

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 12 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656463

研究課題名(和文) 等方性液体における粘度異方性の発現とその制御

研究課題名(英文) Generation of viscosity anisotropy in isotropic liquids and its control

研究代表者

大坪 泰文 (OTSUBO, Yasufumi)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10125510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：電場中において液体に粘度異方性を発現させることを目的とするものである。微粒子分散系に高電場を印加すると、粒子が電極間に鎖状構造を形成し、系の粘度が劇的に増大する。2枚のパターン電極に分散系を挟み、不均一電場により粒子の集積構造に非対称をもたせると、粘度および降伏挙動に大きな異方性が現れることを見出した。また、非対称の線状電極パターンを1枚の平板上に形成しても、粘度異方性が発現することを確認した。

研究成果の概要(英文)：The research purpose is to provide a method of generating viscosity anisotropy in liquids. On the application of high electric fields to suspensions, the particles form chain structures between electrodes and this leads to a drastic viscosity increase. When the suspensions are sandwiched between two pattern electrodes that produce nonuniform electric fields and the asymmetric structures of aggregated particles are constructed, the viscosity and yielding behavior show anisotropic responses. The viscosity anisotropy is also induced by the use of a single flat plate, on which the electrodes of line and space are coated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：粘度異方性 エレクトロレオロジー 電気流体力学効果 微粒子分散系

1. 研究開始当初の背景

生物を模試した機械の最大の特徴は柔らかさにあり、それを実現するためには液体が基本要素となる。作動液体に粘度異方性を付与できれば、稼働部なしに弁などの流体デバイスを作成することが可能となる。ほとんどの液体は等方性であり、方向により流動性が変わることはないが、外部刺激により流体内部に非等方な構造を形成したり、微小循環流を引き起こしたりすることにより、流動の方向性の制御が可能となることが期待される。新しいコンセプトのアクチュエータやソフトマシン技術の創成につながるものと考え、この課題に取り組むことにした。

2. 研究の目的

一般に、異方性をもつ物性は、棒状分子や粒子などの構成要素が一定方向に配列することによって発現するものであり、たとえば、二次元で考えると XY 方向のように直行する方向で性質が異なるという特性をもつ。しかし、本研究ではこれをさらに発展させて同一方向でも向きにより、すなわち、回転運動にたとえると右回転と左回転で異なる粘度を発現させることを目指すものであり、次の二つの効果を基盤に研究を展開する。

第一は、エレクトロレオロジー (ER) 効果である。これは、電場により流体が固化したり、粘度が増加したりする効果であり、典型的な ER 流体は微粒子分散系である。原理は、電場中の微粒子が誘電分極し、その相互作用により粒子が鎖状構造を形成することによるものである。通常は平滑な金属平板を用いるが、パターン電極により不均一電場を発生させると、非対称性をもった粒子の集積構造を形成することが期待されるので、これにより粘度および降伏挙動に異方性を発現させることが可能になると考えられる。

第二は、電気流体力学 (EHD) 効果である。絶縁性液体に高電場を印加すると、内部に循環流が発生することがあり、これを EHD 効果と呼んでいる。通常は秒速数 cm 程度であるが、ある種の液体においては秒速 1 m 以上の高速ジェットが発生する。電気エネルギーがジェット流として運動エネルギーに変換されており、パターン電極を用いると電場方向により流動性を変えることが可能であることを示唆している。

本研究は、ER 効果に基づく粒子の構造形成と EHD 効果に基づく高速ジェットにより粘度異方性を発現させることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 電場下において誘電分極した二個の粒子が接近すると、電場方向に並んだ粒子には引力が、垂直方向に並んだ粒子には斥力が働く。また、電場が不均一であると、粒子には電場方向と直角に力が発生する、これを誘電泳動力という。一方、粒子が帯電している場合、粒子は荷電とは逆の符号をもつ電極に引か

れることになる。これを電気泳動と呼ぶ。分散系に高電場を印加すると、誘電泳動力と電気泳動力の複合効果により、粒子は電極近傍に集積構造を形成する。粒子が集積すると系の粘度が増大するので、集積構造をパターン電極により制御すると、粘度異方性を発現させることが可能となる。パターン電極の幾何学的因子、特にくさび型に配置したときの形状と粘度異方性との関係を明らかにする。

