論 文

Capillary Flow Properties of Lyotropic Liquid Crystalline Solution of Hydroxypropyl Cellulose in Acetic Acid

by

Shinichi SUTO, Masahiko OHSHIRO, Ryoko ITO, and Mikio KARASAWA

*Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Yamagata
University, Jonan 4-3-16, Yonezawa, Yamagata 992*

Viscoelastic properties of a lyotropic liquid crystal were determined with a capillary rheometer. So-called Bagley end correction was taken into consideration by using three dies which have the same diameter but different lengths. Measurements included the shear rate ($\dot{\gamma}$) and concentration (c) dependences of shear viscosity (η) and three elastic parameters: Bagley end correction (ν), entrance pressure loss (ΔP_{ent}), and die swell (B). Shear viscosity behavior typical of lyotropic liquid crystal was observed. The shear rate dependence of ν varied greatly with the change of concentration: ν increased with $\dot{\gamma}$ at some concentrations, but decreased at other concentrations. η and ν showed the maximum and minimum with respect to concentration. However, the concentration at the minimum was not identical with that for viscosity. ΔP_{ent} increased with shear rate at all concentrations. The concentration dependence of ΔP_{ent} was the same as that of viscosity. B increased with shear stress only for isotropic solutions and decreased for anisotropic ones. The following relations have been found:

$$\begin{aligned}\nu &\propto B^n \\ \Delta P_{\text{ent}} &\propto B^{n'}\end{aligned}$$

where n and n' are constants which depend on concentration.

ヒドロキシプロピルセルロース／酢酸系ライオトロピック 液晶の毛管流動特性

須藤 新一・大城 正彦・伊藤 亮子・唐沢 幹雄*

(原稿受理：1985年12月25日)

1. 緒 言

ケブラー繊維の成功以来、多くの研究グループによりライオトロピック液晶のレオロジー特性が報告されてきたが^{1)~3)}、その報告のほとんどは粘性挙動に関するものであった。高弾性率、高強度の繊維もしくはフィルムを開発するためには、液晶の粘性ばかりでなく弾性挙動をも合わせて検討する必要があるだろう。そのよう

な観点からすると、粘・弾性挙動を同時に測定可能な Cone-plate 型レオメーターは非常に有用である。それを用いて、Baird ら⁴⁾、Porter ら⁵⁾、White ら⁶⁾はライオトロピック液晶の弾性挙動の解明を精力的に行った。しかし、最近、White ら⁷⁾、Baird ら⁸⁾により Cone-plate 型レオメーターを用いての弾性挙動の定量的測定には、困難さが伴うとの報告がされ始めた。さらに、上記レオメーターでは実際の成形条件に近い高せん断における粘弾性挙動の測定は、二次流動が生じるため不可能である。

* 山形大学工学部高分子化学科 〒992 米沢市城南 4-3-16

そこで筆者らは、比較的高せん断領域での粘弾性の測定可能な毛管型粘度計に注目することにした。その粘度計によってもダイの側面圧力を測定すると、法線応力差を求め得る⁹⁾。しかし、より簡便に、径が同じで、長さの異なる複数のダイを使用することによっても、弾性パラメーターを測定するのは可能である¹⁰⁾。具体的には次に示す3種である。

- 1) ダイ入口において、
 - a) Bagley 補正係数 (ν)
 - b) 流入圧損失 (ΔP_{ent})
- 2) ダイ出口において、
 - a) ダイスウェル (B)

上記パラメーターのいずれも第一法線応力差 N_1 に比べると、弾性パラメーターとしての理論的根拠は明白でない。また、それらパラメーターは弾性ばかりでなく、他の要因をも含むと考えられている^{11), 12)}。しかし、等方相溶液や融液では上記パラメーターのいずれもが N_1 と密接な相関を示すことが知られているので¹⁰⁾、液晶系についてもその弾性を上記パラメーターは定性的に反映すると思われる。

これまで、毛管粘度計を用いての弾性パラメーターの測定は B が主であった¹³⁾。また、Baird ら¹⁴⁾はサーモトロピック液晶についてではあるが、 ΔP_{ent} と B を同時に測定し、それらパラメーターの相関を検討した。そして、上記両パラメーター間に相関はないと結論している。しかし、弾性パラメーター間に相関が無いと断定するには、なお測定データの集積が必要と思われる。

