

# LCP フィルムの開発

住友化学工業(株) 筑波研究所

山口 登 造  
熊田 浩 明  
山下 恭 弘  
松見 志 乃

## Development of Liquid Crystalline Polymer Film

Sumitomo Chemical Co. Ltd.

Tsukuba Research Laboratory

Takanari YAMAGUCHI  
Hiroaki KUMADA  
Yasuhiro YAMASHITA  
Shino MATSUMI

Tsukuba research laboratory successfully developed the novel liquid crystalline polymer (LCP) materials for easily film and bottle moldings. These materials were developed from studies based on rheological and synthetic technologies for LCPs. The film obtained has high heat resistance, high modulus, high gas barrier, high solvent resistance, and so on. On the other hand, studies on reduction of anisotropy of the properties are now on progress.

### はじめに

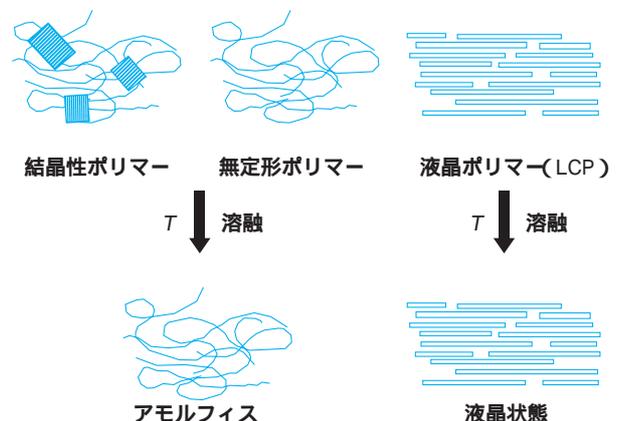
液晶相とは、結晶、(等方性)液体、気体の3態(相)につづく第4の相として認識され、固体(結晶)が3次元の秩序性を持ち、液体が等方的(対称性が高い)であるのに対し、エネルギー的に安定な1次元、または、2次元の秩序性を持つ状態を言い、一般的には流動性と光学的異方性を有する状態として認識される。

液晶ポリマー(LCP)とは上記の液晶相を発現しうる高分子の総称で、熔融時、または、溶液の状態では光学的異方性を呈する。溶液の状態では液晶相を示すものとしては、芳香族ポリアミドがよく知られるが<sup>1)</sup>ここでは、熔融時に光学的異方性相を呈する熱変性の液晶ポリマー(thermotropic liquid crystalline polymer、以下単にLCPと略称する)について述べる。LCPは、1975年にde Gennesによって理論予測されたのち<sup>2)</sup>、1980年代から本格的に市場展開され<sup>3)</sup>、近年、射出成形用材料として主にエレクトロニクス分野など、耐熱性、低吸水性、高弾性率など高い機能、性能を必要とされる分野で活用され、その需要量は堅調な増加傾向で推移している。

LCPはその分子構造においては、一般的には芳香族ポリエステルに分類され、高次構造においては、溶

融時にも剛直な分子が分子長軸方向に配向し、固化時もほとんどの部分でその構造が保持される。したがって、熔融時にはエンタングルメント(entanglement: 絡み合い)を有する通常の無定形高分子、結晶性高分子とはまったく異なる挙動を示す(第1図参照)。一般的には、①熔融粘度の温度依存性、せん断速度依存性が非常に大きい、②メルトテンション(melt tension: 熔融時のストランドが切れる時の張力)が低い、③(観察できる現象として)熔融

第1図 高分子材料の固化時、熔融時の分子集合形状



時の冷却固化速度が速い、などが挙げられる。以上の高次構造、溶融挙動から、薄肉流動性、低成形収縮率、低バリ発生、高サイクル性、低ヒケなどの利点を活かして主にエレクトロニクス分野の小型精密部品の射出成形に多く利用され、樹脂合流部での強度低下（ウエルド強度）さえ克服すれば比較的大きな部品でも非常に成形しやすい樹脂といえる。一方、フィルム（シート）成形、ボトル成形など低速での大変形が必要とされる成形技術への適応は困難とされてきた<sup>4)</sup>。

