

# 高分子液晶の流動による分子配向とその応用



森 教 安\*

## Flow-Induced Molecular Orientation of Liquid Crystalline Polymers and Its Application

**Key Words** : liquid crystalline polymers, molecular orientation, constitutive equation, numerical simulation, complex flow geometry

### 1. はじめに

液晶ディスプレイが大流行の昨今、液晶という言葉が耳にすることが多くなったが、液晶が初めて発見されたのは1888年(F. Reinitzer)といわれ、もう100年以上が経過している。しかし、実際に液晶が注目を浴びるようになったのは、それが表示材料として成功を収めるようになってからである。液晶は、結晶的な固体と等方的な液体との中間的な相である。したがって、液晶は流動性をもつ一方、静止状態でも光学的な異方性を示す。

液晶ディスプレイに用いられている液晶材料は低分子液晶であるが、剛直あるいは半屈曲性の直鎖状高分子溶液もライオトロピック液晶を示す。また、種々の液晶状態を示すサーモトロピック高分子液晶も活発に開発され、主として高分子成形用材料として用いられている。一般のフレキシブルな高分子材料を成形する場合には、流動状態である程度の流動配向が生じるが、固化するまでの間にその配向状態は緩和してしまう。しかし、液晶性高分子材料の場合には、もともと配向秩序を有する状態であり、流動によって容易に高配向を得ることができる。さらに、この配向状態は固化するまで維持されるために、機械的性質の優れた成形品を得ることが可能となる。デュボン社が開発した芳香族ポリアミド繊維

(Kevlar)は、ネマチック液晶状態の溶液から紡糸された高強度・高弾性の繊維である。また、射出成形で得られたサーモトロピック高分子液晶の成形品は、弾性率が高く、成形収縮率が小さく、熱的にも安定である<sup>1)</sup>。

高分子液晶は流動によって容易に配向状態が変化するために、成形中の流れによって配向状態が複雑に変化する。このような配向状態は直接に成形品の機械的性質に影響を与えるので、成形における配向状態を予測することは製品の設計において非常に重要なこととなる。筆者らは、これまで液晶性流体の流れと分子配向について基礎的な研究を行ってきた。本稿では、主に高分子液晶の流れと分子配向について、筆者らの研究の一端を紹介する。

### 2. 高分子液晶の構成方程式

流体の等温流れを計算するには、連続の式、運動方程式とともに、流動と応力の関係を記述する構成方程式が必要となる。低分子液晶の構成方程式としては、有名なエリクセン・レスリーの理論があり、非常な成功をおさめている。一方、高分子液晶の構成方程式としては、棒状分子に対するDoi理論<sup>2)</sup>が有名である。

棒状分子の濃厚溶液において、棒状分子の回転運動に関するSmoluchowski方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \nabla \cdot \bar{D}_r \left( \nabla f + \frac{f}{kT} \nabla V \right) - \nabla \cdot \{ (\kappa \cdot u - u \cdot \kappa \cdot u) f \} \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 $f$ は棒状分子の長軸方向の単位ベクトル $u$ の配向分布関数、 $\kappa$ は速度勾配テンソルの転置である。また、 $V$ は分子間に作用する相互作用ポテンシャル

\*Noriyasu MORI  
1951年5月9日生  
1977年大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻前期課程修了  
現在、大阪大学大学院・工学研究科・機械物理工学専攻、助教授、工学博士、複雑流体力学  
TEL 06-6879-7308  
FAX 06-6879-7308  
E-Mail n.mori@mech.eng.osaka-u.ac.jp



ルであり, DoiはこれにMaier-Saupeの平均場ポテンシャルを与えた. さらに $\bar{D}_r$ は回転拡散係数で配向状態に依存する. 速度場が与えられると, 式(1)を解くことにより分子配向を求めることができる. しかし, 流れが単純な場合にはそれが可能であるが, 成形などに見られる複雑な流れの場合には計算機の負荷は膨大なもので, 事実上不可能に近い.

