

平成 1 2 年度

卒業論文

ポリドメイン構造を有する
高分子液晶のレオロジー特性

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

諸田 聡史

目次

第1章	緒言	
1.1	液晶	1
1.2	高分子液晶の特性	2
1.3	本研究の目的	3
第2章	理論	
2.1	ポリドメイン構造	4
2.2	秩序パラメータテンソル	5
第3章	計算方法	
3.1	流れ場	6
3.2	無次元化	6
3.3	秩序度と主配向角	7
第4章	解析結果	9
第5章	結言	19
付録A		20
参考文献		24
謝辞		25

第1章 緒言

1.1 液晶

一般に物質は常温，常温のもとで結晶，液体，気体の三態のいずれかの状態で存在しており，物質の状態は温度や圧力に依存して変化する．一方，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に転移せず，結晶と液体の両方の性質を示す中間の状態を経て液体になる．この中間の状態が液晶状態である．

液晶には溶媒を加えることによって液晶性を示すライオトロピック (lyotropic) 液晶と，温度変化によって液晶性を示すサーモトロピック (thermotropic) 液晶がある．また，分子配向の規則性によってネマティック (nematic)，コレステリック (cholesteric)，スメクティック (smectic) 液晶といった分類もなされている．

液晶は発見されて以来，その特性，製造法，利用法など多方面にわたり研究がなされてきた．その特長は液体としての流動性，結晶としての異方性である．異方的であるので外場に対する応答が多彩であり，流動的なので変形を可逆的に起こさせる事ができる．これらの特性を活かし，さまざまな工業製品に液晶材料が利用されるようになってきた．低分子液晶の応用の代表例である液晶ディスプレイは，電場または磁場を用いて配向を局所的に変化させることによって，液晶を表示素子として機能させている．また，高分子液晶は，構成分子の配向方向をコントロールすることによって高強度が得られるため，エンジニアリングプラスチックとして注目されている．例えば防弾チョッキに代表される高強度繊維では，液晶状態で紡糸することによって再延伸などの工程なしで分子の高配向状態が得られる．

1.2 高分子液晶の特性

高分子系の液晶は、構造的には芳香族原子団が直鎖状に連結した主鎖型高分子液晶と低分子液晶に類似の原子団が高分子鎖の側鎖に結合した側鎖方高分子液晶に大別できる。主鎖型高分子液晶は、液晶性に加えて易加工性、耐薬品性大、寸法安定性大などの高分子性に基づく特性を有する⁽¹⁾。高分子液晶の工業化の主流は主鎖型高分子液晶を用いた高強度・高弾性率繊維や精密電子機器部品などである。これらの主鎖型高分子液晶の成形加工品は、液晶状態における易流動性や高度に配向する性質を利用して加工処理され、液晶状態ではなく固体状態において使用される。

高分子液晶のレオロジー特性として、低せん断速度領域での粘度低下があげられる。通常の高分子と違って、高分子液晶のせん断速度と粘度の関係は図 1-1 に示されるような形をとっている。せん断速度が低いとき、粘度はせん断速度の増加とともに減少し、Shear-thinning を示す(領域)。そして、粘度がほぼ一定である領域が続く(領域)、さらにせん断速度が高くなると、再び Shear-thinning を示す(領域)。領域 に見られる粘度低下は、通常の高分子では見られず、高分子液晶特有のポリドメイン構造の崩壊によるものであると思われる。

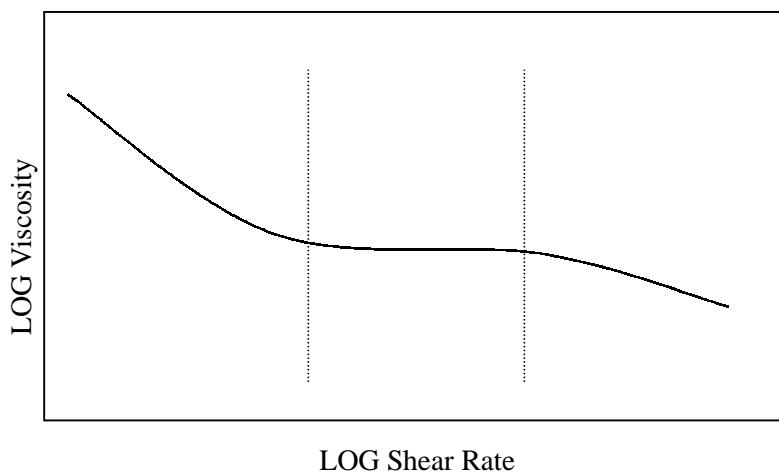


図 1-1 高分子液晶の粘度特性

1.3 本研究の目的

一般に、高分子液晶はポリドメイン構造をとり、その構造は流動と関係があることが知られている。ポリドメイン構造とは、液晶がある領域内で局所的に配向し、そのような領域が多数存在する状態をいう。高分子液晶は平衡状態ではポリドメイン構造を保つが、外力が加わった場合その構造は崩壊し、モノドメイン構造へと移行する。従来の液晶流れに関する研究は、モノドメイン液晶に限定されており、ポリドメイン構造をもつ高分子液晶の挙動は明らかにされていない。

高分子がせん断によって分子配向することは、以前から知られており、この事が原因で強度の方向性などが現れる。高分子液晶の挙動を論ずる上で、分子の配向状態を調べることは非常に重要である。そこで本研究では、高分子液晶流中におけるポリドメイン構造の非定常挙動について数値シミュレーションを行い、分子配向およびポリドメイン構造の時間変化について調べる。

第2章 理論

2.1 ポリドメイン構造

主鎖型高分子液晶は特有な流れ挙動を示す．液晶がある領域内で局所的に配向した領域を，ドメインという．図 2-1，2-2 にポリドメイン構造のイメージを図示する．

図 2-1 の楕円体を 1 つのドメインとする．それぞれの高分子鎖は配向ベクトル \mathbf{u} によって方向付けられる．あるドメイン内での，すべての高分子鎖にわたっての配向ベクトルの平均によって，ドメインの平均配向を得る．この平均配向に平行な単位ベクトルを \mathbf{n} と示す．このベクトル \mathbf{n} はディレクタと呼ばれる．図 2-2 に示すように，配向したドメインが多数存在するような状態をポリドメイン構造という．それぞれのドメインは大きさや形において同一であるとし，特有なディレクタを持つ．そしてドメイン間の複雑な細部を無視する．本来はドメイン壁のようなものは存在しないし，ドメインは同一の大きさを持っていない．

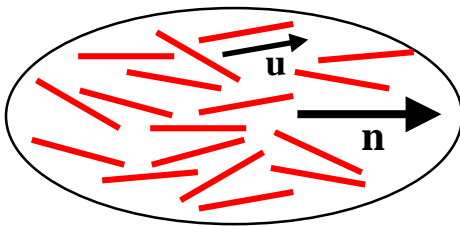


図 2-1 ディレクタ \mathbf{n} によって方向付けられたドメイン

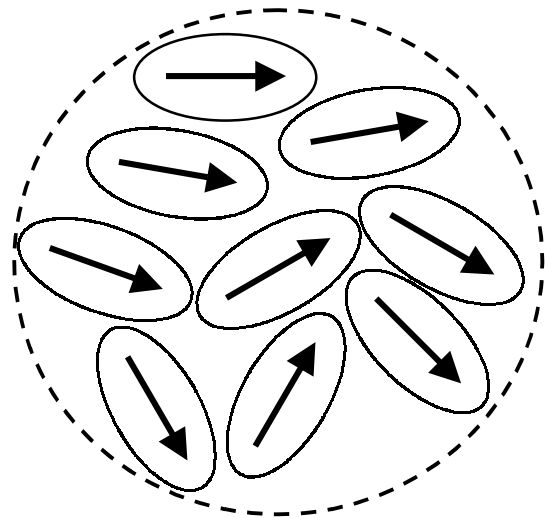


図 2-2 ポリドメイン構造のイメージ

2.2 秩序パラメータテンソル

ドメインディレクタ \mathbf{n} の方向の確率分布を考えるために、配向分布関数を求める。このような場合、ドメイン配向分布関数の運動方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{n}} \cdot (\dot{\mathbf{n}} f \tilde{\mathbf{Q}}) \quad (2-1)$$

となる。このとき、 $\dot{\mathbf{n}}$ はドメインディレクタの変化率であり、 $\tilde{\mathbf{Q}}$ は単位球面上の配向勾配である。