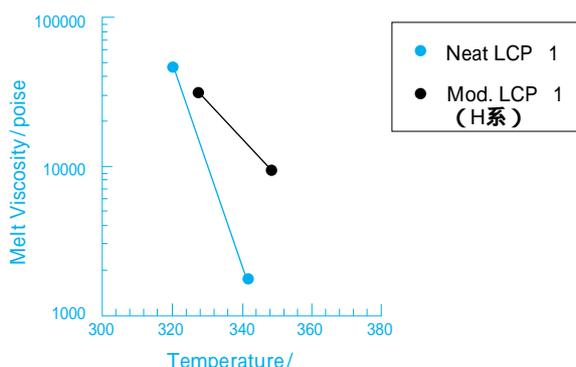
われわれは、LCP 材料の設計に分子レベルからアプローチし、フィルム成形、ボトル成形が容易であり、かつ、分子配向を保持して上記の高性能、高機能を発現する新しいLCP 材料の開発を目指した。

### 新しいLCP 材料

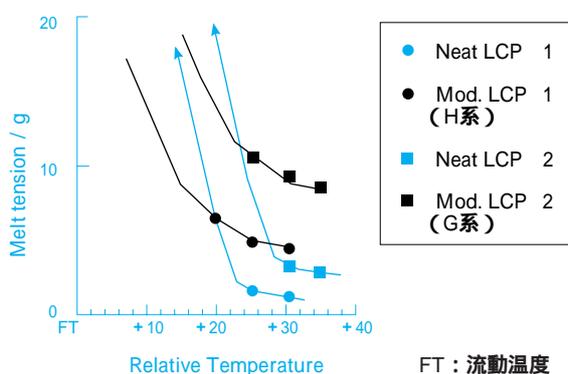
本研究で得られた新しいLCP 材料の溶融粘度の温度依存性、メルトテンションの温度依存性をそれぞれ第2、3図に示す。

LCP の溶融挙動は、温度とせん断速度への強い依存性、また、それら因子に対する履歴依存性の大きさから通常の高分子材料とは異なり、非常に複雑なことが多いが、以下せん断速度が一定と仮定して議

第2図 LCPおよびフィルム成形用LCPの粘度挙動



第3図 LCPおよびフィルム成形用LCPのメルトテンション



FT：流動温度

論を進める。溶融粘度の温度依存性が既存のLCP並に大きいと、比較的低せん断域で変形を受けるような押出機を用いた加工では、熱の伝達の不均一性が顕著に反映され、吐出される樹脂内で粘度ムラが生じ、結果としてフィルム成形やボトル成形の際の大変形印加時に、延伸ムラが大きくなり成形品の外観や機械強度の均質性が不良となる。本研究で得られたLCP 材料は、溶融粘度の温度依存性が小さくなっており、実際の成形でも大きな改善が認められた。また、この挙動は、固化速度の鈍化にも貢献し、実際の延伸には有利に働いている。

さらに、LCP は溶融状態において先述したように剛直で比較的重合度の低い分子が分子長軸方向に配向しており、その配向方向が外力に沿うため、メルトテンションが非常に低い。また、伸張粘度については、通常の高分子材料で認められるいわゆる立ち上がりはほとんど認められない。実際の成形ではメルトテンションが低いと、Tダイやブロー成形用のリングダイから樹脂を押し出した場合、非常に早いネッキングやバリソンのドロウダウンという結果を招く。この点も本研究で得られたLCP 材料では大幅に改善されている。

以上のように、本研究で得られた新しいLCP 材料は、フィルム成形、ブロー成形に対し、通常のLCPよりは、加工の条件許容範囲が広がっている。

### フィルムの基礎物性

我々は、得られた新しいLCP 材料を用いて、LCP フィルムとして、ESPEX HシリーズとGシリーズの2種類のフィルムを開発した。前者は、ハンダ耐熱性を有する高耐熱タイプで、主に工程フィルム、耐熱ラベル、耐熱絶縁フィルム、耐熱防湿フィルムなど

第1表 Hシリーズフィルム(耐熱グレード)の一般物性

	H125	PET	PI
厚み	25	25	25
引張強度	kg/mm <sup>2</sup>	25/5	25/27
伸び	%	1/25 - 30	130/130
弾性率	kg/mm <sup>2</sup>	3000/50	400/400
引裂伝播抵抗	g/mm	80/160	780
線膨張率	ppm/	-20/30	17
熱伝導率	10 <sup>4</sup> cal/cm <sup>2</sup> ·sec	7.0~9.0	3.4
耐熱温度 (40000hr)		165~170	105
吸水率	%/75%RH	0.05	0.4
吸湿膨張係数	ppm/%RH	-0.9/1.6	12
絶縁破壊抵抗	kV/mm	250	300
体積固有抵抗	·cm	3.5 x 10 <sup>15</sup>	1 x 10 <sup>18</sup>
誘電率 (1GHz)		2.95	3.1
水蒸気透過度	g/m <sup>2</sup> ·24hr	0.6	21.3

