

非相溶高分子ブレンドのトポロジー転移と電気粘性効果

北大院工・教授 折原 宏

側鎖型液晶性高分子(LCP)と絶縁性オイル(OIL)の非相溶ブレンドでは、せん断流下で電場を印加すると粘度の増大(電気粘性効果)が見出され、すでに福祉機器のブレーキとして実用化されている。このような非相溶ブレンドにおける粘度はモルフォロジーと密接に関係することが分かっている。本研究では、定せん断流下でステップ電場を印加した際の構造変化に伴う応力の過渡応答におけるスケーリング関係を次元解析により導出し、これが実際に成立することを実験により検証した。さらに、本年度完成した共焦点レーザー顕微鏡とレオメーターを合体したシステムを用いて新たな構造形成を見出した。

1. ステップ電場に対する応力の過渡応答におけるスケーリング関係

無電場下の非相溶ブレンドにおいては一般に時刻 t の応力 σ はせん断速度 $\dot{\gamma}$ の汎関数 $\sigma(t;[\dot{\gamma}(t)])$ となるが、Doi-Ohta は次のスケーリング関係を導出した。

$$\sigma(t;[c\dot{\gamma}(ct)]) = c\sigma(ct;[\dot{\gamma}(t)]) \quad (c: \text{定数}) \quad (1)$$

この関係式は実験的にも検証されている。これに対して、我々は一定せん断速度 $\dot{\gamma}$ の下で電場 $E(t)$ を印加した場合には

$$\sigma(t, c\dot{\gamma};[\sqrt{c}E(ct)]) = c\sigma(ct, \dot{\gamma};[E(t)]) \quad (c: \text{定数}) \quad (2)$$

が成立することを次元解析により示した。簡単な場合として、 $t=0$ においてステップ電場を印加したときには、

$$\eta(t, \dot{\gamma}, E) = f(\dot{\gamma}t, M_n), \quad M_n \equiv \eta_d \dot{\gamma} / \varepsilon_d E^2 \quad (3)$$

となる。ただし、 η はブレンドの粘度、 M_n はMason数であるが、無次元化するために、電場印加前にドロプレットを形成していた相の粘度 η_d と誘電率 ε_d を含んでいる。本研究では、LCPとMPS(methyl phenyl silicone oil)のブレンド(LCP:MPS=1:4)を用いてスケーリング関係(3)の検証を行った。

Fig. 1(a)に $M_n = 41$ となるようなせん断速度と電場の3種類の組み合わせに対する結果を示す。電場印加直後の速い応答(第1モード)とそれに続くゆっくりとした応答(第2モード)が見られる。せん断速度(電場)が大きいほど応答が速いことがわかる。横軸をひずみ $\dot{\gamma}t$ にとると(Fig. 1(b))、すべてのデータ点はほぼ一本のユニバーサルな曲線に乗っている。他のMason数においても実験を行ない、スケーリング関係が成立していることを実証した。

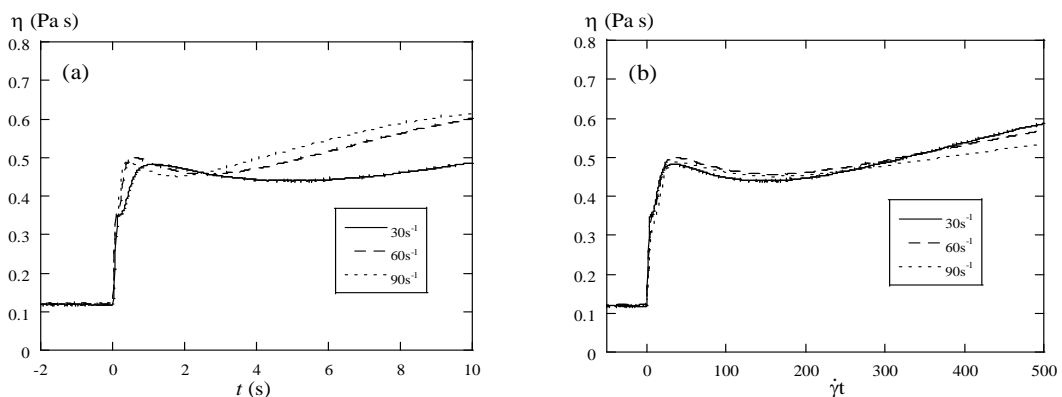


Fig. 1 (a) Time dependencies of viscosity at different shear rates with the same M_n .
(b) Strain dependencies.

