「高分子液晶と繊維構造の発現」特集

液晶性ポリエステル構造と配向性

京 谷 陸 征

1. はじめに

液晶性ポリエステルは、分子内に芳香族化合物などの剛直な部分を主要成分として含むポリエステルである。このような剛直な成分を含む高分子の研究はもともと耐熱性の高分子の開発を目標としたものであった¹⁾。Jacksonらは、ポリエチレンテレフタレートをより剛直にして、耐熱性を向上させる目的で、p-ヒドロキシ安息香酸(PHB)を共重合させ、得られたコポリマーが液晶を形成することを示す研究報告を1976年に行った²⁾。これは比較的早い時期に示された液晶性ポリエステルの例としてよく知られているが、特許文献上ではすでに、1975年頃から液晶性ポリエステルに関するものが公開されている³⁾。そして、今日では市販品を含めて多数の液晶を形成するポリエステルが知られている⁴⁾。

主鎖型の剛直な液晶性高分子の主要な特徴は、液晶性の溶液や融液を流動させることにより、流動方向に容易に分子配向しやすいことである。特に、ネマチック液晶を形成する剛直な高分子では、分子鎖が伸張鎖の状態では流動方向に配向する場合が多い。このために配向方向の力学的性質が良好であり、耐熱性もあることからこの種の高分子が高性能高分子材料として、近年、注目されている。剛直な主鎖を有するポリアミドの場合には溶液状態で液晶(リオトロピック)を形成するが、剛直なポリエステルの場合は融液状態で液晶(サーモトロピック)を形成するので、成形加工により賦形化が可能であり、繊維、フィルム、各種の成形物など応用範囲が広い。しかしながら液晶状態からの成形加工であるので、従来の汎用の非液晶性の高分子材料と比較して、得られた成形物の構造物性にはいくつかの特徴がみられる。

サーモトロピック液晶性高分子の固体状態での高次構造は、液晶状態で存在する構造が固体化する過程で受けた粘弾性的、熱的履歴を反映した特徴的な構造を示す場が多い。これらの高次構造は、実用的には、成形物の種々の性能や機能にも関係するので、各種の方法により液晶性高分子の高次構造の研究が行われている。本報告では、サーモトロピック液晶性ポリエステルの液晶性融液状態での構造や固体状態での高次構造の特徴について述べるとともに、その高性能化への課題を検討する。

2. 分子構造の特徴

液晶を形成する分子の構造の特徴は異方性で、平板状であり、しかも適当な分子間力を有していることが必要である⁵⁾。液晶性ポリエステルの場合には、主として、分子鎖間に存在する強い双極子相互作用が液晶を形成するのに好都合であると考えられている⁶⁾。液晶性高分子の特徴は、高分子を構成する個々のモノマーでは液晶を形成しなくても、いくつかのモノマーを組合わせて高分子化することにより、液晶形成が可能となる場合があることである。図1のA、B、C、に、現在、市販されている主鎖型の剛直あるいは半剛直なサーモトロピック液晶性ポリエステルの分子構造を示す¹⁾。いずれも液晶を形成させるために芳香族化合物が主要成分となっている。また、液晶への転移温度(T_{KN})が熱分解温度以下になるようにするためにコポリマーとなっている。即ち、分子構造の秩序をよりランダムにすることにより結晶性を低下させ、それにより T_{KN} を低くしている。 T_{KN} を低くする方法として、他に図1のCのように、柔軟鎖を加える方法、あるいは置換基のついたフェニル基(図1のD)やパラ位以外の結合を有するフェニル基を使う方

Structures and Orientation Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters

筆者紹介 MUTSUMASA KYOTANI

Research Institute for Polymers and Textiles

繊維高分子材料研究所材料工学部 主任研究官 工学博士

筆者は、高分子の高次構造解析が専門で、電子顕微鏡による結晶性及び液晶性高分子の固体構造の観察、結晶性及び液晶性高分子の配向結晶化の研究、及びこれら高分子の繊維及び成形物の高次構造の解明と高性能化の研究などがある。趣味は硬式テニス、スキー等。

