

平成 1 2 年度

卒業論文

高分子液晶の成形条件と
材料強度特性の相関

高知工科大学工学部
知能機械システム工学科
知能流体力学研究室

大谷 敏之
田盛 貴雄

目次

第1章	緒言	
1.1	はじめに	1
1.1	高分子液晶	2
1.2.1	種類	2
1.2.2	高分子液晶を用いたプラスチック	3
1.1	従来の研究及び本研究目的	5
第2章	押出成形による粘度測定	
2.1	はじめに	6
2.2	成形方法	7
2.3	実験装置の概要	8
2.4	計算方法	9
2.5	結果と考察	10
第3章	引張り試験	
3.1	はじめに	12
3.2	試験方法及び装置の概要	12
3.3	引張り試験の計算方法	14
3.4	結果と考察	15
第4章	電子顕微鏡での破断面観察	
4.1	破断面観察	19
4.2	結果と考察	20

第 5 章	加熱装置付き偏光顕微鏡による透過光強度	
5 . 1	はじめに	22
5 . 2	実験方法	23
5 . 3	加熱装置	24
5 . 4	透過光強度 (試料 1)	25
5 . 5	透過光強度 (試料 2)	31
5 . 6	透過光強度 (試料 3)	34
5 . 7	結果と考察	37
	結言	50
	付録 1	50
	付録 2	50
	付録 3	50
	参考文献	50
	謝辞	51

第1章 緒言

1.1 はじめに

自然界に存在する一般的物質は常温・常圧のもとで結晶（固体）・液体・気体の三態のいずれかの状態（相）で存在しており，その状態は温度・圧力によって変化する．気体および液体は，原子あるいは分子がランダムに（等方的に）並んでおり，固体は3次元すべての方向で規則正しく配列している．しかし，液晶状態を示す物質は一般の物質とは異なり，結晶から液体には直接転移せず，分子が規則正しく並んだ結晶と，無秩序に並んだ液体の中間に当たる状態（相）を経て液体になる．この状態にある物質は，ある種の性質が光学的に強い異方性を持ち，しかもある程度の流動性を示す．従って液晶は液体と結晶の中間物質という意味から中間相（mesophase）とよばれることもある⁽¹⁾．

液晶に関する研究は特性，製造法，そして利用法に至るまで数多く行われてきた．そして，外部刺激に高い応答性を示す低分子の液晶を利用し，パソコンやワープロ，テレビなどに使われている液晶ディスプレイが製品化された．一方，高分子の分野でも Kevlar[®] 繊維(poly(p-phenylen -terephthalamid)) を商品化したことから高性能高分子をめざす研究が始まり，防弾チョッキなどに代表される高強度・高弾性率繊維やプラスチック，フィルムなどが多く市販化されている．(表1)

表1 市販の液晶性高分子材料

メーカー	商標
ユニチカ	ロッドラン [®]
三菱化成	ノバキュレート [®]
出光	出光 LCP [®]
住友化学	スミカスーパーLCP [®]
日本石油	ザイダー [®]
東ソー	エコノール [®]
ポリプラ	ベクトラ [®]
上野製薬	UENO LCP [®]
デュポン	ゼナイト [®]
東レ	シベラス [®]

1.2 高分子液晶

1.2.1 種類

高分子液晶(Liquid Crystalline Polymer)[LCP]は、濃度転移型(ライオトロピック)液晶と温度転移型(サーモトロピック)液晶に分類される。「ライオトロピック液晶」とは多成分溶液において溶質の種類や濃度変化過程で液晶相を示す物質であり、高分子系では芳香族ポリアミド、芳香族ポリアゾメチン、芳香族ポリイミドなどがあり、高強度・高弾性率繊維に使用されている。一方、「サーモトロピック液晶」とは、温度変化過程で液晶相を示す物質であり、高分子系では、ほとんどが芳香族ポリエステルである⁽¹⁾。さらに高分子系サーモトロピック液晶は、図1のように、その液晶構造の発現のもととなるメソゲン基が直接主鎖に入った直鎖状のもの(主鎖型LCP)と側鎖にのみ入っているもの(側鎖型LCP)があり、プラスチックやフィルムなどに使用されている。

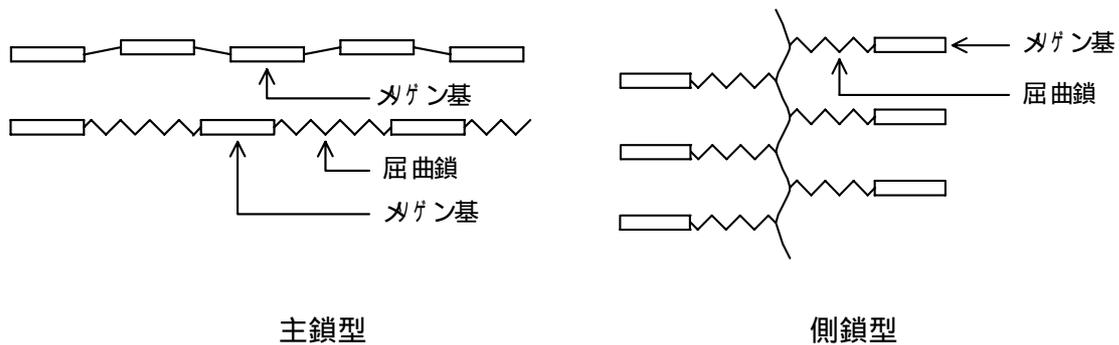


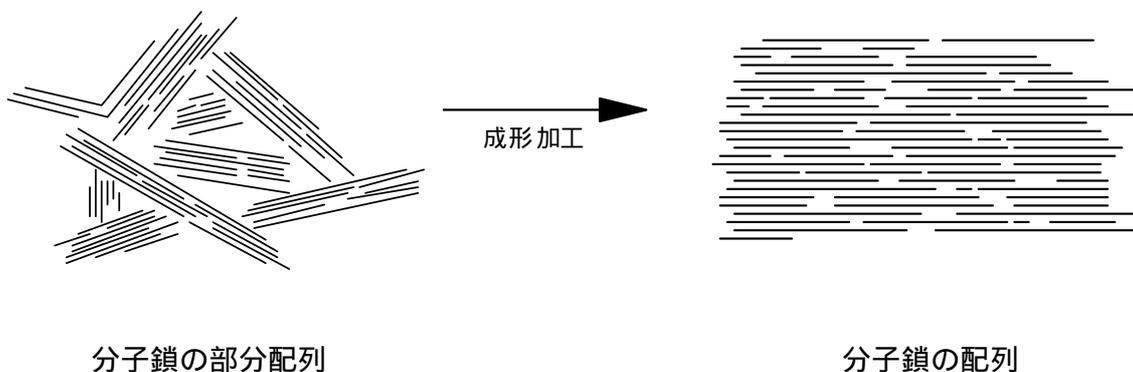
図1 主鎖型高分子液晶と側鎖型高分子液晶

1.2.2 高分子液晶を用いたプラスチック

現在、プラスチックなどの合成高分子材料が主となって、旧来の金属材料や無機材料にとって代わろうとしている。このことは、わが国のプラスチック年間生産量が金属素材全体の生産量を上回っていることからわかる⁽³⁾。プラスチックには、我々の身の回りの日用品などに広く使われている汎用プラスチックと、主に工業用に使われる機械特性や耐熱性などの性能面で一段と優れたエンブラ、さらにもう一段上のスーパーエンブラがある。(液晶性を有する高分子材料によって成形されたプラスチックもスーパーエンブラである。)エンブラは金属やセラミックに比べて比重が小さく、400 までの相対的に低い温度で成形加工できる特徴を生かして、自動車産業分野を中心に高度の成長を続けているのは周知の通りである。そして、汎用プラスチックとエンブラに次いで、電子情報、精密機械、宇宙航空などの広い産業分野における技術革新の担い手となる素材がスーパーエンブラであるといわれている。

液晶性を示す材料によるプラスチックの成形には全芳香族ポリエステル系のサーモトロピック主鎖型 LCP が主に用いられる。その理由は、温度転移型であるため液晶形成に溶媒の必要がないのと、液晶状態あるいは熔融状態で射出あるいは押出成形をすると、成形時のせん断応力で剛直な分子鎖が流動方向に配向し、成形後の冷却により配向状態のまま固化するという特性を有しているからである。(一般の熱可塑性樹脂を押出成形しても押出後樹脂が冷却固化するまでに配向緩和が完了してしまう)

その結果、ガラス繊維強化複合剤に匹敵する高強度、高弾性率成形品を与えることから自己補強型プラスチックなどとも呼ばれ注目されている。



またそれらは耐熱性，耐薬品性，耐放射線性，低線膨張率などに優れた材料特性を有するとともに，分子鎖が剛直なために絡み合いが少なく，ある領域内では，ネマチック相を形成しているので，せん断下での粘性が低く分子配向などの物性制御が比較的容易であるという利点がある．

しかしながら，芳香族性，液晶性を最大限突き詰めていくと確かに強い力学特性が期待できるが，その反面極めて融点が高くなり，本来の力学特性が芳香族性・液晶性のいずれかを犠牲にしない限り熔融加工できないことになり，高性能高分子材料としての応用面に関してかなりの制約を受けざるを得なくなる．例えば，きわめて剛直性の高い PPTA や PBzT はきわめて融点が高く熱分解温度をはるかに超えており，ライオトロピック LCP であることを利用した溶液成形によってしか繊維，フィルムに成形できない．また，ポリ (p-hydroxybenzoic acid) は特殊な高温圧縮成形法により成形体が得られるがその力学特性は高強度，高弾性率からはほど遠いものである．したがって，高性能 (高機械物性) 材料としての LCP の開発はおもに，代表的な剛直鎖棒状高分子であるポリ (p-hydroxybenzoic acid) (融点 610) や，ポリ (p-phenylterephthalate) (融点 600) などを共重合などによって分子の異方性をなるべく低下させずに融点を低下させることをめざして行われてきた．具体的には，以下に上げるような構造の導入が考えられ製品化されている．

屈曲性脂肪族鎖の導入

芳香族環上への置換基の導入

剛直鎖どうしの共重合

剛直な非直線性構造の導入

この から までの方法は，溶融液晶の安定を損なうことなく融点を降下させ，成形加工性を向上させる有効な方法である．プラスチックに使われる LCP においては多くの場合の剛直鎖どうしの共重合が用いられ，いくつかの共重合させる剛直鎖があげられているが，現在の段階では HNA (hydroxy naphthoic acid) を用いた共重合が他の共重合させる剛直鎖よりも，融点を下げる効果が大きく，HNA ユニットが多く導入されるほど機械物性，紡糸性にすぐれている．そして HBA (hydroxybenzoic acid) と HNA の共重合によって作られたものは，現在商品化されているサーモトロピック LCP の中で最高レベルの機械物性を有していると言われている⁽⁴⁾．

1.3 従来の研究及び本研究目的

上記のことからわかるように、LCP の持つ弾性率や引張強度などの機械的特性を最大限に引出すためには、加工時の分子配向を高める事が液晶プラスチックを設計する上で重要になってくる。しかし、芳香性、液晶性を最大限につきつめていくと、さまざまな技術を用いることによって今よりもさらに力学特性が期待できるが、その反面極めて融点が高くなり、本来の力学特性か芳香性・液晶性のいずれかを犠牲にしない限り溶融加工できないことになり、高性能高分子材料としての応用がかなり難しくなる。(実用化レベルのフィルムや成形品の弾性率・強度は理論値からはるかに遠い値に留まっている。特に強度に至っては、汎用繊維で理論値の2~5%であり、スーパー繊維の登場でそれらの3倍の強度向上が実現出来たと言っても理論値に対する達成率は10%をようやく越える程度である) そのため、高性能材料分野における芳香族系高分子の開発には、材料の持つ高度の特性と加工性を両立させることが必要となってくるが、液晶の研究は現在もディスプレイ開発に基づく電磁場特性やメカニズムがほとんどであるため、加工プロセスに関するものは少ない。そこで本研究ではサーモトロピック主鎖型 LCP の押出成形における成形条件と強度特性の関係について調べることを目的とした。

第2章 押出し成形による粘度測定

2.1 はじめに

高分子の成形加工では射出成形法，押出成形法が多用されている．押出し成形法は成形材料を加熱融解して粘性流動状態にし，ダイスから連続的に押出して成形する方法である．そのため，連続した断面形状を持つフィルム，シート，パイプ，ホース，電線被覆，モノフィラメント等の一定断面形状を有する長尺成形体の製造に適している．そしてその成形方法から，量産に適している．次に射出成形法は，成形助剤としてポリエチレンやポリスチレンなどの熱可塑性樹脂を加えた成形用原料を成形機の加熱シリンダ内で加熱，混練して流動性を高め，ノズルから金型内に圧入して冷却固化させる方法であり，寸法精度のよい複雑な形状の成形体の大量生産に適している⁽³⁾．

押出成形機はプラスチック加工機械生産の第2位を占め，1位である射出成形機の生産台数の約1/6である．しかし，押出成形法で生産される上記のようなプラスチック製品は最も多く，全プラスチック製品の約50%を占めると推測され，射出成形機で作られるものよりはるかに多い．従って，押出成形法は，プラスチック成形加工法の中で重要な成形法であるといえる．

そこで今回の研究では押出し成形機（島津フローテスタ CFT-500D）を用いて成形し，粘度測定を行った．（フローテスタ CFT-500D 型は圧力範囲を幅広く選択でき，実際の操業条件で測定できることが特徴で，実用性の高いデータを得ることができる．また，回転型粘度計では測定できない高粘度の試料の測定を行うことができる計測器である．）

2.2 成形方法

試料として全芳香族系サーモトロピック主鎖型 LCP である。ポリプラスチック(株)の Vectra A950[®]を使用する。Vectra[®] は、緒言で述べた HBA(4-hydroxybenzoic acid)と HNA(6-hydroxy-2-naphthoic acid)を用いた剛直鎖を共重合させており、高い物性値を持っている。(構造式を図 2.1 に示す)

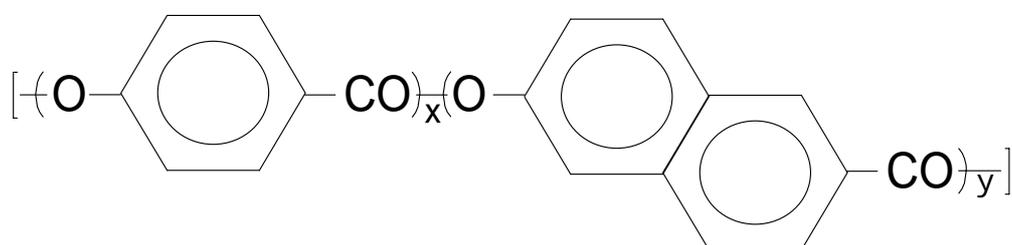


図 2.1 Vectra A950[®] 化学構造式

Vectra A950 は芳香族ポリエチレン系であるため吸水性がある。そこで、実験の前処理として試料を 50 で 12 時間、140 で 5 時間乾燥させた。そして、乾燥させた試料を定荷重細管押出型レオメーター(フローテスタ CFT-D 形, 株島津製作所)を使用し、熔融した試料を約 2.5g 計測し、直径 1mm のダイから成形温度を 290 ~ 350 で、シリンダー圧力を $4.9 \times 10^5 \text{Pa}$ ~ $9.8 \times 10^6 \text{Pa}$ で変化させ、常温中に約 10 秒間で押し出し成形し、その際の押し出し速度から試料の流動性、すなわち溶解粘度を求める。

2.3 実験装置の概要

フローテスタ CFT-D 形(図 2.2)はシリンダに挿入された試料を加熱および加圧し、溶融された試料をダイから流出させて試験する本体と、シリンダ内の温度、ピストン移動量の測定データから、せん断速度、粘度の算出をおこなう制御ユニットから構成される。

試料は、図 2.3 に示されるように、シリンダに投入され、シリンダの外側のヒータによって加熱され溶融され、分銅で発生させた力は負荷レバーによって増倍され、負荷軸を介してピストンに加えられ、シリンダの外側のヒータによって過熱され溶融された試料をダイから流出させる。ピストンのストロークはポテンションメータで検出し、計測装置で値を読み取り、押し出し時間とピストンストロークの関係から流量を求め、せん断速度、せん断応力、粘度を検出する。

