

機関番号：10101

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18068001

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Topological transition and electrorheological effect
in immiscible polymer blends

研究代表者

折原 宏 (ORIHARA HIROSHI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30177307

研究成果の概要（和文）：せん断流下において非相溶高分子ブレンドの3次元構造観察とせん断応力測定を同時に行なうことができる装置を開発した。これを用いて、無せん断流下で電場を印加したときのドロプレットの合体およびカラム構造形成過程を初めて観測した。さらに、せん断流下でステップ電場を印加した場合のネットワーク構造形成過程を明瞭に観察することができた。過渡過程における3次元構造から求めた界面テンソルを基に構造と応力の間で成立する関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：A new system has been introduced which has succeeded in clearly observing the three-dimensional structure of immiscible polymer blends. Without shear flow, droplet coalescence and column formation were clearly observed. Under shear flow subjected to a step electric field, on the other hand, a structural change was observed from a droplet-dispersed phase to a network one. It was shown that the shear stress can be described in terms of the interface tensor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	24,400,000	0	24,400,000
2007年度	16,900,000	0	16,900,000
2008年度	15,900,000	0	15,900,000
2009年度	10,100,000	0	10,100,000
2010年度	3,200,000	0	3,200,000
総計	70,500,000	0	70,500,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・物理化学

キーワード：レオロジー、トポロジー、電気粘性、高分子ブレンド、共焦点レーザー顕微鏡
液晶、モルロジー、界面

1. 研究開始当初の背景

非相溶高分子ブレンドは外場（電場、流動場）により容易に大変形を起こし、その結果として粘弾性等に劇的な物性変化を示す。その制御は工業的に重要であるため多くの研究がなされてきたが、実験的に複雑な構造を観察することが難しく、レオロジーとの関係はドロプレットが分散した単純な系でのみ調べられていた。

2. 研究の目的

ある種の非相溶高分子ブレンドにおいては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、さらに転移機構を明らかにする

3. 研究の方法

せん断流下における非相溶高分子ブレンドの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する。3次元構造を解析するための画像処理ソフトの開発も行なう。これらを用いて、非相溶高分子ブレンドの過渡過程における構造形成とレオロジー特性を解明する。

4. 研究成果

(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。図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) とレオメーターを

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ディスクタイプのもを採用した。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シ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。試料として液晶性的高分子(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) ドロプレットの合体とカラム形成

まず、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

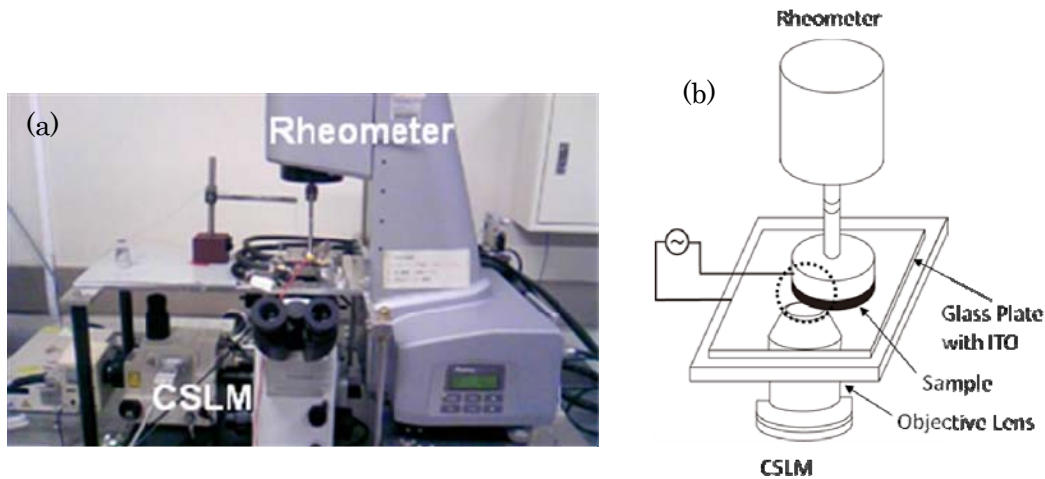


図1. レオメーターと共焦点レーザー顕微鏡を合体したシステム.