(2) ER 流体は、絶縁性の油を分散媒とする分散系であるが、電場中で大きな誘電分極を起こすことが高性能をもたらす基本原理であり、これまで誘電率の大きな粒子に研究が集中していた。しかし、ER 流体の実用化に際しては、粘度増加率だけではなく、高速応答性、沈降安定性、低電流密度など様々な要求が満足されなければならない。たとえば、ER 流体は無電場ではほとんど粒子間相互作用がないように調製されているので、通常は粒子の沈降が起こる。粒子と分散媒の密度を合わせればよいが、一般的に ER 効果を示す粒子は分散媒より大きな密度であるため、沈降安定性の調整が大きな問題となっている。そこで、分散媒と同程度の密度をもつ粒子という観点から、本研究では高分子に着目し、高分子ブレンドからなる粒子を用いて高性能 ER 流体の調製を試みた。

(3) EHD 効果を応用した粘度異方性の発現においてもパターン電極を用いるが、粘度異方性を発現するためには流路中において制御された流れを作る必要があるので、最初は、金属針を液体に浸して発生するジェット流の解析を行う。基本的には、1 対の電極でジェットを発生させることができるが、実際には広い領域で流動を発生させなければならない。つまり、何段もの電極をつなげることにより長距離にわたる流路が構成でき、粘度異方性が達成できるものと考えられる。複数の電極が存在するときの流動挙動について解析し、電極配置について検討を加える。さらに、電場のオンオフにより流体を任意の方向に流動させるという機能をもたせる手法についても検討する。

(4) EHD ジェット流を利用して粘度異方性を発現させることを目指しているが、ジェット流の発現機構については解明されているとは言いがたい状況である。デバイスや材料設計のためにはこのメカニズムを解明することが不可欠である。そこで計算機シミュレーションにより EHD の流動解析を行う。これまでの研究によると秒速数 mm 程度の EHD 流動は再現されているが、本研究で利用しようとしているのは秒速 1 m のジェット流である。シミュレーションでこれを再現するとともに、それを支配する因子を明らかにする。さらに、液体物性とジェット流の速度や規模との定量的関係を構築することができた後に、粘度異方性の

制御法について検討する。

4. 研究成果

(1) 図1に、使用したパターン電極の一例を示す。ポリカーボネート製の平板の上に銅のパターン配線を形成した。これを平行平板型回転粘度計の上下の円板に取り付けたが、回転方向による粘度挙動の違いを測定するため、これに対して裏返しとなるパターンも作成した。すなわち、二枚のパターン電極円板に ER 流体を挟んだとき、図2に示すように対向配置と同方向配置として流動方向を変え、粘度挙動の違いを測定した。

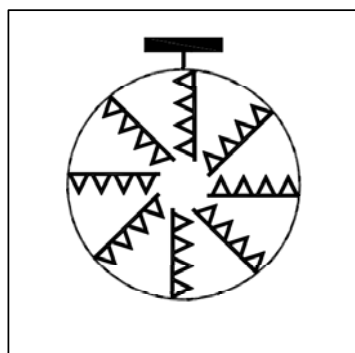


図1 パターン電極の一例

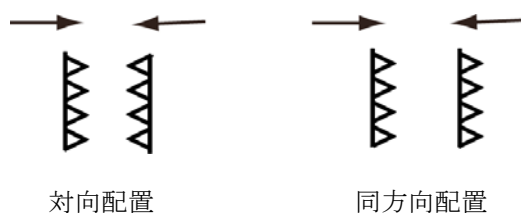


図2 パターン電極の配置と流動方向

粒子は、アクリル酸ブチルと1,3-ブチレングリコールジメタクリレート共重合体粒子を芯体としてその表面を特殊酸化チタンで被覆した複合粒子である。これをシリコンオイルに分散して ER 流体とした。電場を印加した ER 流体に微小応力を与えても流動しないが、応力がある値を超えると流動が起こる。これを降伏応力といい、この実験では降伏応力の異方性について調べた。

図3は、粒子濃度20wt%のER流体における降伏応力の異方性に及ぼす印加電圧の影響である。低電圧の対向配置において大きい降伏応力が認められた。特に2.0 kVの電場下では、対向配置の降伏応力が同方向配置の4倍以上となり、顕著な異方性が観測された。なお、高電場の降伏応力が減少しているのは、電気泳動により粒子が電極片面に堆積し、電極間に粒子濃度の薄い流動層が形成されたためと推察される。

