にはない優れた振動減衰性能を有していることが確認できる。

表 2 各種材料の減衰比と固有振動数

材料	LCP1	LCP-2	LCP-2GF 30%	PPS GF 30%	PBT GF 30%
固有振動数 [Hz]	197	150	167	89	107
減衰比 ξ	0.025	0.040	0.030	0.014	0.012

測定条件：自由支持条件 インパクト加振法
試験片形状：150 mm × 150 mm × 3 mm

表 2 に掲載しているデータは、試験片に加速度センサーを取り付け、力検出器付きの打撃加振装置により加振した際の加振力と応答加速度の測定を行い、伝達関数（イナータンス＝応答加速度／加振力）から共振ピークを求め、得られた共振周波数から半値幅法により、減衰比を算出した結果である。

減衰比が高いことは、振動の減衰が早いことを示しており、LCP は振動減衰性能において優秀であることが見て取れる。

LCP が高い振動減衰値を持つ理由については諸説あるが、他樹脂と比較しても配向状態が大きく異なるコアスキン構造の形成により、コア層とスキン層の界面での振動エネルギーが熱エネルギー等に変換されることが一例に挙げられる。

この他に LCP が高い振動減衰値を示す理由としては、一般的な結晶性ポリマーと異なり、液晶性を持つことから、分子間の相互作用が弱く界面等で振動が吸収されてしまう²⁾ことが挙げられる。

表 2 に示す結果では、GF が入ることにより振動減衰値が下がっているが、これは鉄筋コンクリートのようなイメージで GF が層間を横断することによって補強材として働くため、層間のずれを抑制していることに起因するのではないかと推察する。

3. 全芳香族低融点 LCP

3.1 低融点 LCP A-8100 の特徴

LCP は、耐熱性の高さによって大まかに上から I 型、II 型、III 型に分類される。最も耐熱性の低い III 型 LCP については融点を下げるために脂肪族のモノマーを一部使用した半芳香族 LCP が市場で一部流通しているが、全芳香族かつ低融点の LCP はほとんど開発されていなかった。

上野製薬は、モノマーメーカーでもある自社の特徴を活かして全芳香族 LCP の融点を下げる検討を行い、その結果、融点 220℃の UENO LCP A-8100（以下 A-8100）の開発、上市している。

A-8100 は全て芳香族モノマーで構成されており、耐熱性以外の LCP の持つ特長をそのまま保有している。低融点故に、他樹脂が熱分解しない温度域でのブレンドが可能となり、全芳香族 LCP の優れた特性（流動性、ガスバリア性、熱安定性、耐候性など）を付与することができる。

このような A-8100 の特長を活かし、これまで加工温度域が大きく異なることからブレンド検討があまり行われていなかった汎用樹脂等の LCP による改質が可能になったものである。

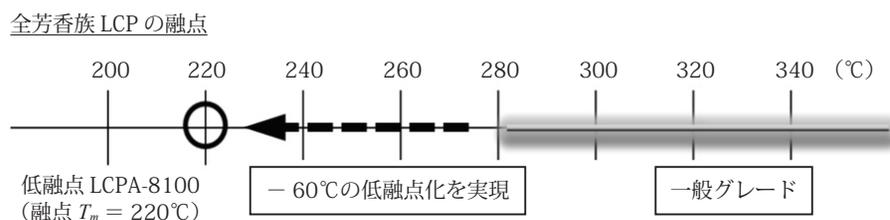
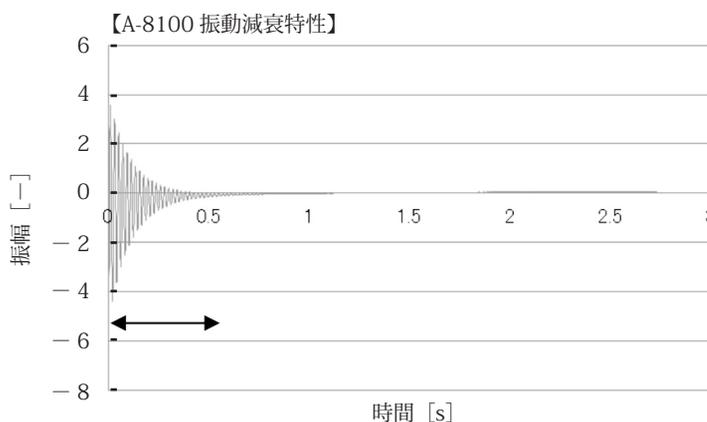