配向分布関数を求める事は非常に困難であるため、テンソル \mathbf{nn} (1/3) により平均をとる。

$$\mathbf{S} = \int (\mathbf{nn} - \frac{1}{3} \mathbf{I}) df \quad (2-2)$$

ここで、 \mathbf{I} は単位テンソルである。 \mathbf{S} は秩序パラメータテンソルとして知られている。Kawaguchi と Denn が提案した次式を用い \mathbf{S} を求める⁽²⁾。

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = f \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot f \tilde{\mathbf{Q}} \left[\frac{2}{3} \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} - 2(\mathbf{D} : \mathbf{S}) \left(\mathbf{S} + \frac{1}{3} f \hat{\mathbf{A}} \right) \right] - \mathbf{S} \quad (2-3)$$

$$\frac{df \hat{\mathbf{A}}}{dt} = f \hat{\mathbf{A}}^{1/2} (\sqrt{2 \mathbf{D} : \mathbf{D}} - f \hat{\mathbf{A}}) \quad (2-4)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{A}}$ は渦度テンソル、 \mathbf{D} は変形速度テンソルであり、 $\hat{\mathbf{A}}$ はアスペクト比 r で表される tumbling 係数

$$= \frac{r^2 - 1}{r^2 + 1} \quad (2-5)$$

である。また、 $\hat{\mathbf{A}}$ は有次元の比例定数、 $\hat{\mathbf{A}}$ は無次元パラメータであり、Larson と Doi による実験値との比較結果から、今回の計算では $\hat{\mathbf{A}} = 1$ 、 $\hat{\mathbf{A}} = 0.03$ とした⁽³⁾。

第3章 解析方法

3.1 流れ場

本研究で考える流れ場は単純せん断である．せん断方向を x 軸，流れの勾配方向に y 軸をとる．高分子液晶流動中のポリドメイン構造を記述するためには，液晶分子の局所的配向状態を表す秩序パラメータテンソル S およびドメインの崩壊速度 \dot{t} について計算を行う必要がある．

3.2 無次元化

式(2-3)および(2-4)における時間 t ，ドメイン崩壊速度 \dot{t} ，せん断速度 $\dot{\gamma}$ ，比例定数 $\dot{\gamma}_0$ によって以下のように無次元化する．

$$t = t^* / \dot{\gamma}_0 \quad (3-1)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}^* \dot{\gamma}_0 \quad (3-2)$$

$$\dot{t} = \dot{t}^* \dot{\gamma}_0 \quad (3-3)$$

$$= \dot{t}^* / \dot{\gamma}_0^{1/2} \quad (3-4)$$

これより，秩序パラメータテンソルの成分および \dot{t} は，

$$\frac{dS_{11}}{dt^*} = \dot{\gamma}^* S_{12} + \left[\left\{ \dot{\gamma}^* S_{12} - 2 \dot{\gamma}^* S_{12} (S_{11} + \frac{1}{3}) \right\} \right] - f \dot{\gamma}^* S_{11} \quad (3-5)$$

$$\frac{dS_{12}}{dt^*} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}^* S_{22} - \dot{\gamma}^* S_{11}) + \left\{ \frac{1}{3} \dot{\gamma}^* + \frac{\dot{\gamma}^* S_{11} - \dot{\gamma}^* S_{22}}{2} - 2 \dot{\gamma}^* S_{12}^2 \right\} - f \dot{\gamma}^* S_{12} \quad (3-6)$$

$$\frac{dS_{13}}{dt^*} = \frac{1}{2} \dot{\gamma}^* S_{23} + \left(\frac{1}{2} \dot{\gamma}^* S_{23} - 2 \dot{\gamma}^* S_{12} S_{13} \right) - f \dot{\gamma}^* S_{13} \quad (3-7)$$

$$\frac{dS_{22}}{dt^*} = -\dot{\gamma}^* S_{12} + \left(\dot{\gamma}^* S_{12} - 2 \dot{\gamma}^* S_{12} (S_{22} + \frac{1}{3}) \right) - f \dot{\gamma}^* S_{22} \quad (3-8)$$

$$\frac{dS_{23}}{dt^*} = -\frac{1}{2} \dot{\gamma}^* S_{13} + \left(\frac{1}{2} \dot{\gamma}^* S_{13} - 2 \dot{\gamma}^* S_{12} S_{23} \right) - f \dot{\gamma}^* S_{23} \quad (3-9)$$

$$\frac{dS_{33}}{dt^*} = -2 \dot{\gamma}^* S_{12} \left(S_{23} + \frac{1}{3} \right) - f \dot{\gamma}^* S_{33} \quad (3-10)$$

$$\frac{d\dot{t}^*}{dt^*} = \dot{\gamma}^* \frac{3}{2} (\dot{\gamma}^* - f \dot{\gamma}^*) \quad (3-11)$$

と表される．

式(3-5)~(3-11)を2次のルンゲクッタ法により解析する．

3.3 秩序度と主配向角

秩序パラメータテンソル S から，秩序度 S と主配向角 θ は

$$S = \sqrt{\frac{3}{2}(S_{11}^2 + S_{22}^2 + S_{33}^2 + 2S_{12}^2)} \quad (3-12)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{-S_{11} + S_{33} + \sqrt{(S_{11} - S_{33})^2 + 4S_{12}^2}}{2S_{12}} \right) \quad (3-13)$$

より求まる．

秩序度とは，液晶分子のような方向性を持った単位が，ある特定の方向にそろって配向の秩序を生じる場合，その配向の度合いを表すために用いられる変数であり， S で表される．図 3-1 に示すように，直線を1つの分子とすると，分子の平均的な配向方向に対して，すべての分子がそろっていれば完全配向となり， $S=1$ となる．逆に完全にランダムな場合は $S=0$ となる．

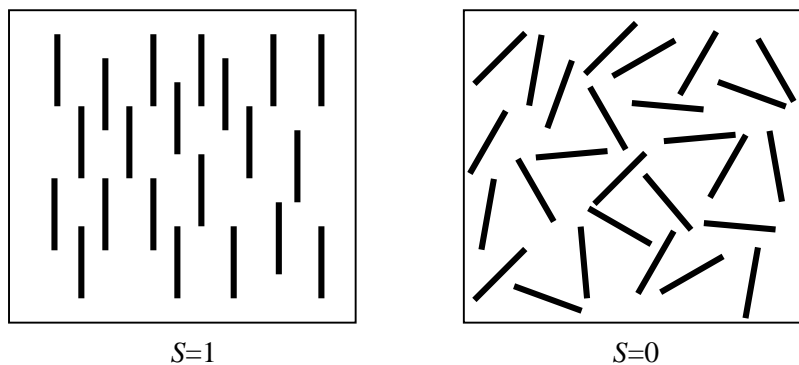


図 3-1 完全配向およびランダム配向

また、主配向角 は図 3-2 に示すように、個々のドメインディレクタから求まる全体のディレクタ \mathbf{n} ベクトルの x 軸からの角度である。

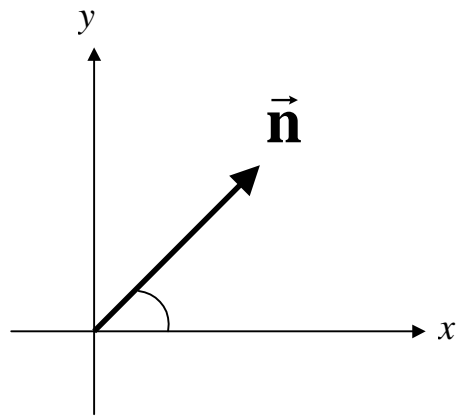


図 3-2 主配向角

第4章 解析結果

せん断速度 $\dot{\gamma}^* = 15, 30, 50$, tumbling 係数 $\beta = 0.45$ の場合の単純せん断流中の変化を解析した。図 4-1 に $\dot{\gamma}^* = 15$ の場合の S および $\dot{\gamma}^*$ の時間変化を示す。これらの値は $t^* = 30$ 程度で完全に収束する事がわかる。 $\dot{\gamma}^* = 30, 50$ の場合の解析結果を図 4-2, 4-3 に示す。 $\dot{\gamma}^* = 15$ のときに比べ振動の周期が短くなり、収束が早まった。また、更に $\dot{\gamma}^*$ を増加させ解析したところ、 $\dot{\gamma}^*$ を増加させるほど振動の周期が短くなり、収束も早まる傾向が得られた。詳しく見るために、 $\dot{\gamma}^* = 15$ の場合の $t^* = 2$ までの解析結果を図 4-4 に示す。図より、 $\dot{\gamma}^*$ の振動の増加過程は減少過程に比べて短い時間で起こることが分かる。

