「高分子液晶と繊維構造の発現」特集

低分子液晶から高分子液晶へ

小 出 直 之

1. はじめに

低分子液晶は発見から約100年が経ち、毎日間接的にはあるが、その恩恵を受けている人は数え切れない。さらにその親密さの度合は飛躍的に高まろうとしている。

一方、高分子液晶(LCP)は低分子液晶ほどの歴史はないが順調に発展しつつある。LCPは高分子性と低分子液晶性の両方の性質を兼ね備えており、高性能・高機能両面から期待されている新材料である。

LCPにはある濃度以上で液晶性を示すリोटロピック液晶と、熔融状態で液晶性を示すサーモトロピック液晶の二つの状態がある。

最初LCPの挙動は合成ポリペプチドや生体膜などの生体関連物質が研究の主流であったが、ある種の芳香族アミド(アラミド)がリोटロピック液晶性を示し、しかも液晶状態から紡糸した繊維は力学物性が優れていた。この発見がサーモトロピックのLCPの研究にインパクトを与えた。

本稿では低分子液晶の基本構造から、高分子液晶の分子鎖の構造によってどのような液晶相が発現するかを解説し、つぎにLCPの最近の話題について記述する。

2. 液晶性を示す化学構造

液晶性を示す化学構造は、一般に直線共役形の原子団を中心骨格に、その末端にアルキル基、アルコキシ基あるいは、極性基を持っていて、しかも分子全体として細長い棒状の形である。主に分子末端と中心骨格の結合基が分子の異方性(横方向と縦方向の物理的あるいは力学的な性質が異なること)を決める。低分子液晶の化学構造を模式的に示すとつぎのようである¹⁾。

From Low Molecular Liquid Crystal to Liquid Crystal Polymers

筆者紹介 NAOYUKI KOIDE

Science University of Tokyo

東京理科大学理学部化学科 教授 理学博士

筆者は、高分子化学を専門とされ、可溶性重合触媒の活性種の研究、液晶ポリマーの合成とその応用研究で業績をあげておられる。著書に「液晶ポリマー」(共立出版、1988-5)、「液晶ポリマー合成・成形・応用」(シーエムシー、1987-6)がある。

本稿では、低分子液晶と高分子液晶との違い、高分子液晶の繊維への応用について解説いただいた。

ここで、ABは結合基でXYは末端基を表している。それらの代表的な例を図1に示す。図1-aは剛直鎖部分の例で、芳香族環が主体である。メソゲン基(液晶性を発

a)

b)

c)

図1 液晶化合物の分子構造

a. 環状基, b. 結合基, c. 末端基

体の考え方はLCPのブレンド化を行う時に参考になる手法の一つである。

最近、複素環を有する芳香族高分子は高性能材料の他に高機能材料(三次の非線形光学特性を示す)として、活発に研究が行われている⁷⁾。

3.1.2 金属ポリイン高分子液晶

遷移金属を共役アセチレン系で架橋した遷移金属ポリ

イン高分子がリオトロピック液晶を形成する。遷移金属としては白金[2]⁸⁾やパラジウム[3]⁹⁾である。特に[3]はアセチレン基で架橋された二核パラジウム錯体とジピリジルなどの二座配位子との反応から得られたイオン性的高分子液晶である。[3]は塩化メチレン濃厚溶液中でネマティック液晶を示す。

これら金属ポリイン高分子は磁場方向に対して垂直に配向するものと、平行に配向するものがある。この応答性の違いは金属ポリイン高分子の分子構造と金属の種類による。分子構造の制御によって磁場内での配向制御の可能性をもった高分子である。

4. サーマトロピック高分子液晶

ポリエチレンテレフタレートの改質の研究段階でサーマトロピック高分子液晶(TLCP)が発見された¹⁰⁾。その後、TLCPを示す多くの高分子が合成されている。中でもポリエステル系は実用段階に入っている。