図5 全芳香族 LCPA-8100 の位置づけ

3.2 他樹脂とのブレンドによる振動減衰性への効果

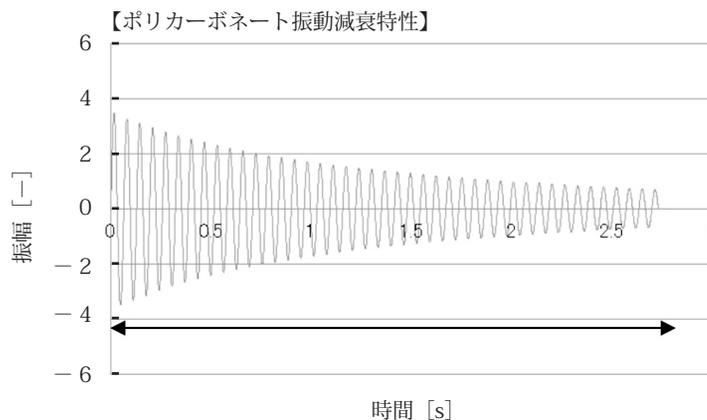
上述の通り、低融点 LCP である A-8100 は熱的性質以外の LCP の特長を保持しており、振動減衰性能が優れていることを確認している。図6は JIS G0602 制振鋼鉄の振動減衰特性試験方法³⁾に準拠し、A-8100 の損失係数 η を求めた結果である。



試験条件：片持ち梁法，試験片形状：0.8 mmt 12.7 mm × 170 mm バーフロー試験片， $\eta = 0.063$

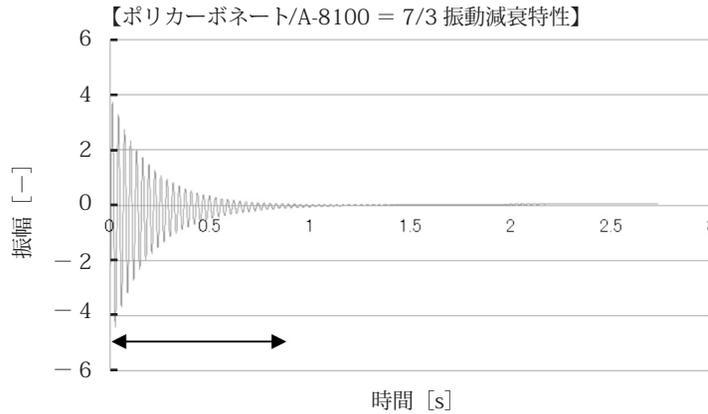
図6 A-8100 の振動減衰特性

また、他樹脂にブレンドすることによって本性能を付与する一例として、ポリカーボネート (PC) 単体の振動減衰性と、PC に A-8100 を添加した際の振動減衰性能を図7、図8に各々示す。



試験条件：片持ち梁法，試験片形状：0.8 mmt 12.7 mm × 170 mm バーフロー試験片， $\eta = 0.013$

図7 PC の振動減衰特性



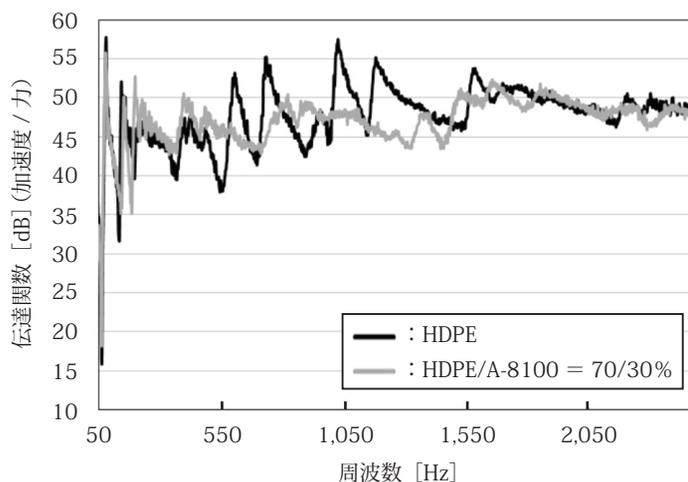
試験条件：片持ち梁法，試験片形状：0.8 mm^t 12.7 mm × 170 mm パーフロー試験片， $\eta = 0.050$

図8 PC/A-8100 = 7/3 のブレンド品振動減衰特性

他樹脂に A-8100 を添加した際の効果については、振動減衰性能については、振動が減衰するまでの時間短縮に加えて、共振を抑える効果も期待される。

一例として、高密度ポリエチレン (HDPE) に A-8100 を添加した試験片を自由支持条件下でインパクト加振試験を行った際の伝達関数を図 9 に示す。試験は表 2 記載のものと同様の条件で行った。

