

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号	13101
研究種目	挑戦的萌芽研究
研究期間	2011～2012
課題番号	23656081
研究課題名（和文）	液晶を用いた変形強度分布を調整・再生かつ可視化できる 知能化粘弾性組織の試験的開発
研究課題名（英文）	Experimental development of liquid crystalline viscoelastic materials with functional properties in control, regeneration and visualization of deformation strength
研究代表者	
	鳴海 敬倫 (NARUMI TAKATSUNE)
	新潟大学・自然科学系・教授
	研究者番号：20143753

研究成果の概要（和文）：知的柔軟組織の開発のために、その組織に用いるスメクティック液晶ならびに分散系流体の構造とその制御性について明らかにした。まず、液晶については電場下の対流状態から形成される構造について、ある程度変形を加えることにより、その構造強度のばらつきを制御できることを解明した。また、分散系流体については、流動により形成される異方性構造は、反転流動を加えることにより、その変形性を変化させられることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Flow induced structures and those controllability of a smectic liquid crystal and particulate suspensions have been investigated for the development of functional soft materials, as those composition elements. It has been clarified that the strength of complex structures of the liquid crystal generated from electro-convection states is able to control with small strain applied. Moreover, the fluidity of the anisotropic structure generated in the flow of particulate suspensions was adjustable with the application of shear reverse.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：スメクティック液晶, 分散系流体, ソフトマター, 構造制御, 対流, 法線応力, ER 制御

1. 研究開始当初の背景

物体をソフトに保持にするためには支持部に柔軟な組織が必要となる。生体では細胞組織が大変形することにより繊細な保持を行っており、さらに、圧力センサー機能、部位によっては組織の硬度を変える機能も有する。人工物では電場や熱に応答して機能性を発現するエラストマーなどの研究は多く

成されているが、その特性は可変ではなく、また、内部構造が崩れた場合、再生することはない。すなわち、生体のように大変形し、またセンサー機能を有して部分的に強度を変えて力を受け止め、さらに自ら再生、若しくは新たな組織を創生する人工組織は存在しない。

研究代表者は、液晶材料の機械的用途への

応用として液晶のエレクトロレオロジー (ER) に関して研究してきた。そして、固体系に近いスメクティック液晶では、その降伏応力を温度、電場などで制御できることを明らかにした。また、高い降伏応力は対流状態から形成される特異構造により生じることを解明した。現時点では秩序性を制御できない構造となっているが、この対流を制御することにより、意図した強度を局所的に発生できること、また透明柔軟電極と組み合わせることにより、上述の機能を有した知能化柔軟組織が作製できることを着想した。

2. 研究の目的

本研究では着想した知的柔軟組織の開発のために、そこに用いるスメクティック液晶の構造変化と制御方法について明らかにする事を最初の目的とした。また、液晶以外で知能化柔軟組織への応用が可能な材料についても構造変化とその力学的応答について明らかにし、開発の可能性を広げることも目的とした。なお、研究開始当初には組織の試作も目標としたが、今回の研究ではその段階まで到達するのに解決する必要がある点を明らかにすることを、現段階での目標とした。なお、本課題では液晶を用いる場合と発展的に展開した分散系流体を用いる場合の2種類の研究を実施した。以下にそれぞれの研究方法と研究成果を述べる。

3. 研究の方法とその成果 (液晶)

(1) 研究の方法

この研究では、スメクティック液晶を用いて、主に直流電場下で対流から形成される構造に着目し、一旦、せん断変形を加えることによる構造の安定化実験を行った。具体的にはそれぞれの段階で動的粘弾性測定及び creep test を行い、各せん断過程での構造強度を検討した。また、せん断過程の変形挙動を偏光観察することで、液晶の構造強度の変化と液晶独特の構造変化との対応関係を調査し、液晶の構造の制御性を明らかにした。

本実験では、温度によりネマティック相およびスメクティック相を示し、正の誘電異方性を持つ液晶 4-cyano-4'-octylbiphenyl (8CB) を用いた。実験ではネマティック相から電場を印加して温度を下げ、通常の場合であればスメクティック相が完全に発現すると考えられる 30°C で測定を行った。