本稿では、サーモトロピック液晶性ポリエステルの液晶性融液の構造や液晶性融液から形成される固体の高次構造の特徴について述べられている。

図1 本文で扱う液晶性ポリエステル分子構造。

法などがある⁷⁾。T_{KN}は分子構造の剛直性や直線性にも依存しているが、図1に示したコポリエステルで、市販品に関する限りでは、A, B, Cの順に低くなっている。これらのコポリエステルはネマチック液晶を形成するが、等方性(isotropic)融液になる前に熱分解を起こす。いずれも繊維あるいは成形加工用に開発されたものである。勿論、分子構造を工夫することにより、サーモトロピック液晶を形成するホモポリマーを合成することも可能であり、図1のDにその例⁸⁾を示すように、実験室的にはすでに多くのホモポリエステルが知られている。

3. 高分子液晶融液の構造

サーモトロピック液晶性高分子の高次構造は液晶融液に存在する構造の影響を受けることが多いと考えられるので、液晶融液の構造について簡単に述べる。

一般的に、液晶は流動可能な光学的異方性構造を有している。ネマチック液晶の場合は、流動させることにより分子の長軸方向が流動方向に平行になり、系全体の配向秩序が良好になる。この場合、分子の長軸方向の配向の平均(配向ベクトル・director)が流動方向になる。一方、外部場の影響のない静止状態の液晶では、系全体の配向秩序が良くないことが多い。この場合、分子の長軸方向の配列は系全体で一様ではない。しかし、系内のミクロな領域に注目すると、分子の長軸方向の配列が一様な領域が存在する。このような領域をドメインと称している。液晶性高分子では、分子鎖が長く、分子量分布が存在するなどのために、静止状態の高分子液晶では、一様な配向ベクトルの領域が小さく、ポリドメインの状態

になっていると考えられている⁹⁾。

ドメイン構造の大きさは、配向ベクトルの欠陥であるディスクリネーションの分布や密度に関係している。偏光顕微鏡で液晶を観察した場合に見られるシュリーレン組織の分布状態などにより、ドメイン構造の大きさを推定しているが、大体、一方向数 μm 以上とみられる¹⁰⁾。高分子液晶ではドメイン構造が、流動挙動や流動により形成された配向構造に重要な役割をしていると考えられ、その実体についての議論がなされている¹⁰⁻¹³⁾。

高分子液晶の流動挙動については、浅田らの先駆的な、流動光学的研究が有名である。これらの成果はいくつかの成書にまとめられている^{9,14)}。彼らは、液晶の見かけの粘度とせん断速度との関係が三つの領域、Region I, II, IIIに分けられることを見出した。Region Iの流動挙動は非液晶性の汎用高分子には見られないので、この現象に対し前述のドメイン構造による説明が行われている。即ち、せん断速度の増加とともに、個々のドメインが流動方向へ配向するようになり、続いてドメイン構造が高配向構造へ変化する。このようなせん断速度領域で見かけの粘度が低下(Region I)すると説明した⁹⁾。その後、Marrucciは、Region Iの説明のために、ディスクリネーションを有する新しいドメイン構造のモデルを提案した¹⁵⁾。彼はこのモデルを用いて次のように説明した。せん断速度の増加とともに、ディスクリネーションが効果的に作用してドメインが流動方向に平行な配向構造へ変形する。この変形に伴うドメイン構造の歪応力とドメイン間の粘性応力が、せん断速度の $-1/2$ 乗に比例しながら、つり合っている。従って、この領域では見かけの粘度がせん断速度とともに低下する¹⁵⁾。Marrucciは変形によりドメインの数は変化しないと考えたが、Wissbrunは、図2に示すようなドメイン構造のモデルを用いて、この考えを修正し、ドメインの数は変形により増加するとし、これによりせん断速度の $-1/2$ 乗以外

