

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

北海道大学大学院工学研究院・教授 折原 宏

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

互いに相溶しない2種類の流体を混合すると単一の流体には無い新たなレオロジー的性質が現れることは古くから知られており、その制御は工業的に重要である。本研究に着手する以前に、我々は共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いて、ある種の非相溶高分子ブレンドにおいては流動に加えて電場を印加するとこれらの相乗効果により界面の単なる変形に止まらず、そのトポロジーまでもが変化し、平均粘度が劇的に増大する現象（電気粘性効果）を見出している。例えば、せん断流下でドロプレットが分散した構造は電場を印加するとネットワーク構造へ変化する。この結果は、非相溶高分子ブレンドにおいてトポロジー変化を引き起こす外場として電場が極めて効果的で、レオロジー特性を制御するのに有用であることを示している。本研究では、流動および電場下において非相溶高分子ブレンドの3次元動的構造観察とレオロジー測定が同時にできるシステムを構築し、非平衡系における構造とレオロジーの関係を解明することを目的とした。高速共焦点レーザー蛍光顕微鏡とレオメータが合体したシステムは2年目まででほぼ完成し、3年目からは本格的な測定に入った。この装置を用いて、構造と応力が界面テンソルにより関係づけられることを明らかにし、当初の目的は達成された。さらに、ドロプレットが分散したブレンドに無せん断下で電場を印加したときのドロプレットの合体過程およびその結果形成されたネットワークの粘弾性に関する詳細な知見も得られた。以下、本研究の主な成果を紹介する。

2. 研究成果

2-1. システムの開発

本研究では、非相溶混合流体の数 μm から数百 μm までの3次元構造の時間変化を観測し、かつ同時にレオロジー測定のできるシステムを開発した。Fig. 1 に装置の写真と模式図を示す。3次元構造を観測できる共焦点レーザー蛍光顕微鏡（CSLM）とレオメータを合体させた。CSLMには、最高毎秒1000枚の画像を取り込めるニポードイスクタイプのものを採用した。対物レンズをピエゾアクチュエーターにより上下に振動させることにより、毎秒10

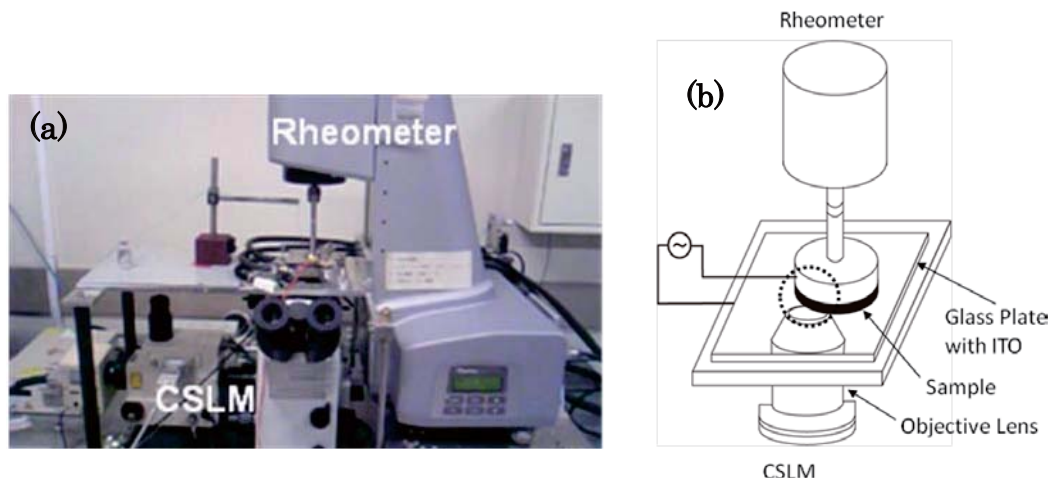


Fig. 1. System combining a rheometer and a CSLM and (b) schematic illustration.

