サーモトロピック液晶性 高分子のレオロジー

升田 利史郎／藤原 健一

Toshiro Masuda／Kenichi Fujiwara, 京都大学工学部／出光石油化学(株)

1. はじめに

リオトロピックおよびサーモトロピック液晶性高分子とよばれている高分子濃厚溶液および高分子溶融物は、高分子が形成する液晶相を含む不均質高分子液体(液晶性高分子液体とよぶ)である。この種の液体は、均質等方性高分子液体と比較するとき、流動場において容易に分子鎖の配向を達成する。紡糸や成形加工の過程で液晶性高分子液体のこの著しい特性を利用することによって、高弾性率、高強度の繊維や成形品が得られることが知られている。特にサーモトロピック液晶性高分子については、従来の溶融成形法を大きく変更することなく、高性能の高分子材料が比較的容易に得られることから、新材料開発とその成形加工に大きい関心が集っている。

これら工業上の重要性を反映して、各種の液晶性高分子液体の成形加工に関連したレオロジー的研究も年々盛んになりつつある。また、工業を直接意識しない立場からも、液晶性高分子液体は高分子レオロジー研究の対象として興味深い物質である。すなわち、複合材料、固体粒子分散高分子、高分子ブレンド、マイクロドメインを形成する共重合体などの流動状態、一般

に不均質高分子液体とよばれる一連の物質の典型的な例と考えられる。これらの不均質高分子液体のレオロジー的研究も、主として工業的重要性と高分子液体の分子動力学的現象の解明という異なる動機から行なわれてきた。これらの系の研究には、系の内蔵する構造の複雑さのために多くの困難が生じた。しかし最近では、いくつかの系について液体中に存在する構造とレオロジー的性質との関係の理解が進んでいる。

さて、液晶性高分子液体のレオロジー研究の現状について考えるとき、いまだ研究結果の蓄積段階であるように思える。多くの研究者が多くの研究結果を報告し、情報が急速に増加する一方で、互いに矛盾する結果が存在したり、均質等方性高分子液体ではみられない多くの異常な挙動として説明されることなく残されている。データが報告されるごとに、特異な現象が増え、混乱が増長されるようにさえ思える。

ここでは、このような液晶性高分子のレオロジー研究の現状をふまえ、この混乱から脱出するためには何をなすべきか、液晶性高分子液体のどのレオロジー的性質が特異なのかをまとめてみたい。本文では主としてサーモトロピック液晶性高分子液体のレオロジー的性質について述べるが、研究の現状はリオトロピック液晶のレオロジー挙動とを区別するに至っていない。むしろ、区別して取り扱われるべきでないと思われる。また、本文を通して複雑な液晶性高分子液体のレ

Rheological Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

升田利史郎 京都大学工学部高分子化学教室 (606 京都市左京区吉田本町) 助教授・工博 (写真左)

昭和 35 年京大工学部工業化学科卒, 37 年京大大学院修士課程修了。40 年京大工学部助手, 45 年講師, 53 年より助教授。専門は高分子液体のレオロジー

藤原健一 出光石油化学(株)技術部機能材料研究所 (292-01 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉 1660) (写真右)

昭和 53 年阪大大学院工学研究科前期課程修了。53 年出光石油化学(株)入社, 59 年京大工学部高分子化学教室受託研究員, 現在に至る。ポリマーブレンド, 液晶高分子の研究・開発に従事。〈趣味〉テニス

オリジ的性質を、できるだけ均質等方性高分子液体の性質の延長上にとらえるよう努めた。これは著者の信念に基づくものであり、それが時には独断、偏見を生むかも知れない。

2. レオロジー研究の発展過程

高分子液体のレオロジー研究の発展の経過を歴史的にみたとき、次の過程を経て進歩するように思う。

- (1) 工業的・学術的動機から多くの研究がなされ、データが蓄積されるが系統的な解釈がなく、特定の系の挙動がその特異性として認識される。
- (2) 多くの特異な挙動がまとめられ、考察され、試料の特殊性や測定の困難さからくる過剰の複雑さが取り除かれることによって、系に共通な性質を概念として抽出する。
- (3) 理想的な系(試料)を選定し、共通、普遍的な概念を実験的に証明する。この段階で適切な分子理論があれば利用できる。
- (4) 確実な結果に基づいた概念を特定の複雑な系の挙動に拡張し、その挙動の解釈を試みる。