図 4-5 にそれぞれのせん断速度の時のドメイン崩壊速度 $\dot{\gamma}^*$ の時間変化を示す。 S および $\dot{\gamma}^*$ は振動しながら収束するのに対し、 $\dot{\gamma}^*$ は振動せずに定常に至る。また、(2-4)式からも分かるように、 $\dot{\gamma}^*$ の定常値はせん断速度に比例している。

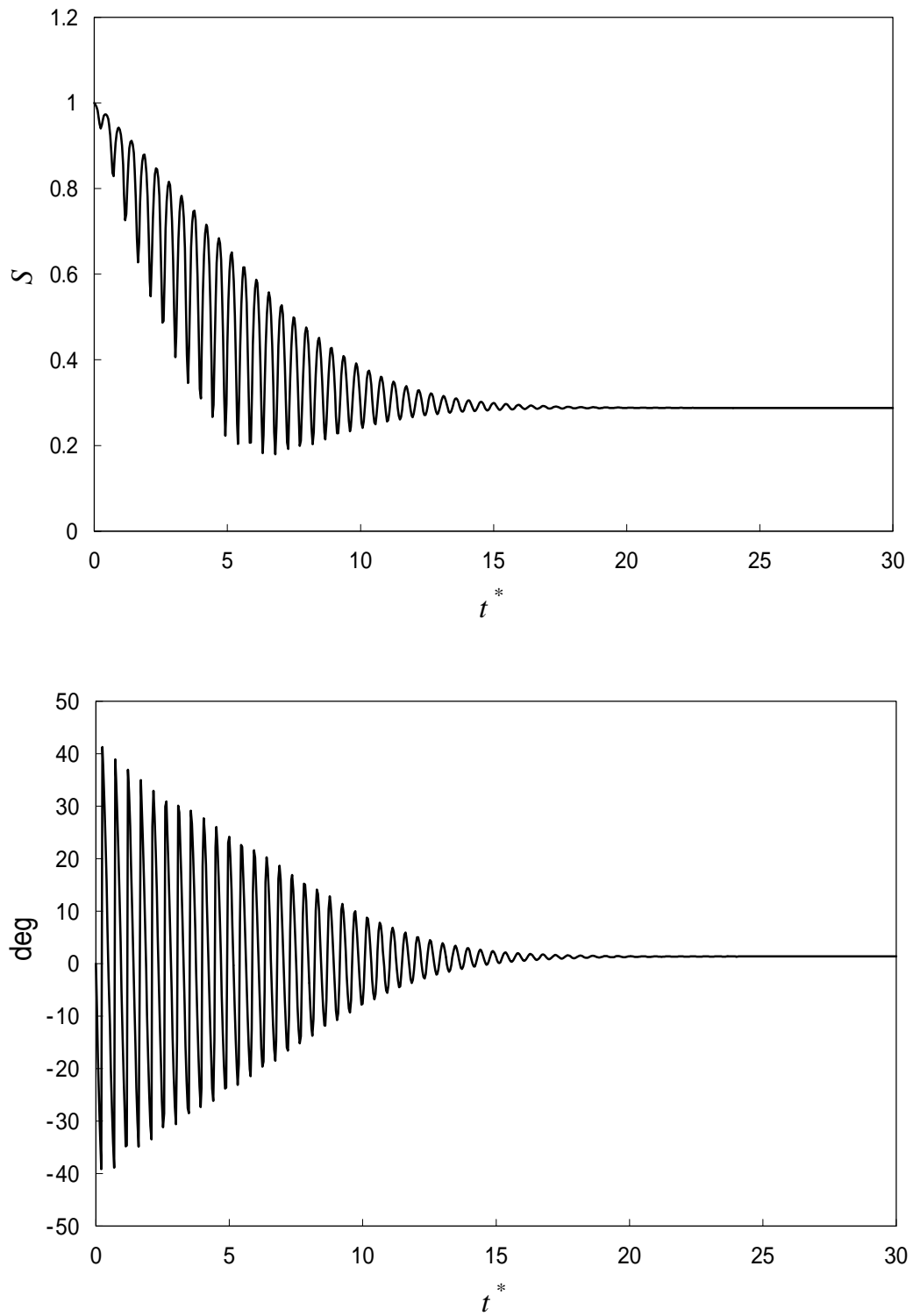


图 4-1 非定常特性 ($\dot{\tau} = 15$, $\tau = 0.45$)

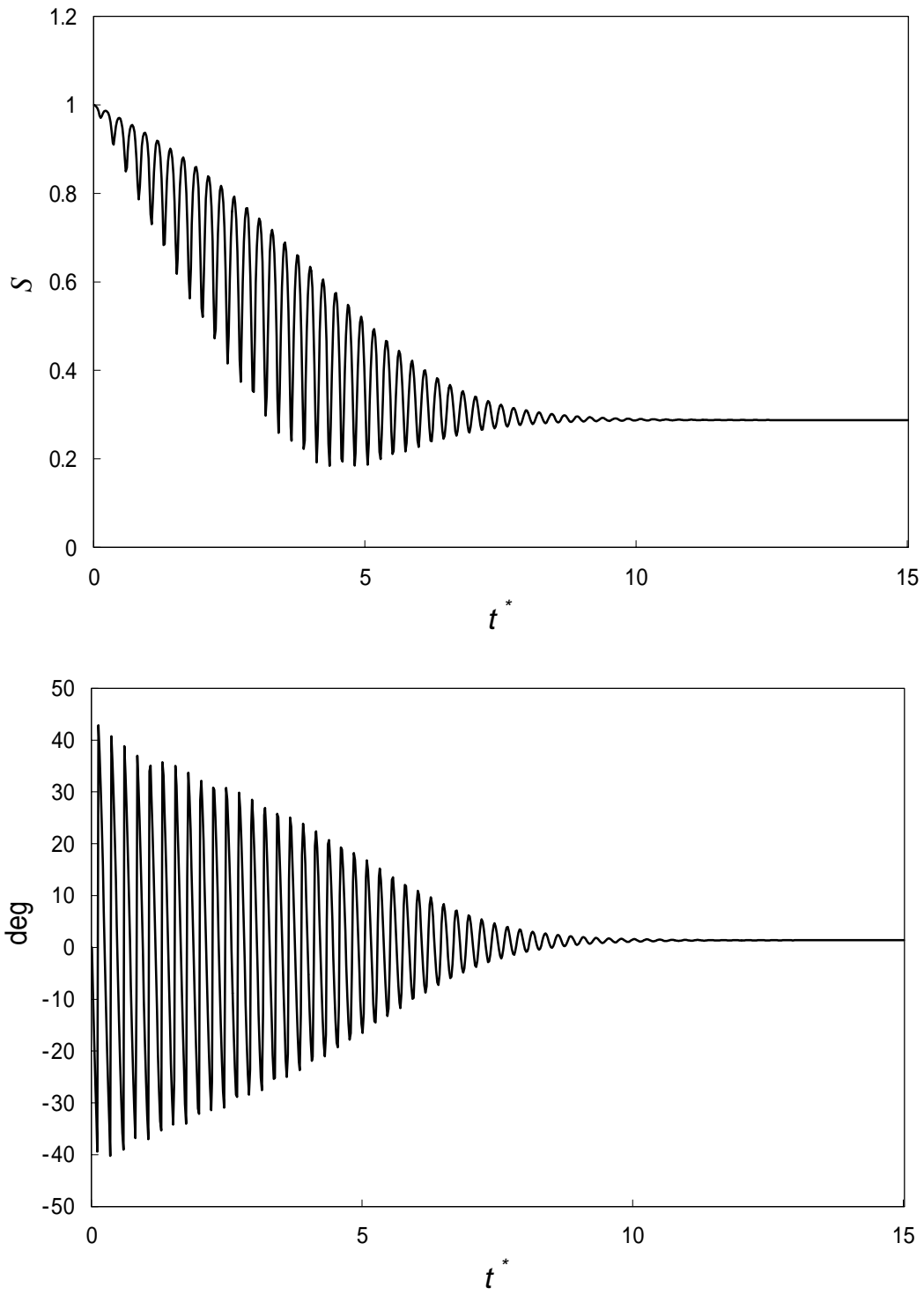


图 4-2 非定常特性 ($\dot{\tau}=30$, $\tau=0.45$)

