

非相溶液体積層構造への電場印加による柱状構造形成

山形大工 加々谷 智、 内野 良一、 杉本 昌隆、 谷口 貴志、 小山 清人
リコー 峯岸 大生、 小瀬古 久秋

【緒言】 非相溶の二成分液体を攪拌することにより形成される系（一方の成分中にもう一方の成分がドロップレットとして分散する）に電場を印加することにより、系の見かけの粘度が変化する、いわゆるエレクトロレオロジー（ER）効果が発現するという知見がある¹⁾。このような系を非相溶液体ブレンド系 ER 流体という。これは、ドロップレット成分が印加電場により分極し、電場方向へ伸長される、もしくは電場方向に並んだドロップレット同士が合一することにより形成されるカラム構造に起因すると考えられている。このように、電場により相分離構造を制御することが可能である。

我々は、このような電場による相分離構造制御において、二成分の液体を層状に相分離させた系（非相溶液体積層系）に着目した。過去の知見によれば、このような積層系への電場印加によっても、上記のブレンド系同様にカラム構造が形成される²⁾。しかし、積層系においては、Fig. 1 のように、電場下において、二成分液体の界面に一定の波長の揺らぎが生じ、その揺らぎの電場方向への成長により、最終的にカラム構造が形成される。この際に、界面の揺らぎの波長は一定であるため、カラムの径とその配置分布が均一になる。また、ブレンド系においては、カラム形成に寄与しない残留ドロップレットが観察されるが、積層系においてはそのような問題はない。このようにブレンド系よりも積層系の方が、最終的に形成されるカラム構造の制御を容易に行うことが可能であると考えられる。

本研究では、積層系への電場印加による構造変化において、以下の要因が与えるカラム構造への影響を調べた。

- 系全体の厚さ
- 層の厚さの比
- 成分液体と電極との濡れ性
- 界面張力

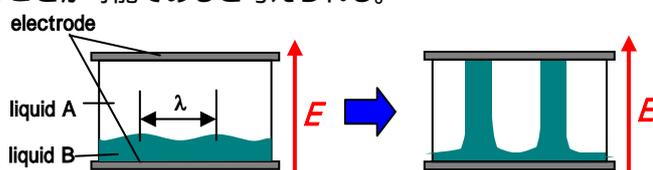


Fig. 1 Process of the columnar structure formation by applying an electric field to liquid/liquid bilayer system

【実験】 試料 試料には、シリコンオイル（PDMS）（信越化学工業（株））とウレタン結合により末端を修飾したポリプロピレングリコール（UPPG）を用いた。UPPG は本研究室にて合成した。平行円盤回転型レオメータ（MR-300（株）レオロジ）により各成分の粘度測定を行った結果、PDMS の粘度は $9.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、UPPG の粘度は $120 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。今回、誘電率測定は行っていないが、過去の知見から UPPG の誘電率は、PDMS の誘電率よりも倍以上高いことが分かっている。

積層系作製および電場印加方法 電極として透明電極を、電極間距離を保つためのスペーサーとしては厚さ $60 \mu\text{m}$ のカプトンテープを用いた。まず、Fig. 2 (a) のように、カプトンテープを透明電極に貼り付け、UPPG を透明電極（下部電極）表面に滴下し、ガラス棒により UPPG を塗り広げることで、カプトンテープと同じ厚さの

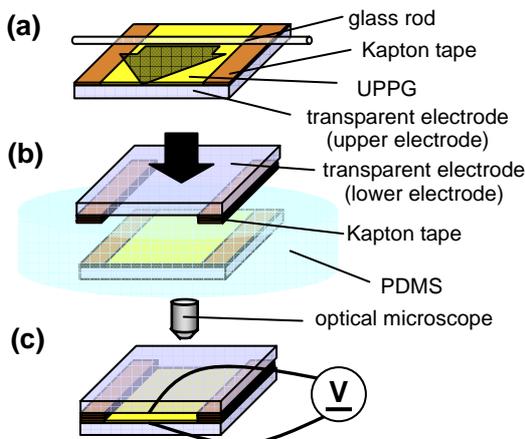


Fig. 2 Schematic pictures of experiments of applying an electric field to liquid/liquid bilayer system

Formation of the Columnar Structure by Applying an Electric Field to liquid/liquid Bilayer System

¹⁾Tomo KAGAYA, ¹⁾Ryoichi UCHINO, ¹⁾Masataka SUGIMOTO, ¹⁾Takashi TANIGUCHI, ¹⁾Kiyohito KOYAMA, ²⁾Daiki MINEGISHI, ²⁾Hisaaki KOSEKO, ¹⁾Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan, Tel:+81-238-26-3058, Fax:+81-238-26-3411, e-mail:uchino@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp ²⁾Manufacturing Technology R & D Center, RICOH COMPANY, LTD.

Key Word: electric field / liquid/liquid bilayer system

Abstract: An electric field induces the fluctuations with a characteristic wavelength on the liquid/liquid interface and the fluctuations lead to the formation of columnar structures. We investigate the effect of whole thickness of the bilayer system, ratio between two liquid layer thicknesses, wettability between liquid and electrode and interfacial tension on the formation of the columnar structure. These factors can control column shape, instability of columnar structure and so on.