そこで本研究では、いわゆる Bagley 補正を考慮するため3種のダイを用い、毛管粘度計によりライオトロピック液晶の粘弾特性のせん断および濃度依存性を測定した。そして、弾性パラメーター間の相互関係、すなわち ν と B および ΔP_{ent} と B の関係を検討した。用いたライオトロピック液晶は、ヒドロキシプロピルセルロースの酢酸濃厚溶液である。

2. 方 法

2.1 試 料

市販ヒドロキシプロピルセルロース (HPC, 東京化成工業KK製) をそのまま用いた。固有粘度 (メタノール, 25°C)¹⁵⁾ を基に求めた重量平均分子量は 9.3×10^4 である。溶媒として市販一級酢酸 (和光純薬工業KK製) を1回蒸留して用いた。

2.2 濃厚溶液の調整

真空下、60°Cで約24時間乾燥したHPCの所定量 (g) に酢酸 (g) を加え、攪はん器により室温で溶解させた。ただし、HPC を精量する際、大気中の水分が HPC に吸着するのを最少限に抑えるために以下の手段を用いた。すなわち、乾燥 HPC を重量既知の共栓付三角フラスコ中で粗量し、それを真空下、60°Cで再度24時間乾燥後、すばやく栓をし、精量した。液晶を形成する高濃度では溶解に約3カ月を要した。

2.3 毛管粘度法

自作の定荷重押し型毛管粘度計を用いた。装置の詳細は前報に示した¹⁶⁾。前報と異なる点は、Bagley 補正を行うため3種のダイを用いたことである。それらダイは、内径 (D) がいずれも 0.5mm、長さ (L) と D との比 L/D が 10, 20, 40 の3種である。真の応力 σ_{true} は次式により求めた。

$$\sigma_{true} = \frac{D \cdot \Delta P}{4(L + \nu \cdot D)} \quad (1)$$

ここで、 ΔP はダイ末端間の圧力差である。見かけのせん断速度 $\dot{\gamma}$ はピストンの落下速度を測定し、次式により算出した。

$$\dot{\gamma} = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (2)$$

ここで、 Q は体積流量 (cm³/sec) である。せん断粘度 η は、 σ_{true} と $\dot{\gamma}$ の比として求めた。その再現性は4%以下であった。

ダイスウェル B は前報¹⁶⁾と同様に、流出物径を写真撮影し求めた。

実験はすべて25°Cにおいて行った。

3. 結 果 と 考 察

3.1 Bagley 補正およびせん断粘度 η

異方相溶液における圧力差 ΔP と、せん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係の一例を Fig. 1 に示す。 ΔP は $\dot{\gamma}$ の増大とともに増大し、同一 $\dot{\gamma}$ で比較すれば、 L/D が大なほど ΔP は大であった。この傾向は等方相溶液にもみられ、常識的結果であった。Fig. 1の結果に基づいて Bagley プロットしたのが Fig. 2 である。ダイの L/D が10から40の間では、 ΔP と L/D の間にほぼ直線性が成立した。その直線性は等方相溶液¹⁰⁾およびサーモトロピック液晶¹⁴⁾で成立することは知られているが、ライオトロピック液晶においても Bagley により提案されたダイ流入部での末端補正が適用可能であることを Fig. 2 は示す。なお、Fig. 2 において、各 $\dot{\gamma}$ における直線が ΔP 軸と交差する点から流入圧損失 ΔP_{ent} が、また横軸との交差点の絶対値から Bagley 補正係数 ν が求まる。

以上のような過程を経て得られた ν を用い、式(1)により求めた

Fig. 1 Pressure drop across die vs. shear rate for 55 wt% solution of HPC in acetic acid at 25°C.

Fig. 2 Typical Bagley plots for 55 wt% solution of HPC in acetic acid.

Fig. 3 Apparent and true shear stresses vs. shear rate for 55 wt% solution of HPC in acetic acid.

