

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19740255
 研究課題名（和文） 流動場及び電場下における液晶性ソフトマターの構造転移とダイナミクス
 研究課題名（英文） Structural transition and dynamics of liquid crystalline soft matter under shear and electrical field
 研究代表者
 羅 亮皓（NA YANGHO）
 北海道大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：00421991

研究成果の概要： 側鎖型高分子液晶(LCP)を合成し、それと絶縁性オイル(OIL)との非相溶ブレンドについて流動場及び電場下における構造転移とダイナミクスを調べた結果、以下の成果が得られた。(1)メソゲン組成を調節し物性が異なる LCP を作製できた。(2)非平衡定常系のドロプレット分散相において電場に対する応力応答の測定ができ、貯蔵弾性率の周波数分散が負になる特異的な応答について解析した。(3)定常状態における相反転構造の電場およびせん断速度依存性にはスケーリング関係が成立した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	0	2,600,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	180,000	3,380,000

研究分野：ソフトマターの物理（数物系科学）

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：非相溶混合流体、電場応答、ソフトマター、ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

液晶はソフトマターと呼ばれる物質群の一つであり、温度・電場・応力などの外場により容易に構造変化をおきことは良く知られている。特に、せん断下における液晶に電場を印加すると分子配向の変化により系の平均粘度が変化すると考えられる。さらに液晶に高分子を混合すると単一の液晶流体には無い新たなレオロジー的性質が現れる。両流体間の相溶性、粘度、表面張力、誘電率、

導電率がこのレオロジー特性を決める重要な因子である。

両流体が非相溶で、誘電率と導電率の差が大きい場合に電圧の印加により粘度が劇的に変化する「電気粘性効果」がその良い例である。粘度変化は瞬間的かつ可逆的あり、大きな場合は100倍程度である。レオロジー的性質の変化は、マイクロオーダーの構造転移、すなわち非相溶混合流体が界面により隔てられたドメイン構造を持ち、それが流動下で

電場を印加すると変化することによる。

混合流体は一般的に無電場下では LCP が OIL 中にドロレットとして分散している。せん断流・電場下では OIL 中に LCP がネットワーク構造を形成する。一方、粘度差と表面張力によっては無せん断下で OIL が LCP 中にドロレット分散状態を取る。この状態にせん断をかけると、LCP に引きずられ、OIL の大きな変形が起こり、最終的には OIL の薄い層が形成される。また、混合流体の組み合わせによっては電場・せん断流の中でドロレット分散状態からカラムおよびウォール構造を形成する場合もある。

しかし、このような外場によって形成される新しいタイプのトポロジー変化の過程、形成機構を詳しく調べられていない。また、このような動的なネットワークは、非平衡状態で出現し、常にネットワークの切断、結合が繰り返されているが、そのダイナミクスと機構の詳細は不明である。申請者らは、流動下で非相溶混合流体に電場を印加すると様々なドメイン構造変化を観察し、構造変化によりブレンドのレオロジー特性が大きく変化することを明らかにしている。

2. 研究の目的

本研究では、交流電場を用いて電場に対する応力応答を調べ、非平衡状態において形成された構造が電場の小さな変化に対してどのような応答（平衡系の線形応答に対応）を示すかを明らかにすること、即ちダイナミクスを明らかにすることを目的とする。本研究では主に応力測定を通して電場応答を調べるが、これに加えて構造観察も同時に行い、画像解析から得られる結果と比較する。さらに、メソゲン組成を調節した液晶、物性依存性を調べるための誘電率・導電率・粘度を制御した高分子を新たに合成・作製し、物質パラメータの影響を調べることで研究を進展させる。

3. 研究の方法

(1) 物性パラメータを制御した新しいソフトマター混合流体を作製する：ソフトマター混合流体の構造は側鎖型高分子液晶の誘電率・導電率・粘度などに大きく依存する。その物性依存性を調べるために、メソゲンの含有率が異なった LCP を合成し、物性パラメータを制御した新しい高分子混合流体を作製する。