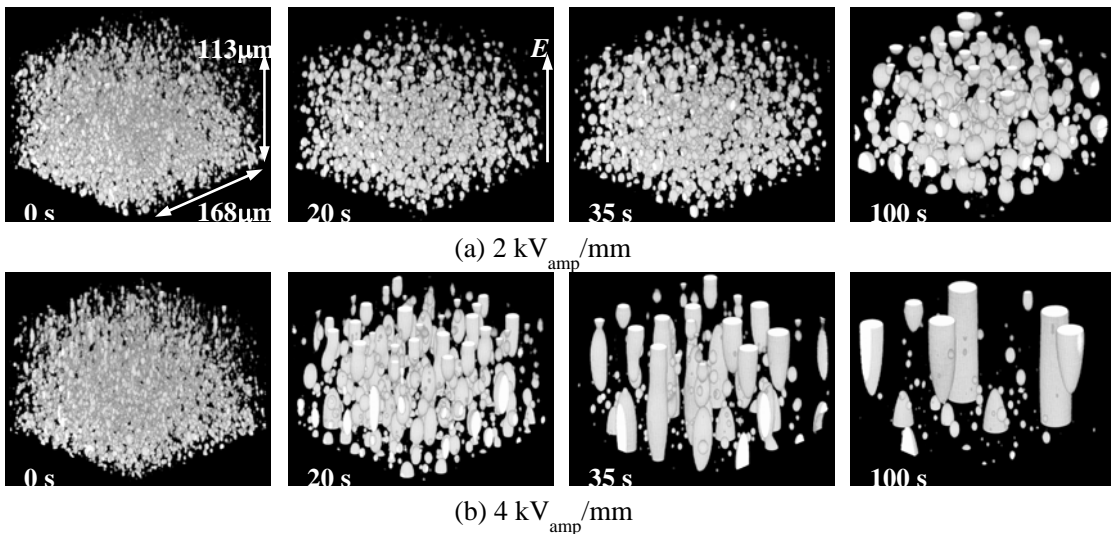


図2. 周波数512 Hzの電場 (a) $2 \text{ kV}_{\text{amp}}/\text{mm}$ および (b) $4 \text{ kV}_{\text{amp}}/\text{mm}$ を時刻 $t=0$ で印加後の構造変化.

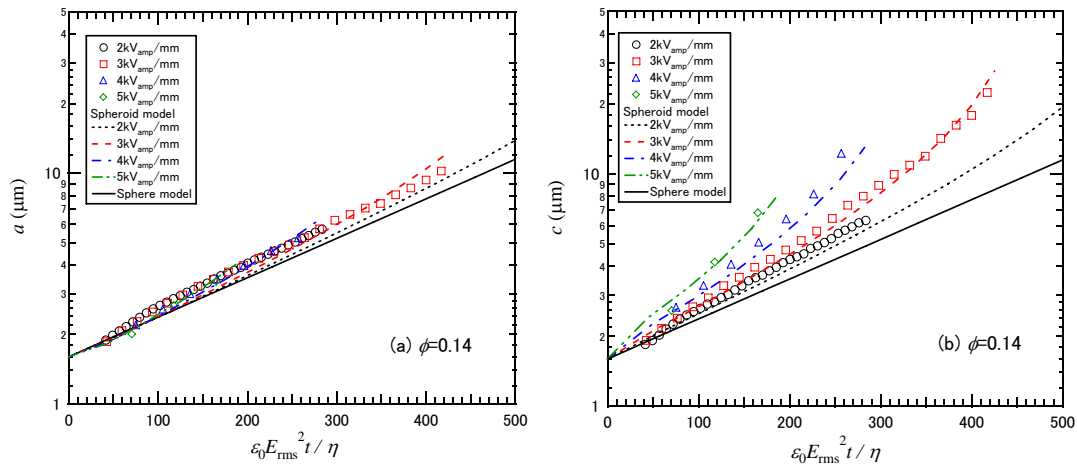


図3. LCP:PIB=1:6 のブレンドに対する(a) a と (b) c の $\epsilon_0 E_{rms}^2 t / \eta$ 依存性. 回転楕円体と球モデルに対する理論値も示した.