真のせん断応力 σ_{true} の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から明らかのように、見掛けの応力は真の応力よりかなり大きかった。この結果は次の事を示唆する。すなわち、(1) 単独の長いダイを用いて真の応力を測定するためには、ダイの L/D が 80 前後必要である。また、(2) せん断速度範囲に注意すべきで、せん断速度が増大するほど必要なダイの L/D は大きくなる。

Fig. 4 は各濃度における η の $\dot{\gamma}$ 依存性を示す。浅田ら¹⁷⁾は液晶の流動カーブについて一つのモデルを提案しているが、25, 35, 45 wt% 溶液は上記モデルの第二領域、また 50, 55 wt% 溶液は第一領域に相当することを Fig. 4 は示す。Fig. 5 には各 $\dot{\gamma}$ における η の濃度依存性を示す。予想されたように極大、極小が生じ、ライオトロピック液晶特有の結果であった。ただし、極大の位置を 30 wt% 前後としたことには定量的根拠はない。しかし、流動

Fig. 4 Flow curves for solution of HPC in acetic acid at 25°C.

Fig. 5 Concentration dependence of shear viscosity for solution of HPC in acetic acid.

状態を観察すると、25 wt% 溶液は透明であり、35 wt% 溶液は少し濁りが生じていたので、前者は等方相、後者は異方相溶液と判断した。25 wt% と 35 wt% の間で相転移が生じていたことに

Fig. 6 Bagley end correction vs. shear rate for solution of HPC in acetic acid at 25°C.

なるので、30 wt% 前後に極大を图示した。なお、同一系の静止時複屈折測定および $\dot{\gamma}$ が 1 sec^{-1} における粘度測定から得られた相転移濃度 (A 点) は 30.3 wt% であった¹⁸⁾。

3・2 弾性パラメーター

Fig. 2 の Bagley プロットより得られた Bagley 補正係数 ν を Fig. 6 に示す。 $\dot{\gamma}$ の増大とともに ν は 25, 50, 55 wt% 溶液では増大したが、35, 45 wt% 溶液では逆に減少した。等方相系では、一般に ν は $\dot{\gamma}$ の増大に伴って増大する^{19)~21)}。従って、35, 45 wt% 溶液における ν の挙動は異常である。そのような異常現象は塩化ビニル系ポリマー融液²²⁾と、マルトースシロップ¹²⁾についての報告がある程度で、極めてまれであった。塩化ビニルは完全に均一な融液でなく、微結晶を残存させたままの二相系であるとの考えがある²³⁾。簗島²²⁾らはその考えに立脚して、流体の不均一さがその異常現象の原因と考えた。著者もその考えに従うと、Fig. 6 の 35, 45 wt% 溶液での ν の挙動は、二相系、すなわち等方相と液晶相の混合系であることが原因となっているものと考えられる。しかし、Fig. 5 の η の濃度依存性から得られた知見からすると、35 wt% は混合系と思われるが、45 wt% 溶液は単一液晶相へ転移が完了していることになるので、 ν と η の挙動との対応は完全でない。

Fig. 7 に ν の濃度依存性を示すが、Fig. 5 と比較するとその違いが明かである。すなわち、極小を示す濃度が異なる。もし、Fig. 7 の極大、極小も η の場合と同様に相転移との関連から説明できるとすれば、Fig. 7 では 45 wt% 溶液は混合系である。このように、45 wt% 溶液が混合相か単一液晶相か、 η と ν の結果の

Fig. 7 Concentration dependence of Bagley end correction for solution of HPC in acetic acid.

対応に問題がある。ここで、45 wt% 溶液は混合相であるとすれば、すなわち ν の異常現象は相の状態 (単一相もしくは混合相) に依存するとすれば、ガラス繊維その他の充てん材複合系においても、ある特定せん断条件範囲で ν の減少する現象が見られると思われる。しかし、Bagley ら²⁴⁾はポリスチレン-アクリロニトリル共重合体のガラスビーズ充てん系でも、 ν が応力の増大とともに増大する結果を報告している。故に、相の状態に ν の挙動が依存するとの推定は妥当とは思われない。

以上のように、本研究の結果だけからでは ν の異常挙動、および ν と η の濃度依存性の不一致の原因を明確に説明できない。他の液晶系の結果も集積する必要がある。

Fig. 8 および Fig. 9 に、流入圧損失 ΔP_{ent} の $\dot{\gamma}$ および濃度依存性をそれぞれ示す。 ΔP_{ent} は ν とは異なり、いずれの濃度においても $\dot{\gamma}$ の増大とともに増大した。これは等方相溶液^{11), 12), 25)}や融液^{26), 27)}、および液晶融液¹⁴⁾の結果と定性的には一致する。興味深いことには、本系ばかりではなく、 ν が減少する塩ビ系ポリマー融液²²⁾やマルトースシロップ¹²⁾においても、 ΔP_{ent} は $\dot{\gamma}$ の増大とともに単調に増大した。このことは ΔP_{ent} が流体の均一、不均一性に依存しないことを示唆する。また、Fig. 9 の濃度依存性は Fig. 5 の η のそれと類似であった。