枚程度の3次元画像を構築できる。レオメーターでは、定せん断流下での応力測定からオンレーションによる粘弾性測定までを行なうことができる。試料として液晶性の高分子(LCP) (ただし、実験を行なった室温では等方相) とポリイソブチレン(PIB)のブレンドを用いた。LCPはPIBに比べ誘電率、導電率ともに大きく、電場により容易に構造変形を起こす。また、これらの屈折率はほぼ等しいため、界面での屈折・反射がほとんどなく明瞭な3次元画像が得られる。LCPを蛍光染色している。

2-2. ドロプレットの合体とカラム形成^{1,2)}

先ず、予め高せん断を印加しLCPの小さなドロプレットが分散したブレンドに無せん断流下でステップ電場を印加した。ただし、ブレンド中の電気伝導の寄与を抑えるために、512 Hzの交流電場を用いた。2 kV_{amp}/mm と 4 kV_{amp}/mm の電場を印加したときの構造変化をそれぞれ Fig. 2(a)と(b)に示す。2 kV_{amp}/mm では小さなドロプレットが合体し、徐々に大きくなっている。また、電場方向へドロプレットは伸び、その程度がドロプレットサイズに依存して大きくなることも分かる。一方、4 kV_{amp}/mm の電場を印加した場合には、ドロプレットの合体頻度と伸びが著しく大きくなり、電極間にカラム状の構造が形成されている。ドロプレットの合体は、ドロプレットに誘起された双極子モーメント間のクーロン相互作用によるものである。また、ドロプレットの伸びは、2流体間の誘電率差に起因する界面に作用するマクスウェル応力により引き起こされる。

カラムが形成される以前の画像から、画像処理により電場に平行および垂直方向のドロプレットの半径 c と a を求め、それらの時間依存性を異なる電場強度に対して Fig. 3 にプロットした。ここで、横軸にはスケールされた時間 $\epsilon_0 E_{rms}^2 / \eta$ を採った。ただし、 ϵ_0 と η はそれぞれ真空の誘電率およびマトリックス (PIB) の粘度である。電場に垂直な方向に対してはスケールリング則が成り立っているが(a)、平行な方向については成り立っていない(b)。スケールリング則は、本来ドロプレットが球形を維持する場合、つまり自己相似的な時間発展をする場合に成立する。本実験結果のようにドロプレットのアスペクト比が変化するような場合には成

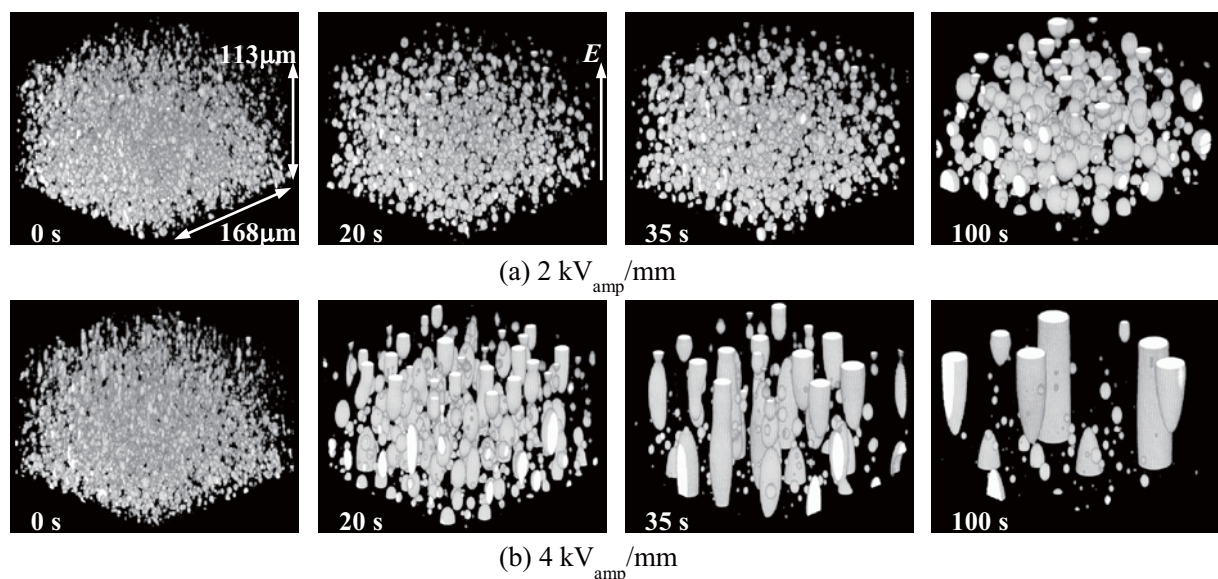


Fig. 2. Morphological changes after applying ac electric fields of (a) 2 and (b) 4 kV_{amp}/mm with a frequency of 512 Hz. The electric fields were applied at $t=0$.

