含有イオンの調整による複雑流体の特性制御

Property control of complex fluids by conditioning contained ions

○ 正 梅 伸司 (富山高専) 正 辻 知宏 (高知工科大)
正 蝶野 成臣 (高知工科大) 正 鳴海 敬倫 (新潟大工)

Shinji TOGA, Toyama National College of Technology, 1-2 Ebie-Neriya, Imizu, Toyama
Tomonori TSUJI, Kochi University of Technology, Tosayamada, Kami, Kochi
Shigeomi CHONO, Kochi University of Technology, Tosayamada, Kami, Kochi
Takatsune NARUMI, Niigata University, 8050 Ikarashi 2-no-cho, Nishi-ku, Niigata

Key Words: Ion Conditioning, Liquid Crystal, Contaminant Ion, Polyelectrolyte, Rheological Property

1 はじめに

複雑流体は、流体内部に微視的と巨視的スケールの間に、中間規模の秩序構造を有する流体であり、この構造は、微視的スケールの状態変化を受けて、巨視的なスケールの流動や機能へと影響をおよぼす特性を持つ。特に、原子・分子レベルでイオン性の構造を持つ複雑流体では、含有する微小なイオン種の影響により、巨視的な挙動が大きく変化する。

例えば、液晶を構成する液晶分子は、微視的には電気双極子としてモデル化され、液晶分子の配列は、外部からの電場の印加によって変化する。この液晶分子の組織構造の変化は、液晶を通過する光にも影響するため、モニター等へと応用されている。しかし、この液晶中に残留する正電荷を持つイオン性不純物によって、光の制御性が著しく機能が低下するとされている。

一方、高分子電解質水溶液では、イオン性の側鎖を持つ高分子の水溶媒中で電離が、高分子の立体配座（コンフォーメーション）の変化による高分子間の相互作用に影響し、非ニュートン粘性や粘弾性といった巨視的な特異現象を顕著にする。この高分子電解質の高分子間相互作用は、水溶媒中のイオン量によって、劇的に変化することが知られている。

本報告では、複雑流体中の微小イオンを動的かつ可逆的に変化させることのできるイオン濃度調整装置と、それを用いた液晶の改質や高分子電解質水溶液の可逆的な流動性の変化について報告する。

2 実験方法および実験結果

2.1 イオン調整装置

Fig.1 にイオン調整装置の構成を示す。溶媒中のイオンの濃度を動的かつ可逆的に調整する目的のために、今回開発したイオン調整装置は、ポリカーボネイト膜（ミリポア PA-50）：平均孔径 50[nm]、イオン供給用物質、ステンレス電極で構成される。イオン供給物質としては、コロイドやイオン交換樹脂などが用いられる。今回の実験では、コロイドとしてポリスチレン微粒子を用いた。ポリスチレンは、末端のカルボキシル基（ $-COOH$ ）が水中で $-COO^-$ と H^+ に解離するため、負に帯電したポリスチレン粒子を中心に電気二重層を構成する。このとき電極に正電圧を印加し、ポリスチレン粒子に正電界を加えると、電気二重層中の H^+ はポリカーボネイト膜を透過して拡散する。逆に、電極に負電圧を印加するとポリスチレン粒子がポリカーボネイト膜側に押し出され、このポリスチレン粒子がポリカーボネイト膜近傍の H^+ から順次回収する。このよう

にして、 H^+ イオンの濃度を電氣的に調整することが可能となる。同様に、イオン交換樹脂として、今回は Na^+ を供給できるように、強酸性陽イオン交換樹脂を採用している。

Fig. 1: Structure of Ion Conditioning System

2.2 液晶の不純物イオン除去

今回、企業より提供された液晶について、イオン濃度調整による光学特性の変化を測定した。液晶中の不純物イオンを除去するために、イオン濃度調整装置には、イオン吸着物質として、平均粒子径 100[nm] のポリスチレン粒子分散系を約 10[w%] で

封入し、使用した。

Fig. 2 に、可視光の透過性を測定する装置と可視光の過渡応答を測定した結果を示す。液晶としては、原液、イオン濃度調整によりイオンを除去した液晶、Na イオンを添加した液晶の3種類を隙間約 $5[\mu\text{m}]$ に配置した二枚の ITO 基板に封入し、さらに上下に2枚で偏光板を光軸が直交するように取り付けた。ITO 基板にはファンクションジェネレータによる $5[\text{V}]$ 、デューティ比 50% のパルス電圧を印加し、周波数を変えて、可視光透過性を測定した。可視光透過性はフォトディテクタからの出力電圧によって評価した。結果では、横軸にパルス波の周波数を、縦軸にフォトディテクタ出力をとった。