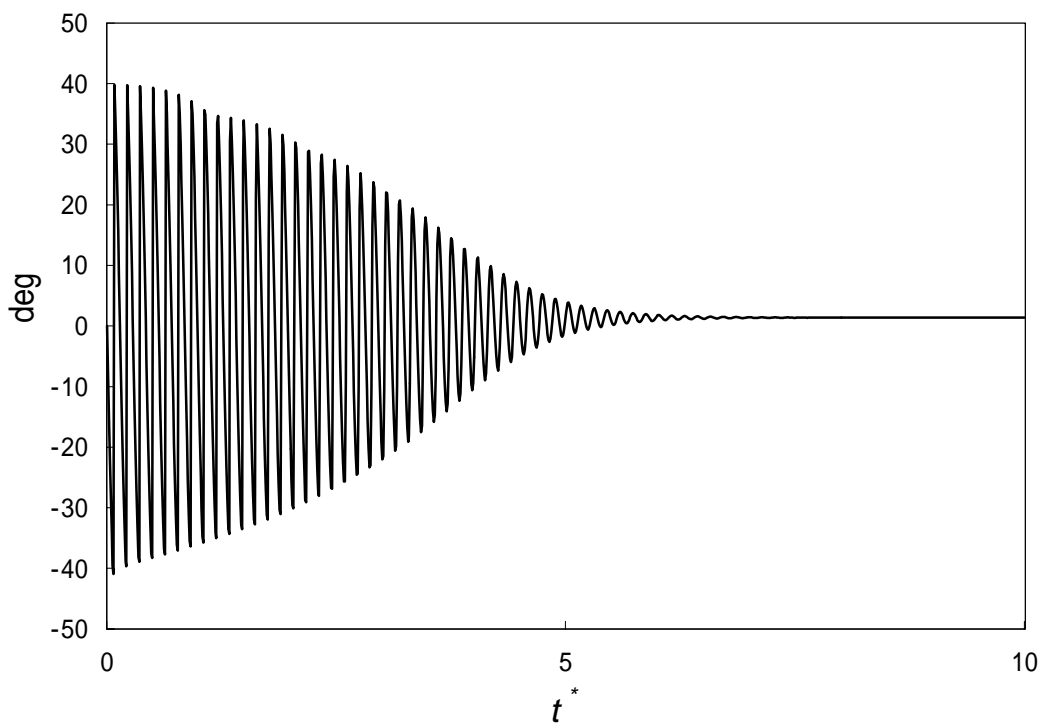
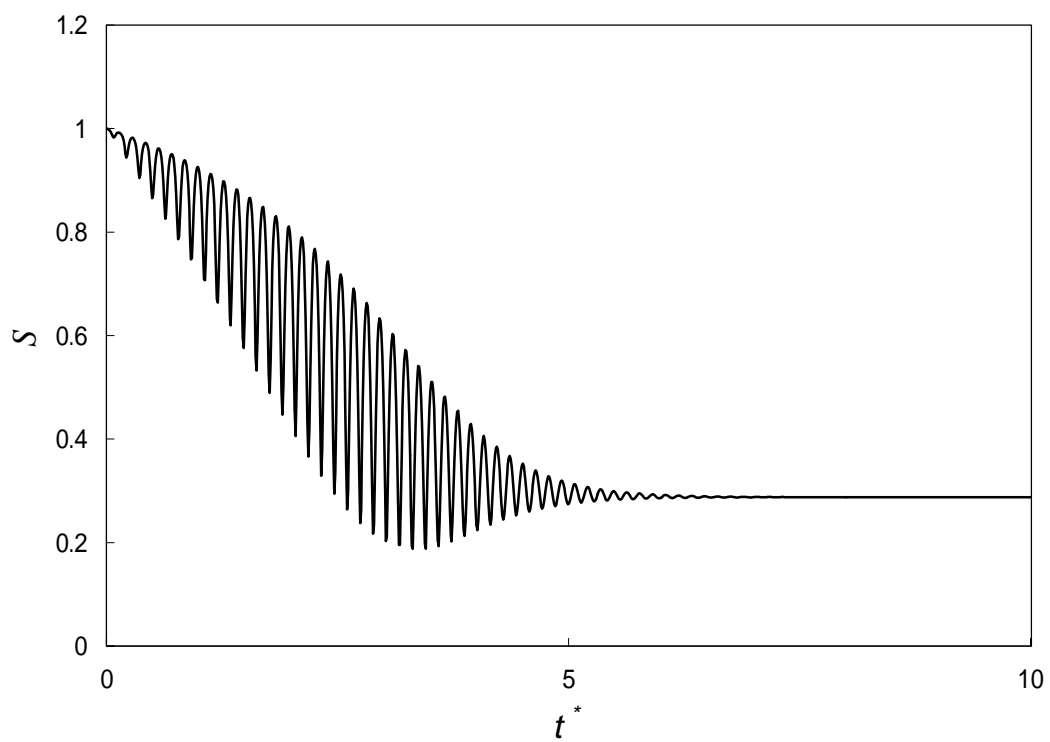


图 4-3 非定常特性 ($\zeta = 0.50$, $\omega_n = 0.45$)

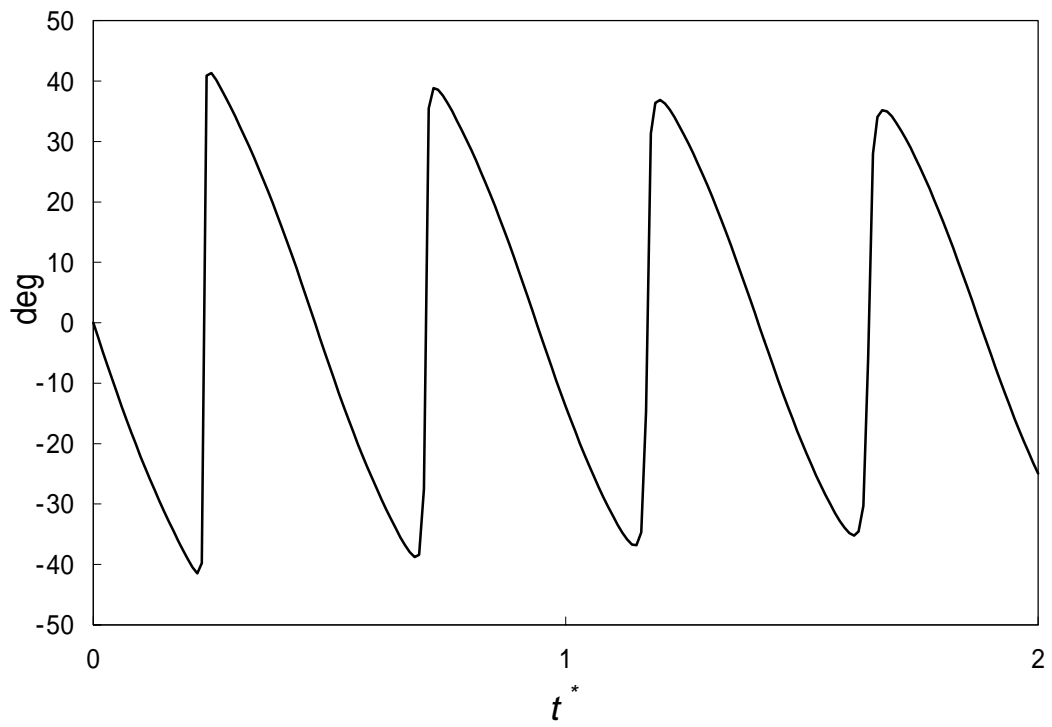


図 4-4 非定常特性 ($\dot{\gamma} = 15$, $\beta = 0.45$)