TLCPに用いられるモノマーは芳香族ジオール、ジカルボン酸やオキシカルボン酸である。これらのモノマーの組合せと組成を変えてコポリエステルを合成している。工業化あるいは特許に現れているTLCPはほとんどの系に4-ヒドロキシベンゾエート(HBA)が用いられている。HBAのオリゴマーはネマティック液晶を示す。このホモポリマー(PHBA)は不溶・不融で成形できなかった。しかし、金属的な光沢で、しかも硬度が大きいためにコポリマーの一成分に用いられているようである。

PHBAのDSCおよびTMAの昇温速度を速く行くと、350°C(プラスチック液晶あるいは高度に配向したスメクティック液晶転移)、と450°C付近(ネマティック液晶)にピークが観測された(図2¹¹⁾)。PHBAの成形加工は比較的短時間に行えば熱分解を最小限に抑えられる。

最近、PHBAの高温のX-線回折の研究から340°C付近の第一の転移はスメクティックE相で、フェニル基は矢筈型の様式で充填されており、第二の転移はスメク

図2 ポリHBAのDSC曲線
昇温速度: 160°C/分

ティックEからスメクティックBへの転移を推定している。この温度付近ではネマティック液晶あるいは自由に回転しているプラスチック液晶相は見いだされていない¹²⁾。

4.1 液晶性ポリエステル

高性能の高分子で、液晶性を発現するための分子構造は剛直で、棒状な分子であることが必要である。さらに、高性能化のためには分子量を大きくすることが重要である。しかし、分子量が大きくなると、不溶・不融な高分子になる場合が多い。成形加工の点から熔融温度を低くしなければならない。

融点低下法として、芳香族環への置換基の導入(ハロゲン元素、アルキル基、芳香族環など)、共重合(同族のモノマーやベントモノマー)あるいは屈曲鎖の導入(メチレン鎖、オリゴエチレン鎖やシロキサン)などがある。実際はこれらの方法をいろいろな組合せてコポリエステルを得ている。また、LCPと汎用ポリマーやLCP、あるいはLCPと低分子液晶との混合によって融点低下および力学物性の向上を目的とした研究がある^{13,14)}。

芳香族環の上にかさ高い置換基を導入することで融点が低下する。例えば、テレフタル酸とフェニルヒドロヒドロキノンとから合成したポリ(フェニル-1,4-フェニレンテレフタレート)[4]は340°Cで溶融し(置換基がない場合は600°C以上)、しかもネマティック液晶相を示す。

テレフタル酸に置換基を導入したアリルオキシテレフタル酸[5, 6, 7, 8, 9]と種々の芳香族ジオールとのコポリエステルのTLCPについてKricheldorfらによって精力的に研究されている^{15), 16), 17), 18)}。

ポリエステル系の TLCP は現状では表 1 に示すように三グループに分類することができる。第一のグループはザイダータイプで、溶融温度が高い。第二のグループはベクトラタイプで中間の溶融温度である。溶融温度が一番低いのが X7G タイプである。性能的には一長一短があるが、今後の応用展開を考えた場合、第一と第二のタイプの中間の TLCP が有望のようである。

LCP の特徴を知るためには、LCP の成形加工したものを、折ってみれば一目瞭然である。ちょうど竹を折った時の折り口のような構造をしている。一方向に伸びきった配向状態である。そのために押しだし方向(MD)と垂直方向(TD)との種々の物性が異なってくる。このような異方性を改善することとウェルド強度を上げることが、今後の応用展開には重要である。

現状では、添加剤との同時成形によってある程度までは異方性が改善されているが十分ではない。基本的には一次構造の制御とホルムアルデヒド樹脂の硬化法の手法を導入するのをもひとつの解決策と考えられる。

一次構造の制御ではコポリマーの一成分にベントモノマーの導入が行われ、ある程度の異方性の改善が見られ

タイプ I 熱変形温度(250~350°C) シリンダ温度高い	カーボランダム社 ダート & クラフト社(タッパウェア) ダートコ社 → アモコ社 Zydar 住友化学 日本エコノール → 住友化学 Ekonol (2000~6000)
タイプ II 熱変形温度(180~240°C) シリンダ温度中程度	セラニーズ → ヘキスト・セラニーズ Vectra ポリプラスチックス Vectra (A, B, C) ICI → ICI ジャパン 'Victrex' SRP 東ソー HA100, HB100 上野製薬 UENOLCP1000, 2000
タイプ III 熱変形温度(60~210°C) シリンダ温度低い	イーストマン・コダック X7G ユニチカ (Rodrun, 2000~5000) 三菱化成 (Novaccurate, E300~) 出光石油化学 (出光 LCP, 100~300)