図2 ドメイン構造のモデル¹¹⁾。実線は分子鎖の trajectory, 黒丸はディスクリネーションを示す。

図3 押出圧力と温度との関係。試料は図1.Bのタイプのポリエステル。

図4 図3と同じ試料の見かけの溶融粘度とせん断速度との関係¹⁸⁾。

のべき数も可能であると報告している¹¹⁾。このように、ドメイン構造はRegion Iのような流動挙動を解釈するのに好都合な構造である。ディスクリネーションを有するドメイン構造という考えは、図1のCのコポリエステルに関する橋本らの最近の報告にも見られる¹⁶⁾。彼らはドメイン構造は時間とともに成長することも報告している¹⁶⁾。

図1のA, B, Cに示したようなコポリエステルの液晶性融液の実際の流動挙動は、分子鎖のランダム性を反映して、かなり複雑である。図1のBのタイプのコポリエステルについて、ピストン-シリンダー型の押出装置を用いて測定した押出圧力と押出温度との関係を図3に示す¹⁷⁾。押出圧力は温度とともに低下しているが、260°Cで温度-圧力曲線に折れ曲がりが見られ、この温度以上で流動しやすい状態となっている。DSC測定に

よるこのポリエステルの T_{KN} は約280°Cであるので、 T_{KN} よりも約20°Cも低い温度で流動しやすくなることを示している。このコポリエステルのせん断速度と見かけの粘度との T_{KN} 以上の温度での測定例¹⁸⁾を図4に示す。流動挙動は温度により変化しているが、全体として、Region Iの現象は観察されている。しかしながら、ニュートン粘性を示す領域(Region II)が不明確となり、最大・最小を示す曲線となっている。Krigbaumらは図1のBとCのタイプのコポリエステルの流動挙動の温度による変化を詳細に調べた¹⁹⁻²²⁾。彼らは、図4に示すような最大・最小を示す流動曲線になる原因は、主として、融液中に未融解の微結晶が存在しているためであると結論している²²⁾。これは、この種のコポリエステルが完全にランダムなコポリマーではなく、部分的にブロック化している場合があり(特にPHB部分が多いポリマーにおいて)、この部分が微結晶化するためであると考えられている。このことは、この種のコポリマーの成形加工では、より完全に融液化するための最適の温度範囲に注意することが必要であることを示している。

4. 高次構造の特徴

主鎖型のサーモトロピック高分子の液晶性融液を流動固化することにより得られた固体状態には、バンド状構造、層状構造、リボン状フィブリル構造などの特徴的な高次構造が観察される。これらの高次構造について以下に述べる。

4.1 バンド状構造

バンド状構造は、液晶から流動配向により得られた繊維やフィルム状試料などに、しばしば観察され、バンドの中方向が配向方向にほぼ平行に配列した構造である。この構造はポリエステル²³⁻²⁷⁾以外にも、ポリアミド^{28,29)}、ポリアミノ酸^{30,31)}、セルロース系³¹⁻³³⁾、などの他の液晶性高分子でも観察されており、流動により容

図5 図1.Dのポリエステルフィルムの偏光顕微鏡写真。矢印が配向方向を示す。

図6 図5と同じ試料の破断側面のSEM写真。

易に配向しやすい液晶のような状態から形成されやすいと考えられる。バンドの中は高分子の種類や試料の作り方などにより異なるようであるが、多くの場合、偏光顕微鏡で観察される程度であることが多い。

図5に液晶融液にせん断応力を加えた後、急冷して得られた、図1のDに示したポリエステルのフィルム状試料の偏光顕微鏡写真を示す。配向方向にはほぼ直角に、巾が約 $1.3\mu\text{m}$ の明暗の縞が観察される。このような試料の破断したフィルムの側面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、図6に示すように、フィブリル状の構造が波状になっている状態が観察される場合がある。このことは分子鎖の配向方向が、加えた応力方向に対して、周期的に変化することを示している。場合によっては、図5に示すバンド状構造の他に、より巾の広い(数 $10\mu\text{m}$)明暗の縞が観察される³⁴⁾。

図1のBのタイプのコポリエステルのせん断応力を加えることにより配向した薄いフィルム(薄膜)状試料の偏光顕微鏡で観察される巾が $1\mu\text{m}$ 程度のバンド状構造について、Windleらは詳細な検討を行っている