降伏応力は電極間で形成される鎖の濃度とともに増大するので、通常は高濃度の分散系において高い降伏応力が検出されるが、

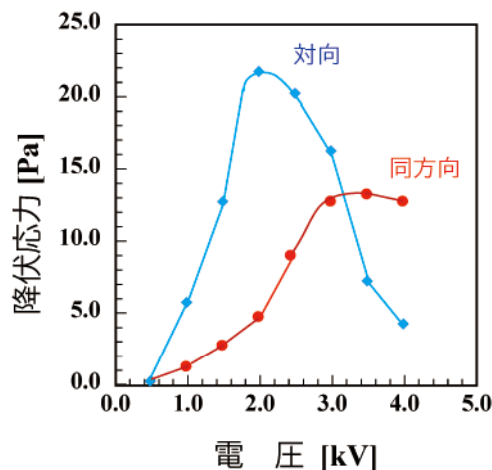


図3 降伏応力の異方性

異方性が増大したとは言いがたい。パターン電極による不均一電場では鎖状構造が形成される電場強度領域が限られるため、粒子濃度が上がると鎖状構造の形成に寄与しない粒子の割合が増える。つまり、鎖状構造の形成に関与する粒子の総数が20wt%より高濃度ではそれほど差がないために、濃度が増加しても降伏応力の増大に直接的には反映されなかったものと考えられる。

図3は、降伏応力の異方性、換言すると固体的応答の原因となる鎖状構造の異方性について示したものであるが、高いせん断応力下で、鎖状構造が破壊され流動が開始した後も、流体としての構造異方性が発現していると考えられ、その効果は粘度に反映されるはずである。そこで、同じ ER 流体を用いて流動が起こっている条件で、粘度の異方性について測定した。粘度はせん断速度の増大に伴い減少しており、顕著な擬塑性流動となったが、その値は広いせん断速度範囲にわたって対向配置の方が高くなることを確認できた。せん断を与えたとき、対向配置の方が、三角状電極の谷に粒子が集積するため、大きな流動抵抗が発現したのと考えられる。この粘度異方性は、粒子濃度や電場強度に依存するため、その制御は簡単ではないが、これまでにない特性であり、技術として高い可能性をもっていると期待される。

(2) 粒子分散系 ER 流体は電場を加えることにより固化するが、多くの粒子分散系では無電場状態での重力による粒子沈降や、電気泳動により ER 効果が現れないことが少なくない。このような問題点を解決するため、密度の小さい高分子の表面に ER 効果を示す粒子を局在させるなどした複合粒子の研究が行われている。ER 効果は界面分極による静電相互作用により左右されると考えられているが、シリコンオイル中に分散したシリカ粒子が微量の水を含むと強い ER 効果を示すことから、静電相互作用のみでは説明できないことが分かってきた。我々はこれまでにポリエチレングリコール(PEG)粒子をシリコンオイル中

に分散した系に直流電場を加えると降伏挙動を示し、さらにポリ酢酸ビニル (PVAc) / PEG のブレンド粒子を用いると PVAc が ER 効果を示さないにもかかわらず、その降伏応力が上昇することを見出した。高分子ブレンドは組成を変化させることにより粒子の電導度、誘電率といった ER 効果を左右する物性の微調整が可能で、特に互いに混ざり合う相溶性ブレンドでは分子の運動性が変化するため純成分にはない物性を示すことがある。そこで PEG と同じ水溶性ポリマーであるポリビニルアルコール (PVA) を用いた高分子ブレンド粒子分散系の ER 効果について、その組成依存性などについて検討を行った。

高分子試料としては PEG (分子量 3,000) および PVA (重合度 500) を用いた。PEG/PVA ブレンドは熱水に溶かし、常温で 48 時間以上凍結乾燥して得た。その後、ボールミル (ボール直径 5mm) で 24 時間粉碎し、シリコンオイル中に重量分率 20% 分散した。顕微鏡写真から求めた粒子径は平均で 10-15 μm であった。レオロジー測定には ER 用に改良したストレスレオメーターを用いて、電極間距離 1.0mm として、応力制御により粘度挙動を測定した。