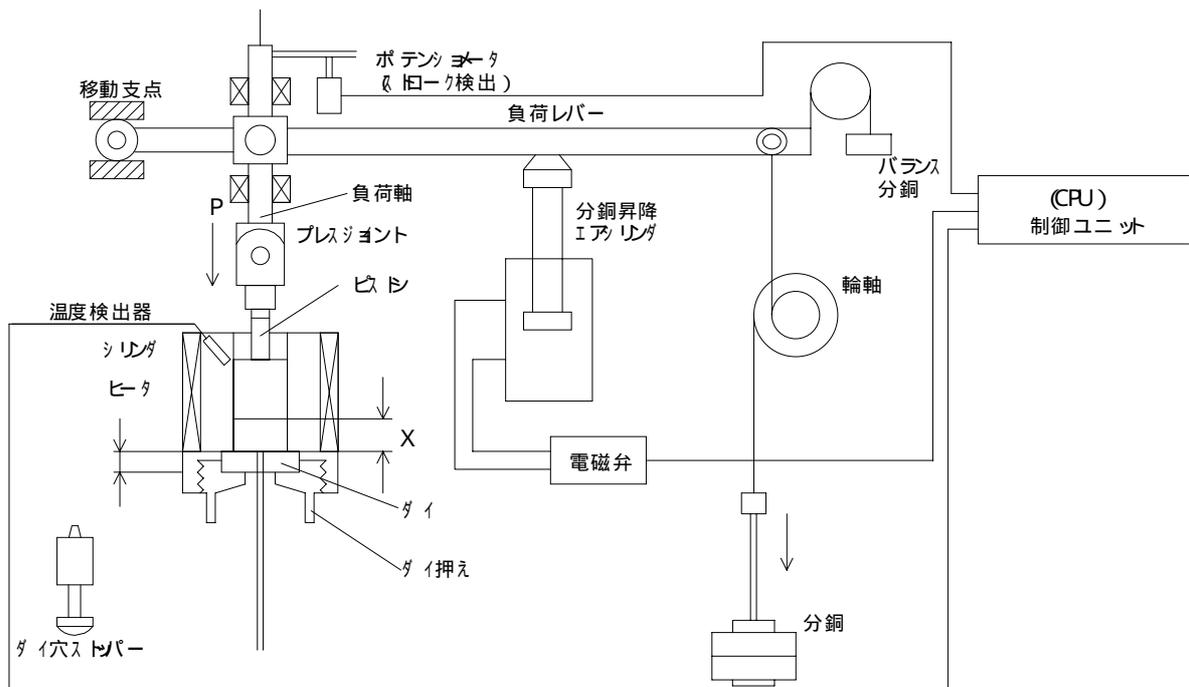


図 2.2 島津フローテスタ CFT-500D 形機構図

2.4 計算方法

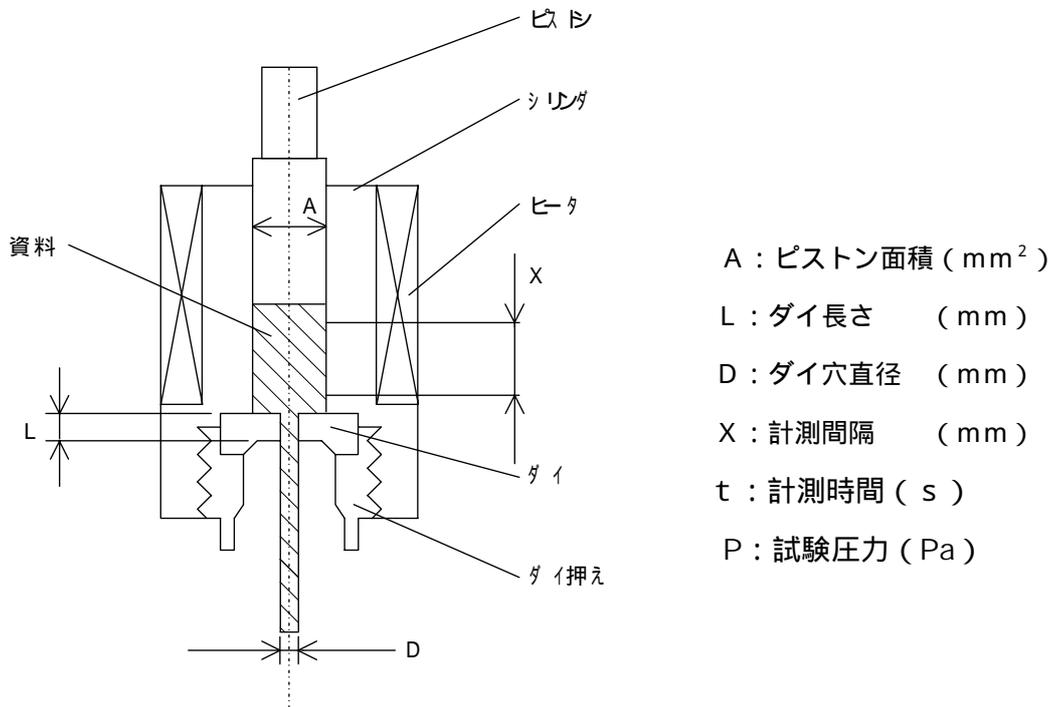


図 2.3 島津フローテスタ CFT-500D 形機構図 (シリンダ部構造)

A (ピストンの断面積) と X (計測時間 t に対するピストンの移動量) と t (計測時間) から流量 Q を算出し、それにより、粘度 を算出する。ただし、物質が流動するときは、一般に圧力が高いほうから低い方へ流れるため流動にその流動に必要な圧力損失が常に生じているが、この装置では、ダイの入り口、出口で生じる圧力損失を無視したもので、いわゆる見かけの粘度、見かけのせん断速度などと呼ばれている物で計測を行っている。なお、限定法と呼ばれる JIS K7210 (参考試験) の流量の計測法は、ピストン降下位置 3mm と 7mm における 1 秒あたりの試料押出量より求めると規定されている。CFT-500D では、計算開始位置を 3mm に終了位置を 7mm に設定して測定した物を流量とする。

2.5 結果と考察

図 2.4 に成形圧力を $9.8 \times 10^5 \text{Pa}$ で一定 (約 10 気圧) にし, Vectra A950 を押出成形した場合の成形温度と粘度の関係を示す。図中の縦棒はデータを数回取り, 標準偏差より求めた誤差の範囲を示している。

圧力を一定にした場合, 成形温度の上昇とともに粘度は減少傾向を示す。290 での粘度は少し再現性が悪く誤差は大きいですが平均が $134 \text{Pa} \cdot \text{s}$ であり, 340 では $14.6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ を示した。表 2 に示すように水の粘度は $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ である。このことから他のプラスチックに比べ粘度が低いといわれている LCP であっても, 340 という高温にしても水の約 1 万 5,000 倍もの粘度があるということがわかった。また, 成形温度の差が 50 で粘度に $120 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 近くも差があることから粘度と成形温度の依存性の強さがわかる。これは溶融時の温度によって分子鎖の絡み合いが徐々に減り棒状構造になったため流動抵抗が減り, このような結果が現れたと考えられる。成形温度をあげれば粘度のさらに粘度の低下が期待できるが, 成形温度を上げ過ぎると試料が熱分解を起こすため, 345 までしか計測できなかった。

続いて, 図 2.5 に Vectra A950 を成形温度一定で押出成形した場合のシリンダー圧力と粘度の関係を示す。図中の縦棒は先ほどの図と同じ誤差のバーである。

成形温度を一定にした場合, 図 2.4 に比べて緩和ではあるがシリンダー圧力の増加とともに粘度は減少傾向を示す。これらより, 粘度は成形温度及び成形の圧力ともに依存性があることがわかる。成形温度が 345 以上上げられないため, 今後流動状態をよくするためにはさらに高い圧力をかける検討が必要である。

表 2 標準気圧における種類の液体の特性

液体	密度 kg / m^3	粘度 μ $\text{Pa} \cdot \text{s}$
ベンゼン	895	0.00065
原油	856	0.0072
ガソリン	678	0.00029
グリセリン	1258	1.49
水銀	13550	0.00156
水	998	0.001

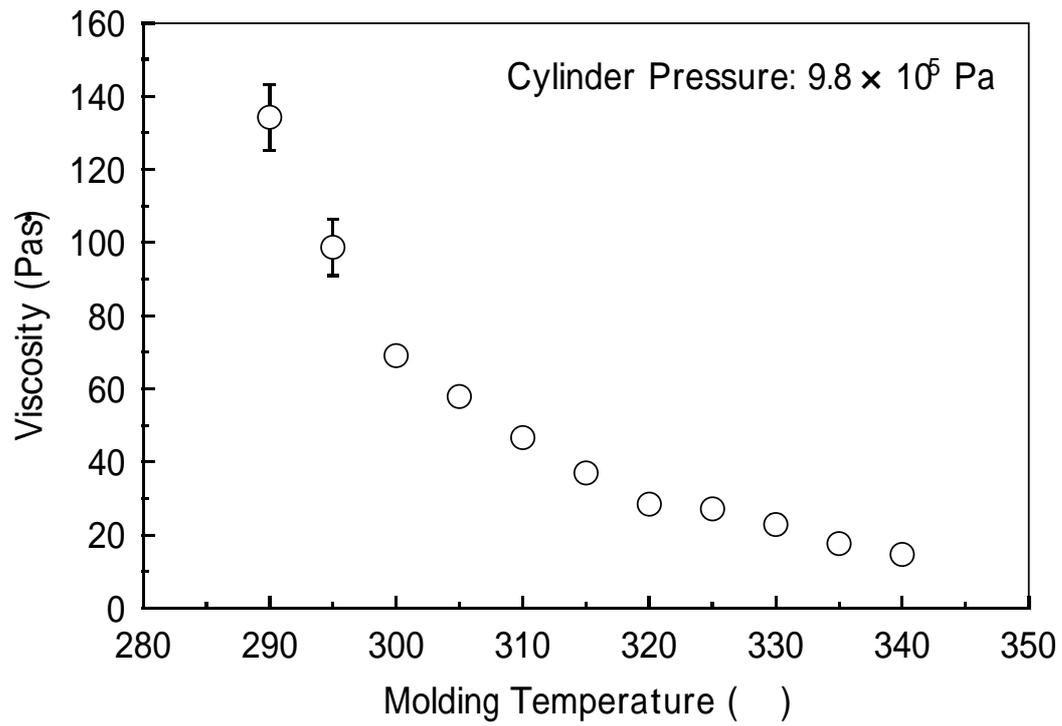


図 2.4 圧力一定時の成形温度と粘度の関係

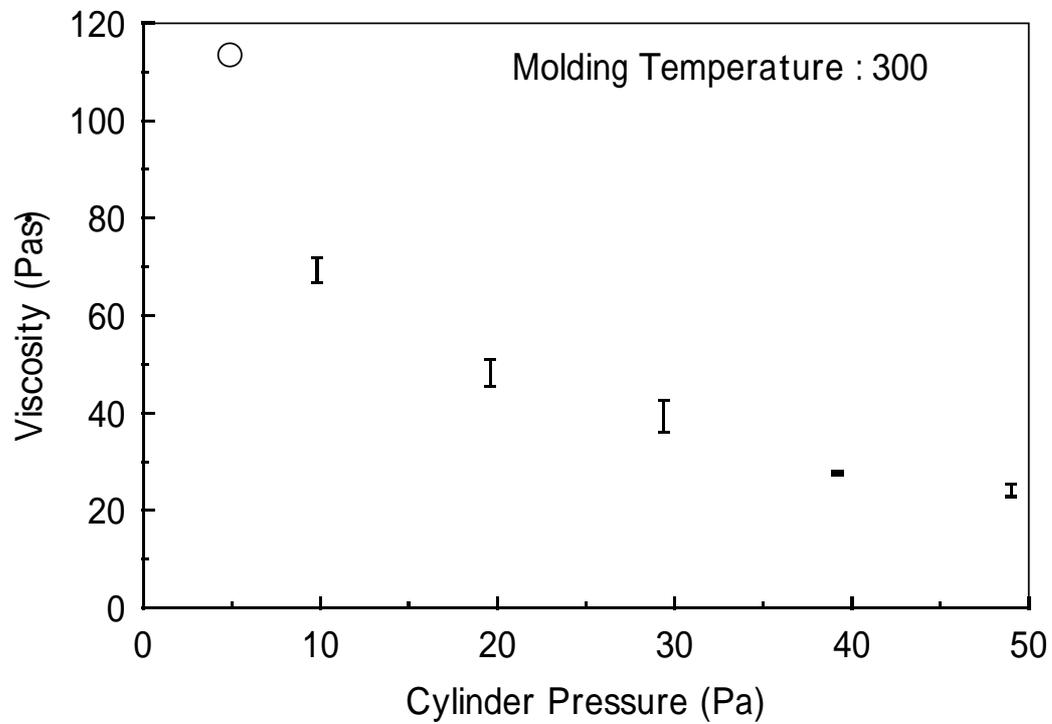


図 2.5 成形温度一定時の圧力と粘度の関係

第3章 引張り試験

3.1 はじめに

強度とは材料の破壊に対する抵抗力をいい、変形に対する抵抗力を含めることもある。強さを表す主な機械的性質として、引張り強さ、圧縮強さ、曲げ強さ、抗折力、ねじり強さ、せん断強さ、降伏点または耐力、弾性限度、疲れ強さ、クリープ強さなどがある。そのなかでも機械的性質を知る必要がある時にまず行われる材料試験が引張り試験である⁽⁵⁾。そこで本研究でも、成形試料の強度を知る方法として引張り試験を行った。

3.2 試験方法及び装置の概要

押出し成形によって作成した直径、約1mm、長さ60mmの棒状の成形物をインストロン型万能試験機(図3.1)で引張り試験を行う。(この時インストロン万能試験機でチャックされている部分は、片側15mmで、実際に引張り試験を行っている場所は30mmである)試験に用いたオートグラフAG-G形は一般に精密万能試験機と呼ばれており引張り試験の他に圧縮、曲げなど様々な試験に利用できるように設計されているが、今回の試験では引張り試験を行う。図3.1に試験機の機構図を示す。

上、下方つかみ具(2点止めチャック)に試料を固定し1分間に1mmの速度で、上方に引張り、オートグラフに標準装備されているロードセル(ストレインゲージを用いて引張り力、圧縮荷重を電气的に変換するもの)によって破断点荷重(引張り力)を求める。

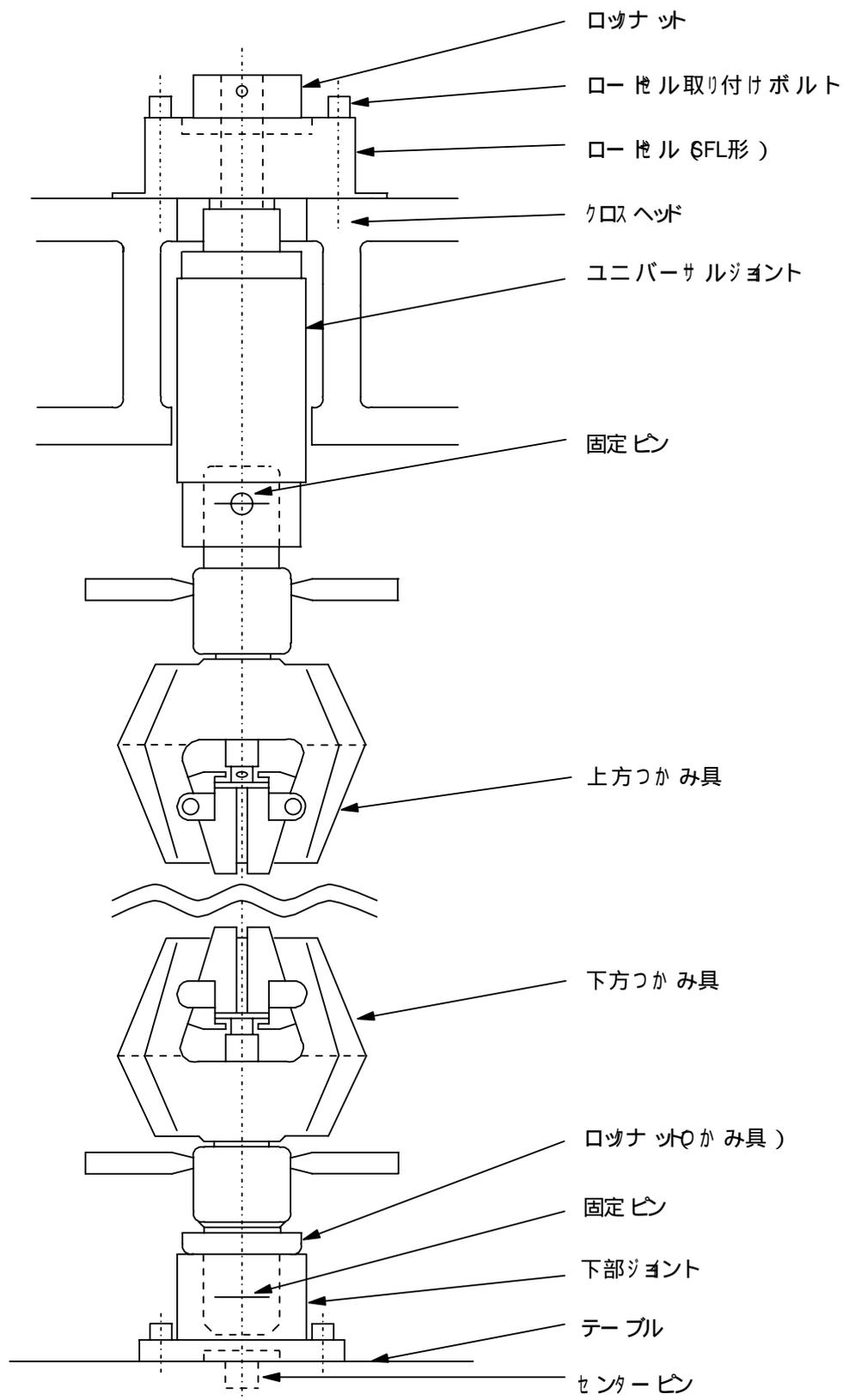


図3.1 島津オートグラフAG-100kNG形機構図
 (引張り試験治具外観)

3.3 引張り強度の計算方法

図3.2に示したオートグラフAG-100kNGの詳細図のD（試験片の直径）と，L（試験片の長さ）を任意に計り，付属のロードセルによって与えられたLoad（引張荷重）によってkN（張力）を算出する．

ロードセルの荷重検出部は，力を受けて変形する弾性体にストレインゲージが接着しており，力の大きさをストレインゲージの抵抗値変化に置き換えて電気出力に変換されたものと，試験時の条件から計測制御装置によって数値（kN）を算出する．

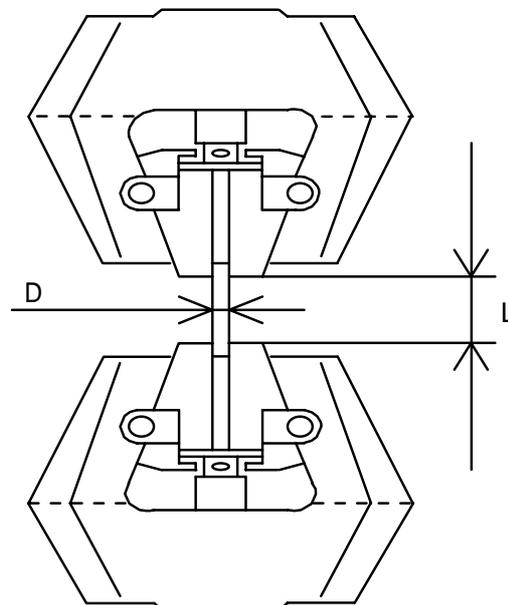


図 3.2 島津オートグラフ AG-100kNG 形機構図

引張応力(tension)

$$\sigma = \frac{2 \times \text{Load}}{\pi D L} \quad (\text{kN}) \quad (5)$$

D：試験片の直径

L：試験片の長さ

Load：引張荷重

3.4 引張り試験結果及び考察

この装置によって求められるのは引っ張り力(N)である。引っ張り強度(Pa)は、単位面積あたりの引っ張り力より求まる。実際には、局部収縮が起こっているため、その時々荷重をその瞬間の試験片の断面積で除した値(真応力という)になるが、今回は局部収縮を無視し、引張りの最大荷重をもとの断面積で除した値を用いた。

マイクロメーターを用いて試験片の直径を3点計測し、それらから90°回転させ同様に直径を3点計測した。図3.3に圧力一定の成形温度を変化させた試料の直径変化、図3.4に成形温度一定で圧力を変化させた試料の直径変化を示す。計測の結果、もとの側面幅と90°回転させた側面幅の誤差が数パーセントで収まったため、成形物の形状が円柱であると仮定し、6点の平均を断面積とした。

