論文

Rheo-optical Studies of Concentrated PBLG Solutions. I. Apparatus and Preliminary Experiments on Isotropic Solutions.

by

Tadahiro ASADA, Yoshitsugu MARUHASHI, Yukiko KUROKI, and Shigeharu ONOGI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606)

A new apparatus has been designed for study on rheo-optical properties of liquids and liquid crystals. A usual cone and plate type rheometer, equipped with a transparent cone and plate made of quartz is combined with an optical system: A monochromatic laser light beam is introduced successively to a polarizer, a quartz plate, a sample, a quartz cone, and an analyzer, and finally the transmitted light is detected by a photomultiplier tube. Thus the optical system enables us to measure the transmitted light intensities of polarized light through the sample under shear deformation.

Measurements have been performed on solutions of poly (γ -benzyl glutamate) in *m*-cresol of concentrations below A-point (*i.e.*, in isotropic state) at room temperature (20°C). The shear stress and the transmitted light intensities (I_x , $I_{\parallel}$, and I_E) have been measured simultaneously as a functions of steady shear rate ($2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$), where I_x , $I_{\parallel}$, and I_E are, respectively, the transmitted light intensities under crossed polarizers, under parallel polarizers, and under crossed polarizers at extinction position. At high shear rates, quantities $I_{\parallel}$ and I_E vary in a wavelike manner with alternating maxima and minima with increasing shear rate. However, the quantities $I_x + I_{\parallel}$ and I_E are independent of shear rate. Thus the variation of I_x and $I_{\parallel}$ is considered to arise from the continuous retardation change of the system with increasing shear rate, due to the increase in orientation of the rod-like macromolecules. The change of I_x or $I_{\parallel}$ begins to be remarkable at a certain critical shear stress, where the viscosity begins to decrease noticeably with increasing shear rate. The critical shear stress was independent of the concentration. The birefringence of the system under shear is also evaluated from the I_x and $I_{\parallel}$ data in terms of so-called transmission method.

PBLG濃厚溶液の流動光学的研究 〔I〕 測定装置の試作および等方性溶液の挙動

浅田忠裕・丸橋吉次・黒木由紀子・小野木重治*

(原稿受理: 1977年11月28日)

1. 緒 言

会合性のある高分子あるいは液晶性高分子の溶液構造は単純で

はなく、溶媒の種類、濃度、温度、せん断速度等の条件により、さまざまに変化し、その性質もそれに伴って変わり、しばしば興味ある現象を呈する。レオロジー的性質も通常の無極性高分子溶液とは異なり、構造変化を伴う複雑な挙動を呈する。筆者らは、

* 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

液晶系を含むこのような諸種の構造をもつ溶液の構造とレオロジー的性質との関係を明らかにするために、結晶性高分子およびブレンドあるいはブロック共重合体の皮膜などに対して応用してきた流動光学的方法を取り入れた研究手段の開発を行ってきた。その一つとして、変形中あるいは応力緩和中に生ずる吸光度スペクトルの変化を観測する新しい流動光学測定装置を試作し、これが典型的なコレステリック液晶の構造と流動性との関係を解明するのに有用な手段となりうることをすでに報告した¹⁾。本報告では、変形中あるいは応力緩和中の液体および液晶試料に対する直交偏光子系あるいは平行偏光子系透過光強度を測定し、分子配向やその他の構造変化に関する情報を得ることを可能ならしめる新しい流動光学測定装置について報告し、これを用いて行った PBLG 濃厚溶液のうち等方性相に関する若干の結果を報告するものである。

2. 液体および液晶用の流動光学測定装置（Ⅱ）

前報¹⁾において報告した液体および液晶用の流動光学測定装置（Ⅰ）と区別するために、本報告で紹介する新しい流動光学測定装置を液体および液晶用の流動光学測定装置（Ⅱ）と呼ぶことにする。これは前報の流動光学測定装置（Ⅰ）を構成する部分のうち、分光光度計の部分を取り除き、Fig. 1 に示すような偏光子系を含む光学系を組み込み、複屈折の変化を含む D.L.I. (depolarized light intensity) を測定できるようにしたものである。

Fig. 1. Block diagram of Rheo-optical Apparatus II. LS: Laser light source, BE: Beam expander, F: Filter, LG₁: Input glass fiber tube (light guide, 10mmφ/30μ), P: Polarizer, S₁: Entrance slit, E: Quartz plate, F: Sample, G: Quartz cone, S₂: Exit slit, A: Analyzer, LG₂: Output glass fiber tube, PM₁: Photomultiplier tube, LE₁: Amplifier, PM₂: Photomultiplier tube (for monitor use), LE₂: Amplifier (for monitor use), R: Recorder, M: Transducer for detecting torque, Y: Amplifier (for torque).