り立たない。ドロプレットが電場方向に伸びることによってドロプレットの分極率が大きくなり、それとともに合体速度も増大する。一方、ドロプレットサイズが大きくなるとドロプレットはより電場方向に伸びる。したがって、時間の経過とともに、ドロプレットは自己相似的な場合と比べより速く合体し大きくなるが、それと同時に伸びも大きくなり、その結果、電場に垂直な方向にはこれらの効果が相殺するのに対して、平行な方向では伸びが加速する。ドロプレットの合体について階層モデルを適用すると、半径を理論的に計算することができる。Fig. 3 の曲線が理論結果であるが、実験結果を良く再現している。なお、電場の強い場合に形成されるカラム構造については、粘弾性測定を行ない、弾性的性質が現れることを示すと同時に、その起源が界面張力と界面に作用するマクスウェル応力であることを理論的に示した。

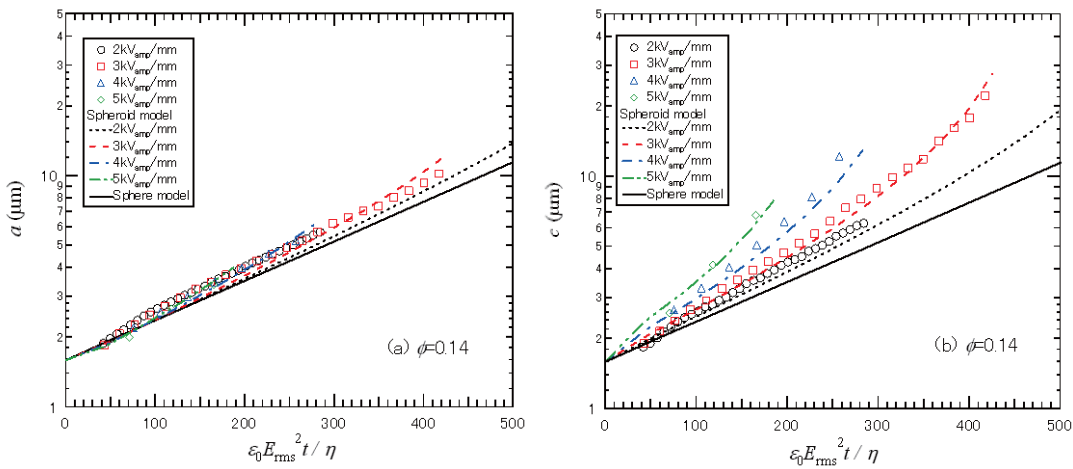


Fig. 3. Plots of (a) a and (b) c vs $\epsilon_0 E_{rms}^2 t / \eta$ for LCP:PIB=1:6. Theoretical values are also plotted for the spheroid and sphere models.

2-3. 定せん断流下でステップ電場を印加したときのせん断応力と構造変化³⁾

ブレンドとしては、LCP と PIB の粘度差に起因する応力解析の複雑さを避けるために、2種類の粘度の異なる PIB を混合し、LCP の粘度と等しくしたものをを用いた。定常せん断流下 ($\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) でステップ電場 ($6 \text{ kV}_{amp}/\text{mm}$) を印加したときのせん断応力の時間依存を Fig. 4 に示す。時刻 $t = 0$ で電場を速度勾配の方向に印加している。電場を印加した直後に応力が増大し、極大に達した後ゆっくりと減少し、ほぼ一定となる。

応力測定と同時に得られた3次元画像を Fig. 5 に示す。流れの方向を x 軸、電場の方向を z 軸とした。電場印加前は PIB 中に LCP がドロプレットとして分散している (0 s)。電場印加直後にドロプレットは電場方向に伸びるとともに、合体も起こり、

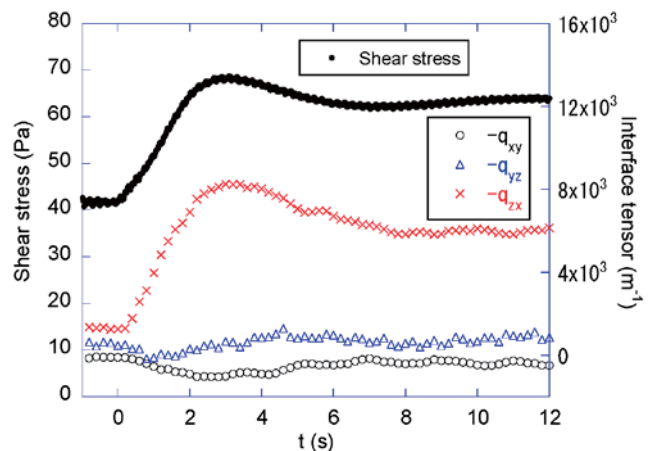


Fig. 4. Transient shear stress under a step electric field. Off-diagonal elements of the interface tensor are also shown.