UPPG 層を作製した。次に、(b)のように、この UPPG が塗りつけられた透明電極を、PDMS を入れたシャーレの中に入れた。上部電極となる透明電極に下部電極同様にスペーサーとしてカプトンテープを貼り付けてシャーレの中に入れ、下部電極に重ねた。従って、下部電極に貼り付けたカプトンテープの厚さ（枚数）が UPPG 層の、上部電極に貼り付けたカプトンテープの厚さが PDMS 層の厚さとなる。最後に、(c)のように、この系に上下の電極により電場印加を行い、光学顕微鏡を用いて、上部から構造変化を観察した。

各要因のカラム構造への影響の調査 以下のような手法を用いて積層系を作製し、電場下における構造変化を光学顕微鏡により観察することにより、各要因のカラム構造への影響の調査を行った。系全体の厚さ、層の厚さの比は、上下の電極に貼り付けるカプトンテープの枚数により制御した。前者においては UPPG:PDMS = 1:2 の厚さ比に固定した。後者においては、系全体の厚さを 360 μm に固定した。成分液体と電極との濡れ性が与える影響の調査については、スピコート法により電極表面にポリビニルアルコール（PVA）薄膜を形成させることにより濡れ性を良くした。界面張力の与える影響の調査については、両成分の界面活性剤となる 1,4-dioxane を添加し、両成分間の界面張力を低下させた。

【結果および考察】 まず、電場下で形成されたカラム構造の顕微鏡観察像を Fig. 3 に示す。円形に見えるものが、下部電極と上部電極を橋架けた UPPG のカラムである。電場強度が高くなるにつれてカラム間距離、すなわち界面に生じる揺らぎの波長が短くなる傾向が見られた。この傾向は過去の知見²⁾と一致した。しかし、カラム間距離が近づくにつれて、隣接するカラム同士の合いが起き易くなり、最終的に形成されるカラム径とその配置分布が不均一になる傾向が見られた。

系全体の厚さ カラム間距離の系全体の厚さ依存性を Fig. 4 に示す。これらの値は、電場印加後、長時間保持し、平衡状態（カラム同士の合一等が完了した）に達してからの結果である。過去の知見²⁾では、系全体の厚さが n 倍になると、揺らぎの波長は $n^{1/2}$ 倍になる。従って、系全体の厚さが大きくなると、相対的にカラム間距離が近くなるということになる。図中の実線は系全体の厚さが 180 μm のときを基準にして、上記の関係を示したものである。系全体の厚さが薄い場合には、この関係と良好に一致することが分かるが、厚くなるとこの関係から外れていった。これは、系全体の厚さが大きくなり、相対的にカラム間が近くなり、カラム同士の合いが容易に起きたためと考えられる。

層の厚さの比 各層の厚さ比において観察された電場下での構造を Fig. 5 に示す。UPPG 層が薄い場合には、(a)のような細いカラムが観察された。UPPG 層が厚くなるにつれて、形成されるカラム径が太くなり、カラムの合いが起こりやすくなる傾向が見られた。さらに UPPG/PDMS=1:1 までになると、(b)のような共連続相と考えられるような構造が観察された。これらはカラム形成に寄与する UPPG の量に起因するものと考えられる。

成分液体と電極との濡れ性および界面張力 PVA 薄膜により濡れ性が良くなると、カラム同士の合いが容易に起き、構造の安定性が低下する（電場印加直後に形成されるカラム構造が保持されない）ことが分かった。これは、その良好な濡れ性のため、形成されたカラムの末端が電極表面で広がり、隣接するカラム同士の末端から合いが起きたためと考えられる。界面張力については、界面活性剤の添加によりカラムが形成される電場強度のしきい値が低下することが分かった。これは、過去の理論的な知見の傾向と一致した。これらの結果の詳細については当日発表する。

【まとめ】 系全体の厚さ、二成分層の厚さの比、成分液体と電極との濡れ性、二成分の界面張力は、非相溶液体積層系への電場印加により形成されるカラム構造へ様々な影響を与えることが分かった。

【Reference】

- 1) H. Kimura et al., *J. Non-Newtonian Fluid Mech* **76**, 199-211 (1998)
- 2) Zhiqun Lin et al., *Macromolecules* **32**, 8115- 8120 (1999)

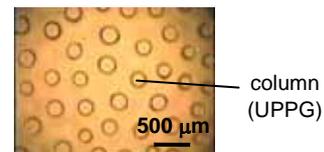


Fig. 3 Optical micrograph of UPPG/PDMS (120/240 [μm]) bilayer system applied the electric field of 2.22 kV/mmDC.

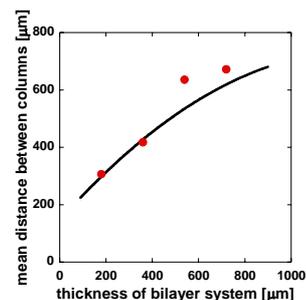


Fig. 4 Dependence of mean distance between two columns on thickness of UPPG/PDMS bilayer system.

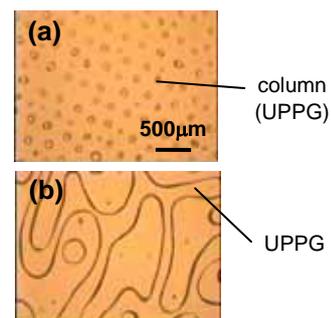


Fig. 5 Optical micrograph of UPPG/PDMS bilayer system applied the electric field of 2.78 kV/mmDC. (a) and (b) corresponds to UPPG/PDMS = 60/300 [μm] and 180/180 [μm] respectively.