この流動光学測定装置のブロック・ダイアグラムを Fig. 1 に示す。He-Ne ガス・レーザー [日本科学工業, NAL-705F₂, 出力 1mW] (LS) から発せられた光 (波長 6,328Å) はビーム・エクspander (BE) を経て、断面の拡大された平行光の光束となりフィルタ (F) で減光され、ライト・ガイド (LG₁), 偏光子 (P), 入光側スリット (S₁) を通って、試料 (F) のせん断面に垂直に入射される。試料を通過した光束は、受光側スリット (S₂), 検光子 (A) を通って、ライト・ガイド (LG₂) に誘導されて、光電子増倍管 [日科工 PH₃ 型] (PM₁) に受光される。受光された光エネルギーは、PM₁ および増幅器 (LE₁) で構成される 光電変換装置 [日科工 NLD-1 型] で電力に変えられ、最後にレコーダーのペンを作動し、3 ペンレコーダー [理化電機高速型 3 ペンレコーダー B-38] (R) の一つのチャンネルに記録される。また、光源の発する光強度のゆらぎを監視するために、モニターから取り出した光束を光電子増倍管 (PM₂) で受け、増幅器 (LE₂) で増幅し、レコーダー (R) に記録するようにした。一方、差動変圧器 (M) で検出されるトルクは増幅器 (Y) を経てレコーダーに記録される。スリット S₁, S₂ は扇紙形とし、中心がコーン・プレートの軸から 20mm の所に位置するようにした。なお、本装置の光学系は、必要に応じて、偏光子 (P) および検光子 (A) の透過軸を光の進行方向と垂直な面内で任意に選択できるようになっている。あらかじめ、偏光子 (P) の透過軸と検光子 (A) の透過軸が直交するようにし、試料の代わりにベレーク・コンペンセーターを光路に挿入し、リターデーションと透過強度 (レコーダー・チャート上で mV) の関係を求め、光電変換系および増幅系が正常に作動し、透過光の強度とレコーダー上に記録された電圧 (mV) とが比例していることを確認した。

石英製のコーン・プレートの直径は 80mm, コーン角は 0.865°, 2.06°, 2.15°, 3.85°, 4.04° のものを用意した。

3. 実験

3.1 測定

コーンの中心から距離 20mm 離れた所にスリットの中心が通る巾 1mm, 中央円弧長 2mm の扇紙形スリットを用いた (Fig. 2 参照)。

偏光子および検光子の透過軸の方向を選択し、次のような 3 つの場合について測定するようにした。せん断方向を 1, 光の進行方向すなわちせん断面に垂直な方向を 2 とし、

- $\phi = \pi/2$ の直交偏光子系 (図 3, a), この場合、透過光強度を I_x と表す。
- $\phi = 0$ の直交偏光子系 (図 3, c), この場合の透過光強度を I_E と記す。
- $\phi = \pi/2$ の平行偏光子系 (図 3, b), この場合の透過光強度を I_r と記す。なお、測定値はブランク状態 (試料なし) の I_r を 100 とし、透過率で表すことにする。

上記の装置を用いて、種々のせん断速度 ($2 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$) のもとで、定常せん断変形中および応力が定常に達するまでの状態の、応力および上記光学量 I_x, I_E, I_r を測定した。測定温度は、すべて室温 (20°C) である。

Fig. 2. Slit geometry.

Fig. 3. The geometry of the optical system.

1: Flow direction. 2: Direction of light propagation. 3: Radial direction of the cone and plate.
 OP: Transmission axis of the polarizer
 OA: Transmission axis of the analyzer

3・2 試料

NCA 法により重合して得た平均分子量 $\bar{M}_w=51$ 万の PBLG (ポリ- γ -ベンジル-L-グルタマイト) の 1, 1.5, 2, 3, 3.5, 5wt% の *m*-cresol 溶液を用いた. 7 (%)以下の溶液は, すべて等方性相である.

4. 光学量に対する考察

流動中の溶液の複屈折を測定する装置・方法はこれまでも多数発表されているが^{(2),(3),(4)}, この流動光学測定装置の特長は, 従来から高分子皮膜の流動光学的研究^{(5),(6)}に利用されてきた透過強度法によって, 複屈折を測定するのみならず, 複屈折を測定できない場合でも, 3・1 に記したような諸種の光学量の測定によって, 高分子液晶のような複雑な構造の系の流動中あるいは応力緩和中の構造変化に関する情報を得ようと意図する所にある.

ここでは, 透過強度法によって複屈折を測定する場合の光学量に対する若干の考察を述べることにする.

簡単のために, Fig. 4 のように, 直交偏光子系の間に, 理想的な一軸複屈折体がある場合を考える. OP を偏光子の透過軸, OA を検光子の透過軸とし, OT を複屈折体の光軸とする. 光は, 紙面下から紙面に垂直方向に進むものとする. OP と OT のなす角を φ とする. この場合の透過光強度 I は, この複屈折を $\Delta n = n_\gamma - n_\alpha$ とすると,

$$I = A^2 \cdot \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot d \cdot \Delta n}{\lambda} \right) \quad (1)$$

で与えられる. ただし, A および λ はそれぞれ, 入射光の振幅および波長, d は複屈折体の厚さである. したがって, もし複屈折体のリターデーション $\Gamma = d \cdot \Delta n$ が連続的に変化するなら, I は φ が一定の場合, $\Gamma = N \cdot \lambda$ ($N=0, 1, 2, \dots$) で 0 となり,

Fig. 4. A uniaxially birefringent body between crossed polar system.

The light coming up from the other side of the paper.

OT: Optical axis of the sample
 OP: Transmission axis of the polarizer
 OA: Transmission axis of the analyzer

$\Gamma = \left(N + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda$ で極大値をとる, $\varphi=0$ のときは, Γ の値いかににかかわらず $I_E=0$ である (消光位). 今, 分子配向によって生じた一軸性複屈折楕円体が, 壁面またはコーン・プレート面に対して Fig. 5 のように位置すると仮定する. ここで, せん断方向を 1, 壁面に垂直な方向を 2, 液面に垂直な方向を 3 とする. 光を 3 方向から入射して, 複屈折 $\Delta n = n_\gamma - n_\alpha$ (主屈折率差) を測定するのもある (Rao 型, 等) が, コーン・プレート型を用いた今の場合には, 光の進行方向は, せん断面に垂直な 2 方向である. それで, 測定しうる複屈折 Δn は, 光の進行方向に垂直な平面で楕円体を切った際に生じる楕円の屈折率差 $\Delta n = n_\gamma' - n_\alpha$ となる.

Fig. 5. The geometry of a refractive index ellipsoid in a fluid between walls (cone and plate or bob and cup). Axis 1: Shear direction. The light passing through along the axis 2 in the case of cone and plate (present case). On the other hand, the light passing through along the axis 3, the direction being perpendicular to the fluid surface, in the case of traditional cylinder apparatus for flow birefringence.
 n_γ, n_α : Principal refractive indexes (n_γ : refractive index along optical axis).

仮に、 $n_\gamma > n_\gamma'$ ならば、この測定で得られる Δn は、Rao 型の 2 重円筒型流動複屈折測定装置を用いて得られる値よりも、小さな値をとるであろう。今の場合、Fig. 5 のように、流体のせん断方向を 1、流体の複屈折を $\Delta n = n_\gamma' - n_\alpha$ 、入射光の振幅を A としたとき、透過光強度 I は、式(1)と同じ形で表される。強度を透過率(%)で表すと、

$$I = \sin^2 2\varphi \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot d \cdot \Delta n}{\lambda} \right) \cdot 100(\%) \quad (2)$$

となる。測定は I が最も鋭敏になるように、 $\varphi = \frac{\pi}{4}$ に固定して行ったので、

$$I_x = \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot d \cdot \Delta n}{\lambda} \right) \cdot 100(\%)$$

$$I_y = \left[1 - \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot d \cdot \Delta n}{\lambda} \right) \right] \cdot 100(\%) \quad (3)$$

となる。消光位は $\varphi = 0$ だから、つねに

$$I_E = 0$$

となるはずである。 I_x, I_y は、リターデーション $\Gamma = d \cdot \Delta n$ の変化に伴って Fig. 6 のような対称的な波形を描くと考えられる。

なお、PBLG のように分子旋光性のある溶液については、旋光性による偏光解消の寄与が考えられるため、上述のような透過強度法が単純に利用できるかどうかは疑問である。そのような場合には、 I_x, I_y 以外の光学量例えば I_E の測定などによる検討が必要である。

また、高分子液晶系のようなポリドメイン構造をとっている系では、個々のドメインからの複屈折や旋光性（コレステリック液晶の場合）によるさまざまな程度の偏光解消が重なるため、透過強度法によって配向のメジャーとしての複屈折量を察知すること

Fig. 6. The variation of transmitted light intensities (I_x, I_y) with retardation.

はできない。このような系の場合には、流動方向が消光位になるように光学系を配置して、透過光強度 I_E を測定するのが有効である。ドメインを構成する微小な要素の複屈折体が流動方向にその光軸を平行に向けるように配向すると、複屈折体の光軸と偏光子の透過軸とのなす角 ψ は 0 に近づき、 $\sin^2(2\psi)$ が 0 に近づくので、 I_E が 0 に近づくと考えられるからである。なお、このようなポリドメイン系に関する取り扱い、続報において詳細に報告する予定である。

5. 結果と考察

PBLG 等方性溶液の流動挙動を Fig. 7 に示した。低濃度溶液の見掛けの粘度は、低せん断速度領域では、せん断速度に対して変化せず、ほぼ一定である。ある値より高いせん断速度領域から、せん断速度が増すほど低下している。流動挙動を対数流動曲線の形で Fig. 8 に示した。この図から明らかなように、5%以下の等方性溶液の流動曲線は、低いせん断速度領域では勾配 1 の直線となり、ある応力以上で上に凹の曲線に移ることがわかる。なお、Yang⁷⁾ は濃度 1.14(%) 以下の溶液について、せん断速度の広い範囲についての流動挙動を報告しているが、彼の結果から類推すると、我々の測定したせん断速度より更に大きいせん断速

Fig. 7. The apparent viscosity (η) of isotropic PBLG-*m*-cresol solutions as a function of shear rate ($\dot{\gamma}$).

Fig. 8. Flow curves of PBLG isotropic solutions.

Fig. 9. The variation of I_x with shear rate ($\dot{\gamma}$), measured simultaneously with steady state viscosity shown in Fig. 7. Fig. 10. The variations of I_x and I_e with shear rate for 5% PBLG solution.

度では、曲線は再び勾配 1 の直線に漸近するであろうと推定される。次に、 I_x とせん断速度との関係を Fig. 9 に示す。 I_x の $\dot{\gamma}$ に対する変化は、ある $\dot{\gamma}$ の値以上で波形を示し、この透過光の変化は、Fig. 6 に示されるように、試料のリターデーションの変化に基づいて生じていると考えられる。Fig. 10 は、5% 溶液において、 I_x と I_e を測定したものであるが、 I_x と I_e はちょうど式(3)から予想されるような、対称的な波形を示し、この考えを裏付けている。更に個々の分子が持つ旋光性の寄与を調べるために、3% 溶液について I_E を測定した。その結果を Fig. 11 に示す。 I_x 対 $\log \dot{\gamma}$ 曲線に、波形が現れているのと同じせん断速度領域の I_E の値はつねに 0 であり、個々の分子の旋光性による寄与は無視しうることがわかる。これらのことから、 I_x 対 $\log \dot{\gamma}$ 曲線に波形が現れるのは、溶液に複屈折が生じ、せん断速度とともに増加していくからだと考えられる。波形が現れ始めるせん断速度は、濃度が高いほど低い。この分子が配向し始めるせん断速度を流動曲線においてみると、図の鎖線のところとなり、すべて同じ

Fig. 11. The comparison of the variations of I_x and I_e with shear rate. Fig. 12. The birefringence Δn of the PBLG isotropic solutions as a function of shear rate.

せん断応力を与えていることがわかる。Fig. 9 に示されているような I_x の変化曲線を式(3)を用いて解析すると、各せん断速度における溶液の複屈折の値を求めることができる。

このようにして得られた定常状態複屈折 (Δn) をせん断速度 ($\dot{\gamma}$) に対して示すと Fig. 12 のようになり、 Δn は各濃度において、せん断速度の更に大きい所で、濃度によって定まる一定値に達するように見える。

以上、新しい方式による液体および液晶用の流動光学測定装置の概要を紹介し、PBLG 等方性溶液についての実験結果を一例として示した。この流動光学測定装置では、 I_x 、 I_y および I_E を測定することによって、複屈折、光散乱、旋光性の寄与を区別できるので、複雑な液体構造をもつ高分子濃厚溶液系や液晶系の研究に有用なものとなりうることが期待される。

6. 文 献

- 1) 浅田忠裕, 丸橋吉次, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **3**, 129 (1975).
- 2) Tsvetkov, V.N., "Newer Methods of Polymer Characterization", Bacon Ke ed., Chapter 14, Interscience Publishers (1964).
- 3) たとえば, Janeschitz-Kriegl, H., *Adv. Polym. Sci.*, **6**, 170 (1969).
- 4) 別所信夫, 尾崎邦宏, 倉田道夫, 日本レオロジー学会誌, **5**, 68 (1977).
- 5) Stein, R.S., S. Onogi, K. Sasaguri, and D.A. Keedy, *J. Appl. Phys.*, **34**, 80 (1963).
- 6) 小野木重治, 浅田忠裕, 福井芳治, 藤沢丈夫, 材料, **15**, 489 (1966).
- 7) Yang, J.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1783 (1958).