図 4 は、PEG/PVA ブレンド粒子をシリコンオイル中に 20wt% 分散させた分散系について降伏応力のブレンド組成依存性を調べた結果である。降伏応力の値は PVA10% 付近でピークとなっており、これ以上 PVA 含率を増すと降伏応力は低下した。このような特異な現象は PVA を加えることによって粒子間相互作用が増大して降伏応力の増大が見られたものの、PVA 含率を高くすると相互作用が強くなりすぎ、沈殿した粒子が高電圧によっても鎖状構造を形成しなくなるためと考えられる。また、粒子濃度を 30wt% に増大しても降伏応力の値はほとんど変わらなかった。この系が ER 効果を示す際、一部の粒子はネットワークを形成せず、沈降していることが肉眼で確認できた。つまり、粒子濃度を増大しても一部の粒子は沈降するだけで、ネットワークの形成には関与していないと思われる。高

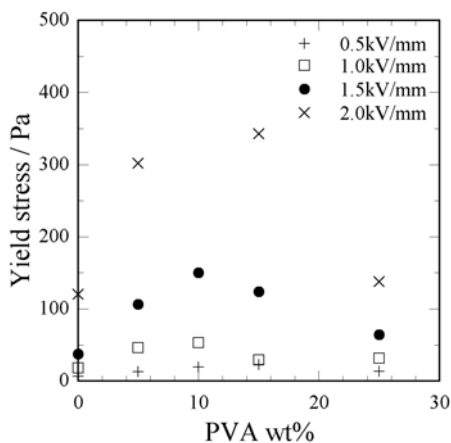


図 4 降伏応力のブレンド組成依存性

分子ブレンドにより低密度の粒子とすることにより重力下での自由沈降を抑えるという当初の目的は達成することができたが、粒子が荷電をもつことにより、電場下で電気泳動により沈降するという問題が発生した。高性能な高分子ブレンド粒子を調製するためには、両者のバランスをとることが重要な課題になると考えられる。

(3) EHD 効果により液体に粘度異方性を発現させることも本研究の目的の一つである。EHD 効果は液体中の導電率または誘電率の不均一性に起因する電気的な力により起こると考えられているが、実際に液体に電圧を印加する際には金属が用いられ、液体はその金属と接触することになる。通常、固体表面と液体が接触すると電気二重層が形成され、それにより界面導電現象は大きな影響を受ける。そこで、電極材料が EHD 効果に及ぼす影響を調べることにした。

図 5 は、アルミニウムと白金をエタノールに垂直に浸漬し、5kV の電圧を印加したときの写真である。電極近傍の界面が上昇しているが、両者には大きな差が見られる。Al では陽極近傍の液体が柱状になり、激しく上下動しながら陰極側への架橋を形成する。一方、Pt では円錐状の界面上昇が観察され、陽極側がやや高く持ち上がっているが Al と比べて小さな変化で安定した界面を形成する。

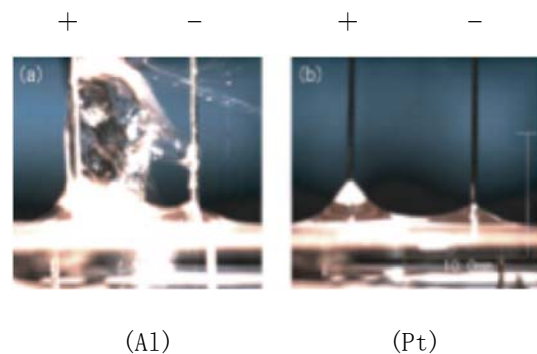


図 5 電圧印加による界面上昇

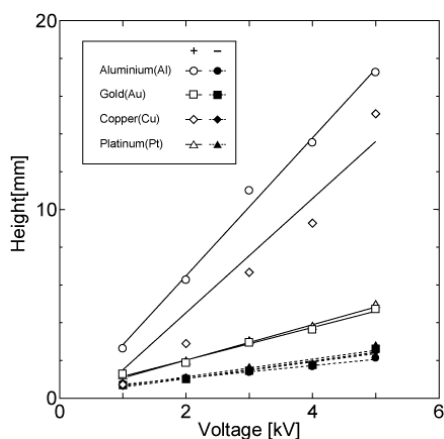
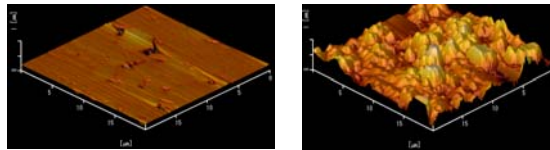