また、構造の特徴的長さを ξ とすると、次のスケーリング関係を次元解析から示すことができる。

$$\xi(t, \dot{\gamma}, E) = \frac{\Gamma}{\eta_d \dot{\gamma}} f(\dot{\gamma} t, M_n)$$

ただし、 Γ は LCP と MPS の表面張力である。この関係についても過渡過程における画像を調べることによって実験的に検証した。

2. LCP/PIBブレンドにおける構造形成

試料としては蛍光色素で染色した側鎖型液晶性高分子 (LCP) とポリイソブチレン (PIB) を 1 : 6 で混合した流体を用いた。この混合流体をレオメータの上部回転盤と下部の透明電極付ガラス板で挟み、その下から共焦点レーザー顕微鏡による観察を行った。印加電場は周波数 2Hz の交流電場である。ガラス面に平行な面を xy 面、それに垂直な方向を z 軸とすると、通常は xy 面の観察に限られるが、本研究では対物レンズにピエゾアクチュエータを取り付け z 軸方向に一定の速さで上下させることで、三次元画像を構築した。

使用したブレンドでは無電場下において PIB 中に LCP がドロプレットとして分散している。これに電場を印加すると、2 流体の誘電率および導電率差により LCP が電場方向に伸びて、カラムを形成する。さらにこのカラムは時間とともに合体を繰り返し、粗大化する (Fig.2)。このときのカラムの本数の時間変化をプロットすると、べき乗則に従って減少していることが分かった。また、このブレンドに一定せん断を加えた状態で電場を印加すると、LCP がせん断方向、電場方向へともに伸びて、電場と流れ方向に平行な壁状構造 (ウォール) が形成された (Fig.3)。このウォールも時間とともに合体を繰り返し、時間のべき乗則に従って減少していくことがわかった。

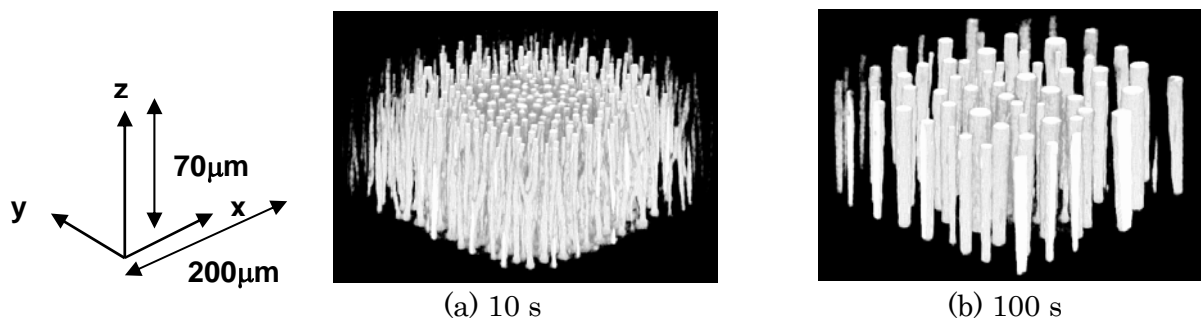


Fig. 2 Formation of columns under electric field.

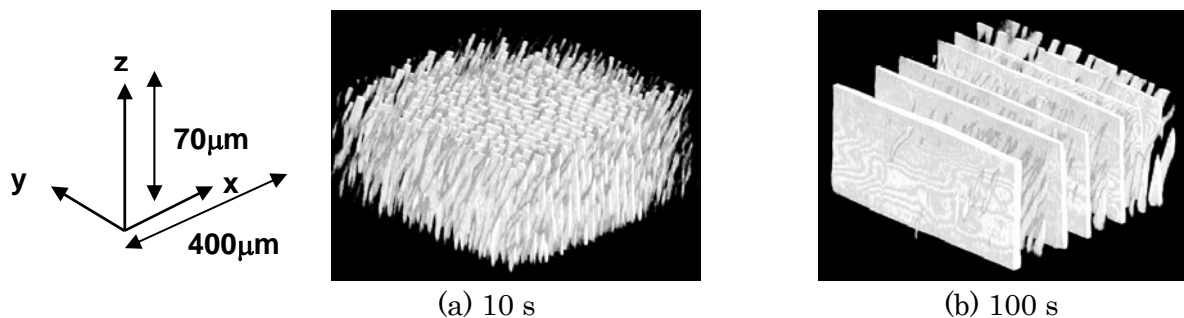


Fig. 3 Formation of striped walls under shear flow and electric field.