図7 図1.Dのポリエステルの自由表面のレプリカのTEM写真。矢印が配向方向を示す。

^{23-25, 35)}。彼らは、分子鎖の方向が応力方向(試料全体の配向方向)に対して、蛇行しながら変化(sin 曲線の変化)すると考え、試料の光学回折像と電子線回折像の解析を試みた。0次の回折像が電子線回折では観察されたが、光学回折では見られなかったことなどから、彼らはバンド状構造の境界部分では、分子鎖の方向がフィルムの厚さ方向にいくらか傾いているか、あるいは分子鎖のフェニル環の面がねじれている可能性があると考えている³⁵⁾。

いくつかのネマチック液晶性ポリエステルにおいて、今まで述べたバンド状構造の他に、巾 $0.1\mu\text{m}$ 以下のより小さなバンド状構造が、電子顕微鏡により観察されている。この構造をマイクロバンド状構造と称することにする。図7に図5と同じポリエステルの自由表面に観察される巾が $50-100\text{nm}$ のマイクロバンド状構造の透過型電子顕微鏡(TEM)写真の例を示す^{34, 36)}。マイクロバンド構造の長軸方向が試料の配向方向にほぼ直角に配列しており、分子鎖はバンドの巾方向に配向している。マイクロバンド状構造の配列状態は、図7に見られるように一様な配列ではなく、不規則な部分が観察される。この部分は液晶状態で存在するディスクリネーションを反映していると考えられる。Thomasらは次に示すような分子構造を有するポリエステルの液晶相から得られた薄膜試料

の高次構造を調べた^{12, 37)}。偏光顕微鏡で見られるバンド状構造の中に、巾が $10-45\text{nm}$ 程度のマイクロバンド構造(彼らはラメラ構造と称している)をTEMにより観察した¹²⁾。図8に示すように、マイクロバンド状構造の配列が不規則となるディスクリネーション部分で分子鎖の方向が連続的に変化することにより、配向秩序を低下させている。試料を熱処理することにより不安定なディスクリネーションは消滅し、比較的安定なものだけが残

図8 ミクロバンド状構造(実線)とディスクリネーション(・印)の例。点線は分子鎖のtrajectoryを示す。

図9 ミクロバンド状構造のモデル¹²⁾。a) folded-chain タイプ, b) fringed micelle タイプ。

る。彼らは、ドメイン構造とは、安定なディスクリネーションをグループ化したものであると考えている¹²⁾。ミクロバンド状構造のモデルとして、彼らは、図9に示すような folded-chain を有するラメラ結晶(a)または fringed-micelle 状のラメラ結晶(b)の間に凍結されたスメクチック相のような状態の相が繋がった構造モデルを提案している¹²⁾。そして、主鎖中の柔軟な部分がこのような低秩序相の部分の形成に寄与していると考えている。橋本らは図1のCのコポリエステルでミクロバンド状構造を観察した¹⁶⁾。彼らは小角X線散乱像の解析などからミクロバンドの境界部分で電子密度が変化していると考え、やはりこの部分で低秩序相が存在していると報告している¹⁶⁾。

しかしながら、ミクロバンド状構造は、ネマチック相から結晶化しないで、凍結固化(液晶性ガラスの状態)したポリエステルでも観察される。Blumstein らが合成したポリエステル³⁸⁾について、液晶相から冷却した試料の自由表面のレプリカで観察されるミクロバンド状構造を図10に示す。この試料は広角X線回折において結晶性の散乱は見られなかった³⁹⁾。また図7に示したポリエステルは剛直な部分のみの主鎖を有しており、柔軟鎖の部分は存在しない。従って、ミクロバンド状構造のモデルとして提案された図9の Thomas らのモデルのうち、folded-chain タイプでは説明できない場合もあると考えられる。