カラム的な構造ができる(1 s)。この変化に対応して応力が増大する。時間が経過すると、さらにカラムは伸びるとともにせん断流れによって傾き(2-3 s)、応力もさらに増大する。傾きがさらに大きくなると(4 s)、応力は減少に転じる。最終的には、カラムが合体し、ドロプレット分散相とはトポロジー的に異なるネットワークが形成される(8 s)。

構造の異方性の程度は、界面テンソル $q_{\alpha\beta}$ を用いて表わすことができる。

$$q_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \int \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) dS \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{n} は界面上の単位法線ベクトルで、積分は全界面にわたって行なう。 V は系の体積である。界面が存在するとその界面張力が応力に寄与するが、それが界面テンソルを用いて $-\Gamma q_{\alpha\beta}$ となることが導かれている。ただし、 Γ は界面張力である。本実験で測定している応力は σ_{zx} であるので、界面からの寄与は $-q_{zx}$ に比例する筈である。Fig. 4 に $-q_{zx}$ の時間依存を示すが、応力の変化と良く似ている。粘度の等しいブレンドの場合、 σ_{zx} は界面からの寄与 $\sigma_{if} = -\Gamma q_{zx}$ の他に、バルクの粘度からの寄与 $\sigma_v = \eta \dot{\gamma}$ (η : 粘度) および界面に作用するマクスウェルの応力 σ_e から成る。我々は、実験的にこれら3つの応力を分離することに成功した。その結果、関係式 $\sigma_{if} = -\Gamma q_{zx}$ 、 $\sigma_v = \eta \dot{\gamma}$ が成立していることを実証するとともに、マクスウェルの応力が表面張力の寄与と同様に $\sigma_e = -\Gamma_e q_{zx}$ と表わされることを見出した。さらに、理論的に Γ_e の表式を導出したところ、実験と良い一致が得られた。以上のように、非相溶ブレンドにおける応力と構造は界面テンソルを通して関係づけられることが明らかとなった。

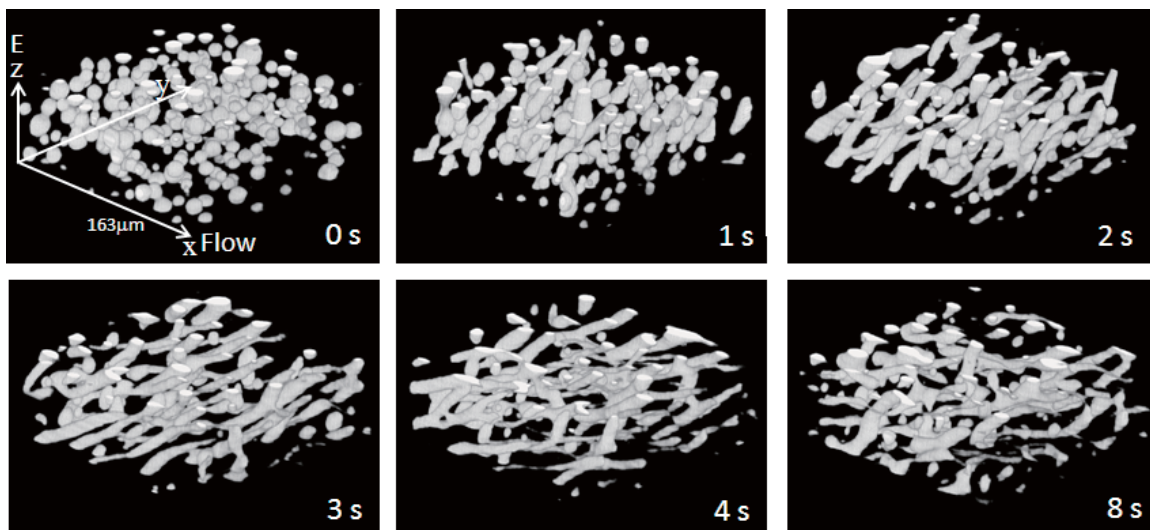


Fig. 5. 3D images in transient process, where the x , y , and z axes are taken along the flow, vorticity, and velocity gradient (the electric field) directions, respectively.

<参考文献>

- 1) K. Aida, Y. H. Na, T. Nagaya, and H. Orihara, Phys. Rev. E **82**,031710 (2010).
- 2) K. Aida, Y. H. Na, T. Nagaya, and H. Orihara, Phys. Rev. E **80**,041807 (2009).
- 3) H. Orihara, Y. Nishimoto, K. Aida, and Y. H. Na, Phys. Rev. E **83**, 026302 (2011).