



温度制御可能な電気粘性効果測定装置

柘宜田啓史

(平成7年5月23日受理)

An Apparatus to Measure the Electrorheological Effect at Various Temperatures

Keishi Negita

(Received May 23, 1995)

Rheological properties of some colloidal suspensions and some liquid crystals are strongly influenced by an application of electric field of a few kV mm^{-1} . To measure such electrorheological (ER) effects, we constructed an apparatus which can be used between room temperature and 400 K under the electric field of $0 \sim 10 \text{ kV mm}^{-1}$. Details of our apparatus is described especially focusing on the temperature control, and the results on an ER suspension of zeolite 4A/silicone oil and the nematic phase of liquid crystal MBBA are given.

1. はじめに

粒径が数 μm 程度の微粒子を絶縁性の液体に分散させ、数 kV mm^{-1} の電場を印加すると粘性が増大する電気粘性 (ER) 効果は1940年代にWinslow¹⁾によって発見された。力伝達や振動吸収などへの応用が期待されたが、水を微粒子に吸着させ電気絶縁性のオイルに分散させた含水系で、電場を印加したときに流れる電流が大きく挙動も不安定であったため実用的なものではなかった。その後このER流体の研究は停滞気味であったが、1980年代後半に無水の半導体やイオン導電性の微粒子を分散させた系でER効果が発見することが発見され^{2,3)}、応用への期待も高まる中で、基礎・応用両面から研究が活発に行なわれている^{4,5)}。微粒子分散系でのER効果は、電場によって微粒子間に誘起される分極相互作用で微粒子が電場方向に繋が^り、チェーンまたはカラム状の構造が形成されてレオロジーが変化する現象である⁶⁻⁸⁾。また、最近では液晶においてもER効果が見い出されており⁹⁾、複雑流体が示す興味深い現象として、これらER流体におけ

る構造形成過程、構造とレオロジーの関係、分極の発生機構、分極と構造形成の関係などの本格的研究が開始されている。

このER効果の測定は粘度計に高電場を印加できるように工夫すれば行なえるが、ずり速度、濃度、電場依存性は研究者によって測定結果が異なることが多く、測定条件(温度、測定法、電場周波数など)を決めた上での測定が必要である。とくに測定温度は重要な因子であるにもかかわらず、温度制御下での測定は今のところ少ないのが現状である。我々はER効果測定のために電場を印加でき試料温度を簡単にコントロールできる二重円筒型の装置を新しく作製し、微粒子分散系や液晶のER効果にいくつかの興味深い結果を得ている。本稿では、我々の作製した装置を中心に説明し、微粒子分散系および液晶で得られたER効果やその温度依存性などの結果を示す。

2. 装 置

流体の定常粘性はずり応力 (τ) とずり速度 ($\dot{\gamma}$) の関係

日産自動車(株)総合研究所基礎研究所:〒237 横須賀市夏島町1

Scientific Research Laboratory, Nissan Research Center, Nissan Motor Co., Ltd., Natsushima, Yokosuka 237, Japan

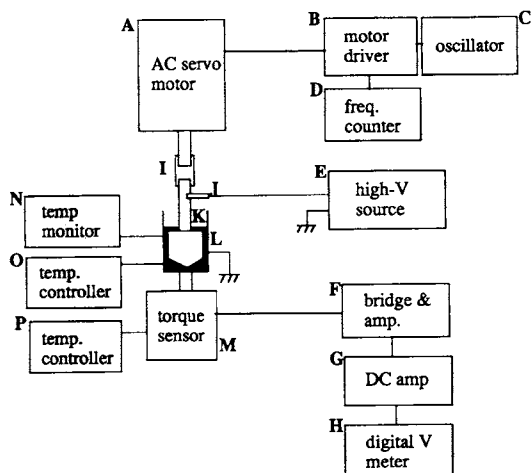


Fig.1 Block diagram of the ER measurement system.