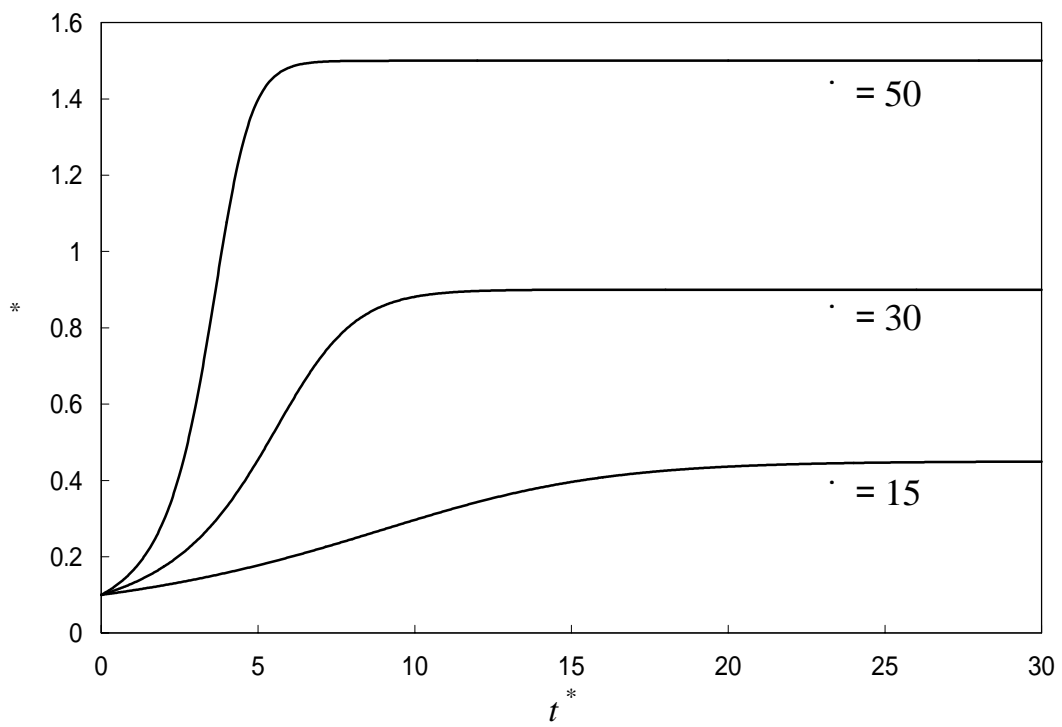


図 4-5 ドメイン崩壊速度の時間変化

次に、 $\dot{\theta}^* = 15$ に固定し、 β を変化させ解析した。 $\beta = 0.1$ の場合の解析結果を図 4-6 に示す。 $\beta = 0.45$ の場合に比べ θ は激しく振動し、収束に時間がかかる。

$\beta = 0.9$ の場合の解析結果を図 4-7 に示す。振動は抑えられ、収束が早まっている事がわかる。また、 S の収束値より、高配向が得られていることがわかる。これらの結果は、ライニング傾向が強くなることにより、ある方向へ配向しようとすることによるものである。また、 $\beta = 0.1, 0.9$ 、 $\dot{\theta}^* = 50$ の場合についても解析した。結果を図 4-8, 4-9 に示す。この場合でもやはり、 $\dot{\theta}^* = 15$ の場合に比べ早く定常値に至った。

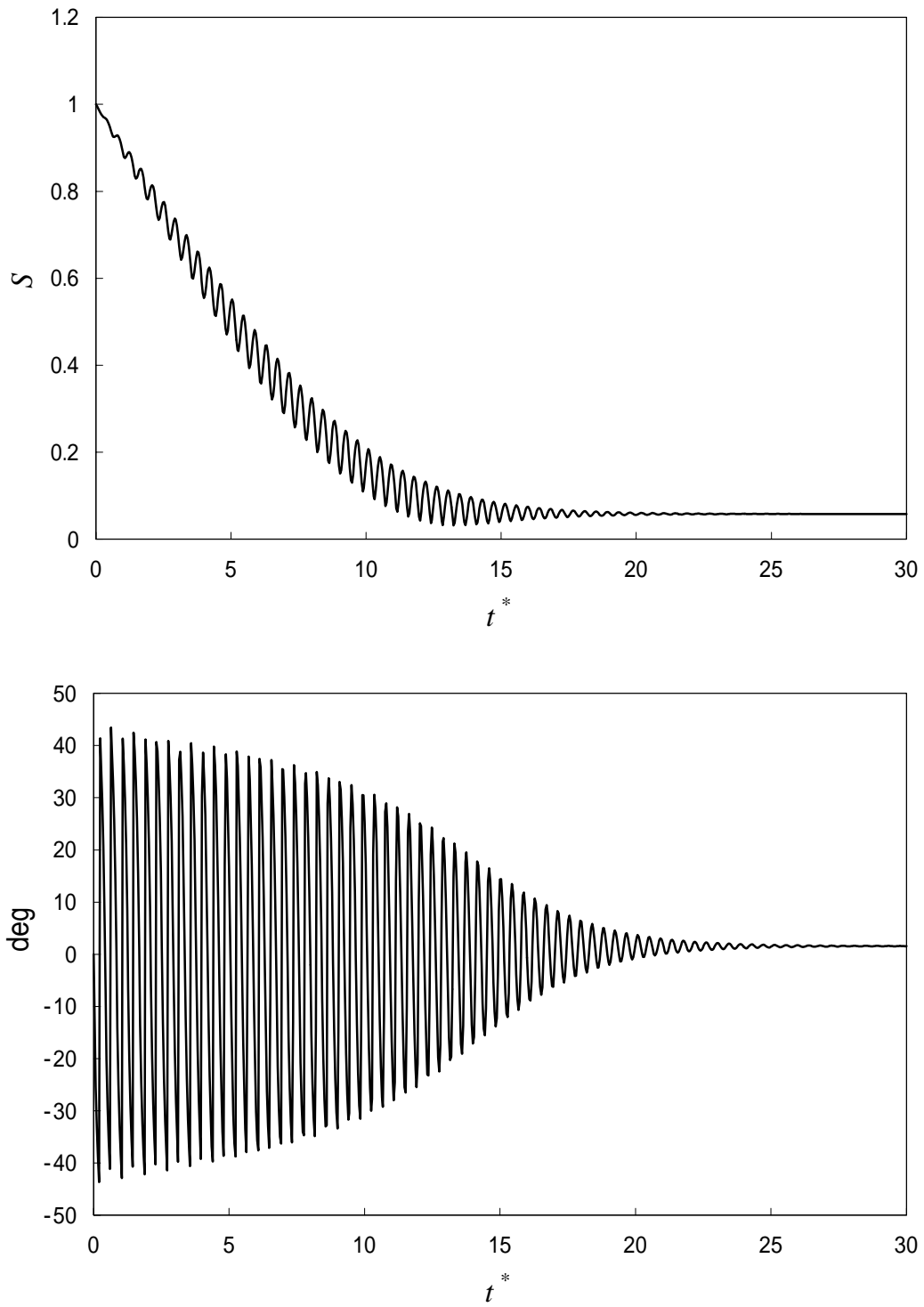


图 4-6 非定常特性 ($\zeta = 15, \omega = 0.1$)

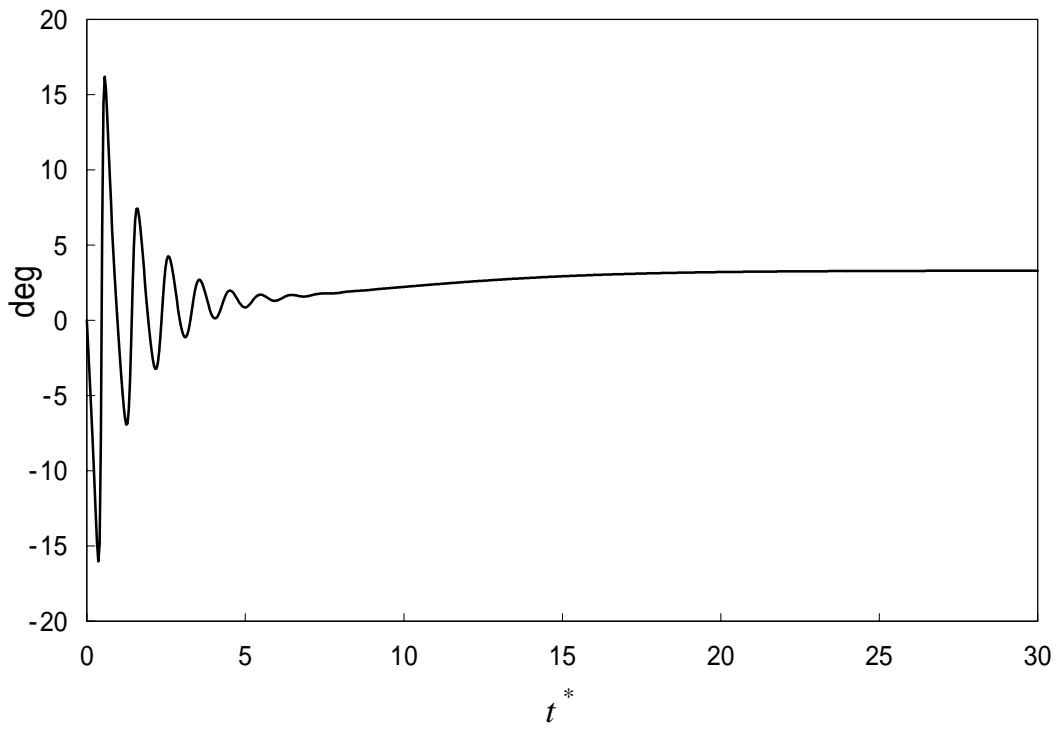
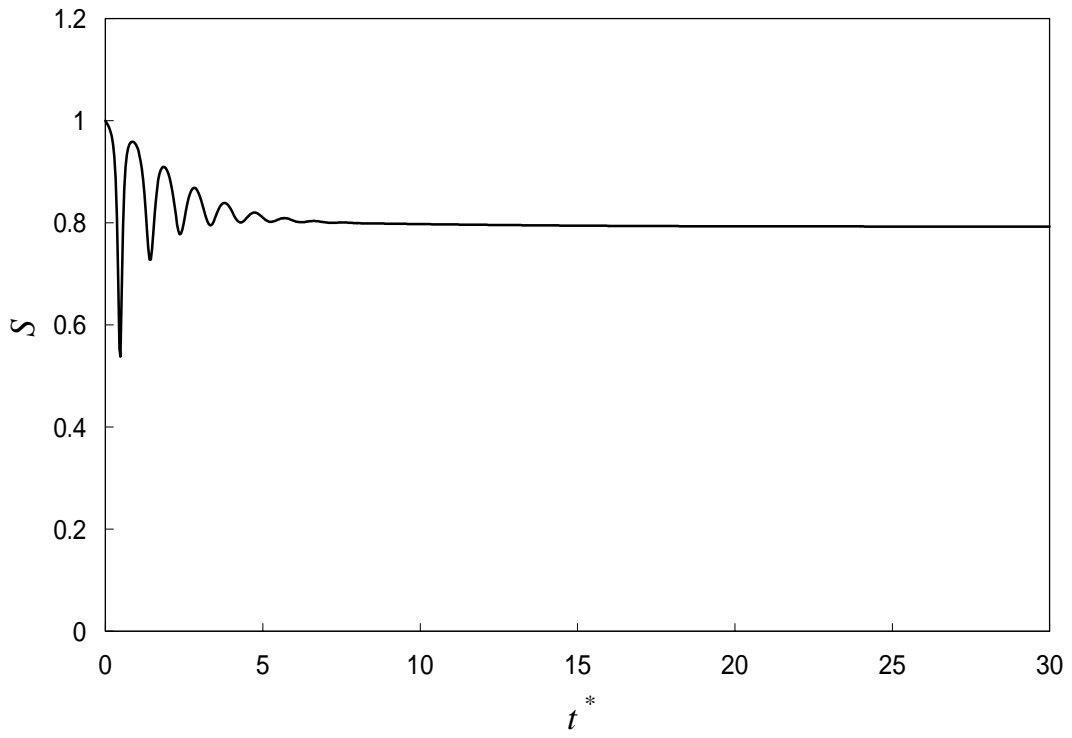


图 4-7 非定常特性 ($\zeta = 15, \sigma = 0.9$)

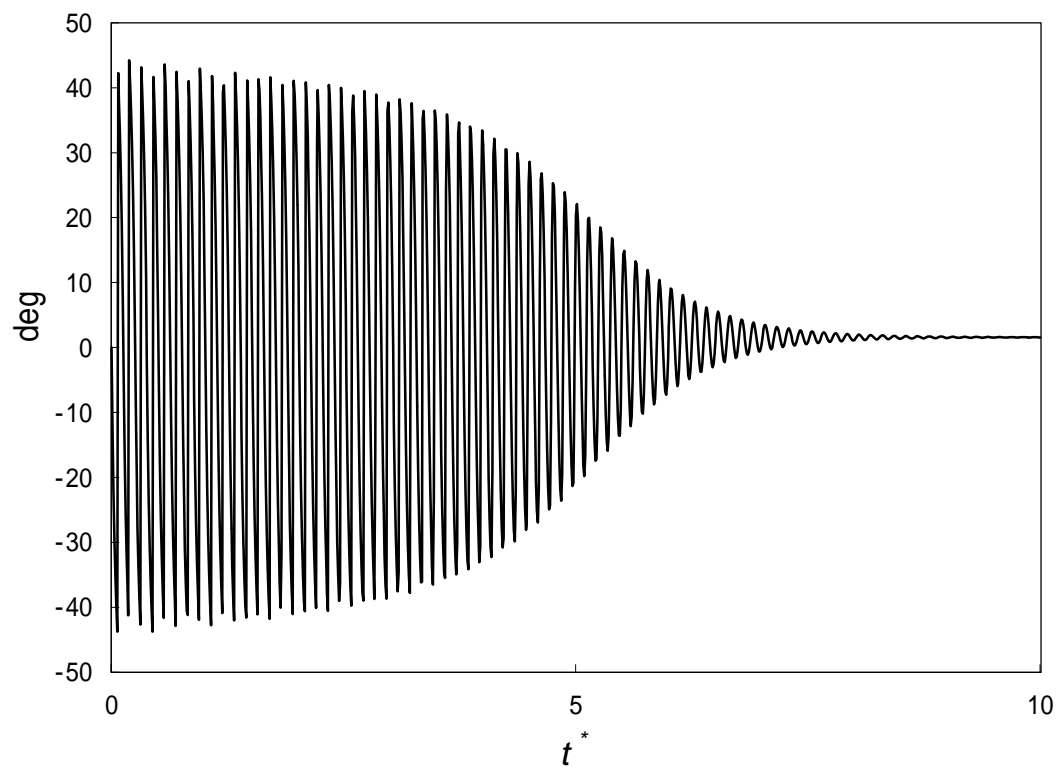
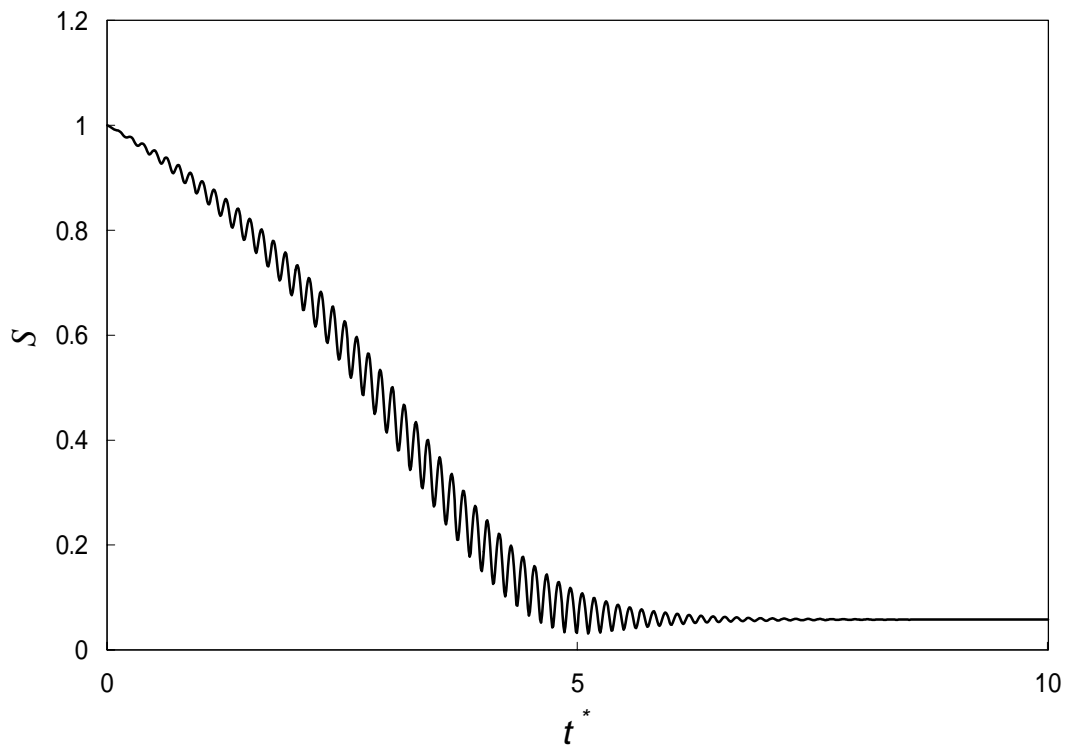


图 4-8 非定常特性 ($\zeta = 50, \omega = 0.1$)

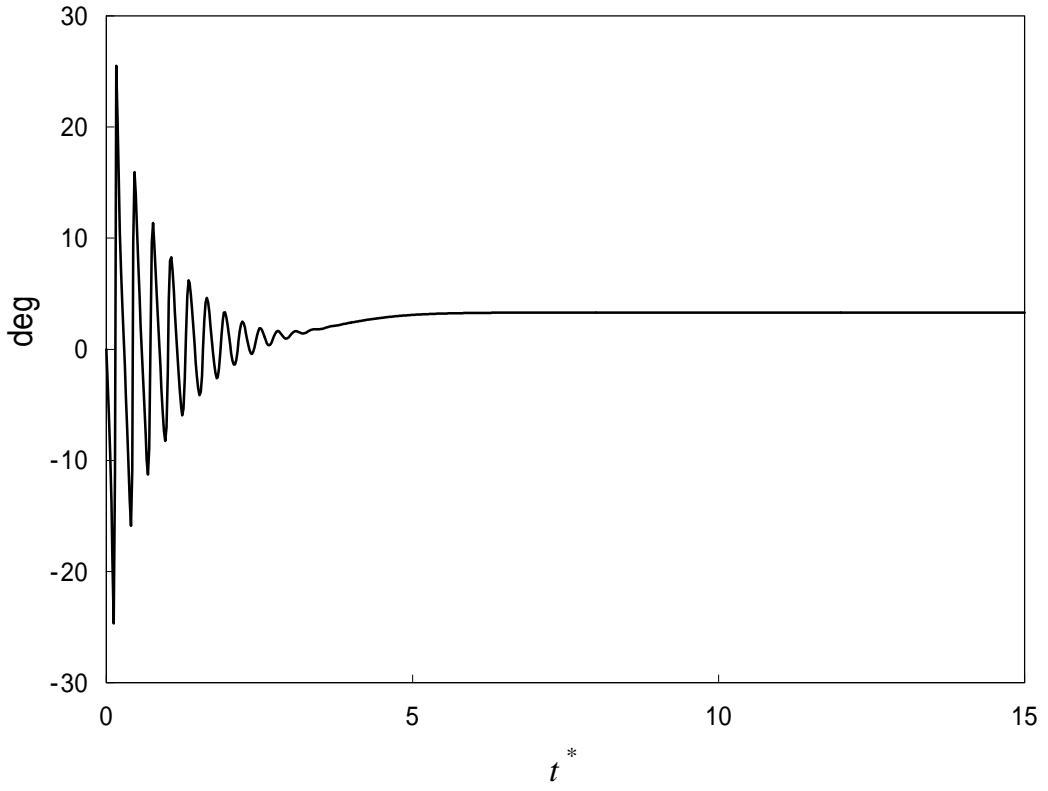
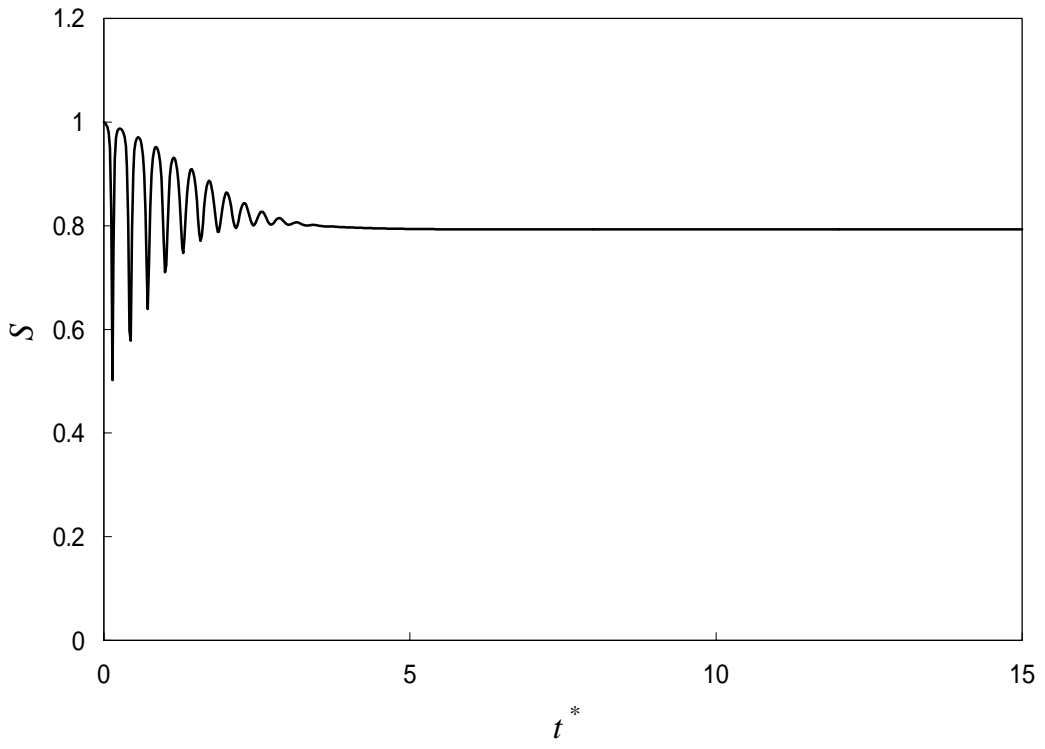


图 4-9 非定常特性 ($\zeta = 50, \omega_n = 1.2$)

第5章 結 言

本研究では、単純せん断流れでの高分子液晶の挙動を解析するために、秩序度 S 、主配向角 θ 、ドメイン崩壊速度 $\dot{\theta}$ の時間変化について数値計算を行った。結果をまとめると以下のようなになる。

S および θ が振動しながら定常に至るのに対し、 $\dot{\theta}$ は全く振動しない。せん断速度の増加にともなって S および θ の振動の周期は短くなり、収束も早まることから、定常までに要する時間はせん断速度に依存していることがわかる。 θ の振動における増加過程は減少過程に比べて短い時間で起こる。また、(2-4)式からも分かるように $\dot{\theta}$ はせん断速度に比例する。

タンブリング係数 α が小さい場合、 θ は激しく振動し、収束に時間がかかる。逆に大きい場合、振動は抑えられ、収束が早まる。これはアライニング傾向が強まったことにより液晶分子がある方向に配向しようとすることによるものである。また、 S の収束値より、 θ の値が大きいほど高配向が得られていることがわかる。

付録 A

差分法解析 HSMAC 法

2次元の流れを解析するために，差分解析法として HSMAC 法を考える．

HSMAC 法は MAC 法や SMAC 法から改良された方法であり，連続の式を満たすように圧力を修正することで解を求める．差分格子系は図 A-1 に示すようなスタガード格子系とする． u は x 方向の速度， v は y 方向の速度， p は圧力を示す．

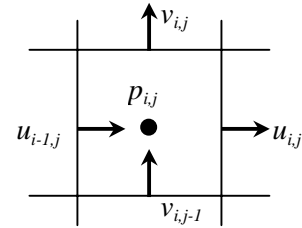


図 A-1 スタガード格子

ここで用いる非圧縮性ナビエーストックス方程式 (NS 方程式) を示す．

$$\frac{\partial u}{\partial t} = u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A-1})$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A-2})$$

また，連続の式は

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (\text{A-3})$$

と表される．ここで， Re はレイノルズ数である．

NS 方程式から連続の式を満たすように圧力を決める．そこで圧力と連続の式を結びつける目的で式(A-1)を x について微分し，式(A-2)を y で微分した後両方を足し合わせることに
より，

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A-4})$$

という式が導出される．ここで D は発散を表し，

$$D = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \quad (\text{A-5})$$

である．また， D は連続な系であれば $D=0$ である．

HSMAC 法では，まず NS 方程式を差分化した式を用いて，すべてのメッシュでの仮速度を求める．次に求められた速度が連続の式を満たしているかを調べる．

式(A-5)より

$$D_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{x} + \frac{v_{i,j} - v_{i,j-1}}{y} \quad (\text{A-6})$$

と定義する．連続の式を満たすならば $D=0$ となるはずである．

$D_{i,j}$ をそのセルの圧力の関数とみなす． $D(p_{ij})=0$ を求めるために Newton 法を適用し，変形すると次式のようなになる⁽⁴⁾．

$$p = -D/2 \quad t \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} \right) \quad (\text{A-7})$$