図10 結晶化していない液晶性ポリエステルの自由表面のレプリカのTEM写真。

高橋らは、スメクチック液晶相を形成するポリエステルで、ミクロバンドと類似の構造を観察しているが、これはスメクチック相で存在する層状構造が、殆どそのまま固体化したものであると報告している⁴⁰⁾。彼らは主鎖の柔軟鎖の部分の折りたたみがこのような構造形成に寄与していると考えている⁴⁰⁾。なお、液晶性ポリアミドにおいてもミクロバンド状構造に類似の周期的な構造の存在が報告されている⁴¹⁾。

バンド状構造は、バンドの境界部分で分子配向が変化することにより形成されたと考えられるが、バンドの中や分子配向が変化する様子などは、高分子の種類や試料の作り方などに依存していると考えられる。繊維状試料では、内部(コア部分)でバンド状構造が観察されても、表面部分(スキン部分)で観察されない場合がある^{42,43)}。このことはバンド状構造の形成には配向緩和と冷却速度とが関係していることを示しているのかもしれない。ミクロバンド状構造の場合、バンドの境界は分子鎖の配列の乱れた部分あるいは分子末端密度の高い部分などが考えられるが、詳細は今後の課題である。

4.2 層状構造

層状構造は押出成形^{44,45)}あるいは射出成形⁴⁶⁻⁴⁹⁾などにより、液晶性融液から得られたシート状や板状の成形物などでよく見られる高次構造である。多くの場合、流動方向によく配向した表面部分とそうでない内部構造とが共存しており、いわゆる、スキン-コア構造を形成している。スキン層からコア層への間にいくつかの中間層が存在することもある。押出成形と射出成形とを比較すると、後者の場合にスキン層とコア層の配向状態により大きな差が観察される^{47,48)}。

図1のBのタイプのコポリエステルの押出シート(厚さ1mm以下)の押出方向と直角な方向に破壊した破断面のSEM写真を図11(a)に示す。破断面は、図11(b)に

図11 図1.Bのタイプのポリエステルシートの破断側面のSEM写真(a)と層状構造のモデル(b)。

示すように、何層かの層状構造から形成されていることを示している。このことは、このようなシート状成形物がシート表面から押出方向に平行に何層かの薄い層に分離して、室温で剥すことが可能であることからわかる⁴⁵⁾。このような層状構造について、表面のスキン層の部分と内部のコア層の部分のSEM写真を図12に示す。スキン層部分では、全体として、押出方向によく配向したフィブリル構造から形成されている状態を示しており(図12(a))、この部分の広角X線回折で示される配向の比較的良好な状態とも一致している。一方コア層はスキン層ほどフィブリル化が顕著でない。その代わりに、一方向の長さが数μm程度の不定形で、平板状の塊状物が観察される場合が多い(図12(b))。これらの塊状物の周囲ではフィブリル化がいくらか進んでいるが、フィブリル軸の方向は必ずしも押出方向だけではないので、全体としてコア層が低配向状態となることを示している。このような塊状物はシートが厚くなるほど、コア層に多く存在する傾向が見られる。このようなフィブリル化が進行していない塊状物は、前述のドメイン構造に関係しているのかもしれない。即ち、押出しにより、せん断応力の最も大きいスキン層ではドメイン構造の配向化と細分化が生じやすく、押出方向によく配向したフィ

図12 図11のシートのスキン層(a)とコア層(b)のSEM写真。

ブリル構造が多く形成されと考えられる。一方、内部のコア層ではせん断応力が小さくなるため、ドメイン構造の配向化と細分化が少なくなり、高配向状態を示すフィブリル構造も少なくなると考えられる。

射出成形により得られた板状試料の層状構造について、最近、Hedmarkらは板状試料の厚さが5.8mmのもので5層、2.9mmで3層から成る層状構造が形成されていると報告している⁴⁸⁾。この場合、スキン層の配向は最も良く、コア層は最も良くないが、中間の層は必ずしもコア層に近いほど配向が低くなるというわけではない。このような構造形成の原因は金型内で流動している液晶性融液の配向緩和と冷却速度との関係にあるのかも知れない。