で特徴づけられる。ニュートン流体では、 τ は $\dot{\gamma}$ に比例しその比例係数が粘度 η となるが ($\tau = \eta\dot{\gamma}$)、非ニュートン流体では τ は $\dot{\gamma}$ に比例せず粘度 η は $\dot{\gamma}$ に依存する。電場を印加すると流体は非ニュートン流体として振る舞う場合が多く、ER効果を測定するには τ と $\dot{\gamma}$ の関係を数 kV mm^{-1} の高電場下で測定する仕組みが必要である。粘度測定には平行円板型、円すい平板型、二重円筒型などの方法がよく使われるが^{10,11)}、均一なずり速度と均一な電場の下でER効果を測定するには二重円筒型が最適であり、この方法で電場を印加できるよう工夫した装置を作製した。

2.1 全体構成

Fig.1は我々のER効果測定装置のブロック図である。試料を内筒 (K) と外筒 (L) 間に入れ、内筒 (K) をモーター (A) で一定回転させ、あるずり速度 $\dot{\gamma}$ で流体にずり変形を与えたとき外筒 (L) に発生するずり応力 τ をトルクセンサー (M) で検出する。モーター (A) としてはオリエンタルモーター社製のACサーボモーターKXSM4100-BLを使用し、発信器 (C) からの矩形波をモータードライバー (B) に入力し、その周波数に比例した回転を内筒 (K) に与える。外筒に発生するトルクはトルクセンサー (M) とブリッジDPM-712B (共和電業社製) (F) で検出し、その信号を直流アンプAM-1001 (大倉電気社製) (G) で増幅してデジタルボルトメーター (H) に入力する。ずり速度 $\dot{\gamma}$ は周波数カウンター (D) の、ずり応力 τ はデジタルボルトメーターの値から求める。

数 kV mm^{-1} の電場は高電圧電源で発生した kV オーダーの電圧を板バネ (J) を通して内筒 (K) に印加し、接地した外筒 (L) との間で発生させる。この際、モーター (A)

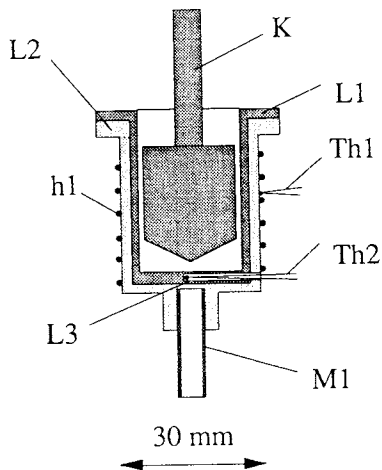


Fig.2 Details of the inner and outer cylinders. K : inner cylinder; L1 : sample cell; L2 : cell holder; L3 : temp. measurement hole; Th1 : thermocouple for temp. control; Th2 : thermocouple for temp. monitor; h1 : heater for temp. control; M1 : torque transfer rod.

の回転軸と内筒 (K) を電気的に絶縁するために、絶縁カップリング (I) を用いた。高電圧電源として直流用には高電圧モジュール (松定プレジジョン社製) を、交流用には1~10 kHzで5 kV r.m.s の電圧を発生できる特注の電源 (東京静電社製) やTreck社製の高電圧アンプを使用した。また、試料の温度測定と制御は温度モニター (N)、温度コントローラー (O) で、トルクセンサーの温度制御は温度コントローラー (P) で行う。

2.2 測定セル

市販の粘度計で粘度の温度依存性を測定する場合、試料部を一定温度に保った液槽に浸して測定するものも多く、装置が大がかりになったり温度測定範囲が限定されるなど使いにくい面があり、コンパクトで簡単に広範囲の温度制御が可能な試料セルを新たに設計・製作した。そのセルがFig.2で、外筒 (L) は試料セル (L1) とセルホルダー (L2) からなり、試料セル (L1) は耐薬品性などの使いやすさを考慮してステンレスを使用し、セルホルダー (L2) は温度制御しやすいように熱伝導性の良い銅とした。セルホルダー (L2) の温度を熱電対 (Th1) とヒーター (h1) で制御して試料温度を一定に保つが、制御効率を上げるため試料セル (L1) とセルホルダー (L2) を密着させた。試料温度は試料セル (L1) 底部に設けた穴 (L3) に熱電対 (Th2) を挿入して測定し、熱電対 (Th1, Th2) にはタイプE (クロメル-コンスタンタン) を用いた。ステンレス性の内筒 (K) と外筒の試料セル (L1) とのギャップは1 mmで、こ