そこで, 式(1)に $uu - \frac{1}{3}\delta$ を掛け, 配向分布関数に関して平均をとると,

$$\frac{\partial S}{\partial t} = F(S) + G(S) \quad \dots\dots(2)$$

$$F = -6\bar{D}_r S + 6\bar{D}_r U [S \cdot \langle uu \rangle - S : \langle uuuu \rangle] \quad \dots\dots(3)$$

$$G = \frac{2}{3} D + (\nabla v)^T \cdot S + S \cdot \nabla v - 2D : \langle uuuu \rangle \quad \dots\dots(4)$$

となる. ここで,  $U$ はポテンシャルの強さで, 濃度に比例する定数であり,  $\langle \dots \rangle$ は配向分布関数によるアンサンブル平均を表す. また,  $D$ は変形速度テンソル,  $S$ はテンソル秩序パラメータであり,

$$S = \langle uu - \frac{1}{3}\delta \rangle \quad \dots\dots(5)$$

与えられる. ここで, 式(2)~(4)は4階のテンソルを含んでおり閉じていないので, 種々のクロージャー近似が導入されることになる. それにより, 式(2)~(4)はテンソル秩序パラメータに関して閉じた式になり, 速度場が与えられると配向の様子を求めることができる. もっとも簡単なものは, 二次のクロージャー近似で,

$$\langle uuuu \rangle \approx \langle uu \rangle \langle uu \rangle \quad \dots\dots(6)$$

となる. 一方, 偏差応力テンソルは, 分子間ポテンシャルによる寄与が大きいと考えられ, 二次のクロージャー近似を用いた場合には, 次式で与えられる.

$$\sigma = 3ckT \left[ \left(1 - \frac{U}{3}\right) S - U \left( S \cdot S - \frac{1}{3} S : S \delta \right) + U S : S S \right] \quad \dots\dots(7)$$

二次のクロージャー近似を用いたDoiモデルでは,  $U \geq 3$ で安定したネマチック相が存在する.

このようなDoi理論を, 連続の式と運動方程式とともに解くことによって, 高分子液晶の流れと分子

配向を明らかにすることができる. 二次のクロージャー近似は, 単純せん断流れにおいて, 本来のDoiモデルが示すタンプリング現象(配向ベクトルが周期的に回転する状態)や, 負の第一法線応力差を記述できない欠点が指摘されている<sup>3)</sup>. しかし, 回転が効果的な流れ場においては, 二次のクロージャー近似を用いたDoiモデルでも, やはりタンプリングを生じる. また, タンプリングはせん断速度の比較的小さな領域で起こり, 成形などのせん断速度の大きなところでは, あまり問題にならないと考えられる.

### 3. 高分子液晶の流れと分子配向

我々は, 二次のクロージャー近似を用いたDoi理論に, 粘性の効果を考慮することによって, 成形における高変形速度域の流れに適用できるようにした修正Doiモデル<sup>4)</sup>を使用し, 高分子液晶の種々の流れにおける配向場および速度場を解明してきた. また, 同時に実験によりそれらのシミュレーション結果の確認を行なっている. さらに最近, 高分子液晶の流動配向の応用についても研究を進めている. 以下に, そのうちの主なものを紹介する.

#### 3.1 円柱を有する平行平板間流れ

高分子成形において考慮されるべき流れには種々のタイプがあるが, 高分子成形において最も注目される流路内流れは, 流路の断面が変化する流れ(例えば, 急縮小流れ)と物体周りの流れであろう. そこで, これら二つの流れの要素を含む流れとして, まず最初に, 円柱を含む平行平板間における高分子液晶の流れを取り上げた. Hydroxypropyl-cellulose (HPC-L)の50wt%水溶液を高分子液晶のモデル流体とし, シミュレーション<sup>5)</sup>を行なった. 数値計算では, 境界適合曲線座標により基礎式を変換した後, 有限差分法によりそれを離散化した.

図1に, 計算結果の一例(Deborah数  $De=50$ )を示す. 図1(a)において楕円は配向状態を示しており, 楕円の長軸が配向ベクトルの方向で, アスペクト比が大きい楕円ほど配向秩序度が大きい. 配向状態は, 場所ごとに複雑に変化している. 流路が狭くなっていく手前では, 配向ベクトルは流れの方向を向き, 配向秩序度も大きくなる. しかし, 狭くなっている部分では, 急激に配向は悪くなり, やがて流路が広くなる領域では, 配向ベクトルが流れに直交する. このような分子配向の変化は, 流路の縮小・拡大によって生じる正・負の伸長流れに由来するも

のである。実用的な面からいうと、円柱の後方の中心線上の配向状態が重要である。この部分は、やはり正の伸長流れが生じ、配向秩序度が大きくなるとともに、配向ベクトルは中心線に沿って向く。中心線付近では、ほとんどせん断流れの影響を受けないので、このような配向状態はずっと下流まで維持される。このような配向のまま固化すると、強度的に弱い部分となり、成形品として好ましくない。しかし、このシミュレーションからわかるように、高分子液晶が伸長流れにより流れ方向に向くと、その配向状態を変えるのは容易ではない。また、図1(b)は流線を示しているが、円柱の前後で非対称になっており、配向分布が速度場に影響を及ぼしていることがわかる。