4.3 リボン状フィブリル構造

主鎖型の剛直なサーモトロピックポリエステルの配向試料で観察されるフィブリル構造は丸い棒状ではなく、長い板状(リボン状)形態を示すことが多い。図1のDのポリエステルのフィルム状試料の破断面に観察されたリボン状フィブリル構造の例を図13に示す³⁴⁾。この図

図13 図1.Dのポリエステルの配向フィルム破断側面のSEM写真。矢印が配向方向を示す。

には、さらに小さなフィブリル(マイクロフィブリル)がリボン状フィブリルから派生している状態も見られる。また、場合によっては、フィブリル末端と見られる部分も観察される³⁴⁾。

この種の剛直な液晶性ポリエステルについて、Windleらは個々の分子鎖は、板状(レース状)の形態をしていると考え、レース平面が相互に揃わない場合は、全体として光学的1軸性ネマチック相であり、レース平面が揃うと2軸性ネマチック相を形成する可能性がある⁵⁰⁾と報告している。図13に示すようなリボン状フィブリルはこのような2軸性ネマチック相が固体化することにより形成されたのかも知れない。

5. 高性能化と高次構造

線状高分子の繊維、フィルム、成形物などの力学的性質、特に弾性率と強さに影響する要因のひとつとして分子の配向状態がある。非液晶性の汎用高分子の融液は流動させただけでは殆ど配向しない。また、液晶性高分子でも、液晶性融液から等方性融液へ転移するもので、等方性融液から固体化した場合も配向性は良くないことが多い⁵¹⁾。液晶性融液から流動させた場合が、比較的配向しやすいが、それでも、すでに述べた高次構造にみられるように、常に高い弾性率や強さに好都合な分子配向状態が形成されているわけではない。

図1のBのタイプのコポリエステルについて、紡糸の際の延伸倍率の異なる二つのストランドの広角X線回折写真を図14に示す。この図からわかるように延伸倍率が高い方がより良好な配向状態である。このことは液晶性融液を、ただ流動させるだけでは十分な分子配向が得られないことを示している。この場合、延伸倍率とともに配向は良くなるが、ある延伸倍率以上では配向は飽和する傾向がある。この配向が飽和する延伸倍率は、紡

図14 延伸倍率8倍(a)と100倍(b)のストランドの広角X線回折写真。試料は図1.Bのタイプのポリエステル。

糸口金のL/Dの値に関係しており、この値が高い程、低い延伸倍率で飽和する。高配向のストランドでは、すでに述べたバンド構造が観察されないことから、この状態では分子鎖は繊維軸方向にほぼ平行によく伸びた状態であると考えられる。このような試料は高弾性率を示す。

すでに述べたように、Krigbaumらは融液の温度が適当でないと未融解の微結晶が存在する可能性がある¹⁹⁻²²⁾と報告している。このような微結晶は、ドメイン構造から高配向のフィブリル構造への変化の障害になると考えられる。従って、高い分子配向状態を得るには、より完全な液晶性融液から紡糸を行い、延伸を加えながら巻き取ることが必要である⁵²⁾。

一般的に、主鎖型の剛直な液晶性高分子は、 T_{KN} や融液の流動性などの観点から、高い分子量の高分子は成形加工に適さない。そこで、一旦、繊維あるいは成形物にしてから、 T_{KN} 以下の温度で熱処理することにより、分子量の増大や結晶性を向上させている。また熱処理は T_{KN} の高温側への移動⁵³⁾、結晶構造の変化⁵⁴⁾、高温での力学的性質の向上¹⁷⁾などの効果をもたらす。

Kwalekらは図1のDのポリエステルの繊維の熱処理による弾性率・強さの変化を調べた⁵⁵⁾。それによると熱処理により、弾性率よりも強さの方がより向上する傾向があることがわかった⁵⁵⁾。熱処理すると、破断の際、より伸びのある(延性的)破断を生じる傾向がある。図11のようなシートでは、層状構造の各層間の連結が強くなり、剥がれにくくなる。熱処理試料の破断面をSEMで観察すると、熱処理前よりも多くのマイクロフィブリル構造が観察される。このことは、おそらく、熱処理による固相重合などにより、成形物の内部を構成しているフィブリルなどの構造間の連結がより良くなったことを示しているとみられる。熱処理により、全体的な配向状態やフィブリル形態などは殆ど変化しない。しかしながら、熱処理により内部の歪エネルギーがより小さく

