

卒業論文要旨

高分子液晶のせん断流れにおける分子配向挙動の数値シミュレーション

Numerical simulation of molecular orientation behavior of polymeric liquid crystals under shear flows

システム工学群

流体工学研究室 1220005 天野愉心

1 諸言

高分子液晶を利用した液晶プラスチックは、高強度・高弾性率・低熱膨張率といった特徴を持ち、様々な分野で応用されている。液晶プラスチックにおけるこれらの特徴は、高分子液晶における棒状分子の自発的配向性に起因しており、材料（製品）中の分子配向が秩序を有している。一方、高分子液晶の分子配向状態は流動に強く依存し、液晶プラスチック成形中の流動による影響は成型後の材料においても維持され、液晶プラスチックの性能に影響する。

図1は液晶プラスチックの線状成形物（直径0.5mm）の縦断面の電子顕微鏡画像である。図において、横方向が成形物の直径方向である。図より、成形物の表面近傍と内部で明らかな違いが生じており、分子の配向状態が異なることが確認できる。成形物の表面近傍と内部で分子配向状態が異なる構造はスキナーコア構造と呼ばれ、液晶プラスチックの性能低下の要因となっている。スキナーコア構造の発生原因として考えられているのが、成形時におけるせん断速度の分布である。すなわち、高分子液晶が成型型内部を流動する際に、表面近傍では高せん断流れ、成形物中心近傍では低せん断速度流れとなり、結果として表面近傍では高配向状態、内部では低配向状態のスキナーコア構造が形成されたと推察できる。本研究では、せん断流れ中の高分子液晶の分子配向状態の関係を明らかにするとともに、液晶プラスチックにおけるスキナーコア構造の抑制方法についても吟味する。

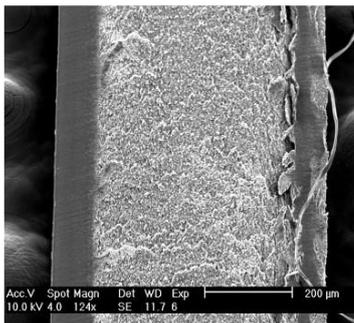


Fig.1 Electron microscope image of longitudinal section of liquid crystalline fiber

2 支配方程式

液晶分子の配向状態は、主配向方向を表す単位ベクトル \mathbf{n} と主配向方向への分子の配向度合いを表す配向秩序パラメータ S により表される。これらの物理量を包括するテンソル量である配向秩序パラメータテンソル \mathbf{S} は、一軸対象性を仮定すると、

$$\mathbf{S} = S \left(\mathbf{nn} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \quad (1)$$

と表される。ここで、式中の \mathbf{I} は単位テンソルである。また、次式(2)は配向秩序パラメータテンソル理論の時間発展方程式⁽¹⁾であり、

$$\begin{aligned} \frac{G\mathbf{S}}{Gt} = & -6D \left\{ \left(1 - \frac{U}{3} \right) \mathbf{S} - U \left[\mathbf{S} \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{3} (\mathbf{S} : \mathbf{S}) \mathbf{I} \right] + U (\mathbf{S} : \mathbf{S}) \mathbf{S} \right\} \\ & + \frac{L_1}{\eta} \nabla^2 \mathbf{S} + \frac{L_2}{2\eta} \{ \nabla (\nabla \cdot \mathbf{S}) + [\nabla (\nabla \cdot \mathbf{S})]^T - \frac{2}{3} \text{tr} [\nabla (\nabla \cdot \mathbf{S})] \mathbf{I} \} \\ & + \frac{2}{3} \beta \mathbf{A} + \beta \left\{ \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} - \frac{2}{3} (\mathbf{A} : \mathbf{S}) \mathbf{I} \right\} - \frac{1}{2} \beta \{ (\mathbf{A} : \mathbf{S}) \mathbf{S} \\ & + \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} - [(\mathbf{A} \cdot \mathbf{S}) : \mathbf{S}] \mathbf{I} \} \quad (2) \end{aligned}$$

と表される。ここで、 $D (=D_r / (1 - 3\mathbf{S} : \mathbf{S} / 2)^2)$ は回転拡散係数、 G/Gt は共回転微分、 U はネマティックポテンシャル強度、 L_1 および L_2 はランダウ係数、 μ は粘度、 β は分子の形状と関係する形状因子、 \mathbf{A} は変形速度テンソルである。式(2)において、右辺第1項は短距離秩序効果、第2項および第3項は長距離秩序効果、第4項から第6項は流動による粘性効果を表す。高分子液晶の場合、式(2)中の第2項および第3項は無視できる。