以上はダイ流入部での弾性パラメーターの結果であったが、次にダイ流出部での弾性パラメーター、ダイスウェル B の真の応力 σ_{true} 依存性を Fig. 10 に示す。Fig. 10 だけは σ_{true} に対してプロットした。それは $\dot{\gamma}$ でプロットすると、ダイの L/D 依存性が顕著にみられたためである。等方相溶液である 25 wt% 溶液の B は、 σ_{true} の増大とともに単調に増大し常識の結果であった。しかし、35 wt% 以上の液晶の B は、逆に σ_{true} の増大とともに減少し、そしてある応力以上で平坦部を示す傾向がみられた。

Fig. 8 Entrance pressure loss vs. shear rate for solution of HPC in acetic acid at 25°C.

Fig. 9 Concentration dependence of entrance pressure loss for solution of HPC in acetic acid.

Fig. 10 にみられる他の特徴は、ライオトロピック液晶の B はサーモトロピック液晶のそれほど小さくないという点である。Fig. 11 は、 σ_{true} が 5.0×10^2 (Pa) における B の濃度依存性を示す。この結果は、Fig. 5 の η および Fig. 9 の ΔP_{ent} の結果とよく対応する。

3・3 弾性パラメーター間の関係

Fig. 10 Die swell vs. shear stress for solution of HPC in acetic acid.

Fig. 11 Concentration dependence of die swell for solution of HPC in acetic acid.

ν と B および ΔP_{ent} と B の関係を、以下で検討する。Philippoff ら²⁸⁾ は等方性溶液の場合、 ν と回復性せん断ひずみ S_R との間に、次の関係が成立すると報告した。

$$\nu \propto S_R \quad (3)$$

また、Tanner²⁹⁾ による B の理論では、

$$B^3 \propto S_R \quad (4)$$

さらに、Bagley ら³⁰⁾ によると、

$$B^2 \propto S_R \quad (4')$$

がそれぞれ成立する。故に、式(3)と(4)および式(3)と(4')から次式がそれぞれ誘導される。

$$\nu \propto B^3 \quad (5)$$

または、

$$\nu \propto B^2 \quad (5')$$

実験的には、 ν もしくは ΔP_{ent} と B の間に正の相関があること

が、ポリプロピレン融液²⁰⁾やポリスチレン融液²¹⁾で報告されている。そこで、式(5)もしくは(5)'の関係が成立するとして、 ν と B をそれぞれ対数プロットすると、直線関係が得られ、その傾きから B のべき指数が求まることになる。ここでは L/D が40のダイの結果のみを取りあげ、各 $\dot{\gamma}$ における ν と B を両対数プロットした。すると、等方相溶液のみならず液晶相溶液においても、次の関係がほぼ成立した。

$$\nu \propto B^n \quad (6)$$

25, 35, 45 wt% 溶液の n は正の値で、それぞれ 0.95, 5.5, 5.2 であった。しかし、50, 55 wt% 溶液では比較的低 $\dot{\gamma}$ 領域のみで直線関係が得られ、 n は負の値を示した。等方相溶液の場合ですら、 n の値がBagleyらの式(5)'から予測される値、2の半分以下であり、等方相高分子液体に関する報告とは相当異なっている。 n の実験結果の物理的意味づけは、今後に残された問題である。

ν の場合と同様に、 ΔP_{ent} と B の関係も式(6)と類似と思われるので、上記と同様の手順に従い両対数プロットするとほぼ直線関係が得られた。

$$\Delta P_{\text{ent}} \propto B^{n'} \quad (7)$$

Fig. 8 と Fig. 10 の比較から容易に推察されるように、等方相溶液 25 wt% 溶液のみ n' は、3.55 と正の値を示したが、他の溶液はすべて負の n' を示した。式(6)同様式(7)においても、 n' の物理的意味の解明が必要である。