Fig. 2: Transient Response of Optical Transparency for various Liquid Crystals

原液、および Na 添加の液晶では、出力が周波数の増加に伴い減衰しているが、イオン濃度調整装置による不純物イオンの除去を行ったイオン調整液晶は、液晶ディスプレイに使用される周波数 $30[\text{Hz}]$ 程度まで出力が維持され、特性が改善されている。

2.3 高分子電解質水溶液の流動性制御

今回、非ニュートン性を制御する対象として、高分子電解質である PAANa (ポリアクリル酸ナトリウム) を選択し、蒸留水に分散させて $200[\text{ppm}]$ 水溶液として使用した。PAANa は、末端の $(-\text{COONa})$ が $-\text{COO}^-$ と Na^+ に電離する。このとき、溶媒中の Na^+ の濃度によって、高分子鎖の立体配座が変化することが知られている。すなわち、低 Na^+ 濃度の場合には、高分子の主鎖が負に帯電し、伸びた状態となる。これによって高分子鎖同士の絡み合いが増加し、粘弾性が増加する。逆に、高 Na^+ 濃度の場合には、高分子鎖の帯電が、溶媒中の Na^+ によって遮蔽されるため、高分子は縮んだ配置となり、高分子鎖の絡み合いが減少する。

PAANa 200ppm 水溶液に対して、イオン濃度調整装置を使用した流動性の変化を Fig. 3 に示す。流動性の試験は、矩形流路に高分子電解質水溶液を流して行った。図中では、縦軸に圧力損失を、横軸に流量を用いている。○は PAANa 原液の特性を、●はイオン濃度調整装置に原液を接触させ、電圧を印加しなかった場合、▲はイオン濃度調整装置に負電圧を印加した場合、■は正電圧を印加した場合である。それぞれの測定は、イオン濃度調整装置により 1 分間処理した後に行われた。

Fig. 3 のいずれのデータの場合にも、圧力損失と流量の間に直線性が表れている。これは、一般の高分子水溶液の流動挙動が、べき乗則に従うことを表している。非ニュートン粘性が強いほど、両対数で表したグラフの傾きが小さく、非ニュートン粘性が弱いと、傾きが分散媒の水に近くなる。PAANa 200ppm の原液は、強い非ニュートン粘性を示している。

イオン調整装置に電圧を印加しなかった場合 (0V) にも、傾きが大きくなり、原液よりも流動性が向上している。これは続いて、ステンレス電極に $-60[\text{V}]$ を印加すると Na^+ イオンが回収され、高分子鎖の絡み合いが回復して非ニュートン粘性も大きくなることが期待されるが、実験結果でも非ニュートン粘性が原液の特性の方向に回復している。これに対して $+60[\text{V}]$ を印加すると、溶液中に Na^+ が放出され、高分子の絡み合いが減少して、非ニュートン粘性が抑制されると考えられるが、結果も、 $0[\text{V}]$ よりも流動性が向上しているのが確認できる。印加する電圧の正負によって非ニュートン性が変化しているといえる。

Fig. 3: Viscometric Property of Polyelectrolyte

3 考察

液晶パネルの欠陥や焼き付きといった現象は、一般にパネルに封入された液晶中に残留する正の不純物イオンが原因とされるが、これらの不純物は通常の使用時においても反応性と低下として現れる。今回、イオン濃度調整装置に負の電圧を印加することで、正の不純物イオンを取り除けば反応性が向上すると期待されたが、予測通り反応性が向上することが確認された。実際に、どのイオン種が取り除かれたのかは、詳細な成分分析が必要であり、また、イオン調整装置内のイオン供給物質として何が適切か、あるいは適切な電圧の印加条件などについては、さらなる検討が必要である。

一方、高分子電解質水溶液の流動性制御については、Fig. 3 の電圧無印加 (●) を中心に、印加電圧の正負により、流動性を変えられることがわかった。高分子電解質は生体由来のものが多く、今回の流動性制御技術を人工関節などへ応用することができれば、拒絶反応を抑制することも可能と考えられる。しかし、そのためには、より幅広い流動域での制御性が求められ、高分子材料、制御電圧、機器構造など、様々な検討が必要である。