ノ ー ト

Rheology of Liquid Crystals

II. Rheological Properties of a Cholesteric Liquid Crystal Mixture

by

Tadahiro ASADA, Yoshitugu MARUHASHI, and Shigeharu ONOGI

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

Rheo-optical experiments have been carried out to study the relationship between rheological properties and structure of a typical cholesteric liquid crystal, which is a melt-mixed sample of 25 wt-% of cholesteryl chloride and 75 wt-% of cholesteryl oleyl carbonate. The flow properties and the reflection spectrum of the cholesteric mixture have been measured simultaneously by means of a cone and plate type rheometer combined with a spectrometer at room temperature (27°C). The flow curve for the cholesteric mixture has the Newtonian flow region at shear rates ranging from 2×10^{-1} to 1×10^2 (sec^{-1}). At shear rates below 2×10^{-1} (sec^{-1}), the logarithmic flow curve is a straight line parallel to the ordinate. At shear rates higher than 1×10^2 (sec^{-1}), the flow curve concaves upward. The absorbance vs. wave length curve for the cholesteric mixture under shear shows maximum at wave length of around 510 m μ . The absorbance at longer wave lengths increases with increasing shear rate as long as the flow region is Newtonian. The experimental results obtained can be explained well in terms of orientation of Bragg reflection sites under shear.

液晶のレオロジー的性質

II. コレステリック液晶のレオロジー的性質

浅田 忠裕・丸橋 吉次・小野木重治*

(原稿受理：1975年2月26日)

1. 緒 言

われわれは、先にコレステロール・エステル液晶状態のレオロジー的性質を研究し¹⁾²⁾³⁾、コレステリック液晶が非常に特異なレオロジー的性質を示すことを知った。更に、このような物質のレオロジー的性質を解明するためには、どうしても流動光学(rheo-optics)的手段を用いた研究が必要であることを指摘した。本報告では、このような立場からわれわれが新しく開発した流動光学測定装置と、この装置を用いたコレステリック液晶の流動性に関する研究の一例を報告する。

2. 液体および液晶用の新しい流動光学測定装置の試作

既報⁴⁾のレオメーター(島津 RM-1 形)のステンレス製コーン

・プレートは石英製のもので置き換え、これに分光光度計を接続し、定常的せん断変形あるいは動的せん断変形を受けている試料の透過光のスペクトルを定量的に測定できるようにした。最初に試作した石英製コーン・プレートのコーン角は 3.85° 、直径は 80 mm である。あらかじめこの石英製コーン・プレートを用いて粘度標準液および動的粘弾性の諸量が既知の高分子濃厚溶液の定常流粘度および動的粘弾性を測定し、レオメーターとして正常に作動することを確認した。用いた分光光度計(島津マルチコンパチブル分光光度計 D 40 形)は単光束形のものであるが、ブランク測定で光束を検知器に達せしめたのち、ただちに試料透過光の光束を検知器に達せしめると、自動的に透過率を測定できるようになっている。この分光光度計の試料室を改造して、ハンドルの回転で 45° 回転するミラーを取り付け、このミラーを回転することにより、ブランクの光束と試料透過光束が交互に検知器に達するようにした。

* 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

Fig. 1. Rheo-optical apparatus.

A; Rheometer, B; Controller for rheometer, C; Recorder for torque, D; Spectrophotometer, E; Optical density meter, F; Controller for spectrophotometer. 1; Torsion wire, 2; Differential transducer, 3; Quartz cone and quartz plate, 4; Supporting arm for light guides.

試作した新しい流動光学測定装置の全容を Fig. 1 に示す。図中 [A], [B], [C], [D], [E] および [F] は、それぞれ従来のレオメーター本体、レオメーター制御部、トルク記録用レコーダー、分光光度計本体、吸光度メーターおよび分光光度計増幅部である。また、①, ②, ③及び④はそれぞれトーション・ワイヤー、トルク検出用差動トランス、石英製コーン・プレート、およびライト・ガイドの支柱である。この流動光学測定装置の原理図を Fig. 2 に示す。光源 (A) から発した光はモノクロメーター部 (B) で分光され、出口スリットから出て、試料室 (C) に入る。この光束はミラー (m) を 45° に傾けたとき、ライト・ガイド (グラスファイバー管、D) に入射され、これに誘導されて、プレート (E) の下側から試料 (F) に入射される。ミラー (m) を元の位置にもどした場合は、光束は直進して、標準光束として探知器 (I) に直接達する。プレート (E)、試料 (F)、コーン (G) を透過した光束はライト・ガイド (H) で受けられ、標準光束と比較されて、メーター (K) の指針を動作させる。メーター (K) には透過率または吸光度として示される。なお、ライト・ガイド (D, H) の有効断面は直径 10mm の円形であり、個々の繊維の直径は 30μ である。一方、試料にせん断変形を与えるときに生じるトルクは、差動トランス (M) で検出され、増幅器 (Y) で増幅され、レコーダー (P)、または (Q) の Y 側のペンで記録される。また、動的せん断変形を与えたときの变形は、下側の差動トランス (N) で検出され、増幅器 (X) を介してレコーダー (P)、または (Q) の X 側に記録される。