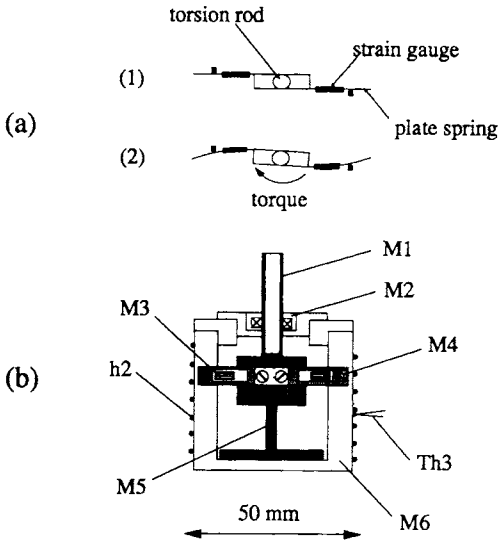


Fig.3 (a) Principle of the torque sensor (top view) . If the bridge consisting of four strain gauges is balanced in the absence of the torque (1) , there appears an output from the bridge when the torque is applied (2) . (b) Details of the torque sensor (side view) . M1 : torque transfer rod; M2 : bearing; M3 : strain gauge; M4 : plate spring; M5 : torsion rod; M6 : torque sensor holder; Th3 : thermocouple for temp. control; h2 : heater for temp. control.

の間に高電圧を印加して数 kV mm^{-1} の電場を発生させる。内筒の形状については粘度測定誤差を小さくするために種々の形状のものが提案されているが¹¹⁾、装置の使い易さと気泡が発生した場合の気泡の取り除き易さを考慮して先端部を円すい状とした。この内筒形状による粘度およびER効果測定誤差は約2%である。

2.3 トルクセンサー

外筒に発生するトルク測定に市販のトルクセンサーの使用も可能であるが、測定トルク範囲が適当でなかったり、周囲温度によって測定値が変化するなど使いにくく、ER効果測定用に新たにトルクセンサーを作製した。Fig.3 (a)はそのトルクセンサーの動作原理を示したもので、トルク検出軸に2枚の板バネを取付け、その端の部分ピンで固定し、それぞれの板バネの表裏に計4枚のストレインゲージを貼り付ける。トルク無印加時に4つのストレインゲージで構成されるブリッジのバランスを取っておくと、トルク印加時には検出軸の捩れで板バネが変形してストレインゲージの抵抗が変化しブリッジのバランスがくずれる。そのときのブリッジ出力からトルクを検出できる。

センサーの詳細Fig.3 (b)に示す。外筒(L)で発生したトルクをトルク伝達軸(M1)を介してトルク検出軸(M5)に伝え、その $\phi 3.0$ の軸を捩れさせることで上部に取り付けたりん青銅製の板バネ(M4)を変形させ、その変形量をストレインゲージ(M3)で測定する。トルク伝達軸(M1)には外筒(L)からの熱の影響を少なくするために中空にしたステンレスを、トルク検出軸(M5)にはバネ材として優れた特性を持つアルミニウム合金A7075を用いた。また、ストレインゲージ(M3)とりん青銅製の板バネ(M4)には熱膨張係数に違いがあり、周囲温度が変化するとゲージの抵抗が変化する。これを防ぐために、ホルダー(M6)に熱電対とヒーター(h2)を取付け、センサー全体を $\pm 0.1 \text{ K}$ で温度制御した。

トルクセンサーの校正はトルク伝達軸に垂直に取り付けた校正用バーに軸中心から5 cmの位置に重さの異なる分銅をつり下げてトルクを変化させ、そのときのブリッジ出力を測定することで行った。 $1.0 \times 10^{-5} \sim 7.4 \times 10^{-2} \text{ N m}$ のトルク範囲でトルクとブリッジ出力には良好な線形関係(相関係数=0.999996)が得られた。