これらの過程は、高分子溶融物や濃厚溶液のレオロジー的性質における分子量分布や枝分れの問題に関する研究の進歩にその典型をみることができる。まえにも述べたが、液晶性高分子液体のレオロジー的研究の現状は、まさに(1)の段階にある。多くの論文に現われるレオロジー挙動の特異性は、もちろん均質等方性高分子液体の挙動に対してのものである。したがって、段階(2)の実行には、これまで長い時間と多大の労力と多少の知恵を使って確かな真実として残された均質高分子液体のレオロジー的性質^{1)~5)}についての十分な理解が不可欠である。これから液晶性高分子のレオロジーに手を染めようとされる方々には、均質高分子液体のレオロジーの勉強を是非お勧めしたい。さもなくば、得るところは少ない。

3. サーモトロピック液晶性高分子液体のレオロジー的性質

液晶性高分子液体のレオロジー挙動が、均質等方性高分子液体に比べて特異であるという報告は多い。むしろ、報告された結果のほとんどが特異な挙動についてであるといえる。ここに、サーモトロピック液晶性高分子についてなされた実験的研究報告から特異なレオロジー挙動をそのまま数え上げたものを記す。文献は主として最近のものにとどめ、1980年以前の研究については、Baird⁶⁾、Wissburn⁷⁾の総説を参照されたい。

サーモトロピック液晶性高分子(X7G)を285°C、伸長比30で溶融紡糸したフィラメント内部の偏光顕微鏡写真 弾性率:33GPa, 配向関数:0.88

- (1) 低い粘度^{8)~11)}
- (2) 粘度の著しい shear-thinning^{9)~16)}
- (3) 粘度の shear-thickening⁸⁾
- (4) Cox-Merz の経験則の不成立⁹⁾
- (5) 負の第一法線応力差^{8),12),13),17),19)}
- (6) 2段のストレスオーバーシュート^{3),12),21),22)}
- (7) 過小のダイスウェル^{8),10),11),13),15),16)}
- (8) 高いコンプライアンス^{8),9),13)}
- (9) 長い緩和時間^{8),9)}
- (10) 変形履歴依存性^{8),9)}
- (11) 熱履歴依存性^{8),19)}
- (12) 過大の活性化エネルギー⁸⁾
- (13) 負の活性化エネルギー^{10),18),20)}

また、棒状高分子濃厚系の分子理論^{23),24)}から予測される点は、

- (A) 粘度の強い分子量依存性
- (B) 第一法線応力差の1次のせん断速度依存性
- (C) 3より大きい Trouton ratio (伸長粘度とせん断粘度の比)

であるが、これらはサーモトロピック液晶性高分子液体については測定が試みられていない。

3-1. 低い粘度

せん断流動の下で測定された液晶性高分子液体粘度は対応する等方性液体のそれより低い^{8)~11)}。これは簡単には液晶性高分子の分子鎖の流動方向への配向のためであると理解できる。しかし、液晶性高分子液体が静止状態でドメイン構造²⁵⁾をもち、遅い流れでそれが保持されているとすると問題は複雑となる。低い粘度を与えるためには、ポリドメイン構造を保ちながら流動し、かつ内部の高分子鎖が流れの方向に配向することのできる軟かいドメイン構造を考える必要がある。この領域のレオロジー挙動には、棒状分子の濃厚

系を取り扱った分子理論^{23),24)}の適用できるところではない。

3-2. 粘度の著しい shear-thinning

サーモトロピック液晶性高分子液体では、特に低せん断速度の領域で粘度のせん断速度による低下^{9)~16)}が著しい。この現象は粒子の集合体を形成する分散系やドメイン構造をもつブロック共重合体溶融物²⁶⁾などの不均質高分子液体に共通した挙動である。この領域ではせん断速度または応力に対応して内部構造の変化(崩壊)が生じるとして説明されている。内部構造の崩壊が一定の応力で一挙に生じるとき、その応力を流動の降伏応力とよぶ。しかし多くの場合には、内部構造の変化がある有限の応力(またはせん断速度)の範囲で生じ、強い shear-thinning の挙動を引き起こす。理想的な液晶性高分子系があるとすれば、この挙動はなく、分子鎖の配向による shear-thinning のみが起こるのではないかと思える。ライオトロピック液晶系の低せん断速度領域の shear-thinning が溶液調製後に脱泡することによって消失する²⁷⁾という報告もある。

3-3. 粘度の shear-thickening⁸⁾

ダイラタント流動ともよばれ、粒子分散系の高せん断速度領域で起こる²⁸⁾ことが知られている。高分子溶融物でも速い流れで同様の現象が観測された²⁹⁾が完全な説明はない。

3-4. Cox-Merz の経験則の不成立^{9),27)}

角周波数とせん断速度を等置したとき、動的粘度の絶対値と定常せん断粘度が等しくなるという Cox-Merz の経験則³⁰⁾が高分子濃厚溶液や溶融物でよく成り立つことが知られている。しかし、不均質系で微小変形下で求まる粘弾性関数が、大変形下で求まる関数に一致する保証は全くない。

