論文

Electrorheological Behavior of Barium Titanate Suspensions

Yasufumi OTSUBO and Koichiro WATANABE

*Department of Image Science and Technology, Faculty of Engineering, Chiba University,
Yayoi-cho 1-33, Chiba-shi, 260*

The electrorheology (ER) of suspensions of barium titanate particles in a silicone oil was studied in electric fields up to $1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$. By the use of an oscillating plate rheometer, the dynamic viscosity was measured at 45 Hz in the sample thickness range of 40–75 μm . The viscosity immediately increases on application of the electric fields and the suspensions change from viscous liquids to gel-like paste with plastic tendency. Significant flow occurs only after a yield stress is exceeded, which increases with the electric field. The addition of a small amount of water leads to an increase of yield stress in a given electric field, but the viscosity in the absence of the electric field is also increased. A surfactant was used to decrease the zero-field viscosity. Because of combination effects of surfactant and water, the suspension with greatly enhanced yield stress and low zero-field viscosity can be prepared. The rapid response of viscosity increase (within 10 ms) suggests that the ER effect is associated with the polarization of molecules adsorbed on the particle surface rather than the motion of the particle itself.

Key words: Electrorheology (ER) / Barium titanate suspensions / Oscillating plate rheometer / Yield stress

チタン酸バリウム粒子分散系の電気レオロジー挙動

大坪 泰文・渡辺 鋼市郎*

(原稿受理：1989年12月15日)

1. 緒 言

絶縁性の油に固体微粒子を懸濁させた分散系の粘度が、外部から電場を与えることにより著しく増大する現象を電気レオロジー効果といい、このような性質を持つ流体を電気レオロジー流体あるいはER流体と呼んでいる。分散系の電気レオロジー効果は、1947年、Winslowにより報告されたのが最初と言われている¹⁾。1960年代に、主にアメリカで実験的研究が行われた^{2),3)}(その多くは、特許として提出されている)が、当時は作動温度域、分散安定性などの問題が解決されず、その後はあまり注目されずにきた。しかし1980年代に入って、イギリスの企業が中心となって Electro-Rheological Research Syndicate が設立されると再び盛んに研究が行われるようになり^{4)~8)}、最近では国際会議も開かれるようになってきた。

外部電場により瞬間的に固化して流動性を失い、電場を取り去

ると再び可逆的に低粘度状態に戻るようなER流体ができると、自動車など機械類の制動液や油圧液に有望と考えられる。特に、油圧システムにおいては、ER流体自身にバルブ機能を持たせることができるようになる。この他にもER流体の利用法については数多くのアイディアが出されているが、まだそれを実用化するには至っていない。高性能なER流体を開発するためには、その作用機構について解明しなければならない。しかし、このような観点からの研究はあまり見当たらず、そのために必要な実験データさえも不足しているのが現状である。電場により分散系の流動が阻止されるわけであるから、分散粒子の誘電分極とそれら粒子間における引力ポテンシャルとの関係が重要な鍵となることが予想される。そこで本研究では、分散粒子として強誘電体であるチタン酸バリウムを用いることにした。本報告は、電気レオロジー挙動についての基礎データを得る目的で、チタン酸バリウム粒子分散系に外部電場を与えて動的粘弾性測定を行い、それに及ぼすせん断応力、粒子濃度、水分および界面活性剤添加の影響について検討したものである。