2.4 装置性能

測定に必要な最少試料量は5 mlで、 $4 \sim 2500 \text{ s}^{-1}$ のずり速度 $\dot{\gamma}$ で $2 \sim 1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲のずり応力 τ を2 Paの分解能で測定することができた。粘度標準液(JS100)の測定から見積った粘度の測定誤差は3%である。電場は直流で $0 \sim 10 \text{ kV mm}^{-1}$ 、交流で $0 \sim 5 \text{ kV mm}^{-1}$ r.m.s. (4 Hz \sim 5 kHz)の範囲で印加可能で、試料温度は室温 $\sim 400 \text{ K}$ で設定でき、それぞれの温度で $\pm 0.1 \text{ K}$ 以内に試料を温度制御してER効果を測定することができる。

3. 結果

製作した装置を用いて微粒子分散系および液晶のER効果を測定した結果、温度制御下でER効果を再現性よく測定することができた。測定例としてゼオライト4A微粒子をシリコーンオイルに分散させた系¹²⁾およびMBBAのネマティック相¹³⁾の測定結果を以下に示す。

3.1 微粒子分散系

微粒子を液体に分散させた系のER効果は、電場印加で微粒子に分極が誘起され微粒子同士が繋がってチェーン状の構造が形成されることや、定常流中での微粒子の回転運動が電場と分極の相互作用で束縛されることで出現する^{5, 6, 14)}。誘電率 ϵ_p の微粒子を誘電率 ϵ_l の液体に分散させた系に電場 E を印加すると、微粒子(界面)には $(\epsilon_p - \epsilon_l) E / (2\epsilon_l + \epsilon_p)$ に比例した分極 P が誘起される¹⁵⁾。水を吸着させた微粒子を電気絶縁性のオイルなどの液体に分散させた系では水の誘電率が約80とオイルなどの誘電率(2 \sim 3)に比べて大きく電場によって分極が誘起されER効果が出現するが、可

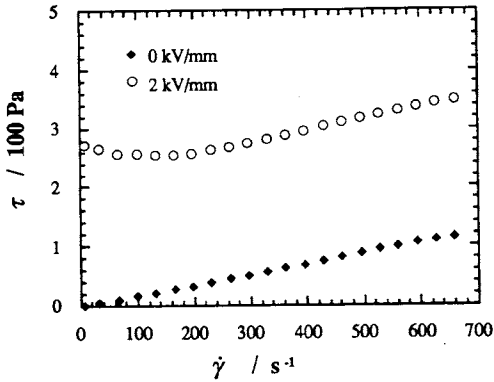


Fig. 4 Electrorheological property, shear stress τ vs. shear rate $\dot{\gamma}$, of the zeolite 4A/silicone suspension¹²⁾. When an electric field (2 kV mm⁻¹, 100 Hz) is applied, an increase in the shear stress is observed.

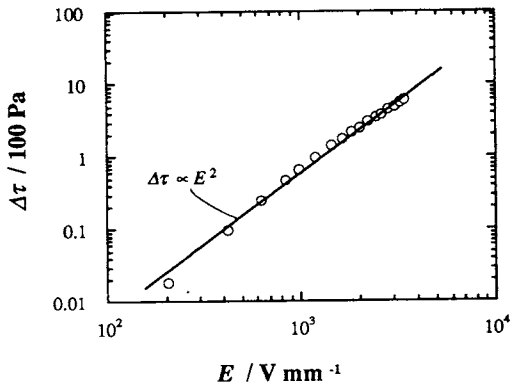


Fig. 5 Induced shear stress $\Delta\tau$ as a function of the amplitude of the electric field (100 Hz) in zeolite 4A suspension¹²⁾. $\Delta\tau$ is proportional to square of the amplitude as visualized by a solid line of $\Delta\tau \propto E^2$.

動電荷を持つ半導体やイオン導電性の微粒子を分散させた系では水の吸着がなくても微粒子自身の誘電率が高く分極が誘起され、ER効果が現れる。

ゼオライトは $M_2Al_6Si_6O_{48}$ (M = 金属イオン) の組成式で表せ、Si, Al, O で形成される骨格中に存在する安定サイト間を金属イオンが移動できるイオン導電性物質であり¹⁶⁾、この微粒子をオイルなどに分散させた系ではER効果が観測される^{5, 12)}。Fig. 4は粒径6 μm の脱水したゼオライト4A ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$) 微粒子20 vol%をシリコンオイル (50