実験装置には、電圧を印加できるように改造した平行円板型回転粘度計 (Thermo 社製 MARS III) を用いた。本実験では二円板間距離を 0.1mm とし、測定温度で隙間のゼロ点を調整した。試料は 38°C で二円板間に入れ、電場を印加したまま測定温度の 30°C まで冷却、そのまま 30 分静置した。そして、まず一定の周波数 (10Hz) で応力を上昇させながら動的

粘弾性測定を行い、その弾性成分となる貯蔵弾性率 (G') および粘性成分となる損失弾性率 (G'') の変化を調べた。その後、応力を徐々に上げる応力掃引試験またはクリーブ試験を行った。この試験においてひずみを発生させた後に、再び動的粘弾性を行い初期構造の強度 (G'_{I}, G''_{I}) に対する変形後の強度 (G'_{II}, G''_{II}) を調べた。また、変位制御である加熱せん断装置 [Linkam 社製 CSS-450] を用いてせん断過程の構造変化を観察し、強度と構造の両面から検討を行った。さらに、無電場における構造の変形過程を同様に調べ、直流電場下で電気対流から形成される構造による結果と比較した。

(2) 研究成果

図 1 に冷却過程から形成された初期構造での G'_{I}, G''_{I} と応力掃引実験 (応力増加率 0.08 Pa/s) により、ひずみ γ_b を加えた後の G'_{II}, G''_{II} の変化を示す。横軸は印加ひずみ、縦軸はひずみ印加前後の G', G'' それぞれの比である。図の(ii)と示す領域では、構造強度に特徴的な変化が見られた。この領域において、ひずみ印加後に G' が上昇する場合 (1 以上) と、減少する場合 (1 未満) がある。ここでは、せん断により大変形を加えているが、そのせん断を止めた際に G' の値が減少しない場合があることは興味深い。なお、ひずみ印加後に G' が上昇する場合は G' の初期値が低く、減少する場合は G' の初期値が高い値を示していた。ここでは示さないが、ひずみ印加後の G' の値はほぼ同じ数値となり、変形後に構造強度が同程度の近い構造になっている可能性がある。

そこで、偏光撮影・観察を行い、実際の構造変化の様子を調べた。図 2 に無電場で形成された初期構造(a)、DC1250V/mm で形成された初期構造(b)の偏光写真を示す。また、偏光板の角度は図中に示すように 0°, 90° のクロスニコルである。図 2 から直流電場下で電気対流から形成された初期構造は、無電場で形成された構造と異なるのがわかる。ここで、両方の初期構造の強度は、画像から判断することは困難である。なお、ここでは省略するが、レオメータによる動的粘弾性測定から、直流電場下における初期構造の強度は、無電場の構造強度より高いことがわかっている。図 3 に形成された初期構造にせん断速度 10[s⁻¹]でひずみ 10 まで変形を加えた撮影画像を示す。まず、図 3(a)の無電場における変形後の構造では、フォーカルコニックドメイン (Focal conic domain:FCD) と呼ばれる、スメクティック相の代表的な欠陥構造が形成されることがわかる。ここでは、画像を省略するが、ひずみ量が増大すると、ドメイン間で不連続性のない群を形成したオイリーストリーク (Oily Streak) と呼ばれる線状欠陥へと発達する。

一方、直流電場下では、せん断開始直後に無電場下の場合と類似した欠陥構造と思われる縦縞の光学パターンが現れる。このパターンは、図 3(b)のようにすぐに全面には広がらない。このように、10 程度のひずみを印加した場合、欠陥構造が部分的に確認される構造が形成される。これは、電場により、ある程度規則的な状態が部分的に保たれたためと考えられる。この結果から、先に述べた初期構造の強度が異なる場合において、この程度の変形を加えることにより、この欠陥構造の広がり状態が近くなり、また、欠陥構造が見えない領域の強度も平均化して、全体で測定される強度も近い値になったと考えられる。すなわち、対流で形成された構造に変形を加えることにより、構造強度が安定する結果が得られた。

さらに、表面配向処理の効果について、PVA 膜による電極面の配向制御を行い、その有効性を確認した。この配向制御により、液晶全体の内部構造に影響を与えることによる構造強度の安定性向上を目指した実験を行い、これまでの配向処理されていない場合との違いを明らかにした。しかし、強度に関する十分な安定性を得るには、配向処理だけでは十分でないことも明らかになり、上述のような構造制御法との複合化が必要であるという結論を得た。