図 6 界面上昇に及ぼす電極材料の影響

図6は電極に Al、Au、Cu、Pt を用いたときの界面上昇の電圧依存性である。Al と Cu は 1.0kV 印加時から顕著な界面上昇を示し、4.0kV 以上の電圧で電極間架橋が形成された。一方 Au、Pt は界面変化が小さく、5kV 印加時において陽極付近の界面変化は Al の 1/3 程度であった。既往の研究によると、EHD 効果の支配因子は、液体の物性と印加電圧と考えられてきたが、図6はこれに加え、電極材料の性質が関連していることを示唆している。しかし、電極材料の物性値である表面エネルギーや電気抵抗率と液面上昇挙動との間に定量的相関を見いだすことはできなかった。



電圧印加前

電圧印加後

図7 電圧印加による表面形状の変化

図7は、Al の陽極についてプローブ顕微鏡により、電圧印加前後の表面形状の変化を観察したものである。電圧印加前には存在しなかった直径 1~10 μm の突起が多数形成され、激しい凹凸が確認できた。一方、界面上昇の小さかった Pt 電極では表面に直径 1 μm 以下小さな突起が見られる程度で、凹凸も少なく、電圧印加前と比較して形状変化は小さかった。他の金属材料についても同様の計測を行った結果、EHD 効果の大きな電極材料において顕著な凹凸が形成されることがわかった。高電圧により液体に EHD 流動を伴いながら金属表面の凹凸が増大するメカニズムは不明であるが、電極表面における μm オーダーの微細幾何学が EHD 効果を支配していることが明らかになった。電極表面を加工処理することが EHD 効果の増大とその制御につながるものと考えられる。

(4) 粘度異方性発現に関する実験も重要であるが、流体デバイスを EHD メカニズムに基づいて設計できることが望ましい。EHD メカニズムを明らかにするため、巨視的な流れを対象にシミュレーションにより再現することを試みた。これまでのシミュレーション結果によると EHD 対流の速度はせいぜい秒速数 mm であるので、本研究の柱となっている秒速 1 m 程度のジェット流の再現について調べることを目的とした。

シャーレに絶縁性液体を満たし、その中に電極を先端が浸るように配置した。電極間の間隔は 2cm とし、+側の電極に直流電圧を加え、-側はアースに接続した。電圧を印加し、安定流動になってからの液体の流れを高速ビデオにより撮影し、二次元の速度ベクトル

分布を求めた。

EHD シミュレーションにおいては、以下の 4 つの方程式を基礎とした。

(a) 連続の式

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

(b) ナビエ・ストークスの式

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f}$$

$$\mathbf{f} = -\rho_e \nabla \phi$$

(c) 電荷密度方程式

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho_e = (\sigma + \rho_e \mu_e) \nabla^2 \phi$$

(d) ポアソン方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_e}{\epsilon}$$

ここで、

\mathbf{u} : 速度	ρ : 密度
P : 圧力	\mathbf{f} : 体積力
μ : 粘度	ρ_e : 電荷密度
μ_e : 移動度	σ : 電気伝導度
\mathbf{E} : 電界ポテンシャル	

である。

これらの式を無次元化し、以下の方法で計算を行うプログラムを組み、実行した。速度、圧力の計算には SMAC 法を用い、運動方程式は拡散項をクランク・ニコルソン法、対流項をアダムス・バッシュフォース法の 2 次精度で速度を予測した。電荷移動速度式には Chakravarthy-Osher 2 次精度 TVD スキームを用いた。変数配置は速度にスタッガード、圧力、電荷密度、電気ポテンシャルは格子中心に配置した。速度予測、速度ポテンシャル、電界ポテンシャル式の離散化で得られた連立方程式は SOR 法で解いた。