また、図より一部では成形温度、圧力においても成形物の寸法がダイ穴の直径の1mmより大きい値を示している。これは水のような一般の液体が吐出口付近で収縮するのと反対の現象であり、プラスチックのような粘弾性(粘性と弾性の両方の性質を持つ)流体を押し出成形した場合によく見られる特有の現象である⁽⁶⁾。このような現象は、バラス効果と呼ばれ、原因としてはダイに粘弾性流体が圧入された時、入口付近から流線に急激な圧縮が生じ、そのエネルギーの一部が流体中の弾性機構に蓄えられ、これがダイの出口付近で開放されたためであると考えられる。そしてそれらは今回の実験では、それほど大きな変化は見られなかったが成形温度の影響が少しあり、温度ごとの寸法のばらつきが大きかったが、圧力の影響はかける圧力が極端に少ない場合にのみ、発生するという結果が得られた。

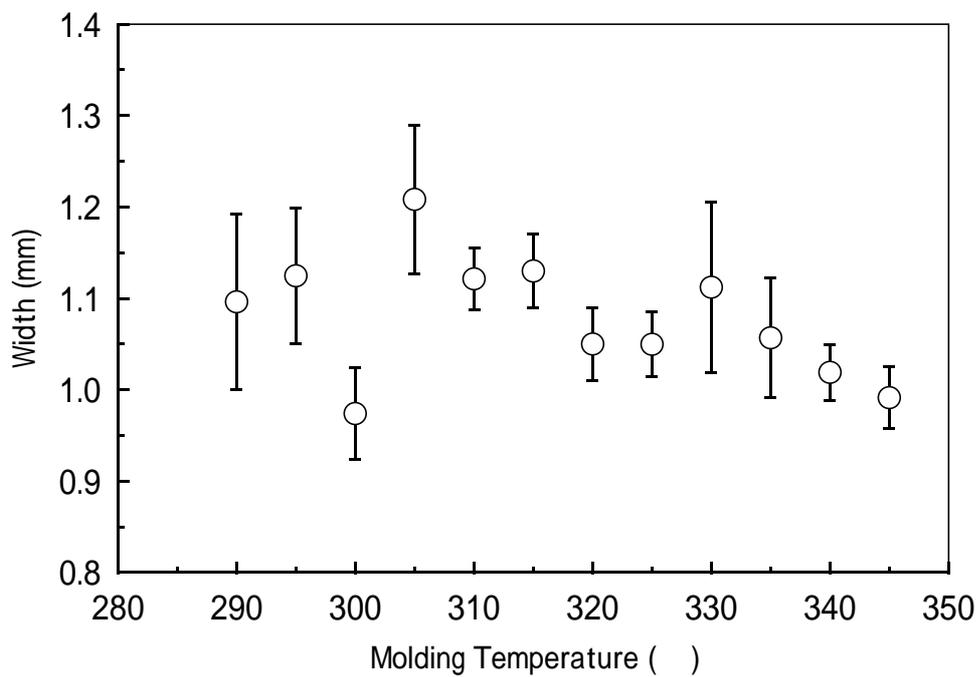


図 3.3 圧力一定成形での成形温度と試料幅の関係

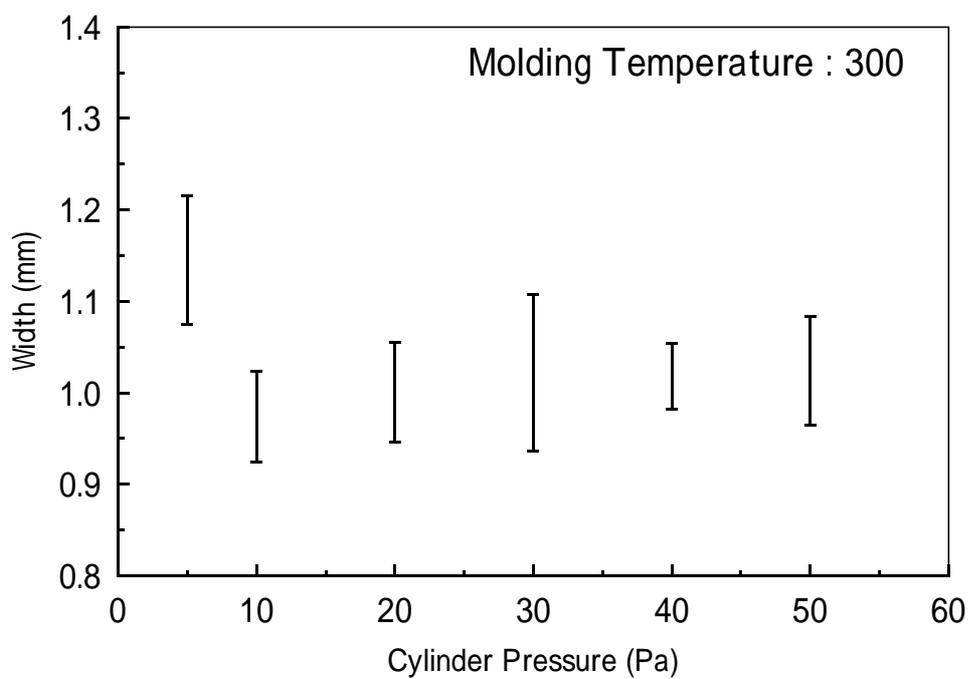


図 3.4 温度一定成形の圧力と試料幅の関係

次に、それらの条件で得られた成形物を引っ張り試験した結果を示す。

図 3.4 は圧力を $9.8 \times 10^5 \text{Pa}$ で一定にし、成形温度を変化させて成形した場合の引っ張り強度との関係を示す。この図においても縦棒は粘度測定時と同様、誤差を示す。

成形温度が 300 の時、引っ張り強度は最大値 147MPa を示し、他は 330 の強度が落ちているもののほぼ 80MPa ~ 100MPa 辺りを示した。これにより、ある成形温度範囲域で強い引っ張り強度を示すことがわかった。また、唯一高い値を示した 300 では、バラス効果が見られていない。しかも、表面に何か光沢のようなものがみられ、とてもよい形状をしている。それ以上の温度での成形物は形状がいびつであり、光沢もあまり見られなかった。つまりできるだけバラス効果を起こさないようにする必要があると考えられる。

以上のことから Vectra A950 の成形は融点と考えられる 280 辺りから熱分解が始まる 350 以下までが成形可能温度域なので温度に関しては 300 前後で成形するのが最も好ましいと言える。しかし LCP はシリンダー温度が高いほど分子の微分散化とフィブリル化が進行することがわかっている。シリンダー温度をさらに高くすることにより、LCP の補強効果が現れることが期待されるが、熱分解の問題がありこれ以上成形温度をあげることはできない。従って今後は、高温でのバラス効果を制御しつつ、加圧によるせん断力等の成形条件がフィブリルの形成に及ぼす影響の影響等について検討を加える。

次に、成形温度を 300 で一定にし、シリンダー圧力を変化させて成形した場合の引っ張り強度との関係を図 3.5 に示す。バーについては上部と同様である。

図より $4.9 \times 10^5 \text{Pa}$ (約 5 気圧) の圧力をかけたときに 90.6MPa と極めて低い値を示している。これはせん断応力の不足により分子の流動方向への配向が少なく、結果として強度の低下をもたらしていると考えられる。それ以上の圧力をかけた場合、圧力の増加とともに微量ではあるが強度の上昇が見られる。しかし、高圧になると粘度がかなり低くなるため、形状がいびつになり良い成形物が得られにくいという悪い点も見られた。つまり、圧力においても 10 気圧ぐらいから 30 気圧前後が理想の成形条件ではないだろうかと考えられる。

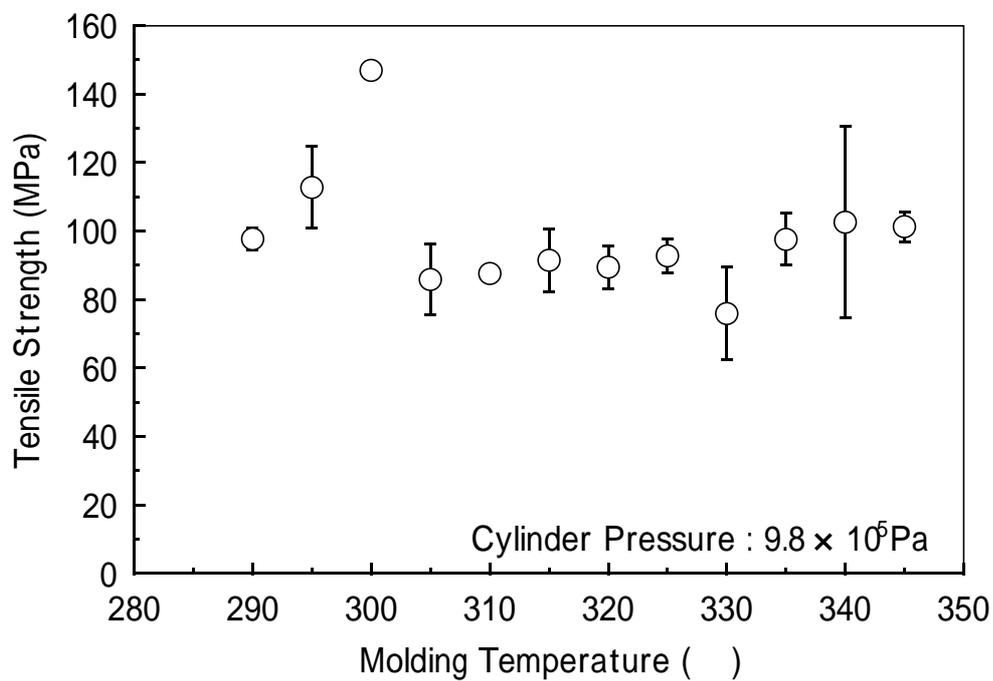


図3.5 圧力一定成形時の成形温度と引張り強度の関係

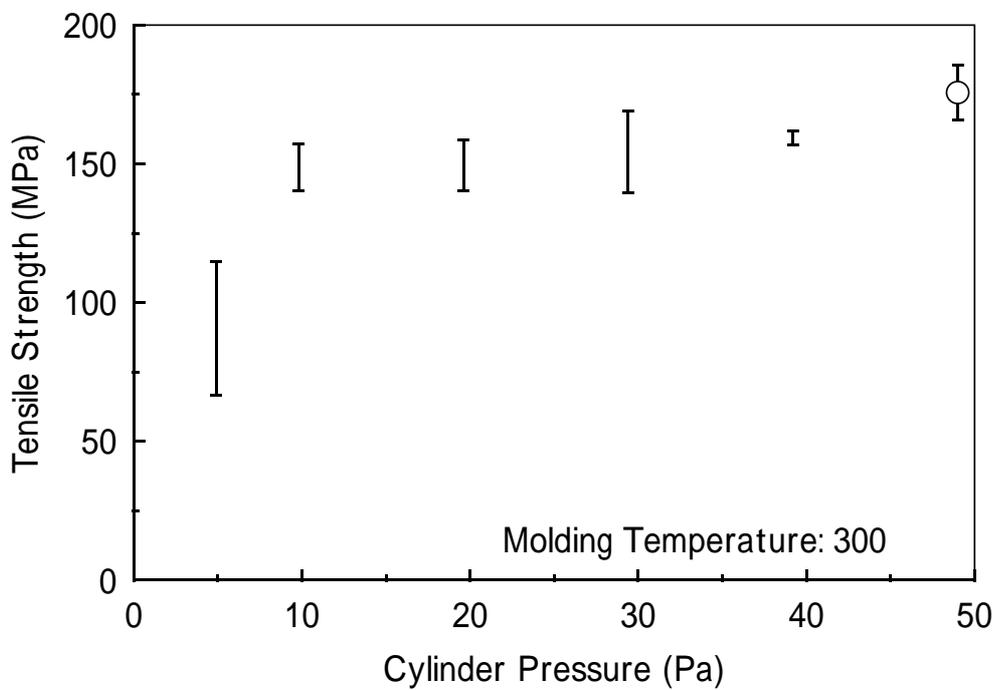


図3.6 成形温度一定成形時の圧力と引張り強度の関係

第4章 電子顕微鏡での破断面観察

4.1 破断面観察

単一分子の構造特性とそれらの集合による分子集団形態がモルフォロジーとして考えられているが、高分子では、単結晶のような特殊な場合を除いて、結晶と非晶部分が共存する複合材料であることが多い。つまり結晶と非晶部分の集合体から形成される凝集状態の特徴的な形態を意味している。高分子のモルフォロジーは、その化学構造や固体化するときの温度、圧力に依存して変化し物性に影響を与える。つまり成形条件に依存することが知られている。試料として用いた Vectra のようなサーモトロピック主鎖型 LCP は、液晶形成のために剛直な部分があるため、容易に伸張状態で分子配向しやすく、曲がりにくい。この種の LCP から形成されるモルフォロジーにはラメラ構造・バンド状構造・スキン/コア構造などがあるが、成形加工性を有する高分子の液晶状態からの成形試料にはスキン・コア構造が顕著に表れることが知られている⁽¹⁾。

そしてこれらは各種の光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて比較的容易に観察できる。そこで、電子顕微鏡を用いて引張り試験をした試料の形状及び、分子構造を観察した。

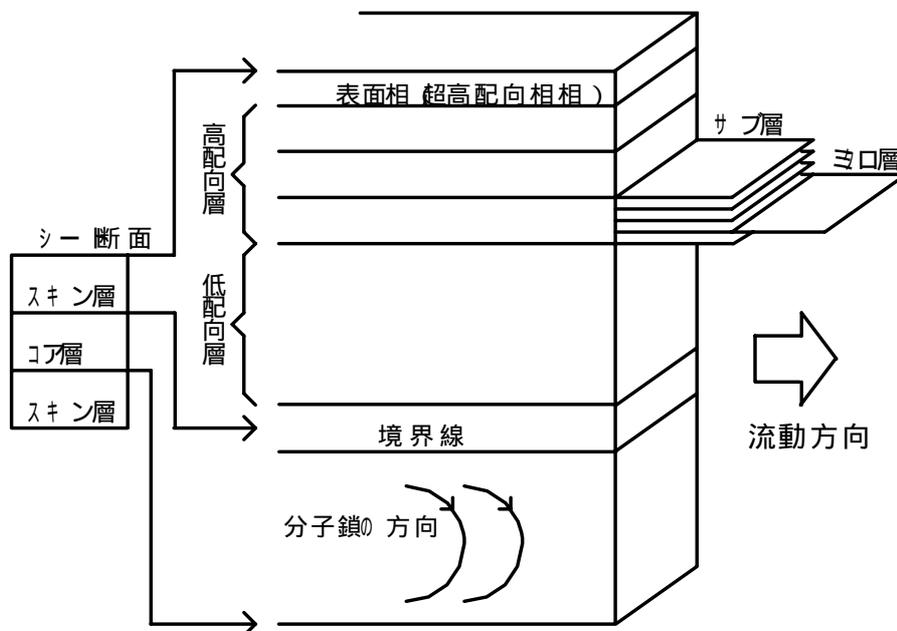


図 4.1 スキン/コア構造

4.2 結果と考察

図 4.2 にその破断面写真を示す。これより、破断面の至るところに気泡の形跡が見られた。この気泡の存在により有効面積が低下し、結果として引張り強度にかなりの悪影響を及ぼしていることが考えられる。

図 4.3 には破断面中央部の拡大写真を示す。実際、観察の結果、Vectra にもスキン/コア構造が見られた。写真で表されるのはそのうちのコアの部分である。表面部分（スキン）では高い分子配向性を示すが、試料内部で見られるこの構造（コア）は配向性が低く、それらの層の厚さは成形条件に依存することも知られている。今回の観察ではコアの部分が多く見られた。つまりまだ配向状態があまり良いとは言えない。一方、スキン構造のほうは、全章で述べたように引張り強度が高い値を示した 300 において表面にかなりの光沢がみられた。このことからスキン構造が発達した場合には成形物の表面をコーティングするような光沢を放つのではないかと考えられる。まとめると、このコア構造部分をできるだけ減らし、スキン構造部分をすることができた時、流動が大きく、強度にもよりよい結果が得られると考えられる。

また、LCP ではそれらの構造でフィブリル化する場合がある。より分解能の高い手法で観察したときに、一本の繊維はさらに細かい繊維状組織の収束されたものであることがわかり、その微細組織をフィブリルという。フィブリル化した時、ガラス繊維のような分子配向することで、強度・弾性率などの機械的性質に影響を与える。高粘度の LCP-1 マトリックス中に、低粘度の LCP-2 をブレンドしてフィブリル化させると、両者よりも優れた物性を持つものが得られ、相乗効果を示す場合があると報告されており、LCP のブレンドはとても期待されている。今回実験を行った Vectra A950 はガラス繊維などの補強剤が加えられていないグレードなのでこういったブレンドには適している材料と言える。しかし、フィブリル化は発生の原因もまたその太さも数千 から数十 に及び多用である^⑧。(太さに応じて、ミクロフィブリル、マクロフィブリルなどの名がつけられる場合がある)今後、成形条件によってフィブリル化にどのような影響がでるか検討する必要がある。