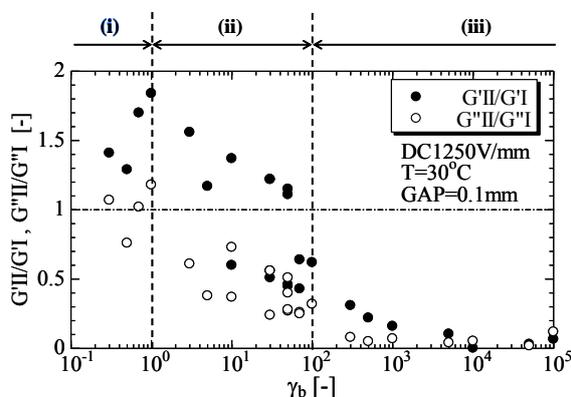


図 1 変形印加後の動的剛性率と損失剛性率の変化

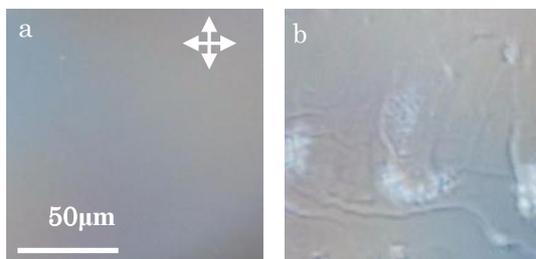


図 2 初期構造の変更観察結果 (a) 0V/mm, (b) DC1250V/mm.

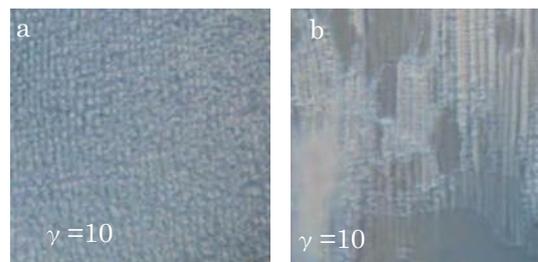


図 3 変形印加後の構造の偏光観察結果 (a) 0V/mm, (b) DC1250V/mm.

4. 研究の方法とその成果 (分散系)

(1) 研究の方法

本研究では、粒径が揃った単分散粒子または粒径が分布している多分散粒子を用いた分散系流体に対して流動反転実験を行い、その時の過渡応答への粒径分布などの影響を検討した。そして、反転時に構造変化が生じ、変形性が変わることを見事に示し、本研究で用いた分散系も知能化粘弾性組織に用いることができることを明らかにした。

本実験では、Liquid Paraffin (比重 0.86 以下 LP) に Polybutene (比重 0.89, 以下 PB) を 70wt%溶解した溶液を分散媒として使用した。分散粒子には、粒子径分布の極めて狭い単分散粒子であるメラミン樹脂製球形粒子 GP-H100 (比重 1.4, 平均粒径 $d=10\mu\text{m}$, 粒径の標準偏差 $\sigma=0.157\mu\text{m}$, 以下 MD10) を主に用いた。また、粒子径の影響を検討するために同じ単分散粒子で平均粒子径が 1/2 の GP-H50 (比重 1.4, $d=5\mu\text{m}$, $\sigma=0.232\mu\text{m}$, 以下 MD5) と、粒子径分布の影響を検討するために粒子径分布の広い多分散粒子であるアクリル樹脂製球形粒子 MA1010 (比重 1.2, $d=10.2\mu\text{m}$, $\sigma=3.79\mu\text{m}$, 以下 PD) も用いた。また、それぞれの粒子体積分率 ϕ は 0.35 から 0.50 とした。なお、この体積分率で粒子を分散した流体は、非ニュートン粘性を示し、その粘性はべき乗則で近似できる。

実験には、応力制御型レオメータ (Thermo Scientific 社, MARSIII) を使用し、測定端子には直径 35mm / 2° のコンプレートを用了。測定温度は 20°C で一定とした。試料は下部の平面プレートと上部のコーンの間に設置し、予せん断を定常状態になるのに十分な時間かけ、停止後に 10s 以上静置した。その後、予せん断とは逆方向に応力掃引試験を行うことでせん断応答を得た。この際、予せん断応力や応力掃引速度を変化させて、粒径や各種条件の過渡応答への影響を検討した。