表1 液晶ポリマーの開発例

る。また、二重結合やエポキシ環を LCP の分子内に導入して成形加工時に架橋化させ、異方性の改善を試みている報告があるが、満足すべき結果は得られていない。さらに、側鎖間でのイオン結合や水素結合をとりやすいような官能基の導入などが考えられる。

ホルムアルデヒドの硬化法を模倣した例が芳香族ポリアミド系で行われている¹⁹⁾。[10]に示すようなアセチレンをベンゼン環に導入し、ポリアミドを合成している。[10]は300°C以上で熱分解が始まる。200°Cで数

時間反応を行うと、[11]のようなアセチレン側鎖の分子内や分子間反応が起こり不溶で、透明なフィルムが得られる。[10]や[11]は液晶性は示さないが、このような考え方をポリエステル系の LCP に導入することによって、異方性の改善と新機能性の TLCP への可能性が開けるだろう。

図3 PHBA-co-PET のクロロホルムによる抽出²⁰⁾

X7G[60/40(PHBA/PET)]の研究は液晶構造とモルホロジーや熱的性質に集中していた。Economy ら²⁰⁾は X7G を温クロロホルムで可溶部と不溶部に分離し(図3), NMR から連鎖分布, 熱測定から転移挙動の検討を行った。PET に富む可溶部はブロック性で, PHBA に富む可溶部はランダム性である。DSC 測定から, 数本の T_g に由来するピークが観察される(表2)。これらのピークは組成の変化やブロック性に起因する。

表2 コポリエステル(PHBA-PET)分別物の熱的性質²⁰⁾

分別*	T _g (°C)			T _c	T _m
B	55	76	(173)	98	201
C	55	78	—	100	203
D	57	79	—	—	198
E	60	—	(172)	—	245
A	60	80	(172)	111	202, 242

* 図3 参照

図4 各種繊維の応力-伸びの関係

4.1.1 液晶性ポリエステルの紡糸性

TLCP 繊維の性質は, 図4の S-S 曲線より, LLCP と殆ど同じである。

前述したように, 芳香族ポリエステルはハイドロキノン(HQ), フェニルハイドロキノン(PhHQ), クロロハイドロキノン(CIHQ)や1,4-ジヒドロキシビフェニル(DHB)のような芳香族ジールのジアセテートとテレフタル酸(T)あるいは2,6-ナフタレンジカルボン酸(N)などの芳香族ジカルボン酸から合成される²¹⁾。液晶ポリアリレートを紡糸するためには中間的な分子量から紡糸し, 熱処理によって分子量を大きくし, 強度を高めている(表3)。分子量の増加は固相重合による。熱処理は, また, 化学的性質や耐熱性の向上にも寄与している²²⁾。

高分子量のポリアリレートをスムーズに紡糸するためには, 紡糸口金での固体化を避ける必要がある。一つの目安として DSC 測定による結晶化熱(溶融状態からの冷却過程)が10J/gより小さい値の LCP を選ぶと良好な結果が得られる場合がある。しかし, この条件は紡糸口金

表3 液晶ポリエステル熱処理と力学物性²²⁾

ポリエステル	T/M(g/den)	ポリエステル	T/M(g/den)
ClHQ-T/N (70/30)	AS 6.6/547 HT 30/527	PhHQ-T/HBA (90/10)	AS 15.5/-
ClHQ-T/PHN (85/15)	AS 6.7/- HT 11/-	300°C, 10分	HT 21.0/-
		300°C, 30分	HT 22.5/-
		300°C, 180分	HT 25.0/-
PhHQ-T	AS 5.8(3.8)/473(450) HT 28.4 (32)/710(910)		