3-5. 負の第一法線応力差

液晶性高分子液体のレオロジ的挙動で最も重大な異常は、負の第一法線応力差(N_1)であろう。著者らは長年、均質および不均質高分子液体のレオロジの実験的研究に従事してきたが、負の N_1 を観測した経験は全くないし、 N_1 が負になることさえ考えたこともない。この異常挙動はリオトロピック液晶ではじめて測定³¹⁾され、その後かなりの数の報告がなされている^{8),12),13),17)~19)}。負の法線応力は限られたせん断速度の範囲で生じ、高いせん断速度では再び正に転じる。しかしながら、この異常現象がすべての液晶性高分子液体に現われるとは限らないところに解釈の困難さがある。特定のサーモトロピック液晶性高分子液体について著者らが行った注意深い実験では、 N_1 は常に正值を与えている^{32),33)}。この実験事実と N_1 は絶

対に負にはならないという保守的な信念をもつ著者らには、この負の法線応力はいかにも信じ難いものである。さりとて負の N_1 を実際に観察した研究者は事実として信じて疑うことのないのもまた当然ではある。

この深刻な矛盾を解消すべく大いに悩んだ末、われわれは負の法線応力が、(1) 試料を装置に装てんした後のゼロ・スラスト位置の問題と(2) 液晶性試料の配向時での体積の減少から生じているのではないかとの仮説に到達した。単なる仮説を長々と説明する必要はないが、われわれの実験の初期において、ゼロ・スラスト位置を誤まり負の法線応力を得た経験と、負の法線応力の絶対値が平行円板装置の円板間隔の減少とともに増加するという Baird¹³⁾ らの報告は参考になる。

3-6. 2段のストレス・オーバーシュート

静止した液晶性高分子液体に、急にせん断流動を印加すると、せん断応力が成長して定常値に達する過程で2つの極大値をとるというものである^{8),12),21),22)}。これは、液体が時間的に離れた2つの緩和機構をもつことを示唆する。類似の現象は、分子量の異なる単分散高分子のブレンド系で観測されている。すなわち、2つの極大は緩和時間の異なるからみ合い緩和機構に対応³⁴⁾し、液体は静止させることによって短い緩和時間の機構がまづ回復するなどがわかっている。われわれの最近の研究³³⁾によれば、液晶性高分子液体における2段のオーバーシュートは、ドメインの変形と分子鎖の配向に対応しているように思える。しかし、等方性液体の場合と異なり短時間側の極大が長時間にわたって回復しない^{21),33)}。この結果は液晶性高分子液体における分子配向の容易さと、配向緩和の長い特性時間を示唆する。

3-7. 過小のダイスウェル

サーモトロピック液晶性高分子液体が等方性高分子液体より小さいダイスウェルしか生じさせないことはよく知られている^{8),10),11),13),15),16)}。時には押出し物の径がダイの径より小さいことすらある。この現象は分子配向の緩和に長時間が必要であると考えたと説明できるかも知れない。

3-8. 高いコンプライアンス

コポリエステル系液晶性高分子のせん断コンプライアンス $J_s = N_1 / \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2$ が等方性液体のそれに比べて高いことが報告されている^{8),9),13)}。われわれの研究結果³³⁾はこの事実を支持するとともに、 J_s の増加が主として低い粘度によっていることを明らかにした。高いコンプライアンスは液晶性高分子の特徴の一つかも知れない。

3-9. 長い緩和時間^{8),9)}

長い緩和時間は不均質高分子液体のレオロジ的性

質に共通した特徴である²⁶⁾。このような長時間緩和機構の存在は、低いせん断速度 ($\dot{\gamma}$) 領域での粘度とコンプライアンスの強い $\dot{\gamma}$ 依存性、法線応力の低い $\dot{\gamma}$ 依存性、および動的粘弾性関数 G' , G'' の低い周波数 (ω) 領域での低い ω 依存性を結果する。液晶性高分子にみられる長い緩和時間が、そのドメイン構造に由来するのか、分子鎖の配向の容易さなどの液晶本来の性質によるのかは興味ある今後の問題である。

3-10. 変形履歴依存性

ストレスオーバーシュートの項でも述べたが、サーモトロピック液晶性高分子液体のレオロジー的性質は変形履歴の影響を大きく受ける。類似の性質は、粒子分散系高分子液体その他の不均質高分子液体で度々観測される。変形履歴の影響がどれほど長時間残るかは、変形によって変化した系の内部構造が回復するのに要する時間によっている。コポリエステル系高分子液晶ではこの時間は極めて長い³³⁾。