(2) 研究成果

応力制御実験の場合には、流動方向が反転するとせん断速度が一時的に増加、すなわち流動性が増加する過渡応答が生じ、その過程がひずみ量で整理可能である。そこで、ひずみ量を基準に流動反転後のせん断速度の応

答を検討した。その代表例として、図 4 に LP+PB70wt%, $\phi=0.40$ の MD10 の試料に、予せん断速度 2.25s^{-1} , 応力掃引速度 82.5Pa/s の流動を加えて得られた実験結果を示す。図には入力応力 (黒) と測定された応答せん断速度 (緑), べき乗則流体と仮定した場合に 応力から算出した近似せん断速度 (青) を、横軸に流動反転時を零としたひずみを用いて示している。また、過渡応答時、流動性の増加が最大となる位置が存在するが、実測されたせん断速度ではそれが判別困難なため、実測値と近似値の差である $\Delta\dot{\gamma}=\dot{\gamma}-\dot{\gamma}_{\text{vis}}$ をせん断速度の増加量 (赤) として算出した。その結果を同図に一点鎖線で示す。

この現象を定量的に比較検討するために、過渡応答時のひずみ量の代表値を次のように定義した；① γ_f : その後 $\Delta\dot{\gamma}$ が 0 に漸近し、近似せん断速度との比($\Delta\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\text{vis}}$)が 1% になるひずみ量と、② γ_p : $\Delta\dot{\gamma}$ が最大値となるひずみ量である。これらのデータを整理した結果、 γ_f , γ_p に共通な傾向として以下の点がわかった：①体積分率が大きいほど各ひずみ量は小さくなる②単分散粒子の場合、平均粒子径の過渡応答への影響は無い (MD5 と MD10) ③平均粒子径が同じで粒子径分布のみが異なる場合 (MD10 と PD10) は、単分散粒子の場合で多分散粒子の場合よりも全体的に各ひずみ量が小さくなる。

この単分散、多分散の影響および ϕ と各ひずみ量の関係を定量的に検討するために、粒子間の流体の局所的な流動に関連する量として、粒子間の平均すき間と平均粒径の比である相対すき間 $\kappa=2(\sqrt[3]{\phi_{\text{max}}/\phi}-1)$ を導入する。

ϕ_{max} は最大充填率である。これは、粒径が一樣で、更に面心立方型に配列したと仮定した時の最小すき間を想定して、算出した値であり、これを粒子同士の相互干渉の程度を基準化する無次元代表長さとして用いる。

過渡応答終了に対応するひずみ量 γ_f を相対すき間 κ で基準化した結果を、図 5 に示す。単分散粒子の場合、 κ の計算には理論的に導出される最大充填率 $\phi_{\text{max}}=0.74$ (最密充填構造) を用いており、高体積分率 ($\phi \geq 0.4$) の領域では γ_f/κ はほぼ一定の値を示し、体積分率の影響を基準化することができていることが分かる。多分散のケースでは、図 5 でも同様の整理でデータがほぼ一致すると仮定して、逆算により多分散の場合の ϕ_{max} を求めてみた。この結果では、 $\phi_{\text{max}}=0.80$ という値を得ている。この値は、単分散粒子の最大充填率よりも大きい値となっており妥当な数値であると言える。

次に流動性の増加が最大となる点のひずみ量 γ_p の基準化について述べる。この場合はある種の流動構造が崩壊し、最もランダムな状態に近いと考えられる。従って、最密充填を基準にするより、無作為な構造を仮定した

場合の最大充填率すなわち、無作為最大充填率 ϕ_{rlp} を用いることが適していると考えられ

る。そこで、 γ_p に対しては $\kappa=2(\sqrt[3]{\phi_{\text{rlp}}/\phi}-1)$ を用

いて基準化する。この無作為最大充填率については、数値計算による予測が報告されており、単分散粒子の場合、比較的緩い充填を仮定した場合の充填率 $\phi_{\text{rlp}}=0.59$ を用いたところ、体積分率、粒系分布の効果を概ね基準化することができた。その結果を図 6 に示す。多分散粒子の場合は、 ϕ_{max} から ϕ_{rlp} の変化が、多分散の場合も単分散の場合と同程度と仮定し、 $\phi_{\text{rlp}}=\phi_{\text{max}} \times 0.8=0.64$ とした。図 6 に示すようにこのような仮定で整理した結果、単分散と多分散の結果がほぼ一致しており、これらの仮定はほぼ妥当であったと考えられる。