AS: 紡出糸, HT: 熱処理

表4 紡出糸の力学強度²⁴⁾

組成, A/B	50/50	50/50	50/50	50/50	60/40
巻き取り速度(m min ⁻¹)	210	350	220	520	400
延伸比	36	37	43	98	42
極限粘度(dlg ⁻¹)	1.07	1.21	1.28	1.15	1.10
密度	1.67	1.62	1.42	0.62	1.44
靱性(Ntex ⁻¹)	0.39	0.45	0.45	0.41	0.43
伸張破断(%)	2.2	2.0	1.9	2.0	1.7
初期弾性率(Ntex ⁻¹)	19	24	26	20	27

表5 熱処理温度による力学物性への影響²⁴⁾

熱処理温度 [η] (°C)	(dlg ⁻¹)	JH 靱性 (jg ⁻¹)	(Ntex ⁻¹)	伸張破断 (%)	初期弾性率 (Ntex ⁻¹)	破断仕事 (kJkg ⁻¹)
	1.28	19	0.45	1.9	26	4.36
210	1.40	23	0.59	2.1	29	6.04
230	1.76	29	0.59	2.3	25	6.86
240	1.80	—	0.60	2.4	23	7.37

の径が0.635mmを越えるとドロー・レゾナンスを除去するには有効でなかった。

PHBA-co-p-フェニレンイソフタル酸(33/67~75/25)はネマティック液晶相を示す。ネマティック液晶相から紡糸した繊維は高配向であるが、結晶秩序は消失している。240°Cから300°Cで熱処理をすると結晶化が起こる²³⁾。

ポリ(クロロ-1,4-フェニレンテレフタレート-co-4,4'-オキシビスベンゾエート)(50/50, 60/40)のネマティック液晶相から熔融紡糸した繊維の諸物性を表4に示す²⁴⁾。また、熱処理条件によって分子量や力学特性の変化を表5に示す。これらLCPは結晶領域の秩序性がよく、しかも高い配向状態をとっている。このLCPでは熱処理によって配向性や結晶化度に顕著な変化は認められなかった。しかし、引張り強度や伸張破断は大きく異なる。これは熱処理によって分子量が増加したためであ

る。

現在、高強度・高弾性率繊維として実用化されているのがベクトランと呼ばれるベクトラ系の液晶ポリエステルである²⁵⁾。ベクトランの基本構造はHBAと6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(HNA)から成っている。ネマティック液晶状態から熔融紡糸によって繊維化したものである。図5に示すように共重合モル比によってLCPの融点異なる。そのために熔融粘度、紡糸性や繊維性能も異なってくる。

このLCPの紡出糸の強度は1.5g/dで、ヤング率は500~600g/d程度である。さらに強度を向上させるためには上述したように、紡出糸を高温で熱処理をする。しかし、ポリエステルの熱処理の特許問題から、ベクトランの場合は熱処理を避けているようであるが、どのようにして力学特性の向上を行っているかは不明である。ベクトランの強度と弾性率はケブラー29とはほぼ同じであ

香族ジアミン[13]とから合成されている^{29,30)}。ジアミンの芳香族環にメチル基を導入するとその数に比例して融点は低下する。また、屈曲鎖(メチレン)の長さによって融点や力学特性が低下する。融点や液晶相から等方相への転移温度はメチレン鎖が偶数の方が奇数のそれよりも高い。また、力学強度は偶数系のポリマーの紡出糸の方が奇数系のそれよりも大きい。紡出糸の $T(g/d)/E(\%) / M(g/d)$ は $4.5/2.0/321$ で、熱処理後のそれらは $24.5/2.9/839$ であった。

サーモトロピックな主鎖型ポリ炭化水素も合成されている³¹⁾。このポリマーはポリ(p-フェニレンビニレン)[PPHV]の誘導体である。PPHV は前駆体を合成して成形を行っている。ここでは芳香族環に置換基を導入し、共重合によって溶解性のあるポリ炭化水素、ポリアゾメチンやポリ(炭化水素-co-アゾメチン)を得ている[14]。