3. 実 験

(i) 測定

液晶試料に波長 450 から 700 (m μ) の単色光を順次入射し、透過率を測定した。入射光はプレートの面に垂直に入射するようにし、受光側ライト・ガイドの受光面もこれに合わせた。今の場合、用いた試料と石英の屈折率はほぼ等しいので、コーン面の傾斜を考慮した光の屈折による補正は無視しうる程度である。光の透過率の測定は、光学軸がコーン・プレートの軸から 3.0mm の位置を通るようにして行った (Fig. 2 参照)。なお、透過率測定の場合には、関係部分をすべて暗室に内蔵した。すべての波長の光について、(グラスファイバー+石英製コーンプレート) の透過率を測定し、これを 100(%) ラインとして、試料の吸光度を算出した。

Fig. 2. Block diagram of Rheo-optical Apparatus I.

[Optical system]

A; Light source, B; Monochromator, C; Sample chamber, m; mirror, D; Glass fiber tube (light guide, 10mm ϕ /30 μ), E; Quartz plate, F; Sample, G; Quartz cone, H; Glass fiber tube, I; Photomultiplier tube, J; Amplifier, K; Optical density meter.

[Mechanical system]

L; Torsion wire, M; Differential transducer for detecting torque, N; Differential transducer for detecting applied strain, O; Gear box, X, Y; Amplifier, P; 2 pen recorder, Q; X-Y recorder.

試料をコーン・プレートの間に装てんし、温度を約 60°C にして、等方性液体に 30 分間保ち、その後室温まで放冷して 30 分以上経過後、種々の波長の光に対する処女試料の透過光強度を測定し、続いてプレートを一定の角速度で回転し、検出トルクをレコーダーに記録した。トルクが一定値に達した定常状態において、試料の透過光のスペクトルを測定した。種々のせん断速度で測定する場合には、常に低いせん断速度から測定を始め、順次段階的にせん断速度を上げて測定した。また、このほかに回転を停止したのち試料の透過光スペクトルの変化をも観測した。本報告に示す結果は、すべて室温 (27°C) で測定でたものである。せん断速度 ($\dot{\gamma}$) はプレートの回転角速度 (ω) とコーン角 (α) から、式 $\dot{\gamma} = \omega/\alpha$ [sec $^{-1}$] を用いて算出した。

(ii) 試料

コレステリック液晶のモデル試料として、cholesteryl chloride (メルク社製) と cholesteryl oleyl carbonate (メルク社製) とを重量比で 25:75 の割合で熔融混合した混合物を用いた。これらのコレステロール誘導体の混合物は、成分の混合比を変えることによって、コレステリック液晶構造の分子平板の分子軸方向 (director) のらせん回転の周期 (以下、らせんのピッチと略称する) を変化させることができ、特にこの混合比では、常温で可視光の範囲の光を選択反射することが知られている⁶⁾ ので、この物質をモデル試料として選んだ。

4. 理 論

コレステリック液晶は、特定波長の光を選択反射することによって、コレステリック液晶に特徴的な様々な色を呈する。入射光が光軸 (コレステリック周期構造のらせん軸) に対して、ある角度をもつ場合には、反射光のスペクトルは、入射角 ϕ_i のみならず散乱角 (反射角) ϕ_r にも依存する (Fig. 3 参照)。Ferguson⁵⁾ は、コレステリック液晶の選択反射に対して Bragg の反射の考え方を適用して、最大反射強度を与える光の波長 λ_M と、コレステリッ

ク構造のらせんのピッチ P との間に次の式を導いた。

$$\lambda_M = 2nP \cos \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin \phi_i}{n} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \phi_t}{n} \right) \right] \quad (1)$$

ここで n は液晶の平均の屈折率である。

Adams ら⁶⁾はコレステリック液晶のフィルムの光学の性質を測定し、その結果に対して Ferguson の考え方が適用できることを示した。すなわち、未変形のフィルムでは、Fig. 3 に示すような

Fig. 3. Geometry for dispersive reflection.

Fig. 4. Helical screw axis of a cholesteric Bragg site is at angle θ from the normal. Incident, reflected, and transmitted light shown by arrows.

Bragg の反射要素がランダムに分布していて、一定の変形を加えたとき、この Bragg の反射要素（以下、Bragg 要素と略記する）が配向すると考えると、これらのフィルムの光学の挙動が説明できることを示した。ここでは、このような考え方に基づいて、せん断力を受けたコレステリック液晶の光学の挙動を解釈しようとするものである。いま Fig. 4 に示されているように、光軸が入射光に対して θ の角度をなしている Bragg 要素を考える。この Bragg 要素のらせんのピッチ P は次式で与えられる。

$$\lambda_m = 2nP \cos \theta$$

ここで、 λ_m は透過光のうち最小強度を与える光の波長である。 n は媒体の平均の屈折率である。試料が Grandjean texture と呼ばれる層状構造をもつときは、試料中のすべての要素について $\theta = 0$ である。このとき、最大反射強度（ないしは最小透過強度）を与える波長は、 $\lambda_0 = 2nP$ である。このとき、 $P = \frac{1}{2n}\lambda_0$ はこの Grandjean texture のらせんのピッチである。 $\theta \neq 0$ のとき、最小透過強度は λ_0 より少し異なった波長 λ で観測されるはずである。いま、考えている Bragg 要素のらせんのピッチ P は、

$$P = \lambda_0 / 2n \quad (3)$$

であると仮定し、この要素がせん断力を受けて特定の方向に向いていて、その光軸が光の入射方向と θ の角度をなすすると、最小透過強度を与える光の波長 λ はせん断速度 ($\dot{\gamma}$) の関数として表されるであろうから、これを $\lambda(\dot{\gamma})$ と記すと、

$$\lambda(\dot{\gamma}) = 2nP \cos \theta = \lambda_0 \cos \theta \quad (4)$$

で与えられるはずである。したがって、要素の光軸が入射光の方向となす角 θ は、

$$\theta = \cos^{-1} [\lambda(\dot{\gamma}) / \lambda_0] \quad (5)$$

で与えられるはずである。

われわれは、これらの関係を基にして、実験結果を解釈しようとするものである。式 (3) の仮定は、せん断力が加わっても、コレステリック構造のらせんのピッチ P_0 は変化を受けず、Bragg 要素の向きだけが変化することを意味する。また、式 (4)、(5) は屈折率 n の媒体中にあるただ一つの Bragg 要素について算出されたものであり、実際の試料では多数の Bragg 要素を考えねばならないので、配向の一樣な場合についてだけ適用できるものである。実際のデータを解釈する場合には Bragg 要素の配向分布を考えねばならないし、さらに 2 次以上の散乱の効果を考慮する必要があると思われる。

5. 結果と考察

まず、試料のレオロジー的応答について、続いて光学の挙動について述べ、最後に両者の関係を検討する。

コーン・プレートの中で溶融状態から、ゆっくり温度を下げ、室温にもたらした試料（以下、これを処女試料と呼ぶ）に一定のせん断速度 ($\dot{\gamma}$) の変形を与えると、せん断応力 (σ) はせん断変形（以下、変形と記す）している時間 (t) によって変化する。このような例を Fig. 5 に示す。すなわち、高いせん断速度では、

Fig. 5. The change in shear stress (σ) in the time course of approaching to the steady state at various shear rates.

最初大きい応力を示すが、応力は時間と共に低下し、次第に一定値 σ_s に近づく（以下、定常状態の応力を σ_s と記す）。しかし、低いせん断速度では、図から明らかなように、応力はいったん増加して極大をとったのち、次第に一定値に近づく。既に低い $\dot{\gamma}$ で測定した試料に、更にそれより高い $\dot{\gamma}$ の変形を与えて得られた σ_s と、処女試料に同一の $\dot{\gamma}$ の変形を与えて（ただし、 $\dot{\gamma}$ がある程度大きい範囲で）得られる σ_s とはほぼ一致することが分かったので、低い $\dot{\gamma}$ から測定を開始し、順次段階的にせん断速度を高めて行き、種々の定せん断速度の下で σ_s を測定した。 $\dot{\gamma}$ と σ_s の関係、すなわち流動曲線を Fig. 6 に示す。この図の黒丸は、同一の $\dot{\gamma}$ で処女試料について得られた値である。また太い実線は勾配 45° の直線である。この図から明らかなように、 $\log \dot{\gamma}$ と $\log \sigma_s$

Fig. 6. Log-log flow curve for a typical cholesteric liquid crystal.