* 千葉大学工学部画像応用工学科 〒260 千葉市弥生町1-33

2. 実験

2.1 試料

試料は、シリコンオイル（東芝シリコン，TSF 451-100）を分散媒とするチタン酸バリウム粒子分散系である。シリコンオイルはニュートン流体であり，その粘度は $0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。チタン酸バリウムは市販の一般品（関東化学）であり，密度は $5.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，平均粒径は $2.8 \mu\text{m}$ である。一般に，電気レオロジー効果を増大させるためには，分散系に少量の水を添加すればよいことが知られている。しかし，シリコンオイルのような油を分散媒とする系に水を添加すると，粒子の分散安定性が悪くなり，分散系の粘度が著しく増大する。ER流体の性能は，電場を与えたことにより粘度がどの程度増大したかを表す相対粘性率で評価されることが多い。したがって，水を添加したことにより電場を与えたときの粘度が高くなったとしても，元の粘度もそれに応じて増大しているようであればあまり性能が改善されたとは言えない。水を添加したことによって損なわれた分散安定性は，界面活性剤を添加することにより回復させることができる。本研究では，界面活性剤として3-アミノプロピルトリエトキシシラン ($\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) を用い，界面活性剤と水の両方を含む分散系を調製した。まず，チタン酸バリウム粒子を約 120°C で一昼夜以上乾燥し，それに必要量の水を加えてよく混合した。界面活性剤はあらかじめシリコンオイルに溶解させておき，両者を混練することにより，粒子濃度が $25\sim 35 \text{ vol}\%$ の分散系を調製した。調製後，一昼夜静置した試料について，レオロジー測定を行った。

2.2 測定

レオロジー測定には，筆者らの開発した振動板型レオメータを用いた^{9)~11)}。これは試料台（固定台）とそれに平行な振動板との間に液体をはさみ，振動板を一定の力で振動させたときの変位と位相差から液体の粘弾性を測定する装置である。振動板の一端にはコイルとそれを取り囲む磁石があり，正弦振動力はこのコイルに交流を流すことにより与えられる。試料に与えられる力は電流の大きさを変えることにより， $1 \times 10^1 \sim 8 \times 10^2 \text{ Pa}$ の範囲で調整することができる。通常，電気レオロジー効果を調べるには， $1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 程度の電場が必要とされる。この装置を用いると，数 $10 \mu\text{m}$ の液膜に対してもレオロジー測定ができるので，振動板に数 10 V の電圧を与えるだけでこの電場を実現できる。これまでの電気レオロジーに関する研究によると，試料の厚さは粒子径の約10倍あればよいことが知られている。そこで本研究では，試料膜厚を $40\sim 75 \mu\text{m}$ とし，これに $0\sim 1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ の電場を与えたときの電気レオロジー挙動について調べた。測定周波数は 45 Hz である。粘弾性測定の結果，ここで用いた分散系については，ひずみ，電場によらず常に $G' < 0.2G''$ となり，弾性効果は小さいことがわかった。したがって，実験結果はすべて複素粘性率の絶対値 $|\eta^*|$ ($\approx \eta'$) で表すことにする。

3. 結果と考察

3.1 粒子濃度依存性

最初に，水も界面活性剤も含まない系の電気レオロジー挙動について調べた。Fig. 1 は，粒子濃度が $30 \text{ vol}\%$ の分散系について，応力を変えて測定することにより得られた $|\eta^*|$ のひずみ依存性である。外部電場が加わらないとき， $|\eta^*|$ はひずみとともに

Fig. 1 Strain dependence of $|\eta^*|$ for $30 \text{ vol}\%$ suspension. The arrows indicate the changes in $|\eta^*|$ and strain on application of an electric field of $1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ during measurements by an oscillating plate rheometer.

に直線的に減少し， $\gamma = 0.7$ 以上で $|\eta^*| = 4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ となり平衡値に達する。これに $1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ の電場を与えると $|\eta^*|$ は約3倍増大して，同じ様なひずみ依存性曲線となる。前に述べたように，本測定においては一定の力で振動板を振動させ，それに電圧を与えたときの振動変位の減少から $|\eta^*|$ の変化を求めている。この過程では，試料に加わるせん断応力がほぼ一定（測定原理上，厳密に一定に保つことはできない）で，ひずみが減少する。図中に示した矢印は，測定中における $|\eta^*|$ とひずみの変化を表すものである。さて，ER流体を実際に使用する場合は，どの程度のせん断応力を伝達できるかが重要になる。したがって，ここでは装置の特長と実用上の問題を考慮して， $|\eta^*|$ のせん断応力依存性曲線を用いて，電気レオロジー効果について検討することにした。

Fig. 2 は $30 \text{ vol}\%$ 分散系について，せん断応力 σ を一定に保ちながら電場 E を変化させて $|\eta^*|$ を測定した結果である。電場が強くなると $|\eta^*|$ は増大するが，せん断応力が小さいほどその

Fig. 2 Dependence of $|\eta^*|$ on the electric field at different stresses for $30 \text{ vol}\%$ suspension.

Fig. 3 Stress dependence of $|\eta^*|$ in electric fields for 30 vol% suspensions. The broken lines indicate the yield stresses.

傾向が顕著である。特に、せん断応力が 1.7×10^2 Pa より小さい場合は、ある電場以上で $|\eta^*|$ が劇的に増大する挙動が認められる。装置の精度上、 $|\eta^*|$ の正確な値は決定できないが、 5×10^2 Pa·s 以上になっているものと思われる。実際には、分散系はこの電場で固化（ゲル化）したとみなすことができる。

Fig. 3 は、Fig. 2 の結果を $|\eta^*|$ のせん断応力依存性としてまとめたものである。 $|\eta^*|$ はせん断応力が増大すると急激に減少し平衡値に達する。これは定常せん断流動下において、見掛け粘度がせん断速度とともに減少し、擬塑性流動からニュートン流動へと変化することに対応している。一定せん断応力下での相対粘度で評価すると、電気レオロジー効果はせん断応力が小さい領

Fig. 4 Stress dependence of $|\eta^*|$ under $E=0$ (open mark) and $E=1$ kV·mm $^{-1}$ (filled mark) for suspensions at different concentrations. ($\triangle$, $\blacktriangle$) 25, ($\circ$, $\bullet$) 30, ($\square$, $\blacksquare$) 35 vol%.

域で、すなわちニュートン流動域より擬塑性流動域で顕著に現われる。そして、低せん断応力では電場によりゲル化し、降伏挙動を示すようになる。図中の点線は降伏応力を示しており、その値は 0.47 kV·mm $^{-1}$ で 1.2×10^2 Pa, 1 kV·mm $^{-1}$ で 2.5×10^2 Pa と見積ることができる。

Fig. 4 は、粒子濃度が 25, 30, 35 vol% の 3 種類の分散系について、 $E=0$ および 1 kV·mm $^{-1}$ で $|\eta^*|$ のせん断応力依存性を測定した結果である。いずれの系でも、低せん断応力側で粘度増加が著しい。しかし、相対粘度および降伏応力の増加傾向から判断すると、電気レオロジー効果は 30 vol% 分散系において最も顕著に現われると言える。すなわち、25 vol% 分散系では電場を与えても粘度はそれほど増大せず、逆に 35 vol% 分散系においては電場を与える前の粘度が高すぎるため、電気レオロジー的には良好な分散系とは言えない。さらに、興味深い点は高せん断応力での挙動である。25 vol% 分散系においては、 $E=0$ と 1 kV·mm $^{-1}$ の二本の曲線は高せん断応力で接近し、ニュートン流動域ではあまり電気レオロジー効果は期待できないように思われる。一方、35 vol% 分散系ではニュートン流動域でも 1 kV·mm $^{-1}$ で約 2 倍の粘度増加が起こる。ニュートン流動域では、分散粒子の形成する凝集構造は一次粒子にまで破壊されていると考えられる。このような状態で電気レオロジー効果を引き起こすためには、ある程度粒子濃度が高くなければならないと考えられる。

3.2 水および界面活性剤添加の影響

Fig. 5 は、チタン酸バリウムの重量に対して、0.7 wt% の水を添加した 25 vol% 分散系の電気レオロジー挙動である。 $E=0$ における粘度は、水の添加により約 2 倍増大する。これは粒子表面の水分により分散安定性が悪くなり、凝集が発達したことによるものである。この系に電場を加えると、水を含まない系と比較して大幅に粘度が増大する。たとえば、 $E=1$ kV·mm $^{-1}$ では水を含まない 35 vol% 分散系より高い降伏応力を示すようになる。これまで報告されている通り、水の添加は電気レオロジー効果を高めるためにはかなり有効であることがわかる。

Fig. 5 Stress dependence of $|\eta^*|$ in electric fields for 25 vol% suspension with 0.7 wt% water.

Fig. 6 Stress dependence of $|\eta^*|$ under $E=0$ (open mark) and $E=1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ (filled mark) for 25 vol% suspensions with water at different concentrations. ($\triangle$, $\blacktriangle$) 0, (∇ , $\blacktriangledown$) 0.4, ($\circ$, $\bullet$) 0.7, ($\square$, $\blacksquare$) 1.0 wt%.

Fig. 6 には、25 vol% 分散系の電気レオロジー効果に及ぼす水分量の影響を示す。外部電場がないときのレオロジー挙動に注目すると、水分量とともに $|\eta^*|$ は増大し、1.0 wt% になるとビンガム流体に近い挙動となり、高い降伏応力を示すようになることがわかる。水分添加量が 0.7 wt% から 1.0 wt% の間で分散系の流動性は急激に減少する。1.0 wt% 以上の水を添加した系では降伏応力が極めて高く、本装置ではレオロジー測定ができなかった。一方、電場を加えたときの $|\eta^*|$ も水分量とともに増大するが、0.7 wt% を越えるとその傾向は鈍くなる。したがって、これまでと同様に電場を加えたことによる $|\eta^*|$ の増加率から電気レオロジー効果を判断すると、25 vol% 分散系では 0.7 wt% の水を添加するのが最も有効といえる。

さて、電気レオロジー効果を高めるためには水を添加すればよいことは以前から知られており、初期の ER 流体はほとんどこの方法を基にして調製されていた¹²⁾。しかし、ここで問題は水を添加すると系の分散安定性が悪くなり、外部電場がない状態でもその粘度が著しく高くなってしまふことである。そこで次に、界面活性剤添加による分散安定化を試み、その電気レオロジー効果に及ぼす影響について検討した。

Fig. 7 は、粒子濃度一定の条件で、分散系の電気レオロジー挙動に及ぼす水と界面活性剤の影響を調べた結果である。チタン酸バリウムの濃度は 35 vol%，界面活性剤の濃度は粒子の重量に対して 0.3 wt% である。チタン酸バリウムとシリコンオイルの系に少量の界面活性剤を添加しただけで、高せん断応力側での $|\eta^*|$ は約 1/7 に減少し、さらに低せん断応力側での擬塑性も弱くなり、全体としてニュートン流動に近い挙動となる。界面活性剤により分散系の流動性がかなり良くなっていることがわかる。しかし、この分散安定化の効果は電場を加えたときも強く現われ、 $E=1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ の電場でもそれほど顕著な粘度増加は起こらず、降伏挙動も観測されなくなってしまう。つまり、ER 流体として

Fig. 7 Stress dependence of $|\eta^*|$ under $E=0$ (open mark) and $E=1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ (filled mark) for 35 vol% suspensions without additives ($\square$, $\blacksquare$) and with 0.3 wt% surfactant+water at different concentrations. ($\triangle$, $\blacktriangle$) 0, (∇ , $\blacktriangledown$) 0.4, ($\circ$, $\bullet$) 0.7 wt%.

の性能は悪くなったということになる。そこで、これに水を添加すると電場を加えたときの $|\eta^*|$ が急激に増大し、再び顕著な電気レオロジー効果を示すようになる。特に、0.7 wt% の水を添加した系では、添加剤を含まない 35 vol% 分散系と比較して、電場がないときは粘度が低く、電場が加えられたときは同程度の降伏応力を示すことから、電気レオロジー的には大幅に改善されていることになる。

さて、Fig. 7 において 0.4 wt% の水を加えた系では界面活性剤の分散効果が強く、電気レオロジー的な粘度増加が充分ではないことを述べた。そこで次に、粒子の分散性を下げる目的で水の添加量をそのままに保ち、界面活性剤の濃度を 0.3 wt% から 0.15 wt% に減少させて電気レオロジー効果を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。当然、分散系の粘度は増大するが、電場が加わらない場合と比較して、 $E=1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ での粘度増加が極めて著しい。Fig. 7 と同様に電気レオロジー効果が改善されていることを示している。つまり、これらの結果は分散安定化に効果のある界面活性剤の濃度と、分散性は損なうが電気レオロジー的に効果のある水の濃度を適当に調整することにより、電気レオロジー流体の性能を高めることができることを示唆している。

絶縁性物質に電場を加えると誘電分極を生じる。分散粒子間の双極子-双極子相互作用は、粒子間引力を強くするように作用し、この結果、分散系の粘度が電場により増大するというのが電気レオロジー効果に対する一般的な考えである。したがって、分散粒子としては誘電率の大きな物質を用いるのが良いということになる。そこで本研究では、誘電率が約 5,000 のチタン酸バリウムを用いたのであるが、実験の結果、電気レオロジー効果は水や界面活性剤の添加により大きく影響されることが明らかとなった。これらの添加剤が粒子と分散媒との界面に吸着していることを考慮

Fig. 8 Stress dependence of $|\eta^*|$ under $E=0$ (open mark) and $E=1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ (filled mark) for 35 vol% suspensions without additives ($\square$, $\blacksquare$) and with 0.4 wt% water+surfactant at different concentrations. ($\circ$, $\bullet$)0.15, (∇ , $\blacktriangledown$) 0.3 wt%.

すると、電気レオロジー挙動に対しては分散粒子のバルクとしての誘電分極よりも界面吸着物質の誘電分極の方が重要であることがわかる。コロイド分散系における粒子間ポテンシャルは、界面に吸着したイオンや界面活性剤の性質によりほとんど決定されると考えられており、粘度もこれらに対して極めて敏感である。以上のことから、電気レオロジー効果は、吸着物質の界面分極に支配されているものと推察される。

3.3 電気レオロジー的応答性

たとえば、制動液として使用する場合、ER流体は電場により瞬間にゲル化することが望ましい。したがって、実用的見地からは降伏応力の大きさばかりでなく、その応答速度も重要になる。Fig. 9は、電圧を印加したときと除去したときの振動板の変位を示す模式図である。測定振動数が45Hzであるから、振動中心から最大変位まで約11msであり、これより遅い変化であれば本装置で応答性を測定できる。30 vol% 分散系に $0.47 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ の

Fig. 9 A schematic representation of changes in oscillation of plate on application and removal of an electric field.

電場を加えたときと、それを除去したときの $|\eta^*|$ の時間依存性をそれぞれ Fig. 10 と Fig. 11 に示す。電場を加えたときは、 $|\eta^*|$ はせん断応力によらず 11ms で一定値に達する。粘度増加はこれより短時間で起こることを示しており、実用上はほとんど瞬間的に完了するとみなせる。一方、電場を除去したときは、せん断応力が小さいほど応答性は悪くなる。特に、分散系がゲル化した場合は、流動化するまでに 0.5s 程度要することもある。いずれにしても電気レオロジー的応答性は非常に速いといえる。

分散系のレオロジー的性質は、粒子の凝集構造に依存して大きく変化する。粒子間引力が強くなると、凝集が発達して粘度が大

Fig. 10 Time dependence of $|\eta^*|$ at different stresses on application of an electric field of $0.47 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ for 30 vol% suspension.

Fig. 11 Time dependence of $|\eta^*|$ at different stresses after removal of an electric field of $0.47 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ for 30 vol% suspension.

きくなるという考えが一般的であり、粒子間引力と粘度についてはある程度は対応づけられることがわかっている。しかし、粒子間引力が一定でも、せん断速度など凝集が形成される条件で、それが異なった構造をもつと予想されるにもかかわらず、凝集体中における粒子の空間分布についてはほとんど研究されていない。電気レオロジー効果を明らかにするために、電場を加えたときの粒子の回転と配向過程を光学的に観察している研究がある^{13),14)}。それによると、低濃度分散系において異方性粒子が回転するときのタイムスケールが 0.06s、高濃度において粒子が鎖状に並び構造を形成するためのタイムスケールが 0.2s 程度と報告されている。従来のサスペンションレオロジーの立場からすると、電場を加えたときの粘度増加はこのような構造の変化、すなわち粒子の空間分布の変化で説明できることになる。しかし、本研究で明らかになったことは、電場を加えたときの粘度増加が約 10ms 以内で起こるということであり、この時間内には粒子の空間分布の変化は起こらないであろうと思われる。もし、粒子が鎖状に配列することに起因して分散系の粘度が変わるとしたら、もうすこし緩やかな (0.2s 程度) 時間依存性挙動が観測されるものと期待される。したがって、ここでの電気レオロジー効果は、電場を加えることにより粒子間引力が大きくなり、それがそのまま巨視的な粘度挙動に反映したためと考えられる。

4. 結 論

シリコンオイルを分散媒とするチタン酸バリウム粒子分散系の電気レオロジー挙動を調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 分散安定化に効果のある界面活性剤と、分散性は損なうが電気レオロジー的に効果のある水の濃度をコントロールすることにより、E R 流体の性能をかなりの程度高めることができる。
- (2) 電気レオロジー効果に対する支配的な因子は、粒子のバルクとしての誘電分極ではなく、粒子と分散媒との界面に吸着した水と界面活性剤の誘電分極である。
- (3) 電場を加えたときの粘度変化は極めて高速である。これは粘度増加が、粒子の凝集構造の変化ではなく、界面分極に起因する粒子間引力の増大と直接関連していることを示す。

(1989年10月18日、第37回レオロジー討論会にて発表)

文 献

- 1) Winslow, W.M., US Patent 2417850 (1947).
- 2) Klauss, D.L., and T.W. Martinek, *J. Appl. Phys.*, **38**, 67 (1967).
- 3) Klauss, D.L., and T.W. Martinek, *J. Appl. Phys.*, **38**, 75 (1967).
- 4) Stevens, N.G., J.L. Sproston, and R. Stanway, *J. Electrost.*, **15**, 275 (1984).
- 5) Deinega, Y.F., and G.V. Vinogradov, *Rheol. Acta*, **23**, 636 (1984).
- 6) Brooks, D., J. Goodwin, C. Hjelm, L. Marshall, and C. Zukoski, *Colloid Surfaces*, **18**, 293 (1986).
- 7) Sprecher, A.F., J.D. Carlson, and H. Conrad, *Mater. Sci. Eng.*, **95**, 187 (1987).
- 8) Block, H., and J.P. Kelly, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **21**, 1661 (1988).
- 9) 大坪泰文, 甘利武司, 渡辺鋼市郎, 日本レオロジー学会誌, **12**, 131 (1984).
- 10) Watanabe, K., T. Amari, and Y. Otsubo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 57 (1984).
- 11) Otsubo, Y., T. Amari, K. Watanabe, and T. Nakamichi, *J. Rheol.*, **31**, 251 (1987).
- 12) Block, H., and J.P. Kelly, *Proc. 1st Int. Symp. Electrorheol. Fluids*, ed. by Conrad, H., A.F. Sprecher, and J.D. Carlson, p. 1 (1989), North Carolina University, Engineering Publications.
- 13) Baloch, K.M. and T.G.M. van de Ven, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 91 (1989).
- 14) Smith, K.L., and G.G. Fuller, *Proc. 1st Int. Symp. Electrorheol. Fluids*, ed. by Conrad, H., A.F. Sprecher, and J.D. Carlson, p. 27 (1989), North Carolina University, Engineering Publications.