表中斜線は MD/TD

第2表 包材用 LCP フィルムの一般物性

		G110	H110
厚み		10	10
引張強度	kg/mm <sup>2</sup>	40/10	25/7
伸び	%	3/8	1/10
弾性率	kg/mm <sup>2</sup>	3500/300	3000/150
引裂伝播抵抗	g/mm	120/220	80/160
線膨張率	ppm/	- 30/40	- 20/30
熱伝導率	10 <sup>4</sup> cal/cm <sup>2</sup> ・sec <sup>2</sup>	8~9	7~9
耐熱温度	(40000hr)	145	165
吸水率	%/75%RH	<0.05	<0.05
吸湿膨張係数	1/%RH	- 1.0/2.0	- 1.2/2.3
酸素透過度	cc/m <sup>2</sup> ・24hr atm	1.5	9~10
水蒸気透過度	g/m <sup>2</sup> ・24hr	0.3	0.9

への展開を行っている。また、後者については、そのガスバリア性、防臭性、易引き裂き性などを活かした、包装材料への展開を考えている。フィルムの形態としては、現在500mm幅程度、8 $\mu$ m ~ 50 $\mu$ m厚みフィルムの巻物サンプルの供試が可能である。実用評価などを経て、良好な結果を頂いている用途もあり、今後も積極的な市場紹介を行いたいと考えている。第1表にHシリーズの簡単な物性表を、また、第2表には、Gシリーズ、Hシリーズの包装材料向け10 $\mu$ m厚みフィルムの物性表を示す。以下、フィルムの基本的な特性、物性について述べる。

### 1. 機械強度

ハンドリングにあたっては縦横の強度が等しいことが好ましいが、Hシリーズ、Gシリーズとも、長手方向(MD)の引張強度が大きく横手方向(TD)のそれは小さい、いわゆる異方性が顕著である。加えて、破断伸びは厚み、シリーズにより異なるが、MD:1~3%程度、TD:8~30%程度とTD方向が大きい。したがってMD方向に弾性率が高く、TD方向に弾性率の低いフィルムである。同じように線膨張率なども異方性が認められ、たとえば、MD方向には温度を下げると縮むなどの特異な物性が認められる。

また、ノッチが入るとMD方向には簡単に真っ直ぐ裂ける性質も持っており、引き裂き伝播強度は小さい。二軸延伸によるフィルムとはいえ、もともとの分子配向能、MD方向への初期配向の影響が強く残っている結果であると考えられる。一般的には上述の異方性はフィルム材料には好ましくないが、MD方向の弾性率の高さ、手切れ性のよさを利用した特殊な粘着テープ、異方性、低い引き裂き強度を利用した易引き裂き包材などの用途では利点となることも有り得、実際、LCPフィルムをベースとしたラミネーションフィルムにおいては、一方向に引き裂き易くなるこ

とが分かっている。

### 2. 耐熱性など

耐熱性に関し、その温度で40000時間放置するとMDの引張強度が半減する温度で定義した常用耐熱は、Hシリーズで165 ~ 170、Gシリーズで145 ~ 150である。常用耐熱の低いGシリーズであっても、包装材料としての耐熱性は十分と考えられる。Hシリーズの場合、290で10秒程度はハンダ浴浸漬に耐えることを確認しており、ハンダリフロー炉用の耐熱ラベル基材などへの使用が可能である。

熱伝導性は方向によって異なるが、PETなどよく知られるエンジニアリングプラスチックのほぼ2倍程度あり、近年放熱性が重要視される耐熱絶縁フィルムとしての用途が期待できる。

難燃性という観点では、UL94 VTM 燃焼試験に準拠した社内評価を行っており、GシリーズはVTM - 0、HシリーズはVTM - 2に相当する難燃性を有している。もちろん、リン系、ハロゲン系の難燃剤は一切含まれていない。

射出成形の分野では、LCPは一般的に難燃材料として認識されているが、新しいLCP材料によるフィルムもその特性を保持している。

### 3. 吸水性

吸水率は非常に小さく、75%RH、40 雰囲気下で、0.05%以下であり、非常に優れている。吸湿膨張係数も、絶対値はPET、ポリイミドの1/10と優れているが、線膨張率と同様、MDとTDで符合が異なるという異方性が認められる。

### 4. 電氣的性質

電氣的性質においては、体積固有抵抗が他のフィルムに比べ若干小さい、高周波での比誘電率が小さいなどの特徴がある。

### 5. ガスバリア性

#### ・酸素透過度

LCPフィルムを包装材料に展開するに当たってもっとも期待されるのはガスバリア性である。以下、酸素バリア性、水蒸気バリア性、有機溶剤バリア性の順で述べる。

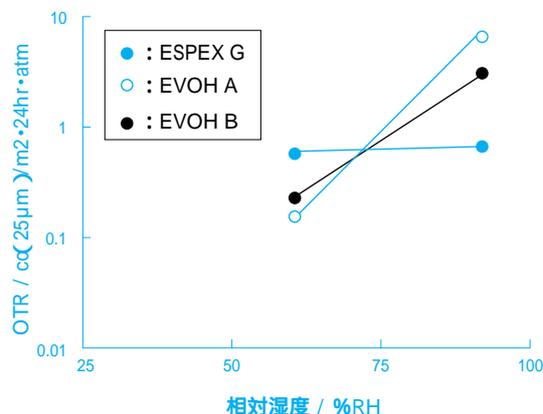
Gシリーズの酸素透過度は、0.7cc / m<sup>2</sup>・24hr・atm (25 $\mu$ m、25 ) 1.5cc / m<sup>2</sup>・24hr・atm (10 $\mu$ m、25 ) である。第3表に示したように、LCPの優れた酸素バリア性には溶解度係数の寄与が比較的大きい。拡散係数支配的であることが知られるPAN(ポリアクリロニトリル)や、MXD6では、拡散係数(D)が小さく、極性の高い置換基(前者ではニトリル基、

後者ではアミド基)が酸素の拡散を阻害することで酸素バリア性を発現していることが良く理解できる。そのようなバリア材は、高湿度下でのバリア性低下が認められることがあるが、極性基が水分子と相互作用し、酸素の運動阻害因子として働かなくなるためと理解できる。また、PETに、HBA (p - ヒドロキシ安息香酸) を配合した系では、通常のPETに比べ、溶解度係数 (S) が大きく低下 (改善) していることがわかる。これは、運動の自由度が大きいエチレン鎖を含むPETに、直線性、凝集性に富むHBAの連鎖が導入されることで、液晶性が発現され、分子運動が拘束されると共に、液晶相で見られる高次構造が発現した結果と考察されている<sup>5)</sup>。したがって、表中、「Vectra®」とある、HBA / HNA (ヒドロキシナフトエ酸) の共重合体である液晶ポリエステルは、更に優れたD、Sを持ち、結果として酸素バリア性は高い。溶解度係数が小さいバリア材の場合、フィルム表面への酸素分子溶解がバリア性を発現させる因子として強く働くため、厚みを小さくしてもバリア性が発現し得るといえる点が期待ができる。本研究に用いたGシリーズも芳香族液晶ポリエステルであるが、D、S共に良好な値を示す。液晶を発現する分子に、

第3表 各種ポリマーフィルムの透過係数

sample	$P \times 10^{15}$	$D \times 10^{10}$	$S \times 10^3$
	$\frac{\text{cm}^3(\text{STM}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{cm}^3(\text{STM})}{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}$
PET (amorphous)	11000	95	88
PET (42% cryst.)	5300	65	61
PAN	54	0.14	290
EK60 (PET/PHB =40/60mol%)	1100	83	10
EK60 (PET/PHB =40/60mol%)	500	41	9
Vectra	47	7	5
	以上 ref.(5) から抜粋		
ESPEX G114	18.6	7.4	1.9

第4図 LCPフィルムの酸素透過度の湿度依存性



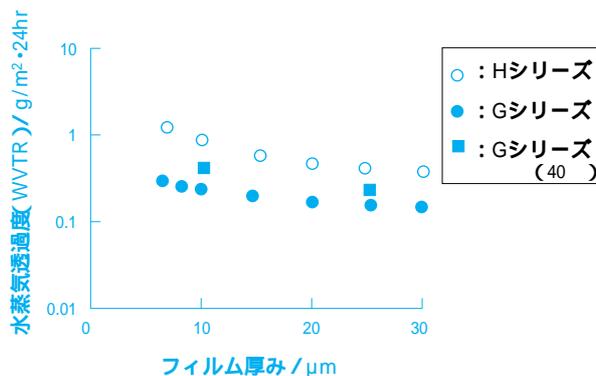
極性基を導入して拡散係数を小さくし酸素バリア性をあげることも可能であるが、その場合、高湿度下では、酸素バリア性が若干低下する現象が認められ、今後の検討課題である。

また、D や、特にSを支配する因子が、特定の置換基によらず高次構造に由来するため、高湿度下においてもガスバリア性が殆ど変化しないという特徴をもつ(第4図)。酸素透過度(OTR)自体の値は、際立ってよいものではないものの、この特徴は高温多湿の環境にある日本、東南アジアなどで用いられる包装材料のバリア材として期待できるものであると考えている。さらに、後述の優れた水蒸気バリア性も考慮すると、乾燥条件下では極めて優れた酸素バリア性を有するものの、高温高湿度でバリア性が低下する恐れがあるとされるEVOHなどとの積層により、新しい展開も考えられる<sup>6)</sup>。

#### ・水蒸気透過度

ESPEX Gシリーズの最大の特徴が優れた水蒸気バリア性である。水蒸気透過度はカップ法(JIS Z0208)の測定で、 $0.2 \sim 0.3 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$  (10µm、25 )、 $0.3 \sim 0.4 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$  (10µm、40 )と、非常に良い値を示す。また、JIS K7129 準拠の試験によっても同等の値が得られる。また、第5図に示したように、水蒸気透過度のフィルム厚み依存性は小さく、より溶解度係数支配的なバリア機構をもつものと考えている。

第5図 LCPの水蒸気バリア性 (23 )



#### 6. 耐溶剤性、耐薬品性など

有機溶剤についてはガソリンを含むほとんどすべての有機溶剤に耐性をもっており、膨潤、溶解しない。各種アルコール、ヘキサン、トルエン、酢酸、酢酸エチル、アセトンなど一般的に使われる有機溶媒であるが、膨潤、溶解(重量変化)は認められなかった。また、ハロゲン酸(HF、HCl)、有機酸への耐性は高いが、酸化力の大きい、クロム酸、硫酸などへの耐性は

通常のエンジニアリングプラスチックフィルムより若干良い程度である。一方、構成分子の基本骨格がポリエステルなので、アルカリ条件下で加水分解が進行するため、2N程度以上の濃度の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させると一週間程度で重量減少を起こす。

第4表にESPEX Gシリーズ、Hシリーズ、およびEVOHに対して行った、ガソリン透過度試験の結果を示す。試験条件は60℃とEVOHには過酷な条件ではあるが、自動車の使用環境を勘案した条件とした。各溶媒（イソオクタン、エタノール、トルエン）とも、H、G両シリーズとも非常に良好な値を示している。バリア性が高次構造に由来するため、対象となる分子が大きくなればなるほど、他のバリア材に対する優位性は大きくなると考えられる。

第4表 LCPフィルムのガソリン透過度

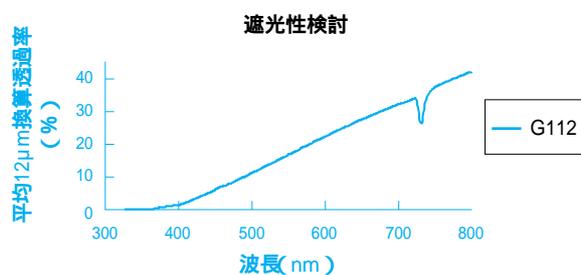
	ガソリン透過度 (60℃) g/m <sup>2</sup> ・24hr・atm・25μm		
	Iso-Octane	Ethanol	Toluene
G110	8.68 × 10 <sup>-5</sup>	0.208	1.54 × 10 <sup>-3</sup>
H125	6.42 × 10 <sup>-5</sup>	2.32	3.54 × 10 <sup>-3</sup>
EVOH(F20)	1.40 × 10 <sup>-2</sup>	128	2.70 × 10 <sup>-1</sup>

ヤナコ分析工業(株)製 ガソリン透過度測定装置GTR-GASOLINE

## 7. 光学的特性

Hシリーズ、Gシリーズとも透明性は無く、10μm厚みで、波長500nmにおいて透過度10 - 15%、700nmにおいて30 - 40%程度である。一例としてGシリーズ12μm厚みフィルムの光透過度を第6図に示す。一方で、370nm以下の紫外領域では透過率はほぼ0%であり、紫外線カットの特性がある。

第6図 Gシリーズフィルム(12μm)の光透過度



## フィルムとしての加工性、積層体としての特徴

### 1. 貼合、接着

ESPEX Hシリーズ、Gシリーズの表面張力は、表面未処理の状態では40 - 42dyne/cm程度であり、表面処理などを行うことで50dyne/cm近くにまで上昇する。溶媒浸透性が悪いこと、また、弾性率が他の