3 数値計算

次に、せん断流れおよび座標系を以下の図2に示す。せん断速度流れが x - y 平面内で印加され、せん断速度 $\dot{\gamma} = dv_x/dy$ で与えられる。また、ディレクタ \mathbf{n} の x 軸からのせん断平面内角度を ϕ 、 z 軸からの角度を θ と定義する。

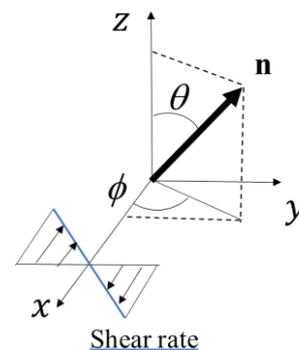


Fig.2 Shear flow geometry and coordinate systems

式(2)をこの座標系に適用し、 D_r を用いて無次元化した後、数値解析を行った。

初期条件として、 $\mathbf{S}(0) = S^{eq}(\mathbf{n}_0 \mathbf{n}_0 - \mathbf{I}/3)$ を与える。ここで、 $\mathbf{n}_0 = (1, 0, 0)$ 、 S^{eq} は平衡状態における秩序度である。数値計算法には、4次精度のルンゲクッタ法を用いた。時間刻み幅 $\Delta t^* = 0.00001/\dot{\gamma}^*$ とした。

以上の条件の下、ネマティックポテンシャル強度 U と分子の形状 β 、せん断速度 $\dot{\gamma}^*$ をパラメータとして解析を行った。

4 結果および考察

図3に $U=6.0$, $\beta=0.90$, $\dot{\gamma}^*=10, 30, 100$ の場合のディレクタのせん断面内角 ϕ の時間変化を示す. 図の横軸はひずみ量 ($t^*\dot{\gamma}^*$) である. $\dot{\gamma}^*=10$ の場合, $\phi=90^\circ$ と 90° は同一の状態であるため ϕ は時間の経過とともに減少し続ける. すなわち, ディレクタがせん断平面内で回転し続けるタンブリング挙動が現れる. $\dot{\gamma}^*=30$ の場合には, $\phi=50^\circ$ から 30° の範囲において一定周期で振動しており, せん断面内で振動し続けるワギング挙動を示す. 一方, $\dot{\gamma}^*=100$ では, ϕ は一定値に至っており, せん断流中で, ディレクタが静止するアライニング挙動を現す.

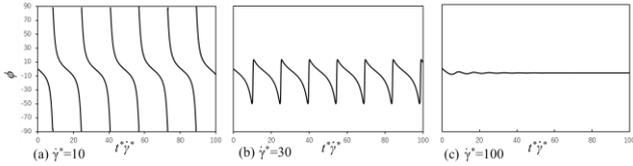


Fig.3 Director orientation angle ϕ as a function of dimensionless time $t^*\dot{\gamma}^*$

図4に $U=6.0$, $\beta=0.90$, $\dot{\gamma}^*=50$ の場合の ϕ の時間変化を示す. 図4(a)より, せん断流れ開始後より ϕ は, ワギング挙動のような変化をしていたが, $t^*\dot{\gamma}^*=350$ 付近からタンブリング挙動のような変化が現れた. そこで, ディレクタの z 軸成分 n_z の時間変化 (図4(b)) に着目する. n_z は $t^*\dot{\gamma}^*=350$ 付近から急激に増加し, その後, 1をわずかに下回る値付近で振動し続ける. すなわち, ディレクタが z 軸周りで回転し続けるカヤッキング挙動を示している.

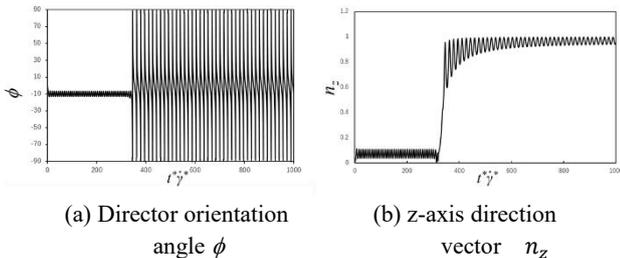


Fig.4 as a function of dimensionless time $t^*\dot{\gamma}^*$ when $U=6.0$, $\beta=0.90$, $\dot{\gamma}^*=50$

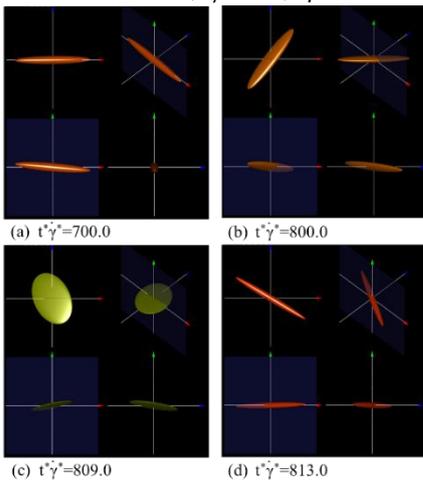


Fig.5 uniaxial scalar order parameters S and director \mathbf{n} as a function of dimensionless time $t^*\dot{\gamma}^*$ when $U=6.0$, $\beta=0.90$, $\dot{\gamma}^*=82$

上記の4挙動についてはこれまでの研究によって明らかにされている. 一方, 本研究では上記の挙動に該当しない挙動が得られた. 図5は $U=6.0$, $\beta=0.90$, $\dot{\gamma}^*=82$ の場合の, S を3次元楕円体として可視化した結果である. 楕円体の直交軸

は S の固有ベクトルに, 軸方向の半径は固有ベクトルに対応した固有値を表す. すなわち, 楕円体の長軸方向がディレクタに相当する. また, 楕円体の色は秩序度を表し, $S=0-1$ を緑~赤で示している. 座標軸矢印部の色は赤→ x 軸, 緑→ y 軸, 青→ z 軸にそれぞれ対応している. $t^*\dot{\gamma}^*=700.0$ においてせん断平面内の存在するディレクタは, $t^*\dot{\gamma}^*=720.0$ においてせん断平面外へと逃れ始める. さらに, $t^*\dot{\gamma}^*=809.0$ で S が大きく低下した後, $t^*\dot{\gamma}^*=813.0$ では S が再度上昇している. $t^*\dot{\gamma}^*=800.0$ と 813.0 におけるディレクタを比較すると, ディレクタがほぼ直交状態にあり, S の低下を介してディレクタの主固有ベクトルの入れ替えが起こっている. すなわち, ディレクタの不連続変化が生じていると言える.

最後に, 図6はネマティックポテンシャル強度 U とせん断速度 $\dot{\gamma}^*$ と対する分子配向挙動を表す相図を示す. $U \leq 4.5$ ではアライニング挙動のみが現れる. $U \geq 5$ では, U の増加とともにアライニング領域が減少し, 同時にタンブリング, ワギング, カヤッキング領域が増大する.

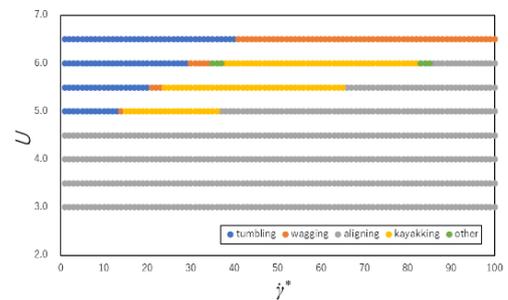


Fig.6 Relationship between potential strength U and shear rate as shape function β is 0.90

5 結言

本研究では配向秩序パラメータテンソル理論の時間発展方程式を用いて, 高分子液晶のせん断流れにおける分子配向挙動の数値シミュレーションを行った. 得られた結果を以下に要約する.

- (1) これまでの研究により明らかとなっていた4種類の挙動に加えて, いずれにも該当しなかった挙動が得られた. この挙動において, ディレクタは不連続に変化する.
- (2) $U-\dot{\gamma}^*$ 空間における分子配向挙動を明らかにし, $U \leq 4.5$ ではアライニング挙動のみが出現することがわかった.

スキナーコア構造を抑制するためには, 管内流れ領域全域でアライニング挙動を発現させる必要がある. 管内流れでは0から管壁までせん断速度が連続的に発生する. 図6の相図より, $U \leq 4.5$ ではアライニング挙動のみが発現している. U は温度 T の関数として $U=3T_c/T$ (ただし, T_c は液晶-等方相転移温度) と与えることができる. すなわち, $U \leq 4.5$ で成形するためには成形温度を相転移温度よりもわずかに低く設定すればよい. しかし, $\dot{\gamma}^*=0$ を避けることはできずスキナーコア構造の解消にはつながらない可能性がある. そこで, 加えて磁場や電場などの外場を与えることがスキナーコア構造の解消に繋がると考える.

文献

- (1) Tomohiro Tsuji, Alejandro D. Rey*, "Effect of long range order on sheared liquid crystalline materials Part 1: compatibility between tumbling behavior and fixed anchoring" J. Non-Newtonian Fluid Mech.,73(1997) 127-152