なるために、非常にマイクロな領域での分子鎖の方向変化はあると推定される。

6. おわりに

サーモトロピック液晶性ポリエステル液晶性融液の構造や液晶性融液から形成される固体の高次構造の特徴について述べた。成形加工が可能ということで、実用性の高い液晶性高分子であるが、これらの構造やその形成過程が十分解明されているわけではない。本稿では、電場や磁場などの外部場を利用した高配向化の問題や高配向に伴う力学的性質の異方性の制御の問題など興味ある課題ではあるが、紙数の関係で割愛した。今後、この分野の研究が大いに発展することを期待したい。

文 献

- 1) W. J. Jackson, Jr., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **169**, 23 (1989)
- 2) W. J. Jackson, Jr., H. F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2043 (1976)
- 3) W. J. Jackson, Jr., *Brit. Polym. J.*, **12**, 154 (1980)
- 4) S. K. Varshney, *J. Macromol. Sci. -Rev.*, **C26**, 551 (1986)
- 5) A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer, Eds., "Polymer Liquid Crystals", Academic, New York, 1982, P 13
- 6) J. Preston, *Angewa. Macromol. Chem.*, **109/110**, 1 (1982)
- 7) A. Ciferri, Ref. 5), P 63
- 8) J. R. Schaefgen, J. J. Kleinschuster, R. R. Luise, T. C. Pletcher, 特開昭 50-158,695
- 9) T. Asada, Ref. 5), P 247
- 10) A. H. Windle, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **79**, 186 (1985)
- 11) K. F. Wissbrun, *ibid.* **79**, 161 (1985)
- 12) E. L. Thomas, B. A. Wood, *ibid.* **79**, 229 (1985)
- 13) P. Moldenaers, G. Fuller, J. Mewis, *Macromolecules*, **22**, 960 (1989)
- 14) 飯村一賀, 浅田忠裕, 安部明広編「液晶高分子—その基礎と応用—」 シグマ出版, 1988, P 156
- 15) G. Marrucci, *Proc. IX Int. Congr. Rheology, Mexico*, **1**, 441 (1984)
- 16) T. Shiwaku, A. Nakai, H. Hashimoto, *Macromolecules*, **23**, 1590 (1990)
- 17) 中山和郎, 京谷陸征, 海藤 彰, 第39回塑性加工連合講演会予稿集, P 279 (1988)
- 18) T. Kitano, C. Klason, J. Kubat, *Rep. Progr. Polym. Phys. J.*, **32**, 71 (1989)
- 19) H. Muramatsu, W. R. Krigbaum, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 2303 (1987)
- 20) W. R. Krigbaum, C. K. Liu, D. K. Yang, *ibid.*, **26**, 1711 (1988)
- 21) D. K. Yang, W. R. Krigbaum, *ibid.*, **27**, 1837 (1989)
- 22) D. K. Yang, W. R. Krigbaum, *ibid.*, **27**, 819 (1989)
- 23) A. M. Donald, C. Viney, A. H. Windle, *Polymer*, **24**, 155 (1983)
- 24) C. Viney, A. M. Donald, A. H. Windle, *J. Mater. Sci.*, **18**, 1136 (1983)
- 25) A. M. Donald, A. H. Windle, *ibid.*, **18**, 1143 (1983)
- 26) D. J. Graziano, M. R. Mackley, *ibid.*, **106**, 73 (1984)
- 27) A. Zachariades, P. Navard, J. A. Logan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 93 (1984)
- 28) M. G. Dobb, D. J. Johnson, B. P. Saville, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2201 (1977)
- 29) S. C. Simmens, J. W. S. Hearle, *ibid.*, **18**, 871 (1980)
- 30) G. Kiss, R. S. Porter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **60**, 267 (1980)
- 31) M. Horio, S. Ishikawa, K. Oda, *J. Appl. Polym. Sci., Sympo.*, **41**, 269 (1983)
- 32) K. Shimamura, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **4**, 107 (1983)
- 33) Y. Nishio, T. Takahashi, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B23**, 483 (1984~1985)
- 34) M. Kyotani, H. Kanetsuna, *ibid.*, **B26**, 325 (1987)
- 35) C. Viney, A. M. Donald, A. H. Windle, *Polymer*, **26**, 870 (1985)
- 36) M. Kyotani, H. Kanetsuna, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **21**, 379 (1983)
- 37) B. A. Wood, E. L. Thomas, *Nature (London)*, **324**, 655 (1986)
- 38) A. Blumstein, S. Vilasager, S. Ponrathnam, S. B. Clough, R. B. Blumstein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 877 (1982)
- 39) 京谷陸征, 金網久明, 第12回液晶討論会, 名古屋, P 200 (1986)
- 40) T. Takahashi, F. Nagata, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B28**, 349 (1989)
- 41) S. Chen, Y. Jin, R. Qian, *Makromol. Chem.*, **188**, 2713 (1987)
- 42) Y. Takeuchi, Y. Shuto, Y. Yamamoto, *Polymer*, **29**, 605 (1988)
- 43) 海藤 彰, 京谷陸征, 中山和郎, 高分子学会予稿集, **38**, 2499 (1989)

