Article

Unstable Slit Flows of Liquid Crystalline Solution of Hydroxypropylcellulose

Noriyasu MORI*, Masatada SHINDO*, Tsutomu TAKAHASHI**, and Kiyoji NAKAMURA*

*Department of Mechanophysics Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

**Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology,
Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

Unstable flows of liquid crystalline polymers in slit flow cells are studied using a 50wt% aqueous solution of hydroxypropylcellulose. The wavy texture pattern is observed in the downstream region far from the entrance of the flow cell regardless of the geometry of cell entrance. The cell thickness significantly affects the structure of the wavy texture, and its wavy length increases with increasing cell thickness. Furthermore, the dichroism measurement is carried out to examine the development of molecular orientation in the flow cell with an abrupt expansion entry. In the region where the wavy texture exists, the molecules align in the direction of the flow on the average over the cell thickness.

Key Words : Liquid crystalline polymers / Slit flow / Wavy texture / Molecular orientation / Dichroism measurement

ヒドロキシプロピルセルロース液晶相溶液のスリット流路内不安定流れ

森 教安, 新堂 正忠, 高橋 勉, 中村 喜代次

(原稿受理: 2000年12月14日)

1. 緒 言

高分子液晶は、流動により容易に高い分子配向度を得ることができるために、流動によってどのような分子配向が誘起されるのかを知ることが重要となる。しかし、実際の高分子液晶の分子配向挙動は複雑で、流動状態によって、さまざまなテクスチャー（模様）を生じることが知られている。例えば、せん断流れ停止後に流れと直交して現れるバンドテクスチャーはその代表例で、分子の配向緩和現象と関連付けられて研究されてきた¹⁾。また、高分子液晶は単純せん断流れにおいてタンブリングやワギングといった非定常な配向挙動をするので、多くの研究は単純せん断流れにおける配向やテクスチャーの解明に集中してきた。

しかし、高分子成形を対象にした場合には、流路内の複雑な流れ場における高分子液晶の流動誘起配向を解明することが、成形品の品質向上のためのキーポイントとなる。PeuvrelとNavard²⁾は球の周りの流れを、BaleoとNavard³⁾は種々の複雑形状流路内の流れを、さらに、吉川ら⁴⁾は、円柱を有する流路内の流れを、偏光顕微鏡により観察し、流れと分子配向の関連について調べた。

高分子液晶のスリット流路内流れをクロスニコル下で観

察するとき、流路下流部において周期的な波状のテクスチャーが発生することが最近報告されている^{5, 6)}。Bedfordら⁶⁾は、偏光顕微鏡観察、複屈折測定、X線散乱測定により、この波状のテクスチャーをもたらす分子配向が流路中央面のごく近傍に限られていることを報告した。さらに、スリット流路入口部の拡大流れによる分子の面外配向が波状テクスチャーの発生原因と関連があると考えた。

一方、流れ中のテクスチャーの理論的な研究も行われている。TsujiとRey^{7, 8)}は、長距離秩序を考慮した液晶材料の構成方程式をテンソル形式で記述し、それにより、せん断流れ中で、周期的なテクスチャーが生じることを示した。また、FengとLeal⁹⁾は、ビンガム・クロージャーと呼ばれるクロージャー近似を用いたDoiモデルによる数値シミュレーションにより、急拡大流路の下流中央部に分子配向の周期的変化が発生することを報告している。

本研究では、このスリット流路内における波状の不安定流れの発生原因を明らかにすることを目的とする。各種流路を用いた実験により流路入口形状、流路厚さおよび流路幅の影響を調べた。また、流れ中の分子配向を調べるために、二色性の光学測定を試みた。

2. 実験装置および方法

2.1 供試溶液及び流路形状

本研究では、高分子液晶の溶液として、従来からよく用いられ

* 大阪大学大学院工学研究科機械物理工学専攻
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Tel: 06-6879-7308; e-mail: n.mori@mech.eng.osaka-u.ac.jp
** 長岡技術科学大学工学部機械系
〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

ているヒドロキシプロピルセルロース (hydroxypropylcellulose, HPC) の50wt%水溶液を使用した。この水溶液は、静置した状態でコレステリック液晶を示す。

