

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、非平衡定常系としてせん断流下における非相溶高分子ブレンドのダイナミクスを調べるため、そのドロプレット分散相において電場に対するブレンドの応力応答を測定した。さらに、昨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定常状態における構造の電場およびせん断速度依存性を調べた。

1. 非平衡定常状態におけるドロプレット分散相の電気粘性応答

試料は側鎖型高分子液晶(LCP)と dimethylsiloxane(DMS)を 1:5 で混合した高分子ブレンドである。LCP と DMS の粘度はそれぞれ 14、10 Pa s (25°C)である。試料に電場を印加し、平行平板レオメーターを用いて応力の変化を測定した。印加電場は交流の正弦波で、電場の大きさはブレンドがドロプレット分散相を保つように十分小さく設定した。正弦波の電場、 $E = E_0 \cos \omega t$ が印加されると、電場誘起のせん断応力は以下のように与えられる。

$$\sigma = \sigma_0 \cos(2\omega t - \delta) + \sigma_{DC} \quad (1)$$

ブレンドは極性がないので、応力は電場 E の二乗に比例して 2ω の成分が現れる。ここで応力の実数部分と虚数部分を以下のように定義する。

$$\sigma_0' = \sigma_0 \cos \delta \quad \sigma_0'' = \sigma_0 \sin \delta \quad (2)$$

Fig. 1 は 60 s^{-1} のせん断定常流での σ_0' と σ_0'' の周波数依存性を示す。ドロプレット変形由来の緩和が見られ、次元解析からその緩和時間はドロプレットサイズに比例し、せん断速度に反比例するのが分かる。この周波数分散の特徴は実数部分が負になることである。これについて Maffettone-Minale モデル[1]を用いて解析した結果、定常せん断下でドロプレットの変形モードの固有値が複素数になることに起因し、応答関数は単純な緩和ではなく、減衰振動することが分かった。その起源は速度勾配テンソルの反対称部分、つまりせん断流れが起源である。以上の結果から、せん断流下の非相溶混合流体は、平衡状態では見られない特異な応答を示す恰好な観測対象であると考えられる。

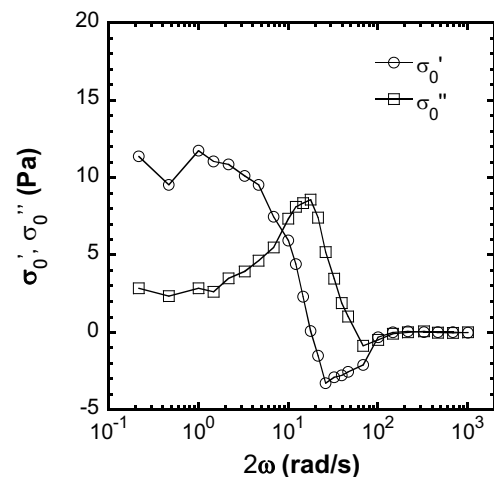


Fig. 1. Dependences of σ_0' and σ_0'' on the frequency (shear rate: 60 s^{-1} , $E_0 = 1.56 \text{ kV/mm}$).

2. IMO/LCPブレンドにおけるスケールリング関係

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)とイマージョンオイル(IMO)を 1:1 で混合した流体を用いた。このブレンドでは IMO が LCP 中にドロプレットとして分散しており、前述の LCP/DMS のようにせん断流と電場下においてドロプレット

分散状態からネットワーク状態への変化は見られない。共焦点レーザー顕微鏡により得られた一定せん断および電場下の定常状態における構造の印加せん断速度および電場依存性を Fig. 2 示す。紙面は電場に垂直である。せん断速度が増大すると構造が顕著に小さくなるのがわかる。電場に対しても僅かではあるが構造が小さくなっている。画像の相関関数を計算し、構造の特徴的長さを求めた。流れの方向に対して異方性があるため、流れの方向と垂直な方向の特徴的長さを平均した値のせん断速度依存性を Fig. 3(a)に示す。次元解析により、LCP または IMO の粘度および誘電率を η および ϵ 、界面張力を Γ とすると、 $\eta\dot{\gamma}/\epsilon E^2$ と $l\epsilon E^2/\Gamma$ が無次元量となるため、以下のスケーリング関係が成立すると考えられる。

$$\frac{l\epsilon E^2}{\Gamma} = f\left(\frac{\eta\dot{\gamma}}{\epsilon E^2}\right) \quad (3)$$

ただし、 f はスケーリング関数である。これらの無次元量をそれぞれ縦軸および横軸にプロットしたのが Fig. 3(b)である。予想どおり、すべてのデータが一本の曲線に乗っている。

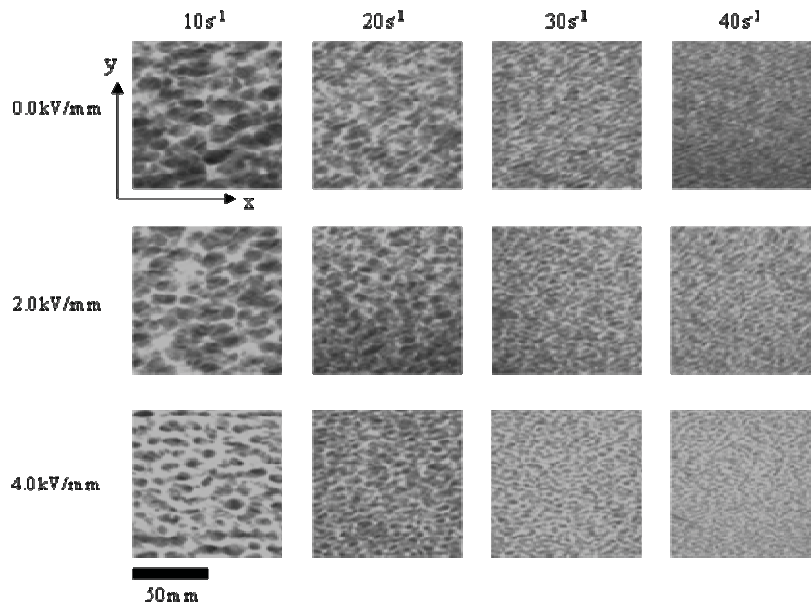


Fig. 2. Images obtained at different electric fields and shear rates.

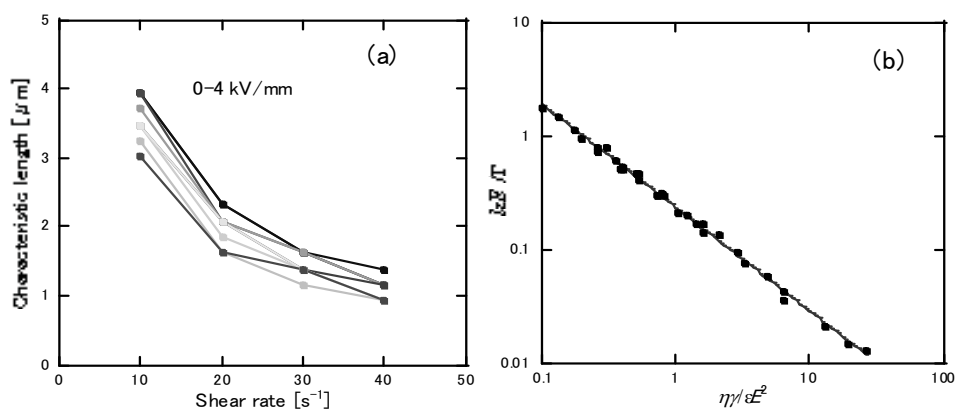


Fig. 3. (a) Shear rate dependence of the characteristic length and (b) scaling relation.

<参考文献>

- (1) P. L. Maffettone, M. Minale, J Non-Newtonian Fluid Mech. 78, 227-241 (1998).