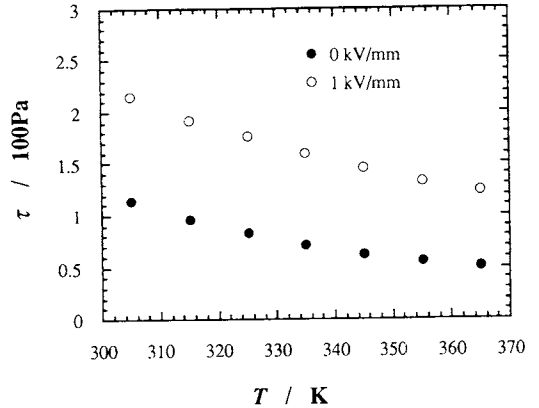


Fig. 6 Temperature dependence of the shear stress τ at 659 s⁻¹ under $E=0$ and $E=1$ kV mm⁻¹ (10 Hz).

mPa · s) に分散させた系の300 KでのER効果を測定した結果である¹²⁾。電場を印加しないときには、ずり応力 τ はずり速度 $\dot{\gamma}$ に比例しニュートン流体の性質を示すが、電場(2 kV mm⁻¹, 100 Hz)を印加するとずり応力は各ずり速度で $\Delta\tau$ (誘起ずり応力または降伏応力と呼ばれる)増加しビンガム流体として振る舞い、みかけの粘度($\tau/\dot{\gamma}$)が増加する。Fig. 5は誘起ずり応力 $\Delta\tau$ の電場強度依存性の測定結果で、 $\Delta\tau$ は電場 E の2乗に比例して増加する。この結果は、電場印加で微粒子に分極が誘起され、微粒子間に分極-分極相互作用が働きチェーン状の構造が形成されて粘性が増大するという理論結果⁶⁾を裏付けるものである。

ER効果が出現するためには微粒子の誘電率は液体の誘電率より充分大きく、そして分極の緩和時間は定常流中で回転している微粒子の回転を特徴づける特性時間 τ_c (角速度の逆数)より短くなければならない^{2, 6, 12, 14, 17)}。Fig. 6はゼオライト4A分散系に1 kV mm⁻¹ (10 Hz)の電場を印加したときに誘起されるずり応力 $\Delta\tau$ の温度依存性を659 s⁻¹のずり速度で測定した結果で、温度を上げていくと誘起ずり応力 (ER効果)は減少していく。分散系の誘電率測定から、分極の緩和時間は特性時間 τ_c より短くER効果を出現させるのに十分であるが、静誘電率が温度上昇とともに低下することが観測されており¹²⁾、この誘電率低下が誘起分極を小さくしER効果を減少させると考えられる。微粒子の誘電的性質とER効果の関係の把握はER流体材料の設計、機構解明に不可欠であるが、半定量的理解の域を出ていないのが現状で、今後、分極発生機構、分極と構造形成、界面の影響、局所電場の効果などについて定量的理解を進める必要がある。

3.2 液晶

液晶のER効果測定例はまだ少なく^{7, 9, 18)}、さまざまな秩

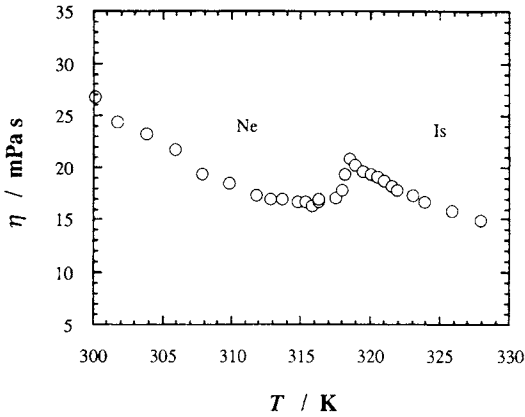


Fig.7 Temperature dependence of the viscosity of MBBA at a shear rate of 659 s^{-1} ¹³⁾. The behavior in the nematic phase is similar to the reported Miezwicz viscosity η_2 ¹⁹⁾, indicating an alignment of the director near to the flow direction. A discontinuous change is observed at Nematic-Isotropic phase transition point 318.3 K.