流路は、Fig.1に示すように、アクリル板にはめ込まれた二枚のガラス板の間に、流路形状をくりぬいたテフロンシートを挟み込むことにより形成した。高分子液晶は、空気圧によりレザーバからスリット流路に送られ、流路出口にて流量が測定される。

Fig.2に本実験で用いた各種スリット流路の形状を、Table Iにそれらの寸法を示す。拡大流路として、流路幅12mmの急拡大スリット流路 (GAE12)とテーパ角が 60° のテーパ状拡大スリット流路 (GTE12)を用いた。拡大スリット流路では、円管からスリット流路に入ってくる時の流れの影響を消すために、4:1の急縮小部を設けてある。また、比較のために、平行スリット流路 (GP12)も用いた。さらに、拡大流れにおける面外配向が波状テクスチャーの原因⁶⁾であるかどうかを検討するために、流路幅5mmの急縮小スリット流路 (GAC5)を用いた。なお、比較のために同じく流路幅5mmの急拡大スリット流路 (GAE5)も用意した。流路GAE12, GTE12, GP12については、流路厚さ0.52mmと1.04mmの二種類を用いて厚さの影響を調べた。また、GAE5とGAC5については、流路厚さ0.52mmのみを用いた。

Fig.1 Schematic description of flow cell.

Fig.2 Shapes of flow cells.

2.2 クロスニコル下での観察

スリット流路内のテクスチャーを観察するため、流路をクロスニコルに配置した二枚の偏光板の間に設置した。なお、偏光方向は主として、流路中心軸に対して、平行と直角方向とした。照明にはハロゲンランプを用い、透過光により流路上流部と下流部に分けて写真撮影を行った。

2.3 二色性測定

本研究では、スリット流路内における分子配向に関する情報を得るために、二色性の測定を行った。Fig.3に二色性測定用の光学素子配列を示す。光源から出たレーザー光は、偏光板Pと回転する半波長板RHを組み合わせた偏光変調器 (PSG) により偏光面が回転する直線偏光となる。この直線偏光が二色性を有する試料流体Sを通過するとき、偏光面の回転に伴って透過光の強度が変化する。偏光面の方向を参照しながら、フォトダイオードDで強度を測定することにより、消光比と消光角を決定することができる。ただし、光の経路に沿って速度勾配の変化があるため、高分子液晶の配向方向にも分布があり、二色性も経路に沿ってある分布を持って存在する。しかし、その分布を求めることは困難であるため、本論文では光の経路内にある試料流体の平均的な値として二色性を定義することにする。

3. 結果と考察

3.1 テクスチャー観察結果

スリット流路における波状テクスチャーの全体像を把握するために、厚さ0.52mm、流路幅12mmの急拡大スリット流路 (GAE12-05) における、低流速と高流速での結果をFig.4に示す。上図は流路入口部を、下図は流路下流部を示し、流れは右から左である。拡大部の少し下流から中央部付近に負の

Table I Dimensions of the flow cells shown in Fig.2.

	W_1	W_2	W_3	L_1	L_2	L_3
GAE12	12	12	3	96	22.5	10
GTE12	12	12	3	96	22.5	10
GP12	12	*	*	128.5	*	*
GAC5	5	20	*	96	32.5	*
GAE5	5	5	1.25	96	22.5	10

(mm)

L: Light source, P: Polarizer, RH: Rotating half-wave plate, S: Sample, D: Detector, PSG: Polarization state generator

Fig.3 Optical train for the dichroism measurement.

伸長流れ（減速流れ）によると思われる細かい縞状のテクスチャーが発生しているが、ずっと下流に行くと、細かい縞状テクスチャーは消え、ピッチの大きな波状のテクスチャーが現れる。これが、本研究の対象とする波状テクスチャーである。流速が大きくなるとテクスチャーはより鮮明になり、周期的なテクスチャーに少し乱れが混在するようになる。このような波状テクスチャーは下流に行くと、側壁の方に広がっていくが、側壁のごく近くにはこのテクスチャーの見られない領域が存在する。これはすべての流路において見られ、側壁近くのせん断流れによるものと考えられる。このような波状テクスチャーの状況はテーパ状拡大スリット流路（GTE12-05）においても全く同様であった。