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図 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図 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

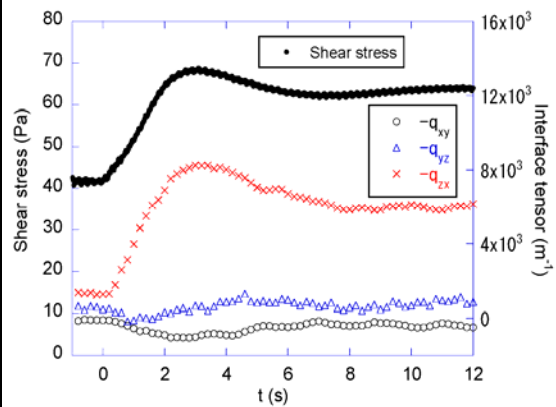


図4. ステップ電場を印加したときの応力と界面テンソルの非対角成分の時間依存.

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

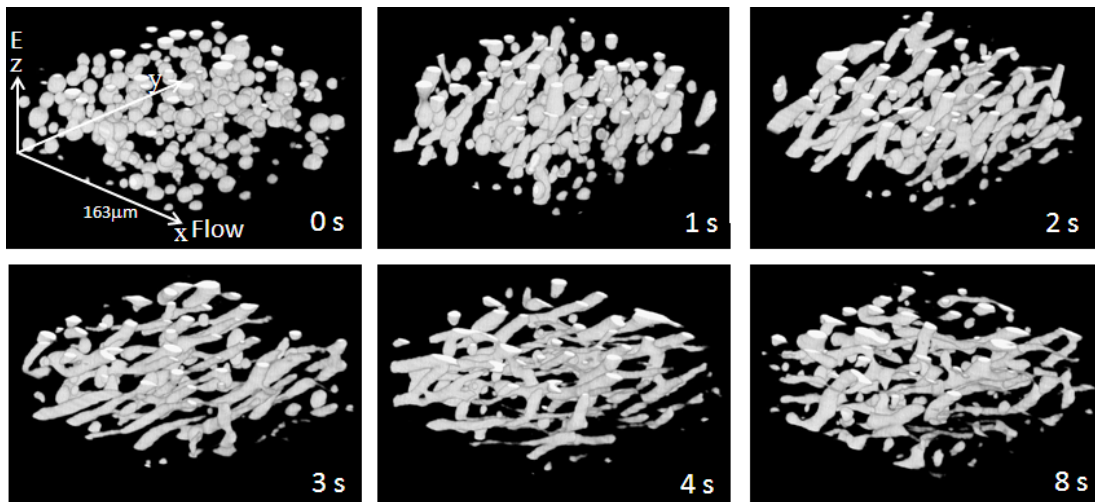


図5. 過渡過程の3次元画像. ここで、 x, y, z 軸はそれぞれ流れ、渦度、速度勾配 (電場) 方向を向いている.

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。図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。

(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

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用いた。定常せん断流下($\dot{\gamma}=1\text{ s}^{-1}$)でステップ電場(6 kV_{amp}/mm)を印加したときのせん断応力の時間依存を図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次元画像を図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、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_{xx} であるので、界面からの寄与は $-q_{xx}$ に比例する筈である。Fig. 4に $-q_{xx}$ 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_{xx} は界面からの寄与 $\sigma_{if} = -\Gamma q_{xx}$ 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 $\sigma_{if} = -\Gamma q_{xx}$ 、 $\sigma_v = \eta \dot{\gamma}$ 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 $\sigma_e = -\Gamma_e q_{xx}$ 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。

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 23 件)