図2に、HPC50wt%水溶液を用いた実験(平均流速  $\bar{v} = 2.7\text{mm/s}$ )における偏光顕微鏡写真を示す。写真は、偏光子と検光子を直交させたクロスニコル下で、直交方向を流れ方向に対して $45^\circ$ 傾けて撮影されている。高分子液晶は、透明度が悪いため、流路幅3.0mm、円柱径1.5mm、流路高さ3.0mmの三次元流路で実験している。そのため、計算条件との対応は正確ではないが、円柱後方の中心線付近に中心線に沿って高分子液晶が配向している領域が、ずっと下流まで続いていることが確認できる。

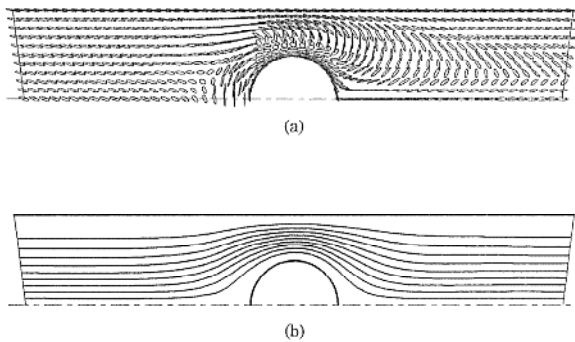


図1 円柱を有する平行平板間流れのシミュレーション結果 ( $De = 50$ )

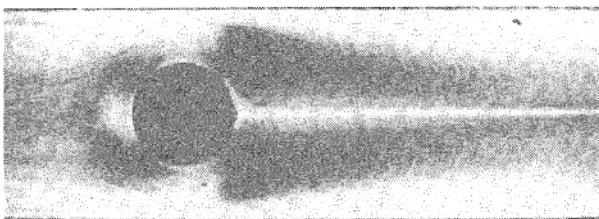


図2 偏光顕微鏡写真

### 3.2 紡糸流れ

合成繊維は、高分子融液をノズルから押し出し、それを冷却し巻き取ることにより、フィラメントを得る。しかし、さらにフィラメントの強度を増加させるために、そのフィラメント中の分子の形態をフィラメント軸方向に伸ばす延伸工程を行なっている。一方、高分子液晶の場合には、流動配向により容易に高配向が得られる特徴がある。Kevlarは、それを利用した高強度繊維である。通常の成形の場合には、高分子液晶の流動配向による異方性が、成形品に悪影響をもたらすことがあるが、繊維の場合には、繊維軸方向に分子が配向していればいるほど高強度になるので、非常に都合がよい。

従来、高分子液晶の紡糸流れの解析は一次元流れとして扱われてきた<sup>6)</sup>。しかし、紡糸ノズル近傍では流れは複雑であり、その流れが配向場に影響を与え、紡糸されたフィラメント内の配向構造を決定する要因になることも考えられる。そこで、有限差分法による紡糸流れのシミュレーションを行なった<sup>7)</sup>。図3は、Draw Ratio  $Dr = 4$  の場合の計算の一例であり、(a)配向ベクトル、(b)配向秩序度、(c)速度ベクトルである。予想通りノズル出口付近で分子配向は複雑な変化を示している。まず、ノズルリップにおいて非常に高い配向秩序度が生じているが、それに反し、フィラメント中央部では、配向ベクトルが流れ方向に対して大きな角度をもつように回転し、同時に配向秩序度が著しく低下している。したがって、配向秩序度はフィラメント断面において一様ではなく、フィラメント表面付近で大きく、中央部で小さな分布となる。ノズル出口で発生したこのような配向分布は、巻取りにより加えられる伸長流れにより徐々に断面内で一様な分布に変わっていく。しかし、実際の紡糸においては固化の過程が進行していくので、ノズル出口の影響が固化したフィラメント内の分子配向に影響を及ぼすと考えられる。実際に紡糸された繊維は、表面付近の配向秩序度が内部より大きくなっていることが知られている。つぎに、速度場をみると、ノズル出口から少し下流で、フィラメント中央の速度が、フィラメント表面の速度よりも小さくなるという現象が起きていることがわかる。このような速度分布は、ニュートン流体や粘弾性流体においては報告されていないものである。そこで、HPC50wt%水溶液を用いて、実験によりこのような速度分布が実際に生じているのかどう

かを調べた<sup>8)</sup>。ノズル径は2.0mmで、ノズル出口の直径上に10 $\mu$ mのタングステン線を張り、水素気泡法により速度分布の発達の様子を測定した。図4にフィラメントの表面における速度 $v_{sf}$ と中心軸上の速度 $v_{ax}$ の比を示す。定量的には違いはあるが、実験でもやはり中心速度のほうが表面速度よりも小さくなるような速度分布が生じていることが確認できる。このような速度分布が、図3(a),(b)に示したノズル出口付近における配向分布と密接に関連していることはいうまでもなく、Doiモデルによるシミュレーションが、高分子液晶の流れにおける配向場と速度場の予測に有効であることを実証している。

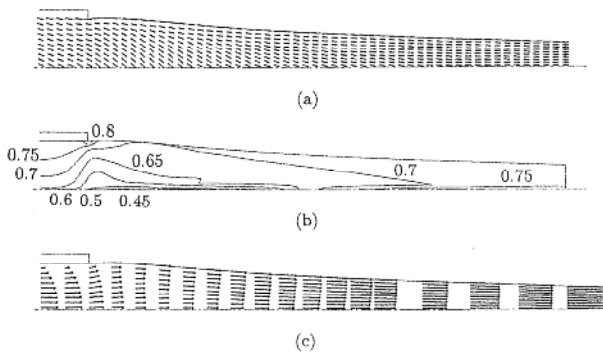


図3 紡糸流れのシミュレーション結果 ( $Dr=4, De=16.7$ )

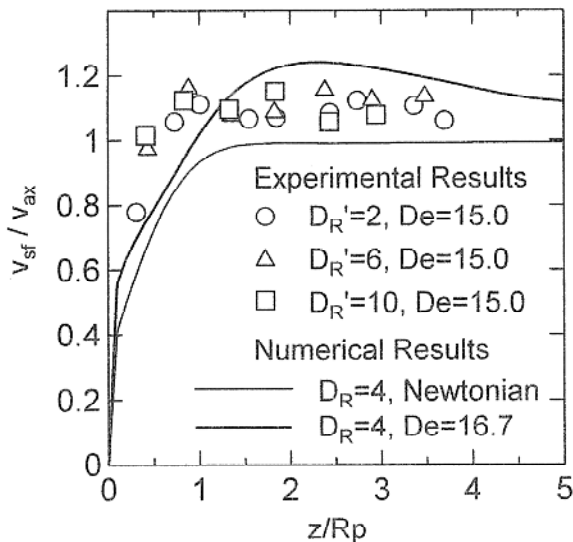


図4 速度比に対する実験結果と計算結果の比較

### 3.3 高分子液晶の流動配向を利用した液晶配向膜の成形

液晶ディスプレイに用いられる液晶セルは、二枚のガラス基板に配向膜と呼ばれる特殊な膜を形成し、

セル内の液晶を一様に配向させるための境界条件を与えている。現在使われている配向膜の多くは、コーティングしたポリイミド膜の布などで擦るラビング処理を施している。ラビング処理は、静電気や塵を発生するために、液晶セルの組み立て工程に致命的な問題を生じさせる可能性がある。そこで、Langmuir-Blodgett膜<sup>9)</sup>、偏光配向<sup>10)</sup>、UV硬化樹脂<sup>11)</sup>などを利用したラビングを用いない配向膜の開発が試みられている。いまのところ、配向膜上における液晶の界面配向のメカニズムが完全に解明されたとは言いがたいが、表面近傍における膜分子の異方的配向構造が一つの大きな要因であると考えられる。したがって、高分子液晶の流動配向を利用して、膜表面に分子の異方的な配向構造を形成できれば、配向膜として利用できる可能性がある。ラビングフリー配向膜の一つの試みと同時に界面配向のメカニズム解明の手かがりとして、高分子液晶コーティング膜上における低分子液晶の界面配向を取り上げた。

まず、HPC水溶液の液晶相と等方相溶液を用いて、ガラス基板上にコーティング膜を成形した。つぎに、その膜上に低分子液晶である5CB(4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl)の液滴を形成し、界面配向を評価した<sup>12)</sup>。この方法は、YamaguchiとSato<sup>13)</sup>により提案された簡便な方法である。等方相であるHPC20wt%水溶液から成形した膜上の5CB液滴の偏光顕微鏡写真を、図5に示す。この膜は、偏光顕微鏡で観察する限りでは等方的な膜であるにもかかわらず、斜めに明確なディスクリネーションラインが観測され、膜上で5CBが平面配向していることが確認できる。もちろん、液晶相のHPC水溶液から成形された膜上でも、同様の界面配向が観察された。しかし、特に等方相溶液から成形された膜においては、溶液濃度、コーティング速度、コーティング厚さなどが、5CBの界面配向に大きな影響をもたらす。このことは、コーティング時におけるHPC分子の流動配向とその緩和過程が、5CBの界面配向に密接に関連していることを意味している。

図6に、現在我々が考えている、HPCコーティング膜におけるHPC分子の異方配向構造形成メカニズムの模式図を示す。コーティング流れによって、ナイフエッジ下流では流動配向が生じる。特に自由表面近傍では伸長流れによる高配向が発生することが予想される。しかし、等方相の場合には配向緩和によりやがて流動配向は緩和し、等方相に戻る。と

ころが、表面近傍では水分の蒸発により局所的に溶液濃度は上昇し、液晶相に転移するために、流動配向によるHPC分子の異方的な配向構造を残したまま固化することが期待される。現在、我々はシミュレーションも含めて、コーティング流れにおけるHPCの分子配向を研究中である。

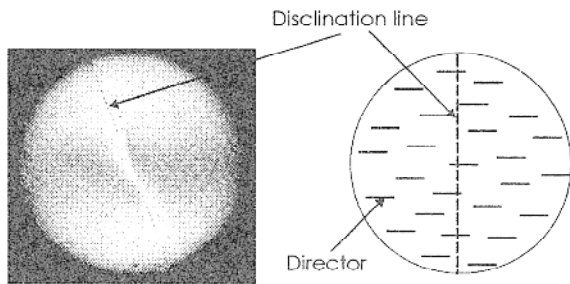


図5 ディスクリネーションラインの現れた5CB液滴の偏光顕微鏡写真とその模式図。コーティング速度：5.0mm/s、コーティング厚：10 $\mu$ m。

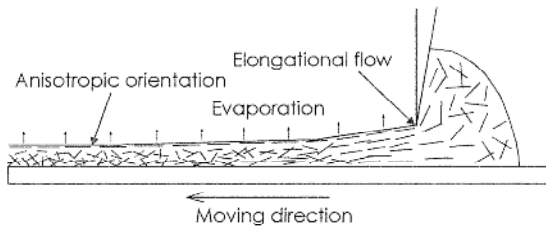


図6 HPCコーティング膜表面における異方的配向構造形成メカニズムの模式図

#### 4. おわりに

修正Doiモデルを用いて、高分子液晶の種々の流れと分子配向の関連を研究してきたが、現在のシミュレーションの問題点の一つは、二次のクロージャール近似を用いたDoiモデルの使用である。前述のようにこのモデルは、単純せん断流れにおけるタンブリング挙動を再現できない欠点をもっている。これを解決するためには、より精度の高いクロージャール近似の開発が望まれる。また、流れ中に見られるテクスチャーや配向緩和時に見られるバンドテクスチャー

を再現するには、TsujiとRey<sup>14</sup>が提案しているように、長距離秩序の効果をモデルに導入する必要がある。このような点が解決されると、より正確に高分子液晶の流れと分子配向のシミュレーションが可能となるであろう。

最後になりましたが、本稿を執筆する機会を与えて頂きました工学研究科機械物理工学専攻の中村喜代次教授と工学研究科機械システム工学専攻の久保司郎教授に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 小出, 坂本: 液晶ポリマー, 共立出版(1988).
- 2) M. Doi, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, 19 (1981) 229.
- 3) R. G. Larson, *Macromolecules*, 23 (1990) 3983.
- 4) D. Doraiswamy and A. B. Metzner, *Rheol. Acta*, 25 (1986) 580.
- 5) N. Mori, et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56 (1995) 85.
- 6) S. Ramalingam and R. C. Armstrong, *J. Rheol.*, 37 (1993) 1141.
- 7) N. Mori, Y. Hamaguchi, and K. Nakamura, *J. Rheol.*, 41 (1997) 1095.
- 8) N. Mori, Y. Hamaguchi, and K. Nakamura, *J. Rheol.*, 41 (1997) 237.
- 9) R. B. Lu et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 289A (1996) 77.
- 10) W. M. Gibbons et al.: *Nature*, 351 (1991) 49.
- 11) R. Yamaguchi and S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36 (1996) L937.
- 12) N. Mori, M. Morimoto, and K. Nakamura, *Macromolecules*, 32 (1999) 1488.
- 13) R. Yamaguchi and S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) L117.
- 14) T. Tsuji and A. D. Rey, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 73 (1997) 127.