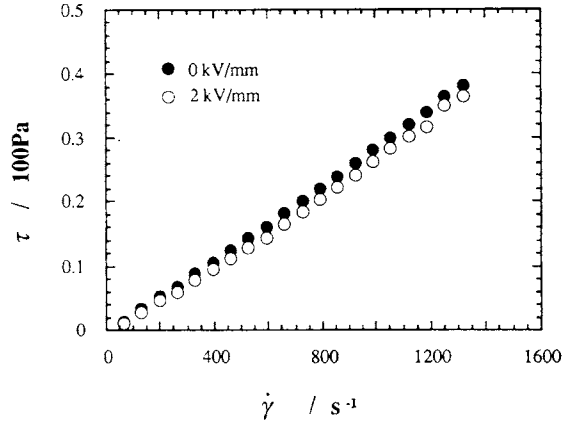


Fig.8 Effect of the AC electric field (2 kVmm^{-1} , 100 Hz) on the rheological property, shear stress τ vs. shear rate $\dot{\gamma}$ in the nematic phase (300 K) of MBBA¹³⁾. A decrease in the viscosity under the electric field can be understood in terms of the change of the flow alignment angle of the director.

序構造をとる液晶相でどのようなER効果が出現するか明らかにされていない部分が多い。数少ない実験例として、MBBAのネマティック相では電場を印加すると液晶中に乱流が生じ粘度が増加すると報告されている¹⁸⁾。液晶のER効果を明らかにしていくには、粘度や誘電的性質などの物性が詳しく研究されているMBBAの測定は有効であると考え、ER効果の測定を行った。

Fig.7は電場を印加せずにMBBAの粘度の温度依存性を測定した結果¹³⁾、室温から温度を上げていくと、粘度は低下していくが、ネマティック (Ne) - アイソトロピック (Is) 相転移点 (318.3 K) 近くで粘度がわずかに増加し、転移点で不連続にIs相の粘度に変化する。Is相では粘度は温度上昇とともに低下する。この粘度の温度依存性は、磁場でdirectorを流れ方向に配向させたときの粘度 (Miezwicz 粘度 η_2) の挙動¹⁹⁾と似ており、定常流中ではdirectorはほぼ流れ方向に配向していること (flow alignment) を示す。電場によるレオロジー変化を300 Kで測定した結果がFig.8である。報告されているような電場印加による粘度増加¹⁸⁾ではなく電場による粘度 ($\eta = \tau/\dot{\gamma}$) の低下が観測され、電場印加の有無にかかわらず応力 τ はずり速度 $\dot{\gamma}$ に比例し、ニュートン流体として振舞う。この挙動は、MBBAの誘電異方性 $\Delta\epsilon$ が負²⁰⁾で、電場を印加するとdirectorが電場と垂直すなわち流れの方向に配向し粘度が低下すると定性的に理解できる。

定量的に粘度の電場依存性を明らかにするために、定常

流中で電場が印加された場合のdirectorの配向方向をdirectorに作用する粘性および電気的トルクのバランスから求め、その配向方向での粘度をLeslieの粘性係数を使ってLeslie and Ericksenの理論²⁰⁻²³⁾から求めた。MBBAでは、Leslieの粘性係数は得られており²⁴⁾、その値を使ってdirectorの配向角と粘度の電場依存性を計算すると次のような結果が得られる。電場を印加しない場合は、directorは流れの方向から約 8° 傾いた方向に配向して流動するが、電場を印加すると 2 kV mm^{-1} で約 2° 、 4 kV mm^{-1} では約 0° と流れ方向に配向し、この配向方向の変化による粘度低下は $1.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ となる。この計算結果はほぼ実験結果を説明でき、MBBAのネマティック相でのER効果は主として電場によるdirectorの配向変化によって生じることを示す¹³⁾。

$\Delta\epsilon$ が正のネマティック液晶では、電場でdirectorが電場方向すなわち流れと垂直な方向に配向するので電場を印加しない場合に比べて粘度は大きく増加することが予想される。実際、我々はこのような正の $\Delta\epsilon$ をもつネマティック液晶の5CBで大きなER効果を観測しており、MBBAの結果と考え併せると、ネマティック液晶のER効果は電場によってdirectorの配向方向が変化して生じると考えてよさそうである。しかし、液晶のER効果の研究は始まったばかりであり、directorに誘起される分極間の相互作用や、乱流などのER効果への寄与、スメクティック相など種々の液晶相におけるER効果など明らかにされていない部分が多く、今後の研究に期待するところが大きい。