(2) 電圧を印加し、電場応答を測定するシステムの製作を行なう：従来のレオメータでは定せん断流をかけながらの粘弾性測定は非常に難しい。本実験系では電場によっても応力が発生するので交流電場に対する応力の線形応答を測定する。ファンクションジェネレータにより波形を合成し、高圧アンプで

増幅し、試料に印加する。そしてレオメータから応力応答を電圧として出力し、解析を行う。印加電圧信号と出力電圧信号のフーリエ変換を行い、振幅および位相を求め、流動場及び電場下で応力応答の大きさと緩和時間の周波数・印加電場の依存性を解析する。

(3) せん断流および電場下での構造を顕微鏡で観察し、それを画像解析する：本研究に用いるサンプルはほとんど無色透明であるため、通常の光学顕微鏡による区別するのは難しい。そこで、側鎖型高分子液晶を蛍光色素により選択的に染色する。これに加えて、深さ方向にドメインが入り込んだ構造を観察するために共焦点レーザー顕微鏡を用いる。構造転移とレオロジー特性を定量的に示すため、これを用いて観察し、画像解析により面積、つながり相関などを求める。

4. 研究成果

(1) メソゲン組成を調節した側鎖型高分子液晶の合成
メソゲン組成を調節し、誘電率・導電率・粘度・屈折率が異なる側鎖型高分子液晶を合成することができた。表 1 にその物性を簡単に示した。

表 1 合成した LCP の物性

	LCP15	LCP20	LCP25	LCP30
含有率	11.3	16.6	20.9	22.5
Mn	9800	9500	7300	9000
Mw	15400	15000	11300	14000
屈折率	1.466	1.476	1.486	1.492
誘電率	12.2	15.2	18.3	18.5
導電率	7.6	2.2	2.3	3.7
周波数	48.4	11.7	10.6	17.6
粘度	8.9	19.5	26.7	101

(注) 含有率：メソゲンの含有率(%)、Mn：数平均分子量、Mw：重量平均分子量、誘電率：比誘電率、導電率($\times 10^{-9} \text{ }^{-1}\text{m}^{-1}$)、周波数：緩和周波数(rad/s)、粘度(Pa s、25°C)

(2) 非平衡定常状態におけるドロレット分散相の電気粘性応答

試料は 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 19.5、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。

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

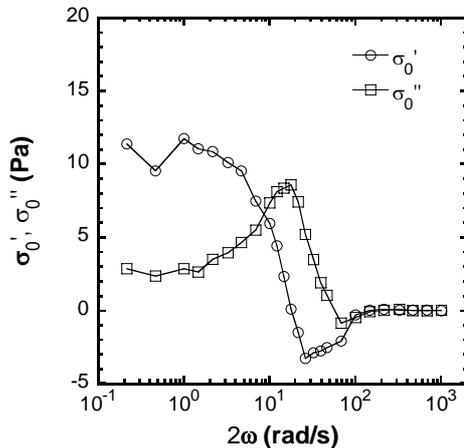


Fig. 1. Dependences of σ_0' and σ_0'' on the frequency (shear rate: 60 s^{-1} , $E_0 = 1.56 \text{ kV/mm}$).

(3) IMO/LCP ブレンドにおけるスケーリング関係

試料としては蛍光色素で染色した 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。せん断速度が増大すると構造が顕著に小さくなる。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. 2(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、 $\eta\dot{\gamma}/\varepsilon E^2$ と $\ell\varepsilon E^2/\Gamma$ 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。

$$\ell\varepsilon E^2/\Gamma = f\left(\eta\dot{\gamma}/\varepsilon E^2\right) \quad (3)$$

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. 2(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。

