

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

誘電率および導電率の異なる流体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。今年度は、本研究で作成したせん断流下において構造観察ができるシステムを用いてステップ電場を印加したときの構造変化とレオロジーの関係を詳細に調べた。また、定常せん断流下でのドロプレットの合体頻度を求める新たな方法を考案し、実際にそれを用いて合体頻度のせん断速度、ドロプレットの体積分率依存性を調べた。

1. せん断流下においてステップ電場を印加したときの構造変化とレオロジー

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)を混合した流体を用いた。なお、LCPには微量の蛍光色素を添加している。一定せん断を加えた状態でステップ電場を印加すると、LCPが流動方向、電場方向に伸びて、LCPが絡み合った複雑な構造を形成する。このときのせん断応力の過渡応答を Fig.1 に示す。せん断応力は電場を印加する($t=0$)と急激に増大し、極大と極小を取った後、再び増大し一定になった。電場が大きいほど応力が大きく、変化が速い。Fig. 2に2 kV/mmの電場を印加したときのブレンドの構造変化を示す。無電場下においてドロプレット分散構造として存在していたものが、電場を印加することでドロプレットが電場方向に伸びはじめ、これに対応して Fig. 1の応力も増大する。ドロプレットが完全に伸びきったところで応力が最大になることがわかる(a)。その後、伸びたドロプレットが切れはじめると、応力が減少している。さらに時間が経つと、ちぎれたLCPが絡み合い、ネットワーク的な構造を形成する(b)。このような応力変化には界面張力および電場によるマクスウェル応力が関係している。界面張力とマクスウェル応力の寄与を分離するため、電場を途中で短時間切ることを繰り返した。電場を切った瞬間にマクスウェル応力の寄与が消えるため、これらを分離できる。さらに、得られた3次元画像から界面テンソルを求め、応力との関係を調べた。これらの結果より、界面を起源とする応力は界面テンソルにほぼ比例するが、構造によりその比例係数が多少異なること、およびマクスウェル応力も界面テンソルに比例することが明らかになった。

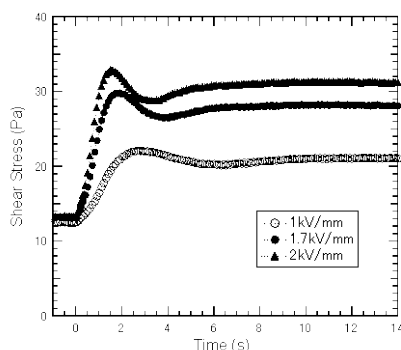


Fig. 1. Transient shear stress after applying step fields.



Fig. 2. Morphological change under shear flow and electric field after applying an electric field of 2 kV/mm.

2. せん断流下におけるドロプレットの合体頻度

互いに相溶しない2種類の流体のブレンドにせん断を印加すると、ドロプレットが合体・分裂を繰り返す。分裂過程においては、すでに多くの研究がなされているが、合体の頻度に関する研究は少ない。定常状態においても常に分裂・合体が起こっている筈であるが、せん断流下において合体の頻度を画像観察だけで求めることは難しい。本研究では、蛍光染色したドロプレットを用いて合体の頻度を求めることに成功した。用いた試料は、塩化パラフィンとポリイソブチレンを1:3で混合したブレンドである。ドロプレットとなる塩化パラフィンを蛍光色素で染色した。まず、試料に円錐円盤型せん断印加装置でドロプレットサイズが一定となるまでせん断を印加した (Fig. 2(a))。次に、せん断を止め、マスクを用いてブレンドの一部に強い光を照射し、約半分のドロプレットを完全に褪色させた。再びせん断を印加すると、褪色したドロプレットと蛍光を発するドロプレットが、合体・分裂によりドロプレットの明るさが徐々に一様になった (Fig. 2(b)–(d))。(a)は光を照射する前、(b)はせん断を加えた直後の画像である。後者のドロプレット密度が約半分になっているのがわかる。時間が経過するに従って明るさが均等になるとともに見られるドロプレット数が増加していることがわかる。得られた蛍光画像から、全画面にわたる強度の平均と分散を計算し、以下のように合体頻度を求めた。

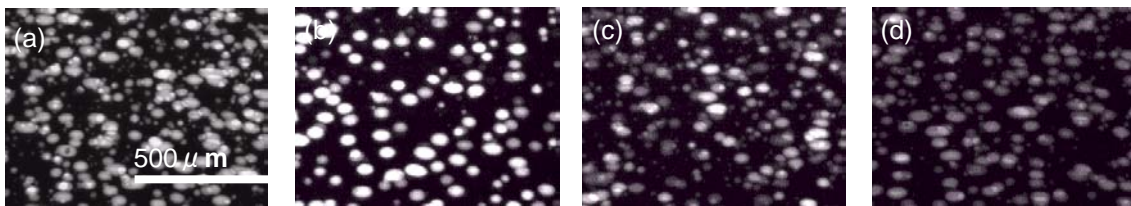


Fig.2. Images captured under a shear rate of 2 s^{-1} , (a) before illuminating, (b) 60 s after applying a shear flow, (c) 1020 s, (d) 2500s.

ドロプレットの大きさはすべて等しく、合体はランダムに起こり、合体したドロプレットでは色素が一様に拡散し、これが分裂したときにはその強度は合体前の二つのドロプレットの強度の平均となると仮定すると、強度の分散

$\langle \Delta I^2 \rangle$ と平均の自乗 $\langle I \rangle^2$ の比が以下のように与えられる。

$$\frac{\langle \Delta I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} \propto e^{-\frac{r}{2}t} + 1 \quad (1)$$

ここで、 r はひとつのドロプレットが単位時間あたりに合体する回数である。せん断速度 2 s^{-1} の結果を Fig.3 に示す。実線は理論式のフィッティングであり、 r は 3.8 mHz となった。せん断速度とドロプレットの体積分率依存性を調べたところ、合体頻度がこれらに比例することが明らかとなった。

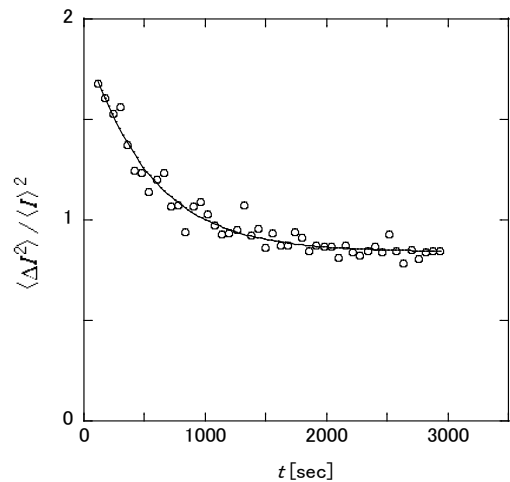


Fig.3. Time evolution of normalized variance at 2 s^{-1} .