4. おわりに

試料温度を制御しながらER効果を測定できる装置として、外筒にヒーターと熱電対を取り付け簡単に温度制御しながら流体のレオロジーを測定できる新たな装置の作製を行った。この装置を使って微粒子分散系や液晶でER効果を測定をした結果、我々の装置は室温～400 Kの温度範囲で、容易に±0.1 Kの温度制御をしながらER効果を測定でき、温度制御下でのER効果測定に十分な性能を持っていることが明らかとなった。温度制御下でのER効果の測定はデータの比較をするうえで必要であるばかりでなく、ER効果の発現機構を明らかにしてうえで有効な手段となり得る。特に、今後活発にER効果の研究が行われていくと考えられる液晶では温度によって種々の相が出現し、またそれぞれの液晶相では温度によって秩序状態が変化するので温度制御下でのER効果測定が不可欠である。ER効果が科学の対象となってきたのはここ数年のことである。さらに理解を深めER効果の本質に迫っていくには、本稿で述べた温度ばかりでなく、電場の種類（交流か直流か）や電場周波数などの効果を明らかにした測定データを取得することが重要である。

文 献

- 1) W. M. Winslow, *J. Appl. Phys.* **20**, 1137 (1949) .
- 2) H. Block, J. P. Kelly, A. Qin and J. Watson, *Langmuir* **6**, 6 (1990) .
- 3) F. E. Filisko and L. H. Radzilowski, *J. Rheol.* **34**, 539 (1990) .
- 4) A. P. Gast and C. F. Zukoski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **30**, 153 (1989) .
- 5) H. Block and J. P. Kelly, *J. Phys.* **D21**, 1661 (1988) .
- 6) D. Klingenberg, F. van Swol and C. F. Zukoski, *J. Chem. Phys.* **91**, 7888 (1989) .
- 7) T. C. Jordan and M. T. Shaw, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **24**, 849 (1989) .
- 8) T. C. Halsey, *Science* **258**, 761 (1992) .
- 9) I. -K. Yang and A. D. Shine, *J. Rheol.* **36**, 1079 (1992) .

- 10) 岡小天, "レオロジー", 裳華房, 東京 (1974) .
- 11) R. L. Powell, "Rheological Measurement", (A. A. Collyer and D. W. Clegg, ed.), Elsevier Appl. Sci., New York, 1988, Chap. 9.
- 12) K. Negita and Y. Ohsawa, *J. Phys. II France* **5**, 883 (1995) .
- 13) 柘宜田啓史, 分子構造総合討論会 講演要旨集, p.350 (1994) ; K. Negita, submitted to *Chem. Phys. Lett.*
- 14) J. Hemp, *Proc. R. Soc. London* **A434**, 297 (1991) .
- 15) R. W. Sillars, *J. Inst. Elect. Eng. (London)* **80**, 378 (1937) .
- 16) O. W. Brek, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley (1974) .
- 17) K. Negita and Y. Ohsawa, to be published in *Phys. Rev. E*.
- 18) T. Honda and T. Sasada and K. Kurokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 1015 (1979) .
- 19) Ch. Gahwiller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 301 (1973) .
- 20) P. G. de Gennes, "The physics of liquid crystals", 2nd ed., Oxford, New York (1993) .
- 21) J. L. Ericksen, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **4**, 231 (1960) .
- 22) F. M. Leslie, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* **19**, 357 (1966) .
- 23) T. Carlsson and K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 157 (1981) .
- 24) H. Knepe, F. Schneider and N. K. Sharma, *J. Chem. Phys.* **77**, 3203 (1982) .

要 旨

微粒子を電気絶縁性の液体に分散させたサスペンションや液晶に数 kV mm^{-1} の高電場を印加すると、粘性が変化する現象、すなわち電気粘性 (ER) 効果を測定するための装置を作製した。本稿では自作した温度制御可能なER効果測定装置の詳細を述べ、ゼオライト/シリコンオイル分散系およびMBBAのネマティック相でのER効果の測定結果を示した。