拡大流路の場合には、Fig.4 (a)から明らかなように、波状テクスチャーは流路幅方向の中央部から発生する。この部分は、負の伸長流れにより流れと直交する方向（面外方向）に分子が最も回転させられる領域である。しかし、下流に行くにしたがって、せん断流れによって分子は流れ方向に配向方向を戻される。Bedfordら⁶⁾は、そのような状況下で波状テクスチャーが発生すると考えた。しかし、もしそうであれば、スリット流路入口において減速流れが生じない流路では、波状テクスチャーは生じないはずである。我々は、スリット流

路の入口形状を急縮小にして、正の伸長流れを生じさせ、そのことを検討した。

Fig.5に流路幅5mmの急縮小スリット流路（GAC5）における観察結果を示す。流速が小さいときには、流れに平行な細い線状の模様が見られるが、観察範囲内において、波状テクスチャーは見られなかった。流速が大きくなるにしたがって、下流域で不安定なテクスチャーの発生が見られ始める（Fig.5 (a)下図）。さらに、大きな流速においては、拡大スリット流路におけるものほとんど差異がない波状テクスチャーが発生した（Fig.5 (b)下図）。しかし、拡大スリット流路と違って、スリット入口部において縞状テクスチャーのような特別な模様は見られず、暗部となっていることより、分子は流れ方向に配向していると思われる。このように、Bedfordらの報告⁶⁾にある拡大流れにおける面外分子配向が、スリット流路における波状テクスチャー発生の主たる原因ではないことが、この実験により明らかになった。

なお、GAC5による実験を行なう前に、急拡大スリット流路であるGAE5における観察も行なった。その結果、GAE12-05と同様の波状テクスチャーが観察され、流路幅は波状テクスチャーの発生には直接の関係がないことが明らかになった。

(a) $V = 0.313 \text{ mm/s}$

(b) $V = 1.15 \text{ mm/s}$

Fig.4 Wavy texture pattern in the flow cell with an abrupt expansion entry, GAE12-05 ($\delta = 0.52 \text{ mm/s}$).

(a) $V = 0.192 \text{ mm/s}$

(b) $V = 1.10 \text{ mm/s}$

Fig.5 Wavy texture pattern in the flow cell with an abrupt contraction entry, GAC5 ($\delta = 0.52 \text{ mm/s}$).

Fig.6 Wavy texture pattern in the flow cell with an abrupt expansion entry, GAE12-1 ($\delta = 1.04\text{mm/s}$).

Fig.7 Wavy texture pattern in the parallel flow cell, GP12-1 ($\delta = 1.04\text{mm/s}$).

Fig.8 Dependence of wave length of wavy texture on averaged shear rate.

つぎに、流路厚さの影響を検討した。流路厚さ1.04mmの拡大スリット流路における流れの撮影例をFig.6に示す。平均流速 $V \leq 2\text{mm/s}$ では、観察範囲内において波状テクスチャーは見られなかった。しかし、Fig.6に見られるように、流速が大きくなると、流路厚さ0.52mmの流路と同様に、拡大部下流の縞状テクスチャーが、流路下流において周期の大きなうねりに変わる。このうねりは流路幅の中央部付近に限定されており、流路厚さ0.52mmのスリット流路で見られた波状テクスチャー（例えば、Fig4 (b)）とは外観が異なる。このような傾向は、流路厚さ1.04mmのテーパ状拡大スリット流路においても同様であった。流路厚さが大きくなると、流路厚さ方向のせん断流れに対する、急拡大部での負の伸長流れの影響が相対的に大きくなると考えられる。それにより、流路厚さ0.52mmのスリット流路の場合と比べて、波状テクスチャーの発生点が下流側にシフトし、流路中央部にしかテクスチャーが見られないものと考えられる。このことは、流路入口部から平行になっているために平行部が長いGP12-1の平行流路において、Fig.7に示すように、厚さ0.52mmのスリット流路と同様の波状テクスチャーの発生が見られたことから、裏付けられる。

つぎに、波状テクスチャーの波長についての結果をFig.8にまとめた。ただし、流路厚さ1.04mmの急拡大とテーパ状拡大スリット流路に関しては、他のスリット流路でみられた波状テクスチャーとは異なった形状をしていたが、参考として一緒に示してある。また、波長はテクスチャーがかなりはっきりと確認できる位置で測定した。波長は平均せん断速度の低い領域で若干大きい値となるが、高平均せん断速度では、かなり広い範囲でせん断速度に依存せず、一定値となる。また、流路厚さ0.52mmのスリット流路では、流路入口形状による差異はほとんど見られない。さらに、流路厚さ1.04mmの平行スリット流路における波長は、流路厚さ0.52mmのスリット流路の波長よりも大きく、約1.7倍の値となっている。このように、波状テクスチャーの波長はスリット厚さに大きく影響を受けることが明らかとなった。Bedfordら⁶⁾は、スリット流路入口にテーパ状拡大部を持つ流路において、HPC27wt% m-クレゾール溶液を用いて、波状テクスチャーの波長を測定している。流路厚さ0.79mmと1.57mmのスリット流路に対して2.1mmと3.6mmの波長を得ており、我々の結果と同じく、流路厚さが2倍になれば、波長が約1.7倍となっている。

本実験での様々なスリット流路における流れの観察から、波状テクスチャーはスリット流路の入口形状などに関係なく発生することが明らかとなった。しかし、波状テクスチャーの発達の様子には流路入口形状の影響が見られた。これは、流路入口形状の違いにより、負や正の伸長流れが発生し、その伸長流れが波状テクスチャーの発生を抑制するためと考えられる。したがって、伸長流れの影響がなくなる下流域において波状テクスチャーが現れることになる。一方、高分子液晶において生じるタンプリングなどのダイレクターの周期的な運動は、伸長流れにより抑制されることが知られており、波状テクスチャーの発生には高分子液晶のタンプリング挙動が関与していることが推測される。

また、波状テクスチャーの発生位置には、平均流速の影響が見られた。Fig.9にGAE12-05の流路に対する波状テクスチャー発生位置（急拡大部からの距離）と平均流速との関係を示す。ただし、発生点は流れ方向に揺れるために、図中の

Fig.9 Dependence of onset point of wavy texture on mean velocity.

Fig.10 Changes of extinction angle and dichroism along the centerline of GAE12-05 at $V = 1.10 \text{ mm/s}$. Fig.11 Profiles of orientation angle and dichroism in the y -direction at $x = 30 \text{ mm}$ and $x = 75 \text{ mm}$ for GAE12-05 at $V = 1.10 \text{ mm/s}$.

値は概略値である．低流速では，本実験の観察範囲内では波状テクスチャーは見られなかったが，流速が小さくなるにつれて発生位置が下流側にシフトしていることより，流路がもっと長ければ低流速においても波状テクスチャーが観察できると考えられる．このような平均流速と発生点の関係には上述の伸長流れも影響していると思われるが，テクスチャー発生機構においてTsujiとRey^{7,8)}が指摘しているように，長距離秩序効果による配向ひずみエネルギーの蓄積の関与も否定できない．しかし，本実験の結果からだけでは，そのことについてこれ以上言及することは適切ではない．

3.2 二色性と消光角

偏光顕微鏡観察により，スリット流路の入口形状に関係なく波状テクスチャーが現れることが明らかとなった．そこで，波状テクスチャーが起きているときの分子配向について，スリット流路入口からの変化の様子も含めて検討するために，流路幅12mm，流路厚さ0.52mmの急拡大スリット流路（GAE12-05）について二色性測定を行なった．なお，測定における座標系はFig.2のGAEの図中に示してあるように，流路中心軸に沿って軸を，流路幅方向に軸とした．座標の原点は急拡大部入口である．

Fig.10に急拡大流路の中心軸に沿って測定した二色性と消光角の例を示す．配向角は急拡大前の狭い流路内では，ほぼ 0° で，中心軸方向と一致しており，二色性も大きな値を示している．これは，狭い流路に入る前の急縮小部における伸長流れと狭い流路における高せん断速度の両方の効果である．しかし，急拡大後は，消光角は大きくなり，二色性は急激に減少している．これは，流路厚さ方向の中心面近傍では，急拡大部における減速流れにより分子が流れと直交する方向に容易に回転するが，壁付近ではせん断流れの影響で回転し難く，分子の配向角が厚さ方向に大きく分布していることによると考えられる．このような配向分布は，Cinaderら¹⁰⁾によって，HPC融液に対するWAXS測定により示された．さらに下流に行くにつれて，二色性は増加するが，波状テクスチャーの発生する $x \geq 60 \text{ mm}$ では二色性はほぼ一定値となっている．このとき，消光角は 5° 程度の値に落ち着いており，波状テクスチャーによる配向の乱れはあるものの，平均的には流れ方向を向いていることが明らかになった．本測定では，厚さ方向の特定の位置における二色性測定をすることができないために，波状テクスチャーが厚さ方向のどの位置に存在しているのかを特定することはできない．しかし，偏光顕微鏡観察では，流路厚さの中央付近においてテクスチャーに顕微鏡の焦点が合うことから，中央付近にテクスチャーが存在していることが推定できる．さらに，テクスチャーの存在が消光角や二色性に大きな変化を生じさせていないことから判断すると，波状テクスチャーの占める領域が，Bedfordらも指摘しているように⁶⁾，厚さ方向においてあまり大きくないことがこの二色性測定からも確認できる．

Fig.11に流路幅方向における消光角と二色性の分布を示す． $x = 30 \text{ mm}$ における二色性の分布を見ると，中央部の値が減少した分布となっており，この位置では急拡大部の負の伸長流れによる分子配向の影響が中心部に残っていると思われる．それに対応して，波状テクスチャー観察の結果でも，この位置において波状テクスチャーは発生していない．一

方, $x = 75\text{mm}$ の位置では, 消光角と二色性はともに幅方向にほとんど変化しておらず, 観察結果と対応して, 波状テクスチャーはほぼ発達していると思われる。ただし, 側壁近くでは側壁によるせん断流れの影響により波状テクスチャーが発生しておらず, そのために二色性は大きくなっている。

4. 結 言

高分子液晶のスリット流路内の流れにおいて発生する波状テクスチャーに着目し, その構造とスリット入口形状の影響について調べるとともに, 二色性の測定により流路中の分子配向分布について検討した。その結果, 波状テクスチャーは, スリット流路の入口部における分子配向の面外配向が原因ではなく, 入口形状に関係なく流路の下流部において発生することが明らかとなった。また, スリット流路厚さが大きくなれば, 波状テクスチャーの波長は大きくなるが, 急拡大やテーパ状拡大スリット流路ではタイプの異なるテクスチャーも見られた。

一方, 二色性測定により, スリット流路内における分子の配向の発達状況が把握できることが確認できた。それにより, 波状テクスチャーが見られる領域では, 厚さ方向の平均値として分子はほぼ流れ方向を向いていることが, 二色性測

定から明らかとなった。しかし, 厚さ方向における分子の配向分布をより明確に捕らえるためには, 今後, 光散乱の測定などを行なう必要があると考えられる。

波状テクスチャーの発生原因については, この実験からだけでは明確に特定できないが, 高分子液晶のタンブリング挙動と長距離秩序効果の両者が関連しているものと推測される。この点に関しては, シミュレーションと併せて検討する必要がある。

文 献

- 1) Ernst B, Navard P, *Macromolecules*, **22**, 1419 (1989).
- 2) Peuvrel N, Navard P, *Liquid Crystals*, **7**, 95 (1990).
- 3) Baleo JN, Navard P, *J Rheol*, **38**, 1641 (1994).
- 4) 吉川, 森, 中村, *日本レオロジー学会誌*, **26**, 87 (1998).
- 5) Bedford BD, Burghardt WR, *J Rheol*, **38**, 1657 (1994).
- 6) Bedford BD, et al., *Rheol Acta*, **36**, 384 (1997).
- 7) Tsuji T, Rey AD, *J Non-Newtonian Fluid Mech*, **73**, 127 (1997).
- 8) Tsuij T, Rey AD, *Phys Rev E*, **57**, 5609 (1998).
- 9) Feng J, Leal LG, *Phys Fluids*, **11**, 2821 (1999).
- 10) Cinader DK Jr, Burghardt WR, *Rheol Acta*, **39**, 247 (2000).