White³¹⁾は、弾性パラメーターとして ΔP_{ent} ではなく $\Delta P_{\text{ent}}/\sigma_{\text{true}}$ を用いているが、今後、彼のパラメーターを含めどのようなパラメーターが、毛管流動における液晶の弾性を正しく反映するのか検討する必要がある。さらに、本研究で得られた関係がライオトロピック液晶全般にわたって、普遍性のあるものか否かの検討も必要である。

4. 結 論

1) セン断粘度はライオトロピック液晶にみられる常識的挙動を示した。

2) 弾性パラメーターの一つと考えられる Bagley 補正係数 ν のせん断速度依存性は、濃度に大きく依存した。また、 ν の濃度依存性はせん断粘度のそれと同様に極大、極小を示したが、極小の位置は一致しなかった。他の弾性パラメーター、流入圧損失 ΔP_{ent} はいずれの濃度においてもせん断速度の増大とともに増大した。その濃度依存性はせん断粘度のそれと定性的に一致した。ダイ流出部でみられるダイスウェル B は、等方相溶液の場合のみ応力の増大とともに増大したが、液晶のそれは逆に減少した。

3) ν と B および ΔP_{ent} と B の間に、ほぼ次の関係がそれぞれ成立した。

$$\nu \propto B^n$$

$$\Delta P_{\text{ent}} \propto B^{n'}$$

しかし、なお他の液晶系のデータの集積が必要である。

本研究の一部は、昭和60年10月第33回レオロジー討論会(米沢)において発表した。

文 献

1) Baird, D.G., "Liquid Crystalline Order in Polymers",

A. Blumstein Ed., p. 237 (1978), Academic press, New York.

2) Wissbrun, K.F., *J. Rheol.*, **25**, 619 (1981).

3) White, J.L., *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **41**, 241 (1985).

4) Baird, D.G., *J. Rheol.*, **24**, 465 (1980).

5) Kiss, G., and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 361 (1980).

6) Aoki, H., J.L. White, and J.F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2293 (1979).

7) Suto, S., J.L. White, and J.F. Fellers, *Rheol. Acta*, **21**, 62 (1982).

8) Baird, D.G., A. Gotsis, and G. Viola, *Polymer Preprints*, **24**(2), 292 (1983).

9) Walters, K., "Rheometry", Chap. 5 (1975), Chapman and Hill, London.

10) Tadmor, Z., and C.G. Gogos, "Principles of Polymer Processing", Chap. 13 (1979), John Wiley, New York.

11) LaNieve III, H.L., and D.C. Bogue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 353 (1968).

12) Boger, D.V., and R. Binnington, *Trans. Soc. Rheol.*, **21**, 515 (1977).

13) 例えば, Kao, C.H., and D.G. Baird, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 521 (1982).

14) Jerman, R.E., and D.G. Baird, *J. Rheol.*, **25**, 275 (1981).

15) Wirick, M.G., and M.H. Waldman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2735 (1969).

16) Suto, S., R. Ito, and M. Karasawa, *Polym. Commun.*, **26**, 335 (1985).

17) Onogi, S., and T. Asada, "Rheology", G. Astarita, G. Marrucci, and L. Nicolais Eds., p. 127 (1980), Plenum, New York.

18) Suto, S., 未発表データ。

19) 荒井定吉, 青山 宏, 鈴木 功, 工化誌, **63**, 418 (1960).

20) 藤山光美, 栗屋 裕, 材料, **20**, 616 (1971).

21) Pena, J.J., G.M. Guzman, and A. Santamaria, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 307 (1981).

22) 簗島信雄, 小林茂勝, 志村光久, 木下洋一, 高分子化学, **28**, 953 (1971).

23) Pezzin, G., G. Ajroldi, and C. Garbuglio, *Rheol. Acta*, **8**, 304 (1969).

24) Agarwal, P.K., E.B. Bagley, and C.T. Hill, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 282 (1978).

25) Oliver, D.R., W. Macosporran, and B.M. Hiorns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1277 (1970).

26) Han, C.D., *AIChE. J.*, **17**, 1480 (1971).

27) Carter, D.H., and J.A. Cuculo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1 (1984).

28) Philippoff, W., and F.H. Gaskins, *Trans. Soc. Rheol.*, **2**, 263 (1958).

29) Tanner, R.I., *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 2067 (1970).

30) Mendelson, R.A., F.L. Finger, and E.B. Bagley, *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, 669 (1972).

31) White, J.L., *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **20**, 155 (1973).