この結果のように、分散系流体の場合も液晶のケースと同様に、変形を加えることにより、異方性構造を生じさせることが可能である事がわかった。また、その変形性は、体積分率と相関があり、図 5, 6 などをもとに調整出来ることがわかった。このような変形性の変化を利用することにより、変形強度を機能的に変化させることのできる構造の設計が可能と考えられる。

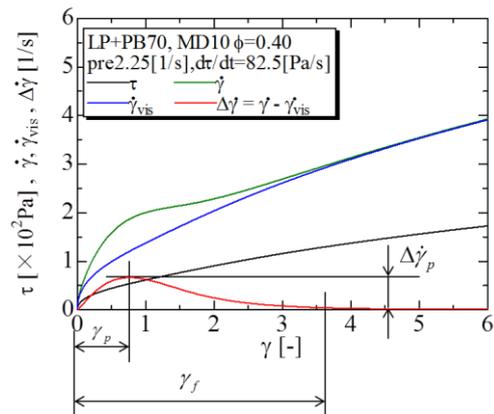


図 4 流動反転後のひずみ応答例 (LP+PB70, $\phi=0.40$, MD10)

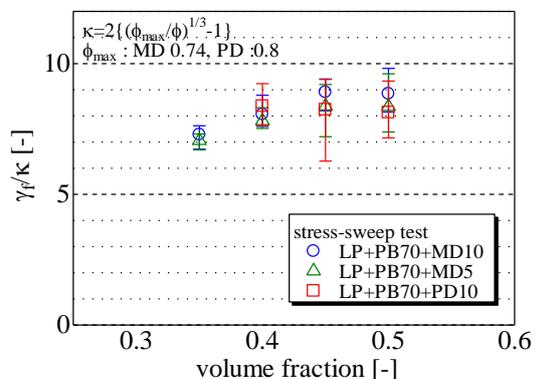


図 5 基準化された過渡応答終了ひずみ

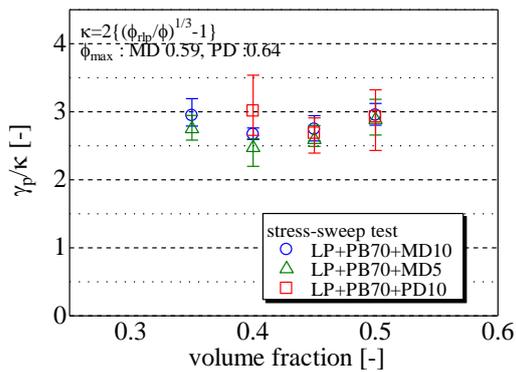


図6 基準化された流動反転時に変形性が最も高くなるひずみ

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 鳴海敬倫, 村木智彦, スメクティック液晶の電気対流から形成される特異構造の変形特性, 日本実験力学会講演論文集12, 査読無, 2012, 248-249
- ② 五十嵐文弥, 吉田鮎美, 鳴海敬倫, 濃厚サスペンションの流動反転後の過渡応答に対する粒径分布の影響, 日本流体力学会年会2012講演論文集, USB(68), 査読無, 2012, 1-2
- ③ T. Narumi, H. Hoshi, T. Muraki and T. Hasegawa, Mechanical Properties of Complex Structure Formed from Electro-convection State of Smectic Liquid Crystal, Proceedings of AJK2011, 14010(USB), 査読有, 2011, pp.1-7

[学会発表] (計3件)

- ① T. Narumi, A. Yoshida and T. Hasegawa, Transient response of viscoelastic concentrated suspensions after shear reversal, The XVIth International Congress on Rheology, ICR2012, Lisbon, Portugal, 2012.8.7
- ② 村木智彦, 鳴海敬倫, 長谷川富市, 電気対流から形成されるスメクティック液晶の特異構造の変形特性, 2011年日本液晶学会討論会, 2011.9.11
- ③ 村木智彦, 鳴海敬倫, 長谷川富市, スメクティック液晶で電気対流から形成される構造の一定せん断下での変形特性と構造変化, 第59回レオロジー討論会, 2011.10.7

[その他]

ホームページ等

<http://fluidlab.eng.niigata-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳴海 敬倫 (NARUMI TAKATSUNE)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 20143753