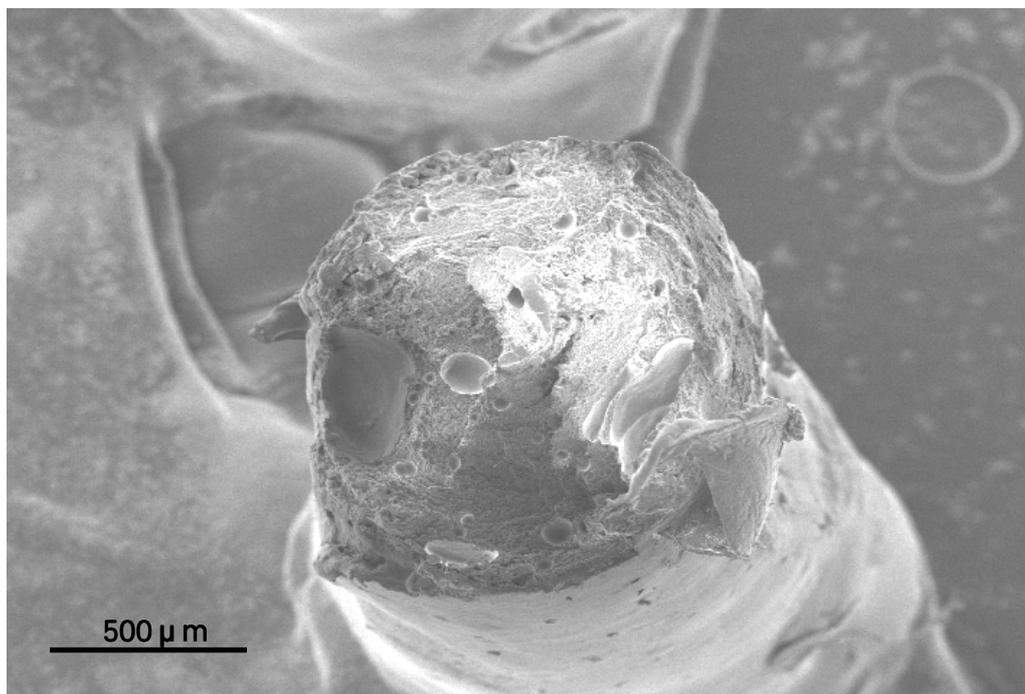


図4.2 破断面電子顕微鏡写真（巨視）

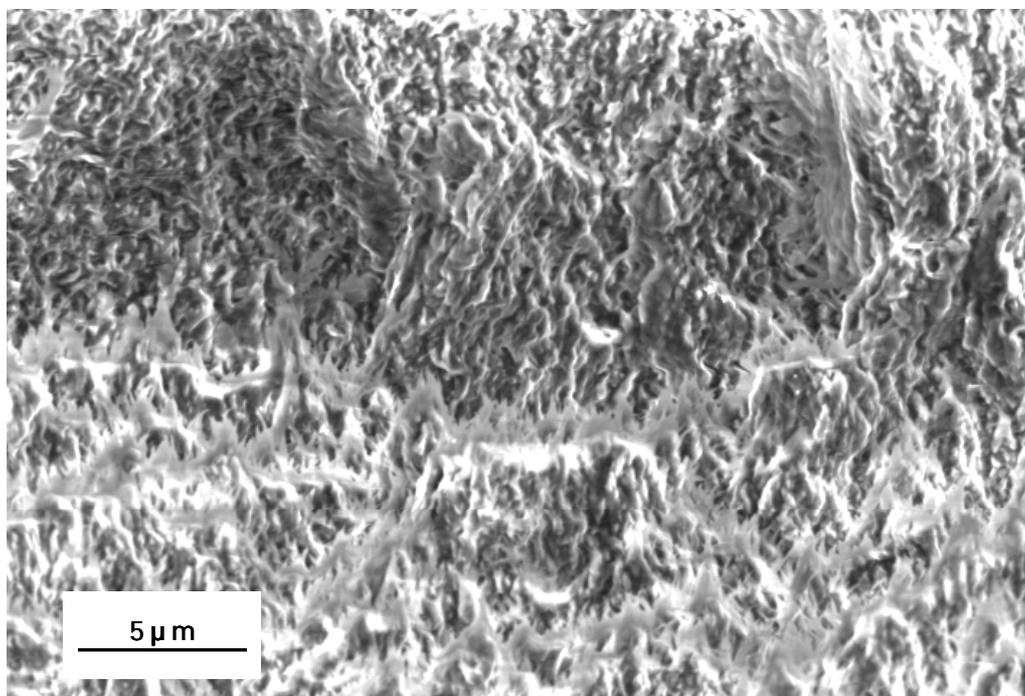


図4.3 破断面の電子顕微鏡写真
（中心部拡大）

第5章 透過光強度の実験

5.1 はじめに

液晶の持つ得意な流動特性及びそれらが強度に与える影響を知るためには前章で調べた．粘度などの巨視的なデータに加え，分子配向などの微視的なデータが必要になってくる．そこで次に Vectra A950 の温度変化過程で液晶相の構造・分子配列・相転移等を観察し，液晶組織における総計列に依存して起こる現象を調べる必要がある．

試料の光学的な性質を知るためには光学顕微鏡を用いなければならない．光学顕微鏡には，分子の配向方向を調べるための偏光顕微鏡や単分子膜等の非常に薄い（膜厚が1ナノメートル程度：100万分の1mm）薄膜（超薄膜と呼ばれる）を可視化するための表面プラズモン顕微鏡等をその良い例としてあげることができる．

図 5.1 に偏光顕微鏡の概略を示す．薄片を載せるステージの下にある少しブルーの偏光板が下方ポラー（ニコル）と呼ばれるもので，これは取り外すことはできず，常に入れてたまま使う．これだけを通して薄片を観察する状態をオープンニコル／開放ニコルでの観察と呼ぶ．

これに対し，対物レンズと接眼レンズとの中間の鏡筒部分に，出し入れ可能な形で偏光板が取り付けられている．これが上方ポラー（ニコル）と呼ばれるもので，これを入れて上下の偏光板を通して試料の光学的性質を観察する状態を，クロスニコル／直交ニコルでの観察という．複屈折を伴う液晶配向のスイッチングに応じて，透過光の偏光方向が変わるため，それらをクロスニコル状態の二つの偏光板で挟めば，光強度の変調が可能となる．

5.2 実験方法

電気炉を使用しスライドガラスを 240℃ に加熱し，その上に 2 種類の試料（ペレット状及び粉碎し粉末状にした物）を乗せ，加熱し熔融させ，薄く引き延ばし，カバーガラスをのせ再結晶化させる．

図 5.1 に偏光顕微鏡の略図を示す．

加熱装置によりその試料を，一定の速度で加熱し，偏光板と検光板が直交ニコルの状態にされた偏光顕微鏡によって温度における試料の状態を観察する．今回の観察では倍率を 100 倍にした．

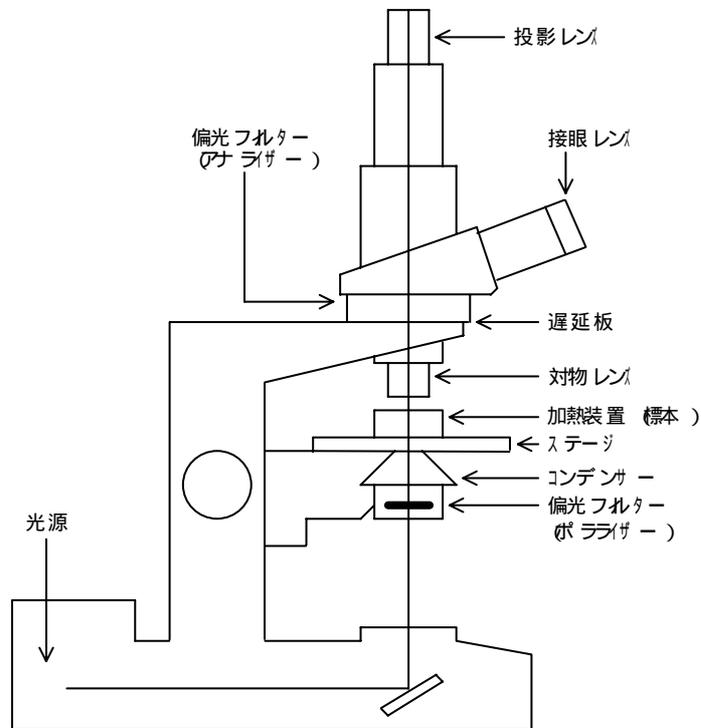


図 5.1 偏光顕微鏡

5.3 透過光強度測定に使用する加熱装置

加熱装置は、METTLER TOLEDO 社の FP900Thermosystem を使用した。FP900 System は FP90 コントロールユニットと FP82 ホットステージから成り、図 5.2 に FP82 ホットステージの概略図を示す。加熱板により試料を付着させたスライドガラスを上下から一定の速度で加熱する。冷却する場合はモータを使用しファンを回転させ空冷する。

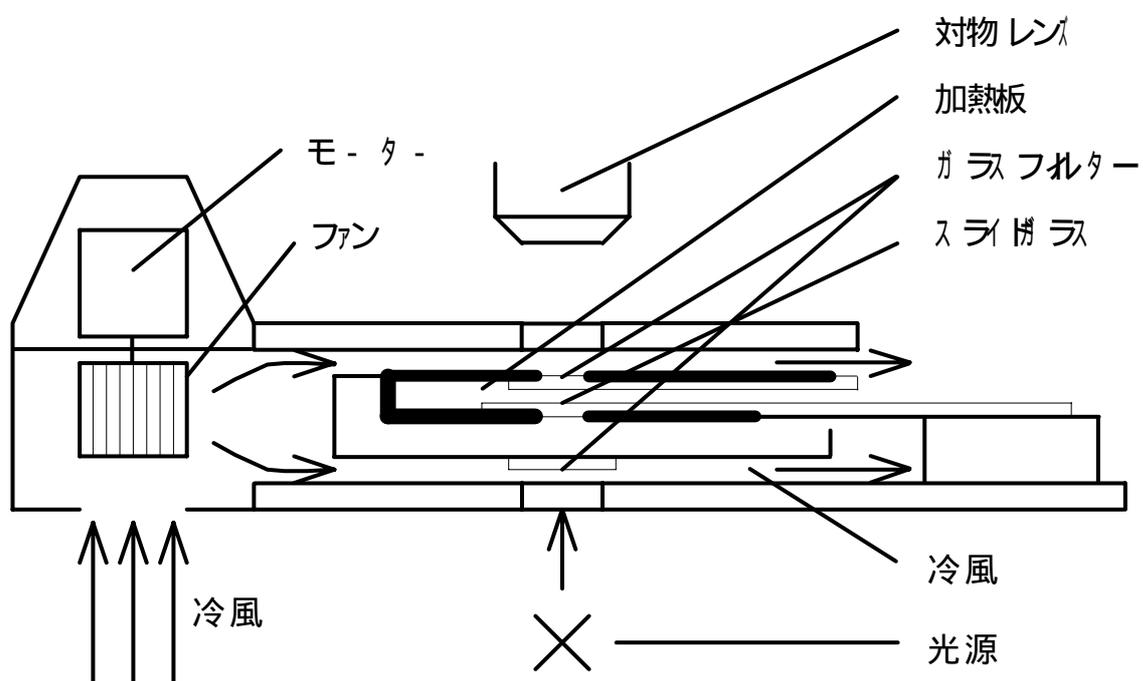


図 5.2 FP900Thermosystem

5.4 透過光強度（試料1）

図 5.3 に、この写真の光強度を縦軸、加熱時の温度を横軸に示したグラフを表す。次に、図 5.4 に偏光顕微鏡により、試料を加熱融解させた時の写真を表す。この試料では、温度を 280 まで急上昇させ、融解させるために試料を 30 分放置した後、1 分間に 1 という速度で昇温させたものである。

この図 5.3 のグラフを見ると、290 付近から光強度は急激に下がり、最低値を示した。そしてしばらくその状態を保ち、330 付近から、340 まで光強度はまた急激に上昇を示した。その後、最高値を示し、しばらくその状態を保った後、約 370 で光強度はまた降下を示した。また、この光強度の下降、上昇に伴いこの試料の流動が見うけられた。最初は茶色で少し隙間が開いている試料は黒く変色するにしたがって、その隙間が大きくなっている。これは黒くなった試料の隙間の周囲部分での流動を示している。図 5.4 (g) [290] 付近から試料は円状に流動が始まり、光強度が一定を示している。詳しく見ると隙間が開いている黒く縁取られた色の周囲の内側が、少しだが他の黒い部分よりも薄い色である茶色になっている。この茶色くなっている部分が、試料が流動を起こす前に一定場所での細かな動きを示しており、分子自身が動き初めていると考えられる。図 5.4 を見ると光強度の減少が表れている。図 5.4 (i) [300] 付近からは、流動は停止している。そして、次に、光強度がいきなり上昇する図 5.4 (o) [330] 付近で円状での流動がまた始まり、光強度が一定を示している図 5.4 (q) [340] 付近からまた流動は停止した。次に図 5.4 (w)[370] で光強度が低下しているが、このときは流動を示さなかった。

この試料が流動したことに関してだが、これはガラスプレートに試料を溶かして作成するとき、薄く作成するために左から右に滑らせながら溶解させた事と、プレパラートを試料の上に被せたときに、ガラスプレートとプレパラートの間に気泡が入るために、上から圧力をかけ気泡を抜いたために試料が平らにガラスプレート上に乗っていなかったことが原因だと考えられる。

次に光強度が下降、上昇している点からこの 2 つの点で試料はなんらかの転移を起こしていると考えられる。この試験に使用している Vectra A950 は HBA (p-hydroxy benzoic acid) と、HNA (2-hydroxy-6-naphthoic) というメソゲン基を 2 つ持っている。そのため 2 つあるうちのいずれかの分子の転移により、光強度は下降し、もう片方の分子の転移により光強度が上昇していると考えられ、転移する場所が 2 つあると考えられる。しかしこの事に関しては、まだはっきりしたことが言えないので、今後調べる必要がある。

この図 5.4 では見ることはできないが、実際、加熱中の試料が円状に流動を起こすときは、なんらかの作用が働き、1ヶ所が動きだしたことにより、周りの物質も連鎖反応を起こし流動が起っていることを確認できた。この現象は光強度の減少時と、光強度の上昇時の初頭にだけ起きた。

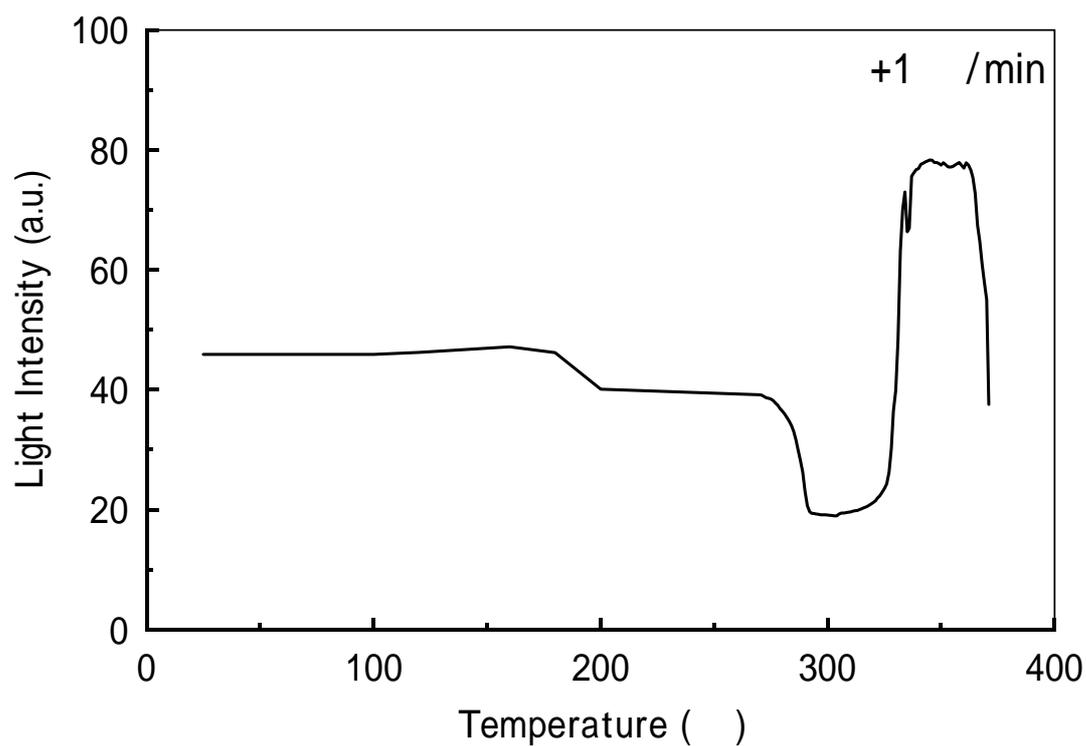


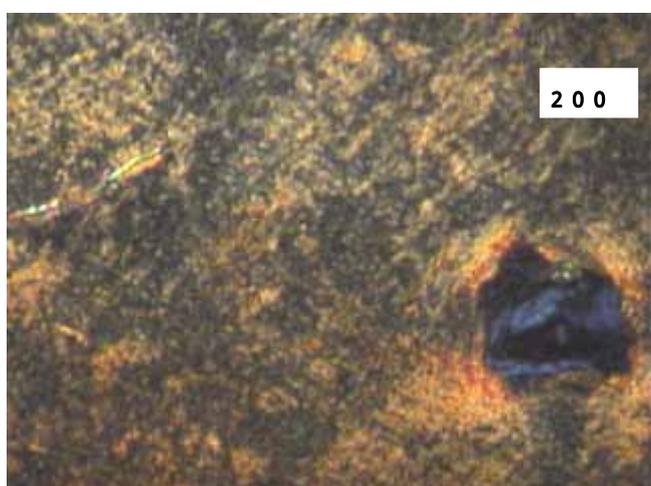
図 5.3 透過光強度と温度の関係 1



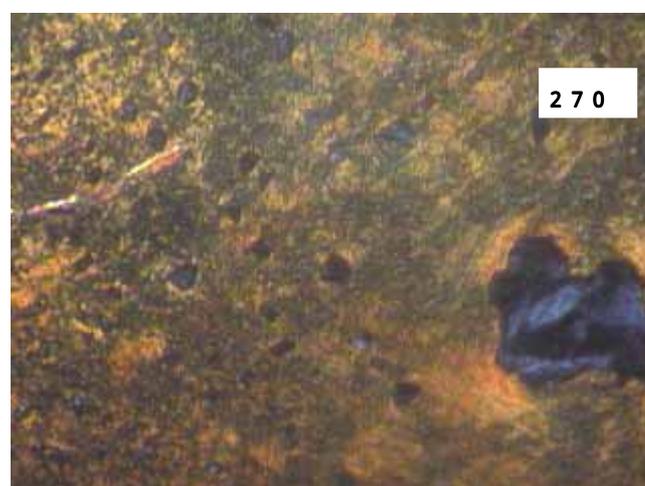
(a)



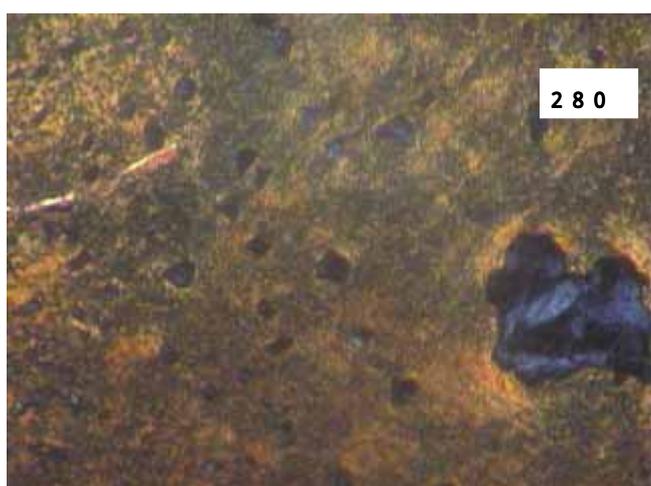
(b)