図 9 から A-8100 を添加することで、グラフ上でみられるピークの数が少なくなっており、共振点が少なくなっていることが確認できる。



測定条件：自由支持条件 インパクト加振法，試験片形状：150 mm × 150 mm × 2 mm^t

図9 ブレンド材料における周波数応答特性

4. 用途例

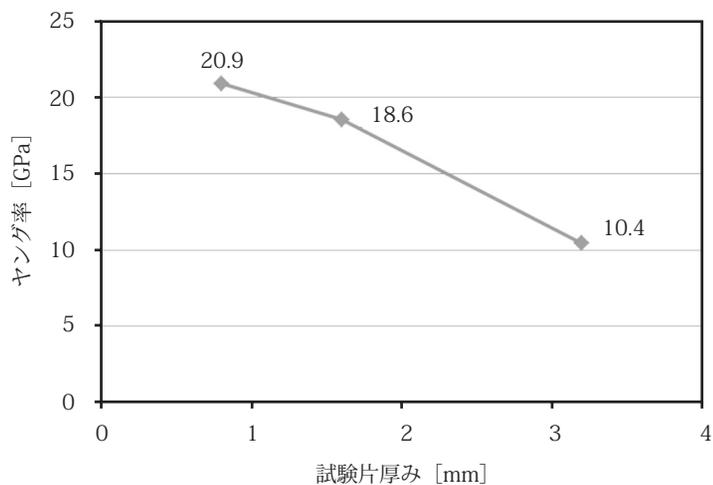
高弾性率かつ高振動減衰値を特徴とする材料の使用例としては音響関係でスピーカーやヘッドフォンの振動板が挙げられている。固体中を伝わる音速は（ヤング率 / 密度）の 1/2 乗に比例するとされており、樹脂中でも高いヤング率を誇る LCP は振動板に向いている材料である。

また振動減衰値が他樹脂に比べて高く、振動の収まりが早いことに起因して意図しない音の重なりも抑制される傾向にあり、共振点が少なくなることから、全周波数領域において平坦な音圧の確保が期待できる。その高い流動性から、薄肉成形も得意な材料で、肉厚が薄い程ヤング率が上昇するという LCP の特長が活用できる用途と言える。

図 11 は A-8100 におけるヤング率の厚み依存性を示したデータである。試験片厚みが薄い程ヤング率は上昇し、0.8 mm 厚みでは非強化品ながらも 20 GPa を越える数値となっている。



図 10 LCP 製スピーカーコーン



試験片厚み：0.8 mmt 1.6 mmt, 3.2 mmt 3 厚み, 試験条件：引張速度：5 mm/min

図 11 A-8100 ヤング率の厚み依存性

おわりに

A-8100 を添加することで期待される効果としては、振動減衰性能以外にも、気体透過性の低減、機械物性値の向上、耐熱性の向上（荷重たわみ温度の向上）並びに一部材料では流動性の改善効果も確認されており、汎用材料の機能を底上げすることが可能となる。

上野製薬では、A-8100 を含む LCP と他樹脂をブレンドした高機能ポリマーについて LCP とは別に UENO TECROS[®] ブランドとして上市しており、さらに高機能化を目指して鋭意開発検討中である。

表 3 UENO TECROS[®] 物性一覧

組成	機械物性				Charpy 強度 ノッチ有り [kJ/m ²]	DTUL 0.46MPa [°C]
	引張		曲げ			
	強度	伸び	強度	弾性率		
	[MPa]	%	[MPa]	[GPa]		
ホモ PP 100%	28.9	9.9	41.9	1.4	1.6	90
ホモ PP/LCP = 90/10	32.4	5.9	47.8	1.9	2.2	108
ホモ PP/LCP = 80/20	37.5	1.6	53.8	2.7	2.4	131
HDPE 100%	22.2	9.4	26.7	1.2	5.8	72
HDPE/LCP = 90/10	23.1	6.0	31.0	1.5	4.8	84
HDPE/LCP = 80/20	32.7	1.5	39.4	2.4	4.7	107
PET 100%	47.5	3.2	70.7	2.1	1.2	54
PET/LCP = 90/10	59.1	2.6	81.6	3.1	1.7	61
PET/LCP = 80/20	72.1	2.0	95.6	4.3	1.7	70

文 献

- 1) 2017 年エンブレ市場の展望とグローバル戦略 富士経済, p. 226 (2016)
- 2) 末永純一, 成形・設計のための液晶ポリマー, シグマ出版, p. 56 (1995)
- 3) 日本工業規格 JIS G 0602, 制振鋼板の振動減衰特性試験方法 (1993)