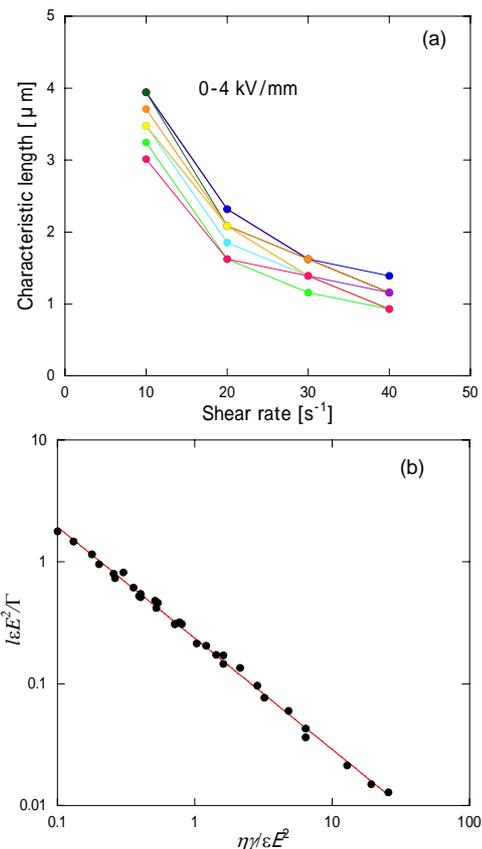


Fig. 2. (a) Shear rate dependence of the characteristic length and (b) scaling relation.

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 7 件)

Stripe formation in an immiscible polymer blend under electric and shear-flow fields: Y. H. Na, T. Shibuya, S. Ujiie, T. Nagaya, and H. Orihara, Phys. Rev. E, 77, 041405-1-041405-4 (2008). (査読有)

Viscoelastic Properties of Nematic Liquid Crystals in an Electric Field: H. Orihara, H. Tazawa and Y. H. Na, Jpn. J. Appl. Phys., 47, 8902-8904 (2008). (査読有)

Scaling Properties of Immiscible Fluid Blends in Electric and Shear Flow Fields: H. Orihara, K. Tanabu, and Y. H. Na, J. Phys. Soc. Jpn., 77, 093802-1-4 (2008). (査読有)

E-T phase diagrams of an antiferroelectric liquid crystal with re-entrant smectic C* phase: Y. H. Na, Y. Naruse, N. Fukuda, H. Orihara, Ferroelectrics, 364, 13-19 (2008). (査読有)

[学会発表](計 22 件)

Y. H. Na, K. Tanabu, K. Aida, T. Kakuchi, R. Sakai, S. Ujiie, and H. Orihara “Structural Changes and Rheological Characteristics of Immiscible Polymer Blends under Shear Flow and Electric Fields” 42nd International Symposium on Macromolecules, Macro 2008 (Jun. 29 – Jul. 4, 2008), Taipei International Convention Center, Taipei, Taiwan

Y. H. Na, K. Tanabu, K. Aida, T. Kakuchi, R. Sakai, S. Ujiie, and H. Orihara “Electrorheological Response of Droplet-Dispersed Phase to AC Electric Field under Shear” International symposium on Non-Equilibrium Soft Matter (Jun. 2 -5, 2008), Kyoto University, Kyoto, Japan

田名部佳那, 羅 亮皓, 折原 宏, 堺井亮介, 覚知豊次, 長屋智之, 氏家誠司, “せん断流および電場下における非相溶混合流体の時空構造XI”, 第55回レオロジー討論会、2007年11月1～3日、金沢大学(金沢)

會田航平、田名部佳那、羅 亮皓、折原宏、長屋智之、氏家誠司, “外場によって形成されたネットワークの構造とレオロジー”, 第62回日本物理学会年次大会、2007年9月21～24日、北海道大学(札幌)

羅 亮皓、折原 宏、氏家 誠司、長屋 智之、覚知 豊次、堺井 亮介, “電場および流動下における非相溶高分子混合流体の構造とレオロジー特性”, 第56回高分子討論会、2007年9月19～21日、名古屋工業大学、(名古屋)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

羅 亮皓 (NA YANGHO)

北海道大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 00421991

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし