Note

Electrorheology of Suspensions of Aluminum Borate
Whiskers Bonded with Poly(Ethylene Glycol)Yuji HIROSE[†] and Yasufumi OTSUBO*Department of Urban Environment Systems, Graduate School of Engineering, Chiba University
1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, 263-8522, Japan*

We prepared aluminum borate whiskers/PEG complex powder (PEG 0.5 ~ 5.0 wt%) by freeze-drying aqueous solutions of PEG with whiskers and studied ER properties of suspensions (contains 10 wt% powder). When the external electric field was not applied, the shear stress of complex powder (PEG 0.5 ~ 1.5 wt%) suspensions at low shear rate was higher than that of neat whisker suspensions. The suspension of whiskers with 1.0 wt% PEG showed higher shear stress than that of neat whiskers under dc electric field. However, whiskers with 0.5 wt% PEG showed weaker ER effect than neat whiskers. When electric field is applied to neat whisker suspensions, whiskers comprise highly branched chains between electrodes. It is assumed that attached PEG alters the structure of whisker chains but this effect is weaker than that of engagement of whiskers in case of 1.0 wt% PEG. In addition, ER effect was not enhanced when whiskers and PEG powder are added in silicon oil severally. Thus, bonding whiskers with PEG by freeze-drying is effective to enhance the ER effect of whisker suspensions.

Key Words: Electrorheology / Poly(ethylene glycol) / Suspension / Composite particles / Whiskersポリエチレングリコールにより接着したホウ酸アルミニウムウィスカー
分散系のエレクトロレオロジー廣瀬 裕二[†], 大坪 泰文

(原稿受理: 2014 年 9 月 3 日)

1. はじめに

微粒子分散系 ER 流体は実用化のためのデバイス開発¹⁾のほか、性能向上やメカニズム解明を目指して複合材料をはじめとしたさまざまな試料の研究が行われている。例えばモノマーに ER 効果を有するナノサイズの無機材料粒子(水酸化チタンと二酸化チタンの混合物)を加えて水中で懸濁重合することにより、無機材料がマイクロサイズのポリマー芯材の表面を覆う複合粒子が作られている。この粒子は密度の大きな無機材料の重力沈降が抑制され高い分散安定性を有する。²⁾ またポリエチレングリコール (PEG) に微量のポリビニルアルコール (PVA) をブレンドした粒子の分散系が、純 PVA 粒子分散系が ER 効果を示さないにもかかわらず純 PEG 分散系より高い ER 効果を示すことが確認されている。³⁾

本研究ではホウ酸アルミニウムのウィスカー(針状粒子)⁴⁾を PEG 水溶液中に分散させて凍結乾燥させるという簡便

な方法によって複合材料を調整し、この粒子をシリコンオイル中に分散させた系の ER 効果を調べた。ウィスカー⁴⁾、PEG^{3,5)}ともにその微粒子分散系は ER 効果を示す。ウィスカーが PEG で接着されることにより突起の付いた粒子が形成され、粒子同士が近づきにくくなるために排除体積が増大するほか、電場印加時および流動時に歯車がかみ合うように突起がぶつかることにより ER 効果が大きくなることが期待される。

2. 実験

ホウ酸アルミニウムウィスカーは四国化成(株)製のアルボレックス M-20 (直径 0.5 ~ 1.0 μm , 長さ 10 ~ 30 μm) を、PEG は和光純薬工業(株)のポリエチレングリコール 4,000 (平均分子量 3,000) を用いた。PEG を蒸留水に溶かし、ウィスカーを加え振り混ぜ分散させたものを急速冷凍した後凍結乾燥を行い、得られた固体を 150 μm メッシュのふるいにかけた。ふるい分けられなかった試料は乳棒で軽く粉碎した後に再度同じふるいにかけた。この粒子をシリコンオイル (GE 東芝シリコン TSF451-100) 中に粒子含率 10 wt% となるように加え、ミックスローターを用いて回転数 40 rpm で 24 時間

[†] To whom correspondence should be addressed
千葉大学大学院工学研究科都市環境システム学科
〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
E-mail: hirose@tu.chiba-u.ac.jp

以上撹拌した。応力制御型レオメーター (Haake RS-100) に平行平板 (直径 35 mm) を間隔 1.5 mm で取り付け試料をはさみ, 上方が陽極, 下方が陰極となるよう直流電場を印加した。一定のせん断速度で上部平板を回転させ, 30 秒後にほぼ一定となったせん断応力の値をデータとして取り, せん断速度を上昇させて同様の測定を繰り返した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は PEG を 1.0 wt% を含むウイスキー複合粒子のデジタル顕微鏡写真である。ウイスキーを入れない PEG を粉碎した粒子の表面はなめらかであるのに対し⁵⁾, この粒子の周囲には多数の針状ウイスキー粒子が付着している。電場を印加していない状態における各分散系のせん断応力のせん断速度依存性を Fig. 2 に示す。PEG 0.5 ~ 1.5 wt% を含む粒子では低せん断速度域で応力が増大し, 平坦部を示す傾向が見られた。PEG に取り込まれたウイスキーの突起が別のウイスキーにひっかかることで弱い凝集構造を形成して流動抵抗が上昇する一方, せん断速度が高くなると凝集構造が破壊されて見かけ粘度が低下したと考えられる。また PEG の多い粒子では多数のウイスキーが PEG 内部に取り込まれ, 突起の平均長が短くなるため凝集効果が小さくなったと推測される。

Fig. 3 は 1.0 kV/mm の直流電場を印加した際の各分散系の流動曲線である。無電場下の低せん断速度域では PEG 0.5, 1.0 wt% の粒子はどちらも純ウイスキーより高いせん断応力を示したのに対し, 電場下の降伏応力は PEG 0.5 wt% では純ウイスキー系より小さく, PEG 1.0 wt% では逆に大きくなった。つまり電場下では分散質の凝集構造の形成とは異なる効果が流動性に影響を与えたと考えられる。PEG を含まな

Fig. 1. A micrograph of a composite particle of aluminum borate whiskers (99 wt%) and PEG (1 wt%).

いホウ酸アルミニウムウイスキー分散系に直流電場を印加するとウイスキーが枝分かれをした配置を取ったカラム構造が電極間に形成される。⁴⁾ 一方純 PEG 粒子分散系では多くの粒子が陰極側に凝集し, 一部の粒子のみが電極間のカラム形成に寄与する。³⁾ ウイスキーが PEG によって接着されることによって規則的なカラムの構造に欠陥が生じたり, PEG とともに陰極側に凝集したりすることで ER 効果は弱くなると予想される。測定結果より PEG 0.5 wt% の粒子ではこれらの影響が大きいものの, PEG 1.0wt% のときはウイスキーが形成する粒子の突起がかみ合う効果が顕著に表れたと考えられる。

Fig. 4 は PEG 1.0 wt% を含むウイスキー粒子 1.0 wt% 分散系に 0.5 kV/mm の電場を水平方向に印加した際の顕微鏡写真

Fig. 2. Shear rate dependence of shear stress for aluminum borate whisker/PEG composite particle (10 wt%) suspensions at 298 K.

Fig. 3. Shear rate dependence of shear stress for aluminum borate whisker/PEG composite particle (10 wt%) suspensions under dc electric field (1.0 kV/mm) at 298 K.

Fig. 4. A microphotograph of aluminum borate whisker/PEG = 99/1 composite particle (1.0 wt%) suspension under dc electric field (1.0 kV/mm) at 298 K.

を、過去に使用した⁶⁾透明電極を用いた器具により鉛直方向から撮影したものである。このとき肉眼で電極間に白い凝集構造が現れたことが確認できた。Fig. 4では倍率を低くしたため細いウィスカーの一本一本は写っていないものの数十 μm のPEG粒子が電極の間にバラバラに存在しており、ウィスカーのカラム構造の中にPEGが取り込まれていることが確認できた。

またFig. 3において、PEG 5.0 wt%の粒子では 10 s^{-1} 以下においてせん断速度の増加に伴い応力が低下した。この現象は電場強度や電極間距離を変えた場合でも見られた。鎖状構造が破壊されると粒子は再度鎖状構造を作ろうとするが、再形成が起こりにくい場合は流動が速くなることで流動抵抗が大きく低下し流動曲線の傾きが負になることがある。⁶⁾PEG 1.5 wt%でもわずかに傾きが負になったことから、多くのPEGを加えたことでウィスカーが取り込まれカラムを形成する粒子が減り応力低下のほか流動曲線の傾きが負になる現象が見られたと考えられる。

このほか純PEG粒子と純ウィスカー粒子を分散系の全質量に対しそれぞれ0.1 wt%、9.9 wt% シリコンオイルに加え

た系の電場強度1.0 kV/mmにおける流動性を調べたところ、純ウィスカー10 wt%分散系とあまり変わらなかった。同組成の凍結乾燥させたものでは降伏応力が増大したことから、凍結乾燥によるウィスカー同士が歯車のようにかみ合う効果がそのER効果を向上させたことが分かった。

4. まとめ

ホウ酸アルミニウムウィスカーがFig. 1のようにPEGの粒子の周囲を覆うことでその表面に多数の細長い突起ができ、歯車のようにかみ合って電場印加時に形成されるカラムが強化されると予想される。その一方でこのウィスカー分散系はPEGを含まない場合、電場下では枝分かれした特異な構造のカラムを形成することにより比較的高いER効果を示す⁴⁾ことから、PEGで接着されることでこの構造に欠陥が生じることが懸念される。

PEG 1.0 wt%の粒子ではこの構造欠陥の影響よりも突起による電場印加時の突起同士のかみ合いの効果が強く表れた。1.0 wt%よりPEGが少ない場合はPEGが絡んでいないウィスカーの割合が大きくなり、逆にPEGが多い場合はウィスカーがPEG結晶の中により取り込まれ突起が短くなりかみ合う効果が小さくなり、さらに電場下ではPEGの一部が陰極側に凝集する作用によって無電場下、電場下の双方において応力が低下したと考えられる。つまりウィスカーとPEGの組成を調整すれば凍結乾燥によりウィスカーを接着するという簡便な手法でその分散系のER効果を向上させることが可能であるということが分かった。

REFERENCES

- 1) Furusho J, Haraguchi M, *J Rob Mech*, **26**, 302 (2014).
- 2) Otsubo Y, Edamura K, *J Colloid Interface Sci*, **168**, 230 (1994).
- 3) Hirose Y, Otsubo Y, *Colloids Surf A*, **317**, 438 (2008).
- 4) Tsuda K, Takeda Y, Ogura H, Otsubo Y, *Colloids Surf A*, **299**, 262 (2007).
- 5) Hirose Y, Otsubo Y, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **38**, 61 (2010).
- 6) Hirose Y, Otsubo Y, *Colloids Surf A*, **414**, 486 (2012).