(A-7)式に求まった D を代入して p が求まれば， D を 0 とすべく流速が更新される．

$$u_{i,j}^{(k+1)} = u_{i,j}^{(k)} + \frac{t}{x} p^{(k)} \quad (\text{A-8})$$

$$u_{i-1,j}^{(k+1)} = u_{i-1,j}^{(k)} - \frac{t}{x} p^{(k)} \quad (\text{A-9})$$

$$v_{i,j}^{(k+1)} = v_{i,j}^{(k)} + \frac{t}{y} p^{(k)} \quad (\text{A-10})$$

$$v_{i,j-1}^{(k+1)} = v_{i,j-1}^{(k)} - \frac{t}{y} p^{(k)} \quad (\text{A-11})$$

添え字 k は k 番目の反復を表す．

この反復操作を，収束判定値 を用い，すべてのセルにおいて $|D| < \epsilon$ が満足されるまで続ける．条件を満たせばその時の仮速度を実速度とし，次の時間ステップにすすむ．

図 A-2 に HSMAC 法の流れを図示する．

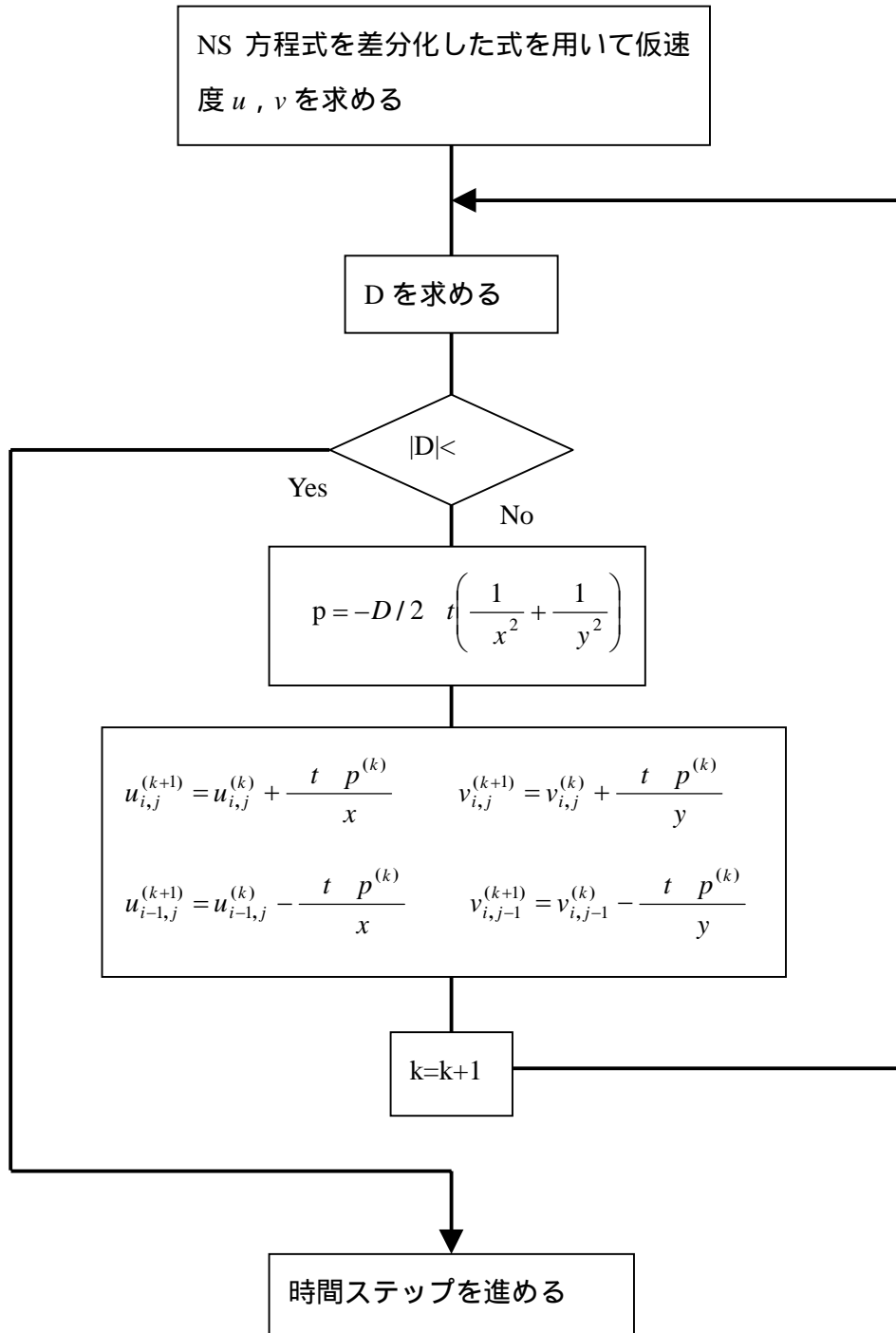


図 A-2 HSMAC 法の流れ

この解析法を用いて図 A-3 に示すような正方形キャビティ内の定常流れを解析した．レイノルズ数 $Re=10, 100$ の場合での解析結果を図 A-4 に示す．

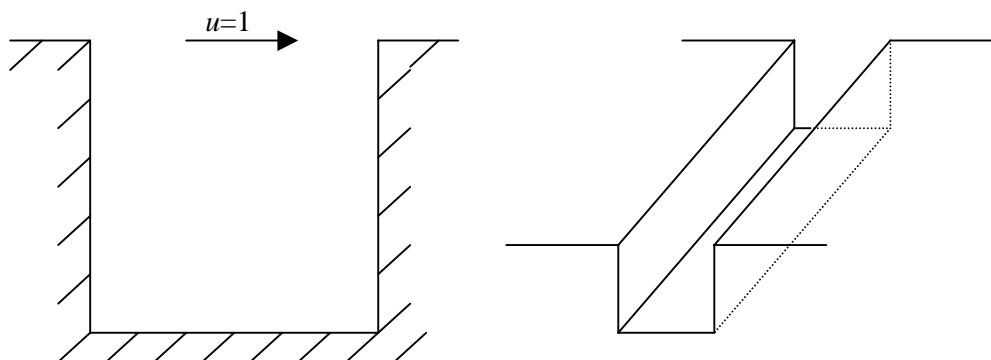
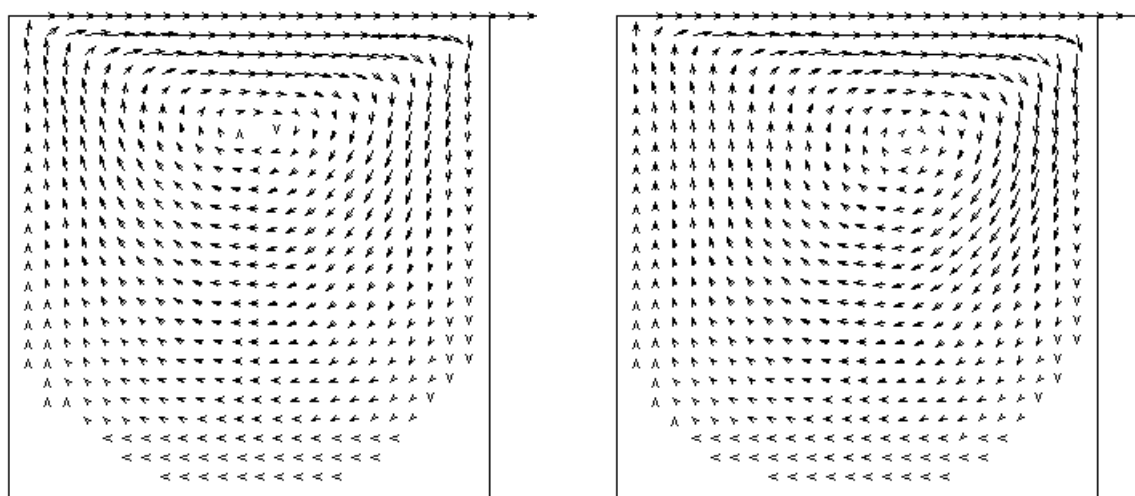


図 A-3 正方形キャビティ流れ（概念図）



$Re=10$

$Re=100$

図 A-4 キャビティ内流れの解析結果

参考文献

- (1)例えば，加藤ら，液晶便覧，6
- (2) Kawaguchi, M.N. and Denn, M.M., J. Rheol., **43** (1999), 111-124.
- (3)Larson, R.G. and Doi, M., J. Rheol., **35** (1991), 539-563.

謝辞

本研究を行うにあたり，終始懇切丁寧な御指導を賜りました蝶野成臣教授ならびに辻知宏助手に対し，深く感謝いたします．

また，高知工科大学知能流体力学研究室の皆さんからは多大なるご援助いただき，あわせて感謝いたします．