- ① H. Orihara, Y. Nishimoto, K. Aida and Y. H. Na
 “Three-dimensional observation of an immiscible polymer blend subjected to a step electric field under shear flow”
 Phys. Rev. E, Vol. 83, 26302-1-8 (2011)
 (査読有)
- ② H. Orihara, Y. Nishimoto, K. Aida, Y. H. Na, T. Nagaya and S. Ujiie
 “Morphology and rheology of an immiscible polymer blend subjected to a step electric field under shear flow”
 J. Phys.: Condens. Matter (掲載決定、査読有)
- ③ 吉見剛司, 氏家誠司
 “親水性骨格を有する高分子液晶のLangmuir-Blodgett膜形成と光応答”
 高分子論文集, Vol. 67, 61-67 (2010)(査読有)
- ④ 折原 宏, 長屋智之
 “液晶のゆらぎ”
 日本液晶学会誌, Vol. 14, 151-168 (2010) (査読無)
- ⑤ K. Mimura, Y. Nishimoto, H. Orihara, M. Moriya, W. Sakamoto and T. Yogo
 “Synthesis of transparent and field-responsive BaTiO₃ particle/organosiloxane hybrid fluid”
 Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 49, 4902-4906 (2010) (査読有)

- ⑥ A. Fajar and H. Orihara
 “Second-harmonic dielectric response of an antiferroelectric liquid crystal under dc electric fields”
 Phys. Rev. E, Vol. 81, 031710-1-5 (2010) (査読有)
- ⑦ Y. H. Na, K. Aida, R. Sakai, T. Kakuchi and H. Orihara
 “Response of Shear Stress to ac Electric Fields under Steady Shear Flow in a Droplet-Dispersed Phase”
 Phys. Rev. E, Vol. 80, 061803-1-7 (2009) (査読有)
- ⑧ K. Aida, Y. H. Na, T. Nagaya and H. Orihara
 “Storage Shear Modulus of Columnar Structure Formed in an Immiscible Polymer Blend under Electric Fields”
 Phys. Rev. E, Vol. 80, 041807-1-5 (2009) (査読有)
- ⑨ T. Yoshimi and S. Ujiie
 “Orientational Behavior of Ionic Liquid Crystal Polymers and Their Nonionic Family”
 Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 511, 319-326 (2009) (査読有)
- ⑩ H. Orihara, K. Tanabu, and Y. H. Na
 “Scaling Properties of Immiscible Fluid Blends in Electric and Shear Flow Fields”
 J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, 093802-1--4 (2008) (査読有)
- ⑪ Y. H. Na, T. Shibuya, S. Ujiie, T. Nagaya, and H. Orihara
 “Stripe Formation in an Immiscible Polymer Blend under Electric and Shear-flow Fields”
 Phys. Rev. E, Vol. 77, 041405-1 - 041405-4 (2008) (査読有)
- ⑫ H. Orihara
 “Phase Transitions in Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals”
 Ferroelectrics, Vol. 355, 19-27 (2007) (査読有)
- ⑬ H. Orihara, T. Shibuya, T. Nagaya, and S. Ujiie
 “Topological Transition of an Immiscible Polymer Blend in Electric and Shear Flow Fields”
 J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 75, 063802-1 – 063802-1-4 (2006) (査読有)
- ⑭ M. Fujiwara, K. Satoh, S. Kondo, and S. Ujiie
 “Liquid Crystalline Properties and Molecular Packing of Semifluorinated n-Alkanes F(CF₂)₁₀(CH₂)_mH”
 Macromolecules, Vol. 39, 5836-5842 (2006) (査読有)
- ① 折原 宏、羅 亮皓、會田 航平、西本 祐樹、長屋智之、氏家誠司
 外場下における非相溶高分子ブレンドの構造形成とレオロジー
 特定領域研究 (ソフトマター物理) 第5回領域研究会、2011年1月6・7・8日、東京大学 弥生講堂
- ② 羅 亮皓、油家佑紀、折原宏、平岡一幸
 キラルスメクチック液晶エラストマーにおける電場誘起ひずみの定量的測定
 第58回レオロジー討論会、2010年10月4～6日、仙台市 仙台国際センター
- ③ 會田航平、羅 亮皓、折原宏、長屋智之
 電場下におけるドロプレットの合体過程
 第58回レオロジー討論会、2010年10月4～6日、仙台市 仙台国際センター
- ④ 西本裕樹、會田航平、羅 亮皓、折原宏、長屋智之
 せん断流下での非相溶高分子ブレンドのステップ電場に対する過渡応答
 第58回レオロジー討論会、2010年10月4～6日、仙台市 仙台国際センター
- ⑤ 折原 宏、羅 亮皓、會田 航平、長屋智之、氏家誠司
 非相溶混合流体の構造とレオロジー
 第59回高分子討論会、2010年9月15～17日、北海道大学
- ⑥ H. Orihara
 “Morphology and Rheology of Immiscible Polymer Blends under Electric Fields”
 ISSP International Work Shop on Soft Matter Physics (Aug. 9-13, 2010), Kashiwa, Japan
- ⑦ H. Orihara, Y. Nishimoto, K. Aida, Y. H. Na, and T. Nagaya
 “Transient Response of Electrorheological Effect to a Step Electric Field in an Immiscible Polymer Blend”
 5th Pacific Rim Conference on Rheology (Aug. 1-6, 2010), Sapporo, Japan
- ⑧ Y. H. Na, Y. Aburaya, K. Hiraoka, S. Ujiie and H. Orihara
 “Electromechanical Effect of Chiral Smectic Liquid-Crystalline”
 5th Pacific Rim Conference on Rheology (Aug. 1-6, 2010), Sapporo, Japan
- ⑨ K. Aida, Y. H. Na, H. Orihara, T. Nagaya and S. Ujiie
 “Coalescence of droplets in an Immiscible Polymer Blend under Electric Fields”
 5th Pacific Rim Conference on Rheology (Aug. 1-6, 2010), Sapporo, Japan
- ⑩ 羅 亮皓
 ダブルネットワークゲルおよび高分子ブレンドER流体の構造特性とダイナミク