フィルムに比べて高いことにより、接着容易とはいえないが、市販の接着剤による貼合が可能である。ただし、高い接着性が得られた場合でも、180°ピール強度測定のように、LCPフィルムそのものの表面に強い応力集中があるような場合には、LCPフィルムの極表面が薄皮のように剥がれしまう現象が見られ、取り扱いには注意を要する。もちろん、接着剤、シーラントについて適切なものを選定することで、実使用に耐え得る袋の製造は可能である<sup>7)</sup>。

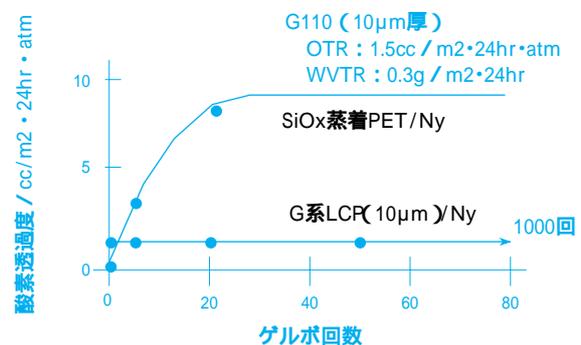
### 2. 積層加工、スリットなど

LCPは先述したように、非常に異方性の高い材料であり、本報告で述べたESPEX Hシリーズ、Gシリーズも異方性の改良には到っていない。したがって、特に10μm前後の薄いフィルムを扱う場合、ロール間を通るような貼合、積層、スリットなどの加工においては工夫が必要となる。材料設計の観点、フィルム成形の観点から更なる改良も進めている。

### 3. ゲルボ特性、折り曲げ試験

さまざまな変形を与えられた場合のピンホールの発生をチェックする方法の1つとして、ゲルボ特性試験がある。A4大のフィルムを丸めて両端をチャックに挟み、捻りながらチャック間距離を変化させる試験であるが、残念ながらLCPフィルム単独では、金属製のチャック部でフィルムが破損する場合があります。一方、Ny、PE、CPPなどとLCPフィルムの貼合品においての試験では、無機化合物(SiO<sub>x</sub>)蒸着フィルムなどでは、5~20回の変形でガスバリア性の低下が認められるのに対し、1000回の繰り返し変形においてもガスバリア性の低下は認められないという特徴を有している(第7図参照)。

第7図 LCPフィルムのゲルボ特性



### 廃棄、環境問題など

ESPEX Hシリーズ、Gシリーズの構成元素は、炭素、水素、酸素のみであり、灰分、金属分、塩素な

どのハロゲンを全く含まず、廃棄時には通常の燃焼ゴミとしてヒートリサイクル可能である。難燃性材料であるものの、通常の焼却炉で焼却は可能で、燃焼時の熱量も、LDPE 程度と報告されており、特殊な焼却炉などは必要ない。

また、フィルムそのもの、さらには、積層体、ラミネーションフィルムにまで範囲を広げ、材料としてのリサイクルの方法などについても検討している。基本的には熱可塑性樹脂であり、部分的なリサイクルは可能と考えている。

## おわりに

以上、我々が開発しているLCP フィルム、ESPEX H シリーズ、G シリーズについてその概要を述べた。ここで述べたLCP フィルムの機能、性能、さらに、今

後あらたに見出されるであろう特性が、プラスチックフィルムの新しい用途、市場を創り得ると信じている。

## 引用文献

- 1) S. L. Kmolek, US Patent, No. 3671542
- 2) P. G. de Gennes, C. R. Acad. Sci., Paris, B281 101 (1975)
- 3) Nikkei New Materials, 32 (1987)
- 4) 末永 純一 成形・設計のための液晶ポリマー シグマ出版 (1995)  
特開昭 53-86798, 特公平 3-29245
- 5) D. H. Weinkauf, et al., Macromolecules, 25 788 (1991)
- 6) 特開 2001-80004, 特開 2002-36454
- 7) 特開 2001-315267

## PROFILE



山口 登造  
*Takanari YAMAGUCHI*  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所



山下 恭弘  
*Yasuhiro YAMASHITA*  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所



熊田 浩明  
*Hiroaki KUMADA*  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所



松見 志乃  
*Shino MATSUMI*  
住友化学工業株式会社  
筑波研究所