3-11. その他の性質

PET-PHB コポリエステル系サーモトロピック液晶性高分子などについて観測され、はじめは特異なレオロジー挙動とされていたものに (イ) 熱履歴依存性^{8),19)}、(ロ) 過大な活性化エネルギー⁸⁾、(ハ) 負の活性化エネルギー^{10),18),20)} などがある。(イ) および (ロ) の性質は、この特定の材料には PHB ブロック鎖によるものと考えられる微結晶がごく少量 (1~2%) 存在し、その融解・生成および過冷却効果によって説明される^{35),36)} ことがわかった。レオロジー的性質の時間依存性に関する最近の結果¹⁹⁾ も同じ原因によるものと考えられる。

サーモトロピック液晶性高分子液体の粘度が温度とともに上昇する (負の活性化エネルギー) ことが、高温で観測されたが、液晶 $\rightarrow$ 等方相の転移が広い温度範囲で起こるためである。

4. あとがき

液晶性高分子液体のレオロジー的性質に関する情報はかなり混乱を呈している。異常と思われるレオロジー挙動が、液晶性に由来するものか、他の要因によるものであるかを判定できる研究効果がいま最も必要なのである。近い将来多くのデータがとうたされ、液晶性高分子固有の性質が明らかになるに違いない。このことは、均一等方性高分子液体のレオロジー研究の歴史が語っている。しかし、そこまで学問が進歩する前に、われわれはすばらしい高弾性率・高強度高分子材料を手にかけていることであろう。

文 献

- 1) W.W. Graessley : *Adv. Polym. Sci.*, **16**, Springer (1974)
- 2) J.D. Ferry : *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., John Wiley (1980)
- 3) W.W. Graessley : *Physical Properties of Polymers*, ACS (1984) Chap. 3
- 4) 小野木重治 : 化学者のためのレオロジー, 化学同人 (1982)
- 5) 升田利史郎 : 高分子, **25**, 773 (1976)
- 6) D.G. Baird : *Liquid Crystalline Order in Polymers*, A. Alumstein Ed., Academic Press (1978) p.237
- 7) K.F. Wissbrum : *J. Rheology*, **25**, 619 (1981)
- 8) K.F. Wissbrum : *Br. Polym. J.*, **12**, 163 (1980)
- 9) K.F. Wissbrum : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1835 (1982)
- 10) D.A. Simoff, R.S. Porter : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **10**, 1 (1984)
- 11) R.E. Jerman, D.G. Baird : *J. Rheology*, **25**, 275 (1981)
- 12) D.G. Baird, et al. : *Polym. Preprint*, **24**, 292 (1983)
- 13) A.D. Gotsis, D.G. Baird : *J. Rheology*, **29**, 539 (1985)
- 14) A. Bickel, et al. : *J. Rheology*, **28**, 647 (1984)
- 15) S. Suto, et al. : *Rheol. Acta*, **21**, 62 (1982)
- 16) H. Sugiyama, et al. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2329 (1985)
- 17) M. Prasadaraio, et al. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1343 (1982)
- 18) G. Kiss : Abstract, 57th Ann. Meeting, SOR (1985)
- 19) C.R. Gochanour, M. Weinberg : *J. Rheology*, **30**, 101 (1986)
- 20) G. Kiss : *J. Rheology*, **30**, 585 (1986)
- 21) G.G. Viola, D.G. Baird : *J. Rheology*, **30**, 601 (1986)
- 22) A.B. Metzner, G.M. Prilutski : *J. Rheology*, **30**, 661 (1986)
- 23) M. Doi : *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **18**, 1005 (1980) ; **18**, 2055 (1980) ; **19**, 229 (1981)
- 24) G. Marrucci : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **72**, 153 (1982)
- 25) C. Noël : *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, L.L. Chapoy Ed., Elsevier (1983) p.135
- 26) 升田利史郎 : ポリマーアロイ, 高分子学会編, 東京化学同人 (1981) p.243
- 27) P. Moldenaers, J. Mewis : *J. Rheology*, **30**, 567 (1986)
- 28) 梅屋 薫 : 日本レオロジー学会誌, **13**, 145 (1985)
- 29) 高橋秀郎 : 私信
- 30) W.P. Cox, E.H. Merz : *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1985)
- 31) G. Kiss, R.S. Porter : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 361 (1980)
- 32) 升田利史郎, 高橋雅興, 藤原健一 : 第 34 回高分子年次大会予稿集, **34**, 1060 (1985)
- 33) 藤原健一, 高橋雅興, 升田利史郎 : 第 34 回高分子討論会予稿集, **34**, 2209 (1985)
- 34) 木内政行, 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治 : 日本レオロジー学会誌, **4**, 25 (1976)
- 35) 升田利史郎, 高橋雅興, 藤原健一 : 第32回レオロジー討論会予稿集, (1984) p.81
- 36) T. Masuda, M. Takahashi, K. Fujiwara : Abstract, 2nd Ann. Meeting PPS (1986) p.50