- 44) L. C. Sawyer, M. Jaffe, J. Mater. Sci., **21**, 1897 (1986)
- 45) 京谷陸征, 海藤 彰, 中山和郎, 高分子学会予稿集, **36**, 2381 (1987)
- 46) H. Thapar, M. Bevis, J. Mater. Sci. Letters, **2**, 733 (1983)
- 47) T. Weng, A. Hiltner, E. Baer, J. Mater. Sci., **21**, 744 (1986)
- 48) P. G. Hedmark, J. M. R. Lopez, M. Westdahl, P. Werner, J. F. Jansson, U. W. Gedde, Polym. Eng. Sci., **28**, 1248 (1988)
- 49) Suokas, Polymer, **30**, 1105 (1989)
- 50) A. H. Windle, C. Viney, R. Golombok, A. M. Donald, G. R. Mitchell, Faraday Discuss. Chem. Soc., **79**, 55 (1985)
- 51) 京谷陸征, 金網久明, 高分子論文集, **43**, 269 (1986)
- 52) G. Y. Chen, J. A. Cuculo, P. A. Tucker, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **26**, 1711 (1988)
- 53) G. D. Butzbach, J. H. Wendorff, H. J. Zimmermann, Polymer, **27**, 1337 (1986)
- 54) A. Kaito, M. Kyotani, K. Nakayama, Macromolecules, **23**, 1035 (1990)
- 55) S. L. Kwolek, R. R. Luise, *ibid.*, **19**, 1789 (1986)

(平成2年8月10日受理)

読者の声

感覚と計測

「健全な感覚を用いるかぎり、人間自身こそおよそ存在しうる最も偉大で最も精密な科学的器械にほかならない。そして近代自然科学の最大の不幸は、いわば実験を人間から切り離し、人工的な器械が示すもののなかにしか自然を認めようとせず、それどころか自然のなしうることをあらかじめそのように制約したうえで、それを立証しようとしている点である、ゲーテ(自然と象徴、高橋、前田訳、118頁、富山房(1982))」。200年くらい昔の人の言ったことであるが、感覚と計測委員会のために役立てば幸である。この委員会はたぶん心理学と物理学の境界に立つことになる。学際領域などという聞えは悪くないが実は誰もやりたがらなかった領域でもある。100年にわたる知覚の歴史(心理学の源流)の勉強をしなければならない。じつは光のなかからなにかが生まれてくる保証はない。五感のなかで計測になじんだものはひとつもない。非常に簡単な例であるが、心理学の実験で187gの重さのものを白い紙に包むと、100gのものを黒い紙に包んだときと同じ体感重量になるということが報告されている。このふたつの世界のあいだではなにが正しいかがわからなくなることも忘れてはならない。

一永年会員