その他ポリウレタン³²⁾やポリエステルウレタン系³³⁾の液晶性や粘弾性挙動に関する研究がある。

5. おわりに

LCP は、その熱安定性や寸法安定性が優れているために家庭用品から精密工業製品まで幅広く用いられようとしている。LCP がエンジニアリングプラスチックとして確固たる地位を確保するためには、異方性の緩和やウエルド強度の向上の他に、界面の構造を明らかにし、界面の接着性を高めることが必要である。また、より純粋なモノマーの合成と LCP の低価格化が急務である。

参考文献

- 1) H. Kelker and R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie (1980)
- 2) 福田教夫, 竹添秀夫共著, 強誘電性液晶の構造と物性, コロナ社 (1990)
- 3) P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 1381 (1977)
- 4) J. Y. Jadhav, J. Preston and W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **27**, 1175 (1989)
- 5) J. F. Wolfe, B. H. Loo and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14**, 915 (1981)
- 6) E. W. Choe, *Macromolecules*, **14**, 920 (1981)
- 7) J. R. Heflin, K. Y. Wong, O. Z-Khamiri and A. F. Garity, *Materials Research Society*, 310 (1988, Fall)
- 8) S. Takahashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **82**, 139 (1982)
- 9) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto and K. Sonogashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 3 (1984)
- 10) W. J. Jackson, Jr. and H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976)
- 11) J. Economy, W. Volksen, C. Viney, R. Geiss, R. Siemens and T. Karis, *Macromolecules*, **21**, 2777 (1988)
- 12) D. Yoon, N. Masciocchi, L. E. Depero, C. Viney and W. Parrish, *Macromolecules*, **23**, 1793 (1990)
- 13) E. R. George and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **26**, 83 (1988)
- 14) A. Siegmann, A. Dagan and S. Kenig, *Polymer*, **26**, 1325 (1985)
- 15) H. R. Kricheldorf and V. Doring, *Makromol. Chem.*, **189**, 1425 (1988)
- 16) H. R. Kricheldorf, V. Doring and I. Beuermann, *Makromol. Chem.*, **189**, 1437 (1988)
- 17) H. R. Kricheldorf and J. Engelhardt, *Makromol. Chem.*, **190**, 2939 (1989)
- 18) G. Schwarz and H. R. Kricheldorf, *Macromolecules*, **23**, 1568 (1990)
- 19) W. T. Muller and H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **23**, 2825 (1990)
- 20) L. Quach, E. Hornbogen, W. Volksen and J. Economy, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **27**, 775 (1989)
- 21) W. J. Jackson, Jr., *Br. Polym. J.*, **12**, 154 (1980)
- 22) J. Zimmerman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2067 (1990)
- 23) A. B. Erdemir, D. J. Johnson, I. Karacan and J. G. Tomka, *Polymer*, **29**, 597 (1988)
- 24) J. E. McIntyre, P. E. Maj, S. A. Sills and J. G. Tomka, *Polymer*, **29**, 1095 (1988)
- 25) 金丸龍美, 情報科学用有機材料第142委員会第39回研究会資料 (1987)
- 26) Y. C. Lai, B. T. Debona and D. C. Prevorsek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 805 (1988)
- 27) H. R. Kricheldorf and D. Lubbers, *Macromolecules*, **23**, 2656 (1990)
- 28) P. W. Morgan, S. L. Kwolek and T. C. Pletcher, *Macromolecules*, **20**, 729 (1987)
- 29) P. W. Wojtkowski, *Macromolecules*, **20**, 740 (1987)
- 30) F. W. Harris and K. Sridhar, *Polymer Prep.*, **29(2)**, 304 (1988)
- 31) W. Memeger, Jr., *Macromolecules*, **22**, 1577 (1989)
- 32) P. J. Stenhouse, E. M. Valles, S. W. Kantor and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **22**, 1467 (1989)
- 33) W. Mormann, *Polymer Prep.*, **30(1)**, 291 (1989)

(平成2年9月21日受理)