図8に、電極を正三角形に配置し、4 kV の電圧を印加したときの EHD 流動の実測とシミュレーションの比較を示す。上図は+が 2 電極、-が 1 電極であり、下図は+が 1 電極、-が 2 電極となっている。右図では、赤が+、黄色が - 電極の位置を示す。なお、右図における青の同心円状の線は、電界ポテンシャルを表す。一見して、液体の流れは+極から-極へ起きているので、下図の配置では+極から-極へ向かって 2 つの分岐した流れが発生すると予想される。しかし、最も速い流れは-極の間を通過しており、その速度も 1 対 1 の電極配置のときと同じであった。液体の流れは単なる電極間移動で発生しているのではないように思われる。一方、-を 1 電極、+を 2 電極にしたときには、-極から大規模な高速流れが発生しているのが認められた。さらに+極からの流れも直接-極に向かっていてはならず、-極からの強い流れに打ち消されるかのようなパターンとなっ

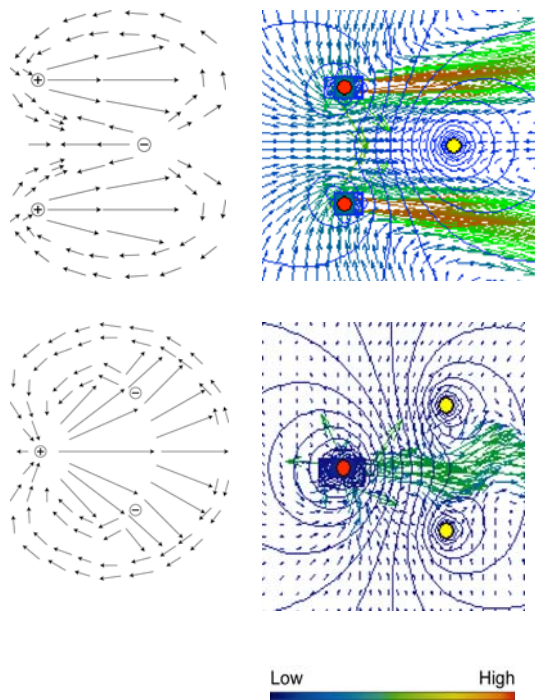


図8 正三角形電極配置での実測（左）と計算結果（右）の比較

ているようである。シミュレーションもこの実験結果を良く再現しており、この計算手法が妥当であることを示唆している。さらに、実験において、最大流動速は、秒速約 10cmであったが、シミュレーションでの値はいずれも数 cm であった。これまでのシミュレーション結果が秒速数 mm 程度であったことを考えるとかなり実験値に近いデータが得られた。しかし実験では陽極のみならず陰極からも噴出するような流れが発生していたが、本シミュレーションではそれらについては再現できなかった。さらに、粘度異方性発現をもたらす条件の予測にもいたらなかった。しかし、本シミュレーションにより、EHD ジェットにおける最大の支配因子は電荷移動であることが明らかとなった。今後、EHD 効果と液体物性の関係を解明するための糸口になると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- ① Hiroaki Sugiyama, Hironao Ogura, Takeo Shiojima, Yasufumi Otsubo, Simulation of electrohydrodynamic jet flow in dielectric fluids, Journal of Applied Fluid Mechanics, 査読有、Vol.6、2013、405-412
- ② Yusuke Tsukahara, Yuji Hirose, Yasufumi Otsubo, Effect of electrode materials on electrohydrodynamic flows of ethanol, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 査読有、Vol. 425、

2013、76-82

DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.02.060

- ③ Yuji Hirose, Yasufumi Otsubo, Electrorheology of suspensions of poly(ethylene glycol)/poly(vinyl acetate) blend particles, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 査読有、Vol.414、2012、486-491
DOI:10.1016/j.colsurfa.2012.08.002

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 小山悠、廣瀬裕二、大坪泰文、種々の電極材料における EHD 効果と電極表面形状、化学工学会第 45 回秋季大会（岡山）、2013
- ② Yuji Hirose, Yasufumi Otsubo, Electrorheological effect of terminal oxidized poly(ethylene glycol) suspensions, The XVIth International Congress on Rheology(Lisbon)、2012
- ③ 高橋和也、廣瀬裕二、大坪泰文、粒子分散系のエレクトロレオロジーに及ぼすパターン電極の影響、化学工学会第 44 回秋季大会（仙台）、2012

〔その他〕

ホームページ等

<http://otsubo-lab.tu.chiba-u.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大坪 泰文 (OTSUBO, Yasufumi)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：1 0 1 2 5 5 1 0

(2) 研究分担者

廣瀬 裕二 (HIROSE, Yuji)
千葉大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：6 0 4 0 0 9 9 1