の関係は、 $\dot{\gamma}$ が中程度の $2 \times 10^{-1} (\text{sec}^{-1})$ から $1 \times 10^1 (\text{sec}^{-1})$ の範囲では 45° の直線にはほぼ一致する。この領域を便宜上、ニュートン領域と呼ぶことにする。 $\dot{\gamma} < 2 \times 10^{-1} (\text{sec}^{-1})$ 以下のせん断速度では、縦軸にはほぼ平行な直線で近似され、この液晶の流動曲線はビンガム的である。

次に、透過光のスペクトルのせん断速度による変化について述べる。処女試料の吸光度スペクトルを Fig. 7(a), (b) に実線で示す。また、種々のせん断速度の下で、 σ_x を得た時点における試料の透過光の吸光度スペクトルを Fig. 7(a), (b) に示す。図から明らかなように、処女試料（未変形）においては、測定した波長範囲、すなわち $450 \sim 700 \text{ m}\mu$ では、特定波長における吸光度に極大は見られず、 $590 \text{ m}\mu$ 付近から吸光度は急に減少する。これに対して、試料にせん断変形を与えている場合には、 $500 \sim 550 \text{ m}\mu$ 付近に吸光度の極大がはっきり認められる。吸光度の極大を与える波長 λ_m は、せん断速度によって多少変化する程度である

が、ニュートン領域に属するせん断速度の下では、吸光度曲線の長波長側の肩がせん断速度が増すほど、長波長側へせり出す傾向がはっきり認められる。

Adams ら⁵⁾は、われわれが用いたのと同じ液晶で混合比が異なる種々の系の未変形および変形皮膜について散乱光スペクトルの入射角および反射角に対する角度分布を詳しく測定し、その結果を Fergason の式 (1) でコンピューター・フィットさせ、変形皮膜においては、変形によって各 Bragg 要素の配向は変化するが、コレステリックのピッチ P は変化しないと報告している。彼らの報告では、変形量は定量的に示されていないが、その記述内容から、試料に大変形を与えたことが推察される。彼らの見解をわれわれの場合にも準用し、且つ式 (4) を考慮すると、上述のように、せん断速度が増大するほど長波長成分の吸光度が増大するのは、試料中に分布している Bragg 要素の分子平板面がせん断力によってプレート面に平行な方向に向かって配向すること、そしてその配向の程度はせん断力が大きいほど大きくなることを暗示している。すなわち、ニュートン領域では、せん断力によって Bragg 要素が配向することを示している。

高せん断速度側の非ニュートン領域における試料の光学的性質は、それ以下のせん断速度における性質と全く異なり、絹糸のようにキラキラ輝いた光沢を呈し、明らかに高度の光散乱を示す液晶となる。

一定のせん断速度で応力が定常値に達してのち、せん断を停止すると、応力は速やかに 0 に復帰するが、透過光のスペクトルは回転停止後も時間と共に変化し、もっと鋭い吸光度の極大を示す図形に変化して行く。これは、コレステリック液晶の Bragg 要素の配向がせん断停止後も著しく進行することを示すものと考えられ、注目に値する現象である。上述のようなスペクトルの経時変化は、与えたせん断速度が低周波数側の非ニュートン域である場合にはそれほど顕著ではなく、ニュートン域ではせん断速度が高いほど顕著である。経時変化の一例を Fig. 8 に示す。この図に示されているのは、比較的高いせん断速度を経験した試料の場合である。

Pochan⁷⁾ らは、パイレックス・ガラスを円板とする平行円板型レオメーターを用い、われわれと同様、せん断変形下の透過光スペクトルの測定を行っているが、彼らが zero shear として示し

Fig. 7. Optical density as a function of wavelength for various shear rates.

Fig. 8. An example of relaxation of spectra with time, after shear.

○; Under shearing at $8 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

●; 44 hr. after shearing at $7 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

ている試料のスペクトルは、本報の Fig. 8 に示した過去にせん断を受け、その後放置した試料のそれに全く酷似しており、彼ら

の実験では何らかの理由により最初から高度に配向した系を出発試料としている点が、本研究と根本的に異なる点である。

(昭和49年10月3日、第22回レオロジー討論会で講演)

文 献

- 1) 浅田忠裕, 田口雅明, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, **2**, 66 (1974).
- 2) Asada, T., Y. Maruhashi, and S. Onogi, "Vth Intern. Liquid Crystal Conference, Abstracts", 33 (1974), Stockholm.
- 3) Asada, T., Y. Maruhashi, and S. Onogi, *J. De Physique*, **36**, 305 (1975).
- 4) 葛谷道夫, 材料, **22**, 424 (1973).
- 5) Ferguson, J.L., *Mol. Cryst.*, **1**, 293 (1966).
- 6) Adams, J.E., W. Haas, and J. Wysoki, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2453 (1969).
- 7) Pochan, J.M., D.G. Marsh, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1193 (1972).