[学会発表] (計45件)

- スに関する研究
日本レオロジー学会第37年会、2010年5月13日～14日、東京大学生産技術研究所
- ⑪ 折原 宏
非相溶混合流体の構造とレオロジー
特定領域研究 非平衡ソフトマター物理学の創成 第3回公開シンポジウム、2009年11月20・21日、京都大学 桂キャンパス
- ⑫ 宮岸 暁良、會田 航平、羅 亮皓、折原 宏
電場下における非相溶高分子ブレンドのレオロジー
特定領域研究 非平衡ソフトマター物理学の創成 第3回公開シンポジウム、2009年11月20・21日、京都大学 桂キャンパス
- ⑬ Y. H. Na, S. Kubota, Y. Aburaya, S. Ujiie and H. Orihara
Effect of Electrical Response and Nanostructure of Chiral Smectic Liquid-Crystalline Elastomers
SNU-HU Joint Symposium (Nov. 20, 2009) Seoul, Korea
- ⑭ 會田航平、西本裕樹、羅 亮皓、折原宏、長屋智之、氏家誠司
外場下における非相溶高分子ブレンドのリアルタイム 3D 構造観察
第57回レオロジー討論会、2009年10月5～7日、宇部全日空ホテル
- ⑮ Y. H. Na, K. Tanabu, K. Aida, R. Sakai, T. Kakuchi, S. Ujiie, and H. Orihara
“Structural Changes and Rheological Characteristics of Immiscible Polymer Blends under Shear Flow and Electric Fields”
42nd World Polymer Congress (Macro 2008) (Jun. 29-Jul. 4, 2008), Taipei, Taiwan
- ⑯ Y. Watanabe, T. Nonaka, H. Orihara, and S. Ujiie
“Chiral Liquid Crystalline Systems with Cholesteric and TGBA* Mesophases”
The 22nd International Liquid Crystal Conference (June 29-4, 2008), Korea, Jeju
- ⑰ A. Fajar and H. Orihara
“Linear and Nonlinear Dielectric Responses in Low Temperature Region of MHPOCBC”
11th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (Sep. 3-8, 2007), Sapporo, Japan
- ⑱ H. Orihara
“Phase Transitions in Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals”
The 5th Asian Meeting on Ferroelectrics (Sep. 3-7, 2006), Noda, Japan

[図書] (計0件)
[産業財産権]
○出願状況 (計0件)
○取得状況 (計0件)

[その他]
ホームページ等
<http://softmatter.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

折原 宏 (ORIHARA HIROSHI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：30177307

(2) 研究分担者

氏家 誠司 (UJIIE SEIJI)
大分大学・工学部・教授
研究者番号：40185004

羅 亮皓 (NA YANG HO)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：00421991

(3) 連携研究者

なし