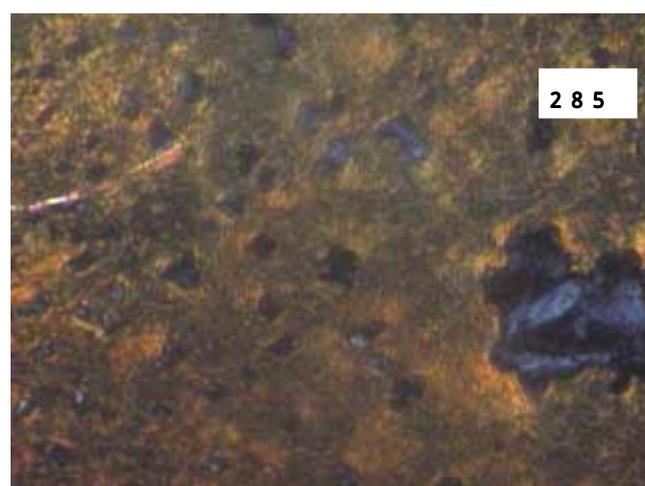
(c)



(d)

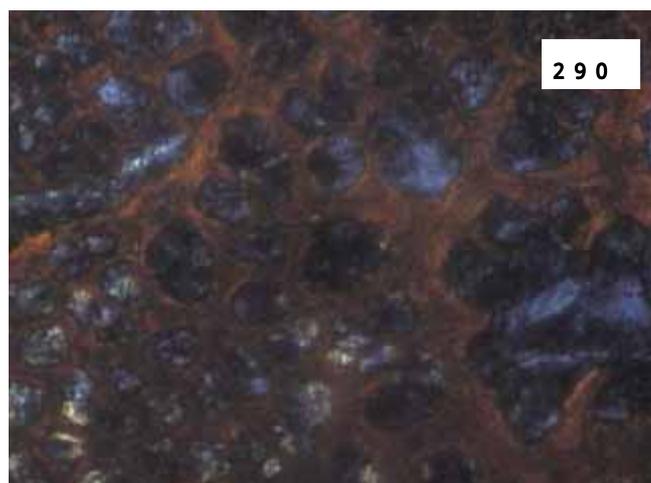


(e)

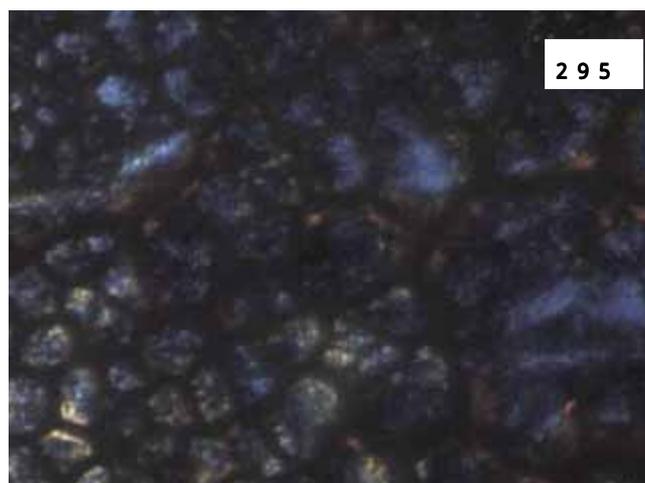


(f)

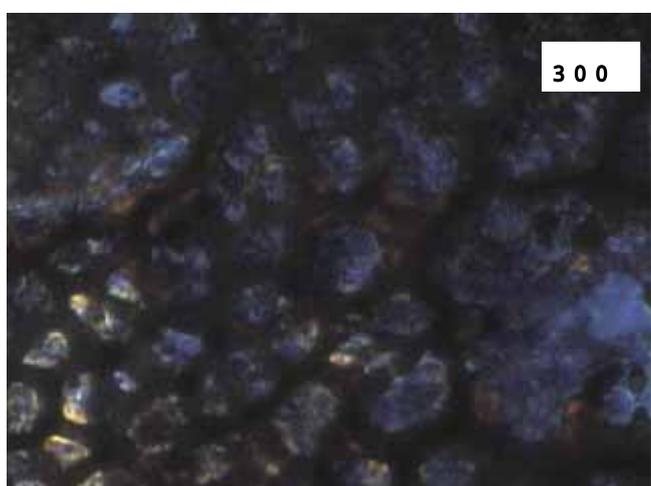
图 5.4 偏光顕微鏡写真 ((a)27 ~ (f)285)



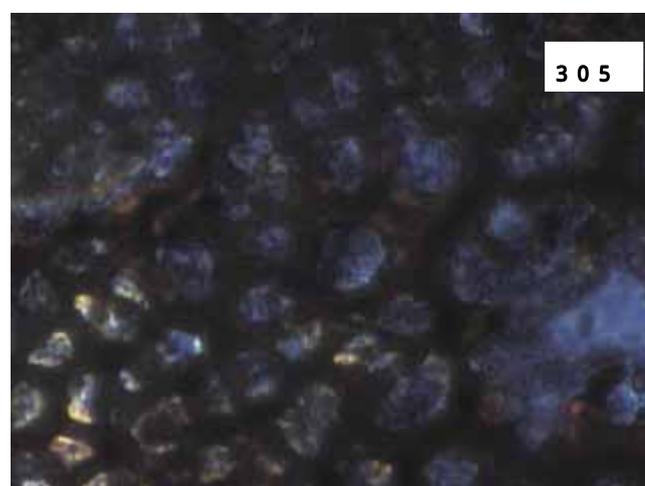
(g)



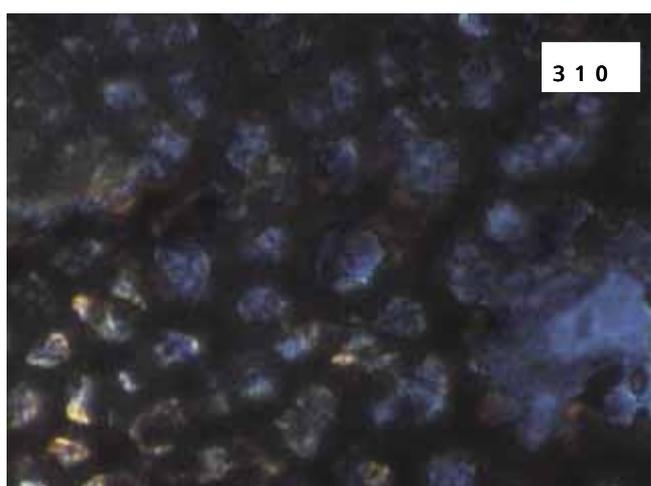
(h)



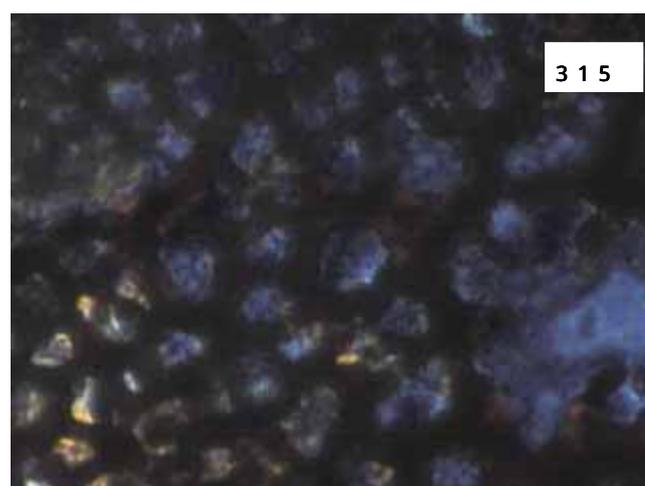
(i)



(j)

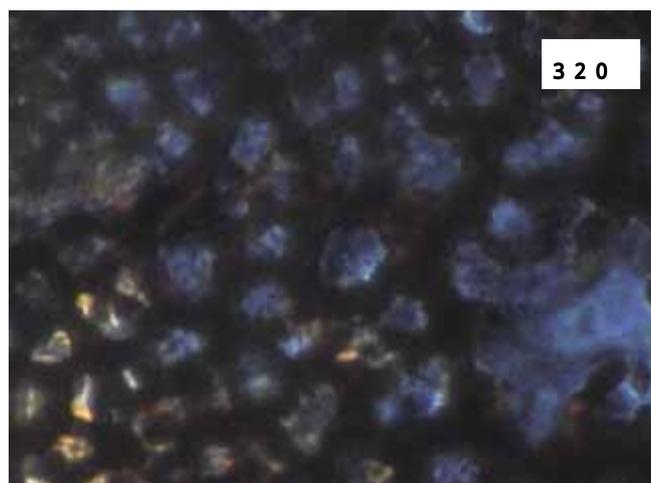


(k)

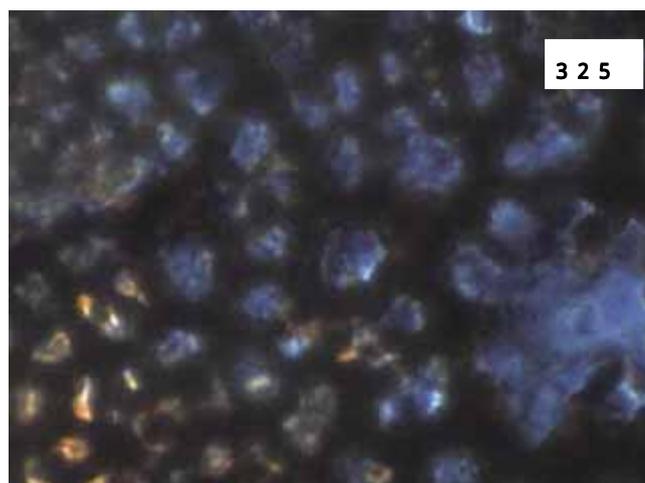


(l)

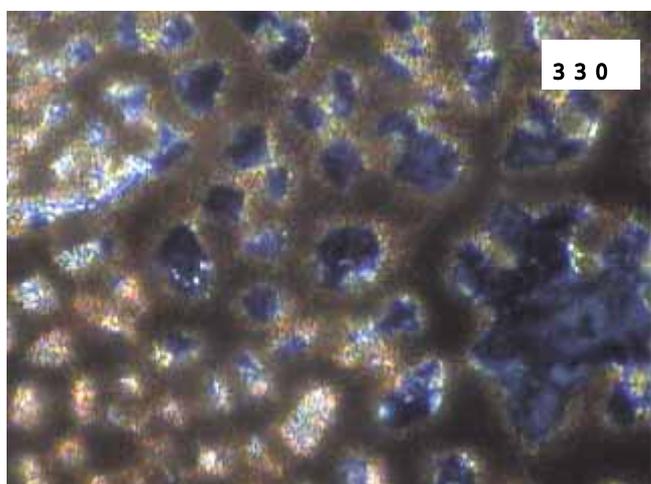
图 5.4 偏光顕微鏡写真 ((g)290 ~ (l)315)



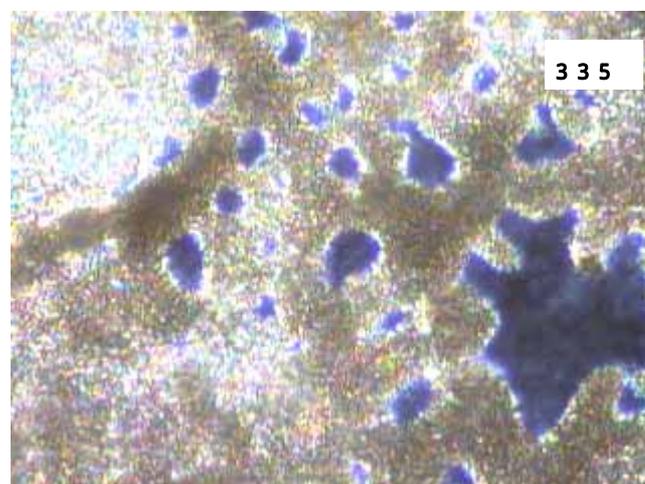
(m)



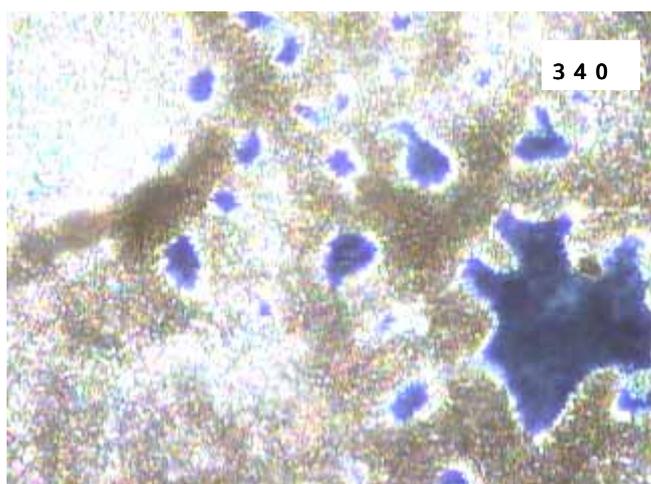
(n)



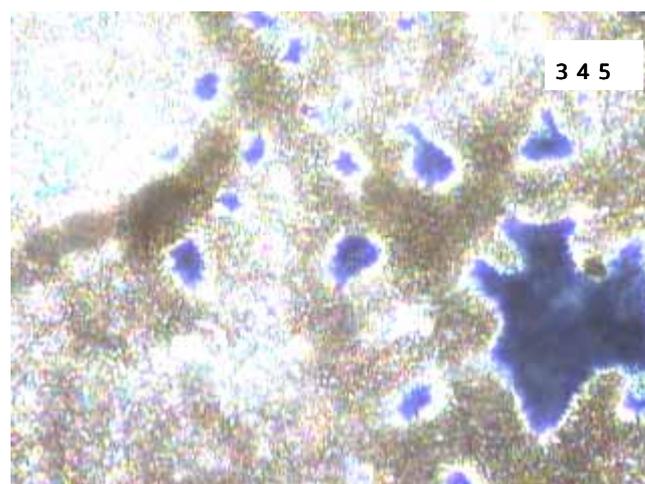
(o)



(p)

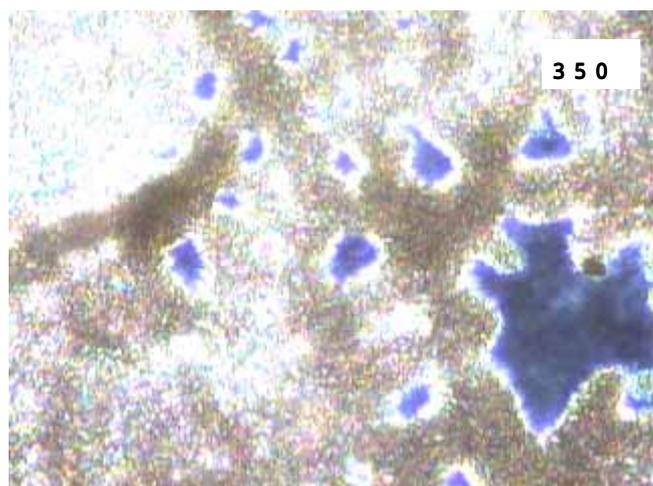


(q)

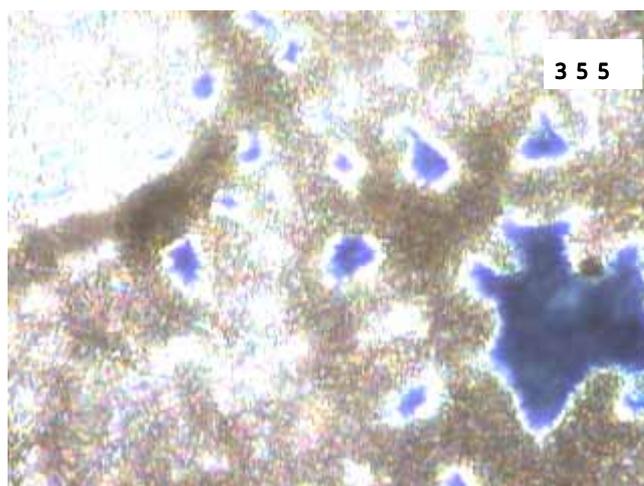


(r)

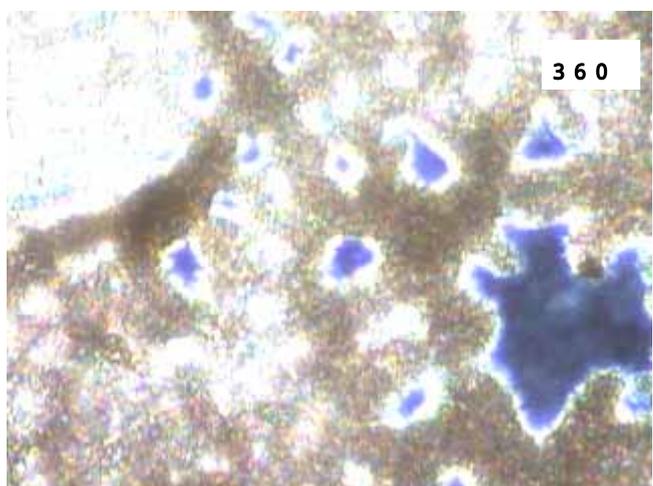
图 5.4 偏光顕微鏡写真 ((m)320 ~ (r)345)



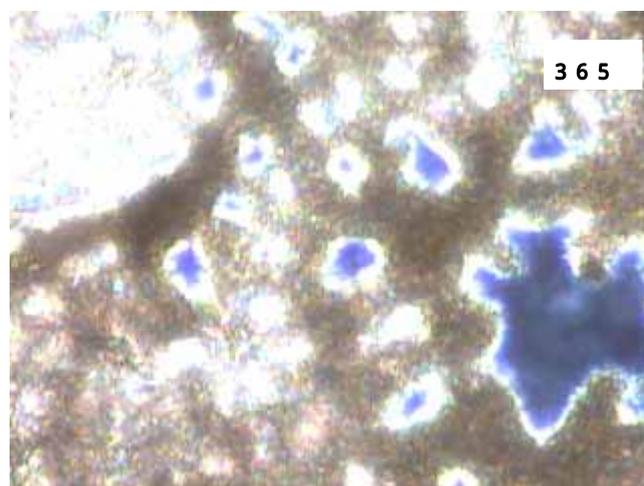
(s)



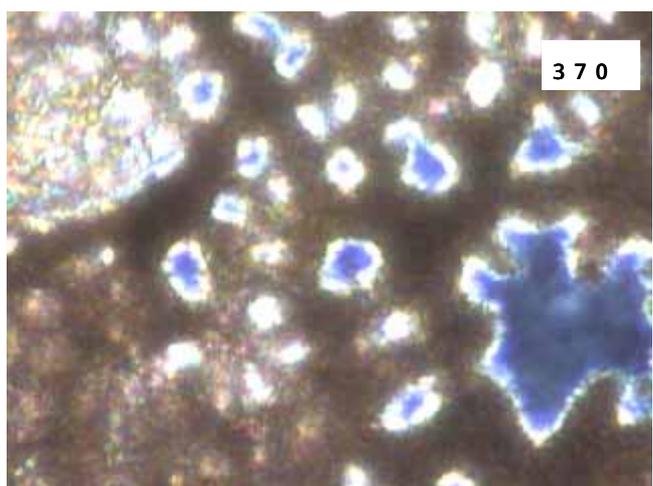
(t)



(u)



(v)



(w)

图 5.4 偏光顕微鏡写真 ((s)350 ~ (w)370)

5.5 透過光強度（試料2）

図 5.5 に、この写真の光強度を縦軸、加熱時の温度を横軸に示したグラフを表す。次に、図 5.6 に、偏光顕微鏡により試料を加熱融解させた時の写真を表す。この試料は温度を 25 から、280 まで急上昇させ、予熱時間を置かず、すぐに試料 1 と同じように昇温試験を行ったものである。

この図 5.5 のグラフを見ると、300 付近にかけて光強度は下降を示し、その後、最低値に至りしばらくその状態を保った。そして、345 付近から 350 まで光強度は急激な上昇を示し、その後はまたしばらく状態を保持し、370 付近から降下している。そして試料 1 の様に、光強度の下降、上昇に伴い流動していることを確認した。最初は茶色で少し隙間が開いている試料は黒く変色するにしたがって、その隙間が少しではあるが、大きくなっている。これは黒い隙間の周囲部分の流動を示している。図 5.6(c) [290]を見ると茶色だったものが、黒く変色している。よく見ると、隙間が開いている試料の黒く縁取られた周囲の内側の色が少しだが他の黒い部分よりも薄い色である茶色になっている。この茶色くなっている部分が、試料が流動を起こす前に一定場所での細かな動きを示しており、分子自身が動き始めていると考えられる。（横に波状型のラインで写っている試料がその横のラインの方向に流動している様子）

この試料は左から右に流動した。これは、ガラスプレートに試料を溶かして作成するときに、薄く作成するために左から右に滑らせながら溶かした事と、プレパラートを試料の上に被せたときに、ガラスプレートとプレパラートの間に気泡が入るために、上から圧力をかけ気泡を抜いたために試料が平らにガラスプレート上に乗っていなかったことが原因だと考えられる。

試料 1 と同じく、この下降、上昇している点からこの 2 つの点で試料のなんらかの転移が起っていると考えられる。そして 2 つの光強度の変化についても同様である。

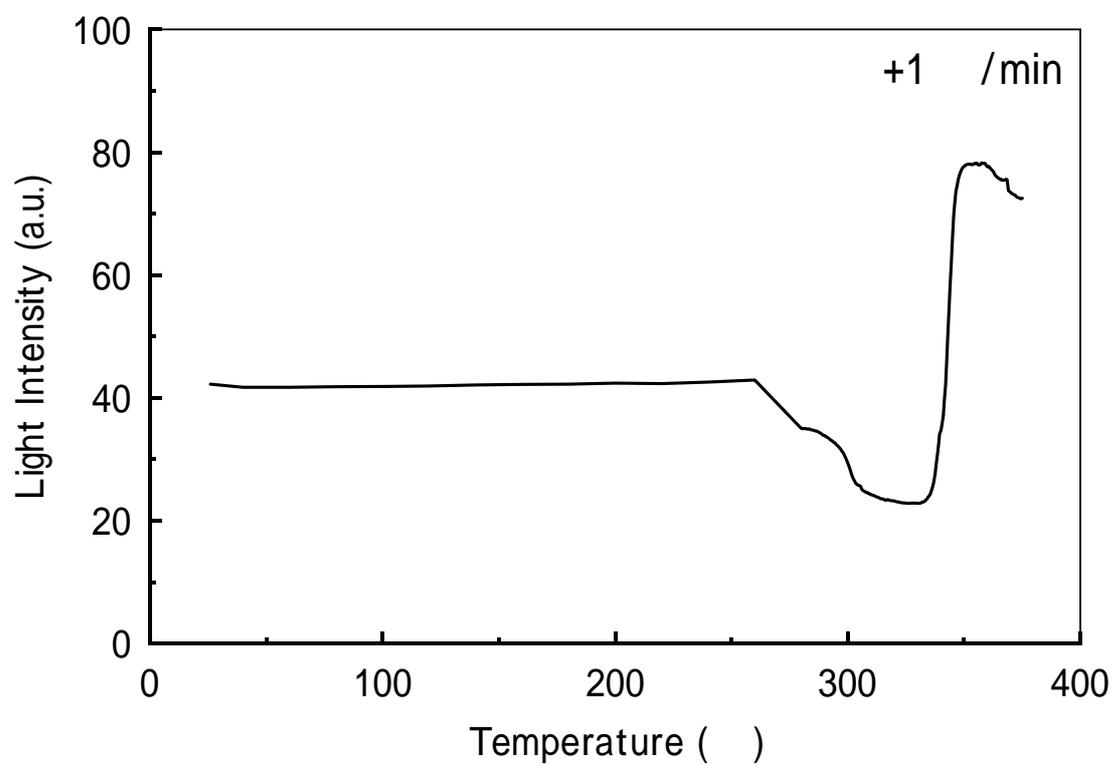
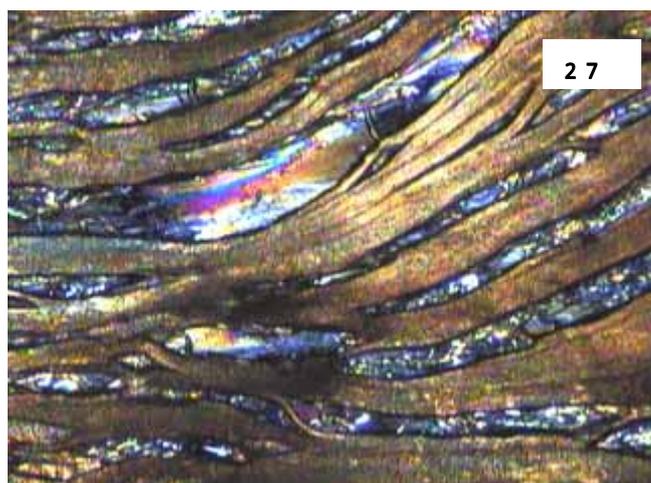
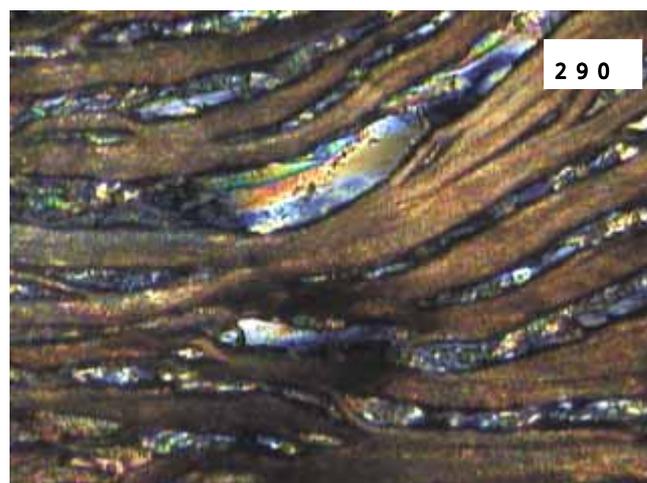


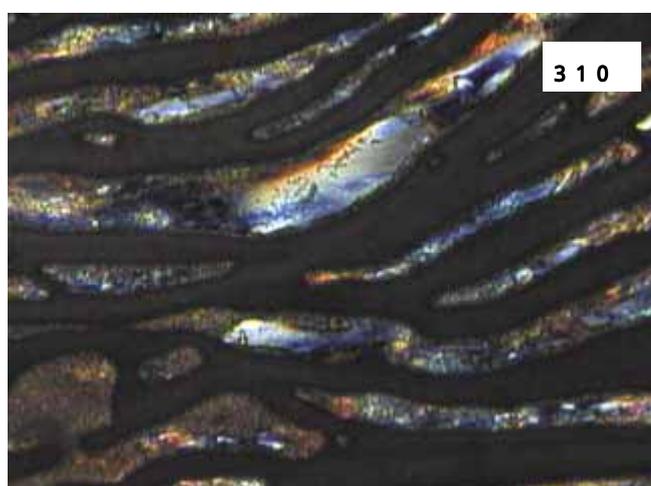
図 5.5 透過光強度と温度の関係 2



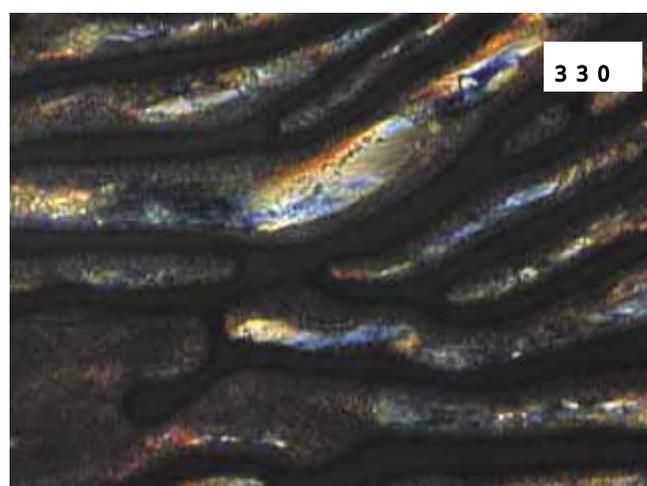
(a)



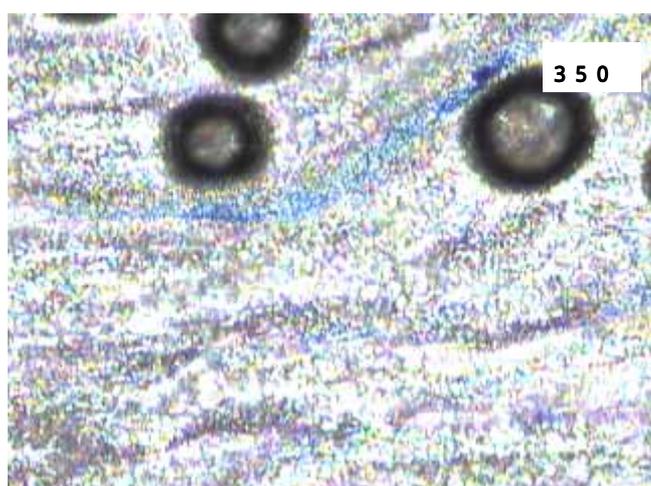
(b)



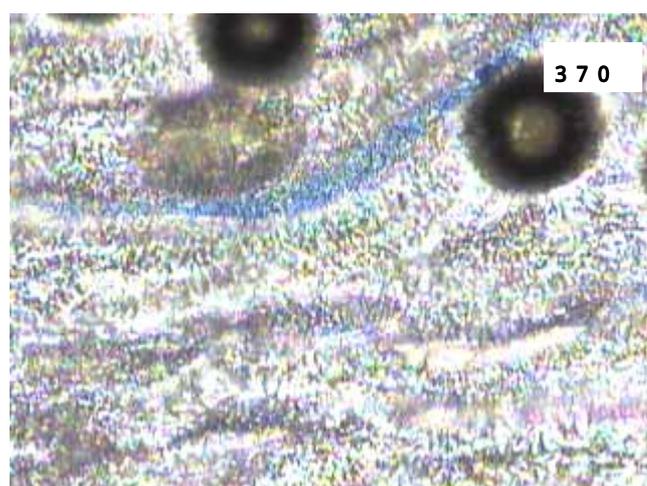
(c)



(d)



(e)



(f)

图 5.6 偏光顕微鏡写真 ((a)330 ~ (f)375)

5.6 透過光強度（試料3）

図 5.7 に、図 5.8 の写真の光強度を縦軸、加熱時の温度を横軸に示したグラフを表す。次に、図 5.8 に偏光顕微鏡により、試料を加熱融解させた時の写真を表す。この試料では、温度を 280 まで急上昇させ、予熱を行わず、1 分間に 10 という速度で昇温させたものである。

この図 5.7 グラフを見ると、290 付近から光強度は下降を示し、その後、330 付近で一定になり、350 付近から、375 まで光強度は急激に上昇を示した。（加熱装置の最大加熱温度が 375 なので、それ以上は計測できなかった。）そして光強度の下降、上昇に伴いこの試料の流動も見うけられる。最初は茶色で少し隙間が開いている試料は黒く変色するにしたがって、その隙間が大きくなっている。これは黒い隙間の周囲部分の流動を示している。そして、図 5.8(e) [300]を見ると茶色だったものが、黒く変色している。よく見ると隙間が開いている黒く縁取られた周囲の内側が、少し他の黒い部分よりも薄い色である茶色になっている。この茶色くなっている部分が、試料が流動を起こす前に一定場所で微小変化を起こしている、これは分子自身が動き初めていると考えられる。

試料が流動したことに関してだが、これはガラスプレートに試料を溶かして作成するときに、薄く作成するために左から右に滑らせながら溶かした事と、プレパラートを試料の上に被せたときに、ガラスプレートとプレパラートの間に気泡が入るために、上から圧力をかけ気泡を抜いたために試料が平らにガラスプレート上に乗っていなかったことが原因だと考えられる。

試料 1 と同じく、この下降、上昇している点からこの 2 つの点で試料に、なんらかの転移が起っていると考えられる。そして 2 つの光強度の変化についても試料 1 と同様であると考えられる。

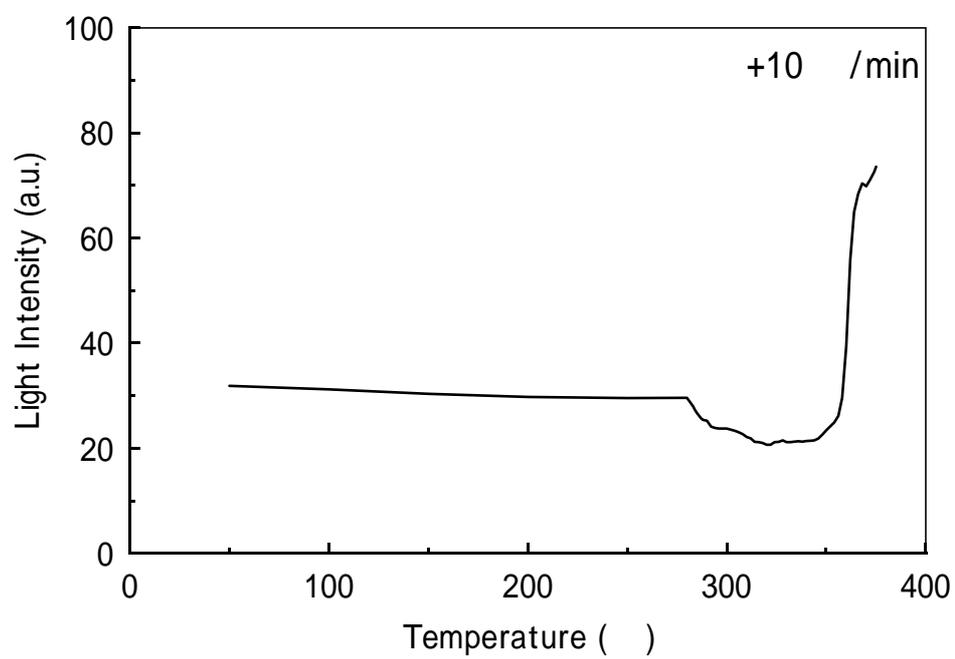
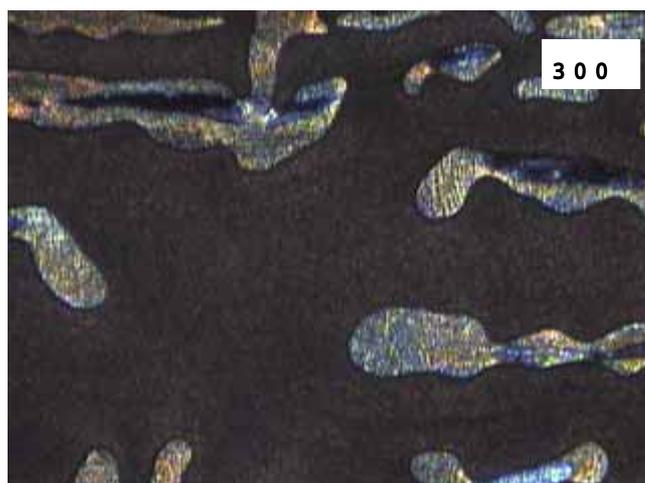


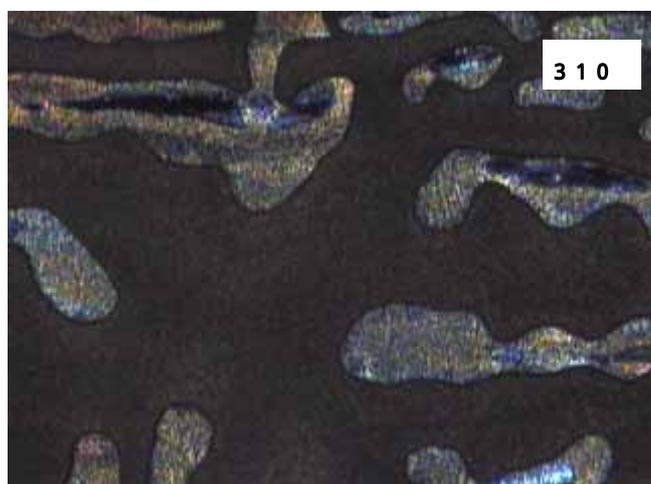
図 5.7 透過光強度と温度の関係 3



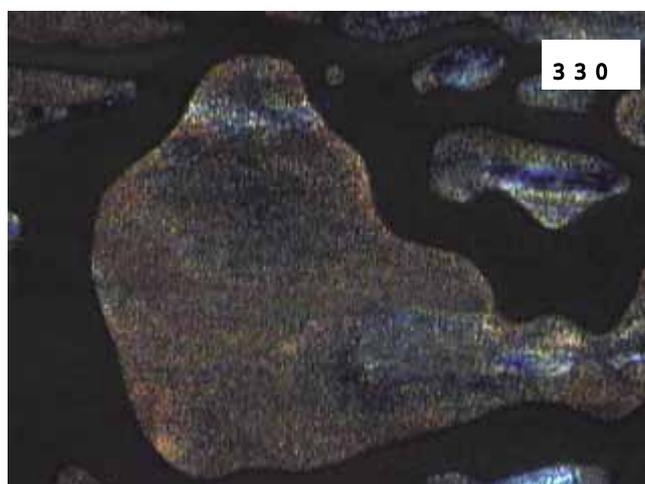
(a)



(b)



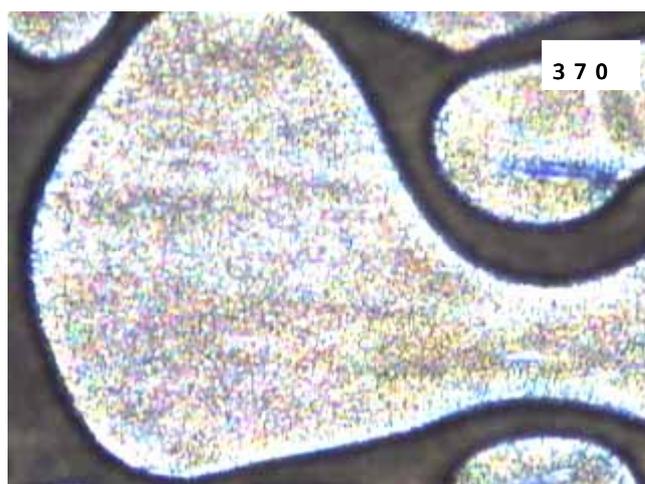
(c)



(d)



(e)



(f)

图 5.8 偏光顕微鏡写真 (a)27 ~ (f)370

5.7 結果と考察

物質はそれぞれの相で分子の凝集状態が微妙に異なるので、隣接する相へ移行するさいにエンタルピー・エントロピーの変化を伴う。そのことを利用して、試料と基準物質の温度差を記録する示差熱分析 (DTA, differential thermal analysis) と両者の温度差をなくすようにエネルギーを補償する示差走査熱測定 (DSC, differential scanning calorimetry) などにより物質の熱量を計測する方法がある。これらは、ある一定条件下で物質を加熱、冷却することによって、その物質の物理的性質を測定している。この測定では主に物質の発熱・吸熱から、ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度、相転移温度などを調べることができる。実際に液晶に関するデータも参考文献などに載っていた。しかし試料に関するデータはまだ調べられていない。そのことから、試料の転移温度域についてしらべてみた。試料は、サーモトロピック液晶であり、液晶状態としてネマチック相を示すことから、温度を上昇させることによって液晶相 (ネマチック相) を示すはずである。このことから、偏光顕微鏡と加熱装置を使用し、温度を上昇させたときの試料の写真を撮り、それを画像処理によって、高強度に変換することにより、温度と高強度からグラフを作成し、そのグラフの変化と画像の変化から転移温度について調べた結果を示す。

図 5.9 に試料 1, 2, 3 をまとめたグラフを示す。試料 1 は融解させるため、280 で予熱を 30 分行い、昇温方法は 1 分間に 1 ずつ温度を上昇させたものであり、試料 2 は予熱を行わずに、昇温方法は 1 分間に 1 ずつ温度を上昇させたものであり、試料 3 は予熱を行わずに、昇温方法は 1 分間に 10 ずつ温度を上昇させたものである。

まず試料 1, 2 についてだが、1 度目の転移は同じ温度域である。試料 1 は 2 度目に来る転移温度は低く、資料 2 は 2 度目に来る転移温度は高くなっている。この 2 つは、昇温速度は同じであるが、予熱時間は試料 1 が 280 で 30 分行い、試料 2 は予熱時間が無い。このことから、予熱時間を長く取れば 2 回目に起きる転移温度が低くなることが分かった。次に試料 2, 3 についてだが、1 度目にくる転移温度は同じ温度域である。試料 2 は、2 度目に来る転移温度が低く、試料 3 は 2 度目に来る転移温度は高くなっている。この 2 つは、予熱時間は無い状態であるが、昇温速度は、試料 2 が 1 分間に 1 ずつ上がるのに対して、試料 3 は、1 分間に 10 ずつ上がっている。このことから、昇温速度を遅くすれば 2 回目に起きる転移が早くなることが分かった。

この上記した 2 つのことから、試料に加える温度によって、転移する温度域が色々変化する

ることが分かった。しかし、290 付近という1度目の転移温度は、試料に色々な熱処理を加えても変化することは無かった。このことから我々が行った成形方法で300 の時に成形したとき大きな引張り強度を示したことが分かる。

私たちは試料をシリンダの中に入れ10秒予熱時間を取っていたことから、シリンダを290 に設定していたとしても、熱伝導の関係から、試料の温度が290 に達していなかったと考えられ、290 での強度はあまり高くなかったと考えられる。そのことから、300 のときに試料の温度が1度目の転移温度である290 付近になり配向状態が良好な成形物になり強度が強くなったと考えられる。そして粉碎した試料が310 で最大の引張り強度を示したことについてだが、これは粉碎したことによってシリンダの中に入る試料の密度が増加したことから、熱伝導率が悪くなったことで、310 の時、1度目の転移温度になり、成形物の配向状態が良好になった上に、ペレット状の成形物より密度が増加したことで、強度が増したと考えられる。

しかし試料を340 で押し出し成形した場合に強度が増加している。今回の試験の結果では、私たちが行う押し出し成形方では、試料を急激に昇温させていることから2度目の転移温度は340 よりも高温にならなければならないことから、今回の偏光顕微鏡による実験結果では説明することができない。これから確認のためもう一度、引張り試験を行う必要があり、数多くの偏光顕微鏡による昇温方法に関するデータを取り、考えていかなければならない。

そして今回実験した結果での最良の成形方法は、融点付近(280)で予熱をかけ290 までゆっくり昇温させ、1度目の転移温度(290)付近で成形を行うのがよいことが分かった。

これらの実験より、この方法で成形する場合、330 が2度目の転移温度であるため、融点付近(280)で予熱をかけ330 までゆっくり昇温させ、押し出し成形を行えばもっと強度の高いものができる可能性があることが予想される。それを実証するためにこれから押し出し試験、引張り試験を数多く行い、数多くのデータを取っていくことが今後の課題である。

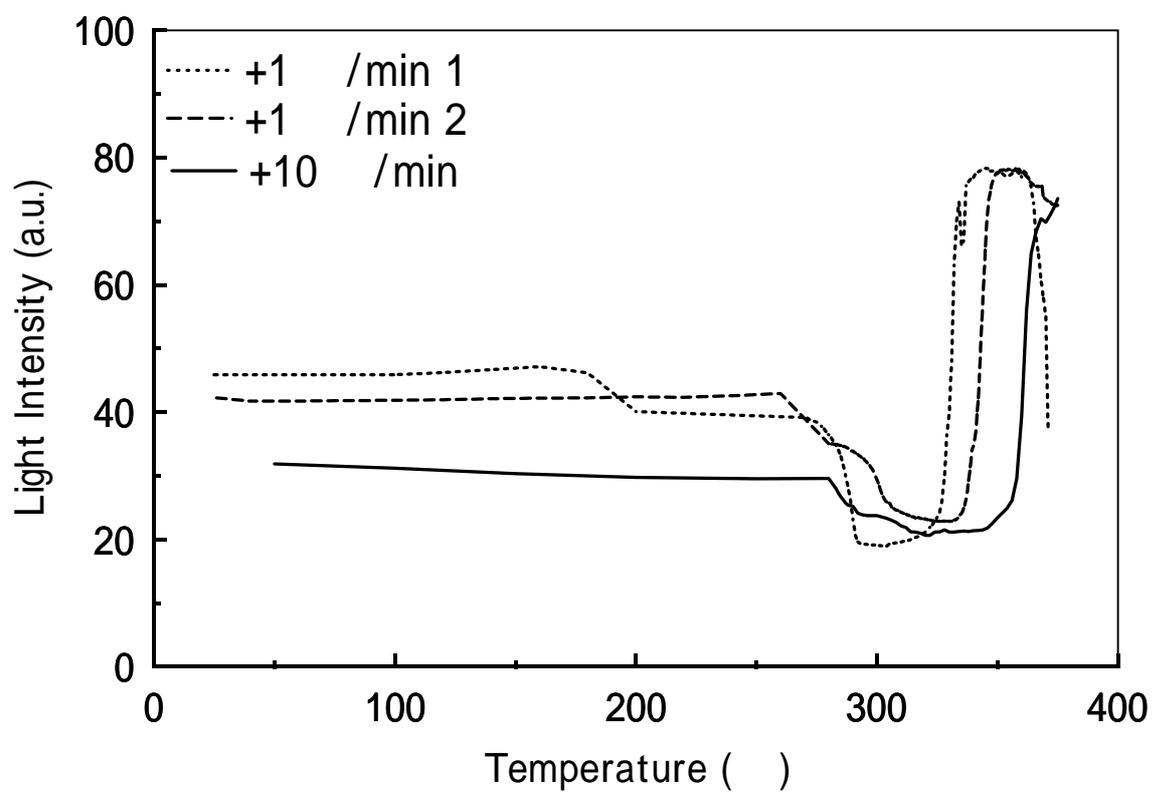


図 5.9 透過光強度と温度の関係 (昇温速度比較)

結 言

本研究では、サーモトロピック高分子液晶の押出成形において成形条件と強度の関係について調べることを目的とした。

(1) 圧力が一定の場合

- ・ 粘度は成形温度に依存し、成形温度の上昇とともに著しい低下を示す。
- ・ 引張り強度はある特定の成形温度で高い値を示し、その他の温度では、ほぼ同様の値を示す。また高温になるほどバラス効果が現れやすい。

(2) 成形温度が一定の場合

- ・ 粘度は圧力に依存し、圧力の増加とともに低下していく。
- ・ 引張り強度は圧力が不十分であるとせん断応力の低下に伴い、分子配向の悪さより著しい低下が見られる。また、ある程度以上の圧力が与えられた場合については、圧力の増加に伴い、少しずつではあるが強度は増加していく。

(3) 成形時の気泡の混入が引張り強度にかなりの悪影響を及ぼすので徹底的な乾燥の必要性がある。

(4) 引張り強度そのものは従来使われている金属に到底及ばないものの、比強度においては、現在使われている軽量材料と比べても劣らず、軽くて強い材料であると言える。

(5) 昇温速度に関して

- ・ どのような速度で加熱しても1度目に起きる転移温度の変化は少ない。
- ・ 融点以上からの昇温速度が遅い場合は、1度目に起きる転移と、2度目に起きる転移の温度間隔が小さくなる。そして融点以上の昇温速度が速い場合は、1度目に起きる転移と、2度目に起きる転移の温度間隔が大きくなる。

(6) 予熱に関して

- ・ 融解温度以前の温度で予熱を行うと、試料の膨張、試料の中に含まれる気泡の膨張により密度が上がる。そのことから、1度目の転移温度、2度目の転移温度がはっきりした形で表れる。

(7) これら上記したことから、押出し成形を行う場合、融点以下の温度での予熱を与え、試料の密度を高め、290 から、300 まで徐々に温度を上げて行き、押出し成形を行えば強度の強い成形を作ることができると考えられる。

付 録 1

電子顕微鏡による破断面の観察の結果，押し成形時に試料に気泡が混入してしまうことがわかった．この気泡をより少なくすることができれば，この試料自体の強度を上昇させることができると考えられるので，成形時に混入する気泡を減少させる方法として，ブレンダーを使用し，ペレット状試料の粉碎を行った．さらにその粉碎した試料を真空乾燥させ，五酸化リンを用いて吸水させることで徹底した脱気泡を行った．それらの前処理を経て出来た試料及びこれまでの実験に使用していたペレット状試料と形状を図 7.1 に示す．そしてその粉末状の試料を成形温度変化と強度の関係だけではあるが，第 2 章，第 3 章同様，押し成形機によって成形し，引張り試験を行いペレット状試料との比較を行った．



図 7 . 1 試料の形状（左は粉碎した試料，右がペレット状試料）

結果と考察

図 7.2 に両試料の定圧での成形温度と粘度の関係を示す。図よりペレット状の試料より粉砕し粉末状にした試料の方が、どの温度域でも粘度は上昇している。これは同重量の場合（約 2.5g）、粉末状試料の成形物の気泡の入る量が減少したため、押し出し成形時、ダイを通る試料の密度が増えたことが主な原因だと考えられる。また成形温度 290 での粘度は、 $380\text{Pa}\cdot\text{s}$ に近い非常に高い粘度を示している。これは成形上、好ましくないので試料を粉末にした際はペレット状試料よりも高い成形温度を与えてやる必要があると考えられる。

次に図 7.3 に両試料の引張り強度結果の比較を示す。図より、引張り強度においても粉末状の成形物がすべてにおいてペレット状試料より高い値を示している。このことから強度を増加させる方法として成形を行う前に試料を粉砕すれば、気泡の混入は少なくなり、密度は増加され強度も増加することが証明できたが、誤差の範囲が多く成形性が損なわれた。やはり LCP を用いた成形加工ではその成形加工性と材料特性の両立がとても難しいようである。また、ペレット状の成形物は 300 で最大の強度を示しているのに対して、粉末状成形物は 310 で最大の強度を示した。そして、ペレット状の成形物が強度の最大値を示した成形温度 300 で約 $70\text{Pa}\cdot\text{s}$ という粘度を示したのに対して、粉末状成形物も強度の最大値を示した 310 で約 $70\text{Pa}\cdot\text{s}$ という粘度を示している。この 2 つのデータから、ペレット状のモノも、粉砕したモノも強度が最大となる粘度は $70\text{Pa}\cdot\text{s}$ 付近が理想的であるということが予想される。このことから、今回使用した試料では、10 気圧をかけた場合、押し出し成形時の粘度が $70\text{Pa}\cdot\text{s}$ の時、配向状態が良好になっているとも言える。

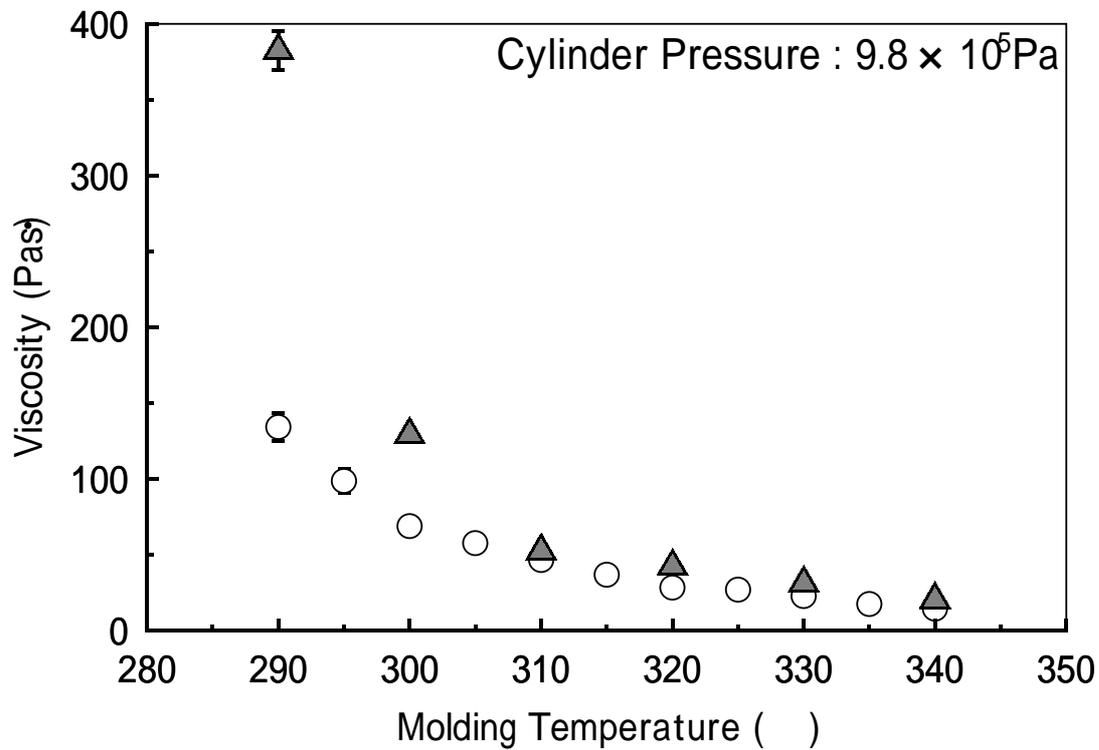


図 7 . 2 両試料の粘度と温度の関係比較

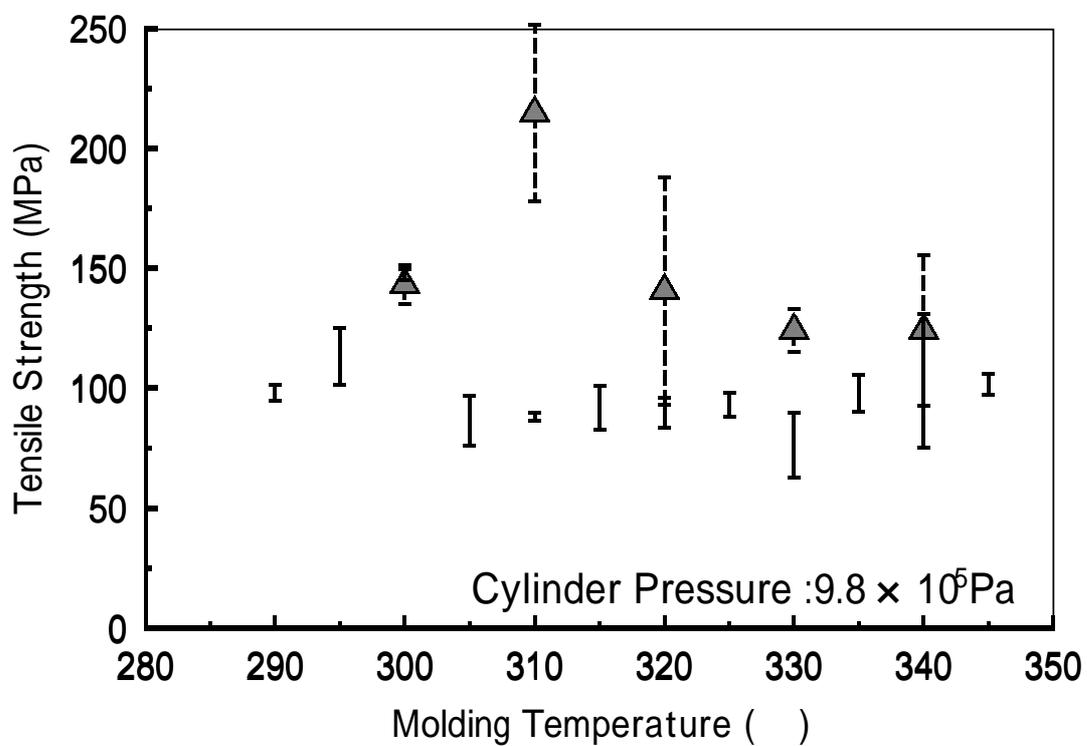


図 7 . 3 両試料の成形温度と強度の関係比較

次に3章と同様の方法で粉末状試料の密度を求め、それより比強度を計算し、両試料での比較を行った。両試料の密度比較を図7.4に、比強度の比較を図7.5に示す。

密度比較の結果やはり粉末状試料がすべての成形温度範囲でペレット状試料に比べ高い値を示しており、強度の向上に影響を及ぼしている。しかし、ペレット状の試料は成形温度の上昇とともにほぼ一直線状に密度が低下していているのに対し、粉末状の試料は成形温度ごとにばらばらであり、また成形性の悪さが現れている。これはブレンダーの性能上、微細部分までの粉碎が行えず一部ペレット形状が残ってしまっているためこのような複雑な値を示したのではないかと考えられる。

比強度比較の結果も同様であり、粉末状試料の強度が高い。それらはペレット状の試料が300 で最大値を示したのに対し、310 で最大値約180MPaというとても高い値を示した。3章の表で比較しても180MPaという値はアルミや、鋼合金の比強度を上回り、軽量材料として有用な機械特性を示している。また試料の形状によってピークにずれが現れたのは前章で行った光強度実験で昇温速度により相の転移点にずれが現れたのと同様であると思われる。言い換えれば、光強度が変わる温度域で成形が行えた時、それらの特性には大きな変化が現れるのではないかとということだ。

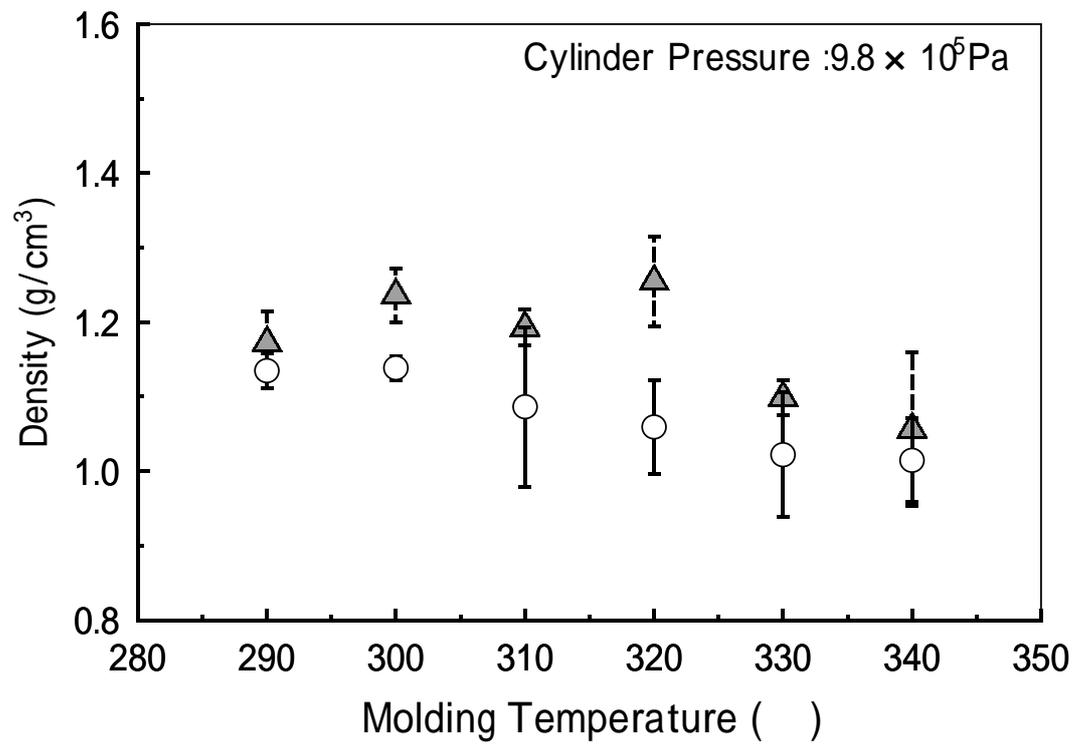


図 7 . 4 両試料の密度比較

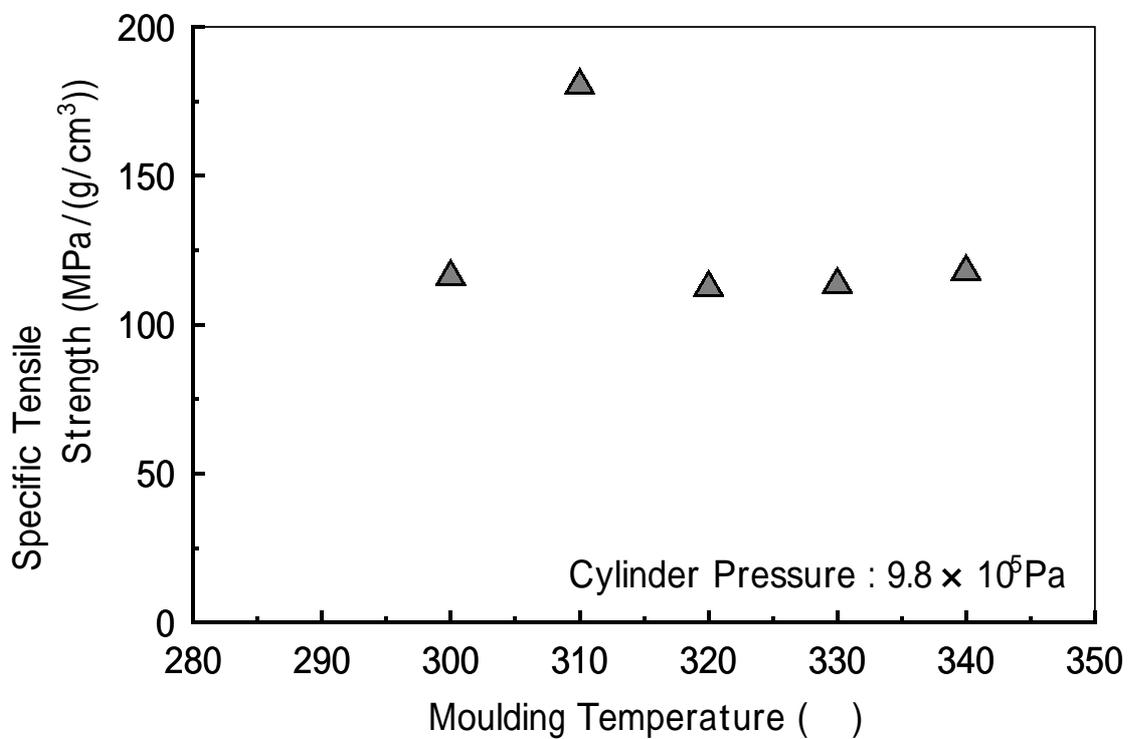


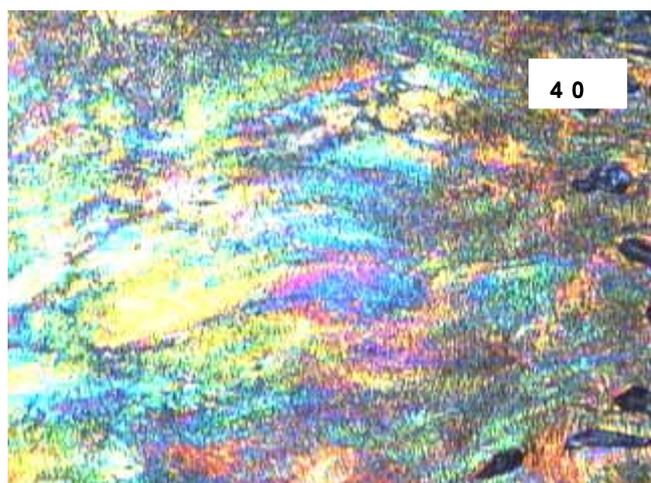
図 7 . 5 両試料の比強度比較

付 録 2

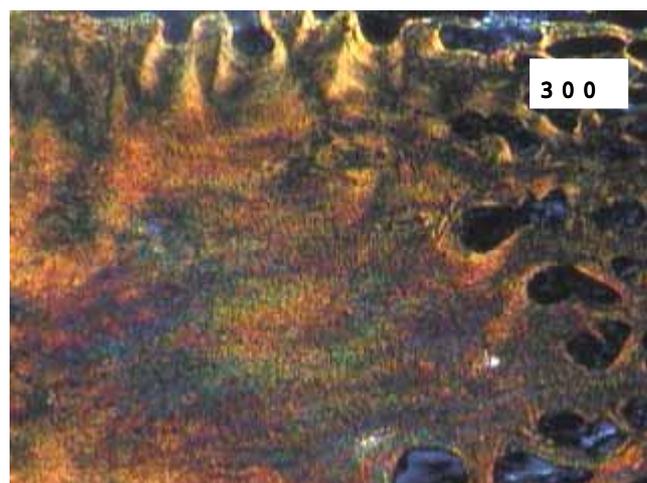
この図 7.6 は，1 分間に 1 ずつ上昇させたときのものである．この図 1 はサーモトロピック低分子液晶によく似たネマチック相を示している．サーモトロピック低分子液晶は狭い温度範囲でネマチック相を示す．しかし今回使用したのは高分子液晶であるために高温で，なおかつ広範囲の温度域でネマチック相に似たものを示すことになった，そして低分子液晶の様に全体の色が瞬間的に変化するのではなく，一部が変化を起こすと，それにつられ，他の部分も変化している様子であり，少し変化する速度は遅いという事が分かった．このネマチック相に似た写真を図 7.6 (d)[340] と図 7.6 (e)[350] に表示しているが，この写真以外でも 330 付近から 360 まで変化を起こしていた．変化を起こすときは，ある場所をきっかけにして波打つ様に変化を起こしている．図 7.6 (d)[340] と図 7.6 (e)[350] の写真は図左から右にかけて配向が変化していると思われる写真である．他の温度域でもこの配向の変化は起ったが全て左から右に変化が起った．これはガラスプレートに試料を溶かして作成するときに，薄く作成するために左から右に滑らせながら溶かした事が原因だと考えられる．

この写真の様に光っている部分は，図 1(f) [370] 付近までその状態であった．しかしこの写真を写している場所は，存在する場所が少ないことから，データを採取することができたのはここで紹介したものだけである．

なお液晶相を示した温度域であるが，前記したものとは少し違い，330 付近から 370 付近という広範囲の温度で液晶相の状態が続いた．今回この図の中には入っていないが，図 1(f)[370] 付近から加熱装置の最大加熱温度である 375 までの間は徐々に黒く変色していった．5 章で記載したものよりなぜ長時間，液晶相であったか，そして低分子液晶によく似たネマチック相を示したかについては，今後，調べて行く．



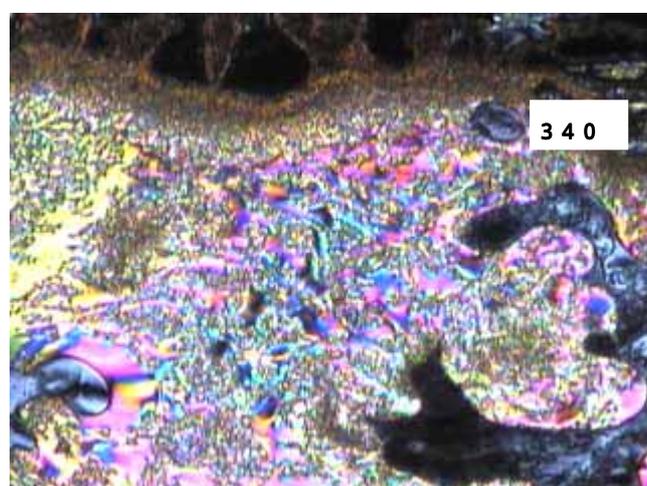
(a)



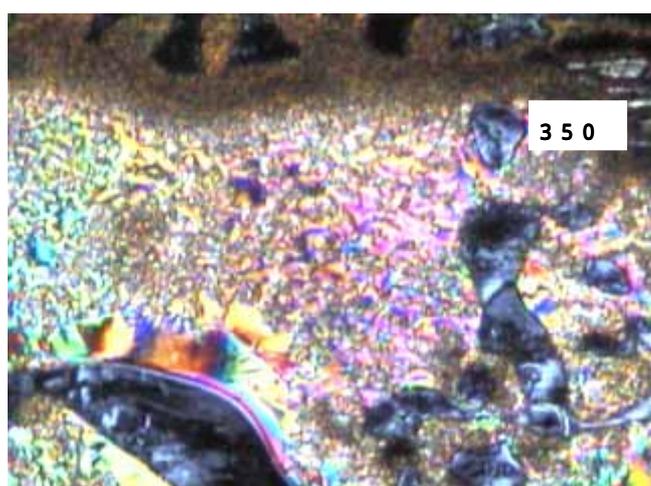
(b)



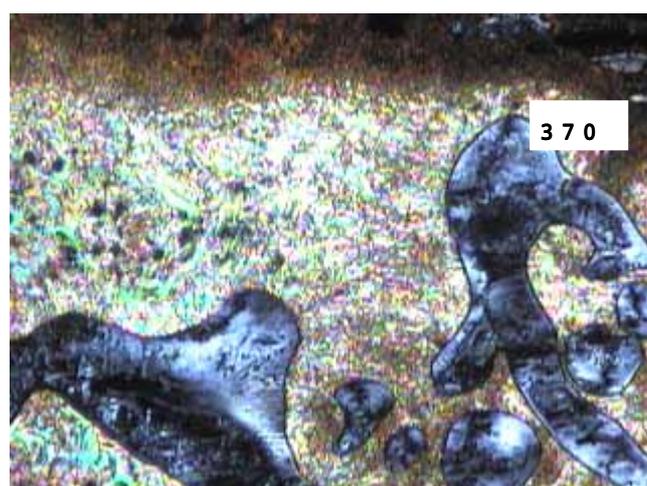
(c)



(d)



(e)



(f)

图 7.6 偏光顕微鏡写真 ((a)40 ~ (f)370)

付 録 3

今回、電子顕微鏡を使用して行った光強度に関する実験中に倍率を 400 倍にして、作成した試料を常温で見るとバンド状構造が見られた。

バンド状構造とは、分子配向の方向がほぼ周期的に変化する構造のことである。液晶にせん断または伸張流動を加えて急冷した試料に存在し、偏光顕微鏡では流動方向に直角に配列した明暗のしま（図 7.7）のように変化しているためである。これは分子の配向方向が正弦曲線（図 7.8）のように変化しているためである。バンドの幅は高分子の種類、流動の種類や大きさ、冷却条件に依存するが、ほとんどの場合 $1\mu\text{m}$ 以上である。この構造の生成は高分子液晶の粘弾性的性質によるものであり流動を停止した後の分子配向の緩和減少である⁽¹⁾。

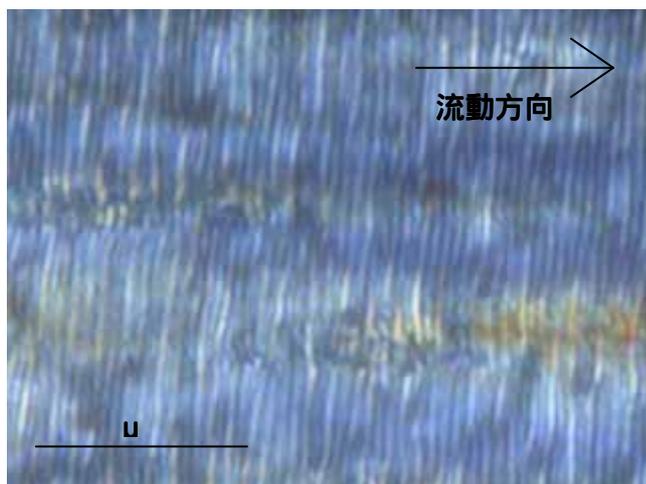


図 7.7 試料のバンド状構造の
偏光顕微鏡写真
(Vectra A950)

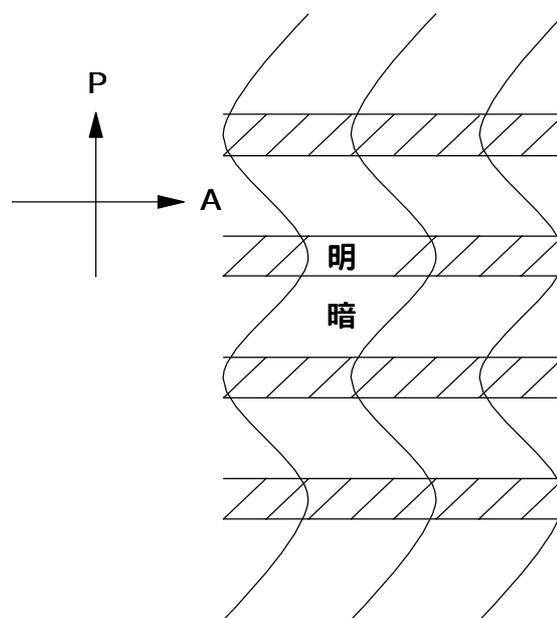


図 7.8 バンド状構造での分子の配列
方向の正弦曲線状の軌道
A, P はそれぞれアナライザ
ー, ポラライザーの方向を示
す

参考文献

- (1) 例えば，加藤ら，液晶便覧，1-7，382，528
- (2) 例えば，岡野ら，液晶辞典，培風館，(1989)，82
- (3) 例えば，古川ら，高性能芳香族系高分子材料，丸善株式会社，(1990)，1-4，193
- (4) 中川，実藤ら，プラスチック Vol.44，No.3，42
- (5) 田中，朝倉：機械材料，共立出版，(1993)，20-22，188
- (6) 例えば，井上ら，高分子の物性(1) 熱的・力学的性質，(1997)，243
- (7) 例えば，竹中ら，機械工学便覧 工業材料，(1975)，56
- (8) 例えば，西川ら，物理学辞典，培風館，(1992)，1786
- (9) 荒木・ほか 3 名，成形加工学会論文誌，(2000)，582

謝 辞

本研究を行うにあたり，終始に渡り丁寧なご指導を賜りまして，蝶野成臣教授，辻知宏助手に対し，深く感謝致します．また，楠川量啓教授及び，戸名正英助手からは装置の提供など，多大なる御指導，ご協力をいただきました．あわせて感謝いたします．