解説

電場および磁場でのレオロジー挙動

滝 本 淳 一*

1. はじめに

1940年代末にアメリカの Winslow¹⁾が、絶縁性のオイルの中にデンプンなどの微粒子を分散させた系が、電場により非常に大きな粘度変化を示すことを見いだした。この効果は Winslow 効果と呼ばれることもあったが、現在では電気粘性効果、あるいはエレクトロレオロジー (ER) 効果と呼ぶことが多い^{2),3)}。ER 効果による粘度変化は高速で可逆的なため、Winslow 自身がいくつかの機械的応用を提案している。しかし、Winslow が発見した系では、微粒子に含まれる (吸着している) 水分が効果発現にとって重要であり、水分が蒸発してしまうと効果が大きく減少してしまうため、使用温度範囲が狭いという問題があった。そのため、実用化は難しいと考えられ、研究もあまり活発には行われて来なかった。

ところが1980年代後半になり、イギリスの Block ら⁴⁾が、半導体微粒子を用いることで、水分無しでも効果を発現する流体を発見したのを契機に、実用化への期待が高まり、研究が急に活発になった。1991年にはER流体の第一回の国際会議が開かれ、以後2年毎に開催が続いている。日本での研究も盛んで、非相溶混合液体系ER流体の発見、リハビリ機器への応用の実用化、など多くの成果が得られている。本稿では、ER効果のメカニズムを中心に解説し、最後に成形加工への応用の可能性についても触れたい。

2. ER 流体の分類と基本的性質

現在知られているER流体 (ER効果を示す流体) は、大きくわけて、(1)微粒子分散系、(2)非相溶液体混合系、および(3)均一系に分類される。(1)微粒子分散系は、絶縁性の液体中に固体微粒子 (電場により“分極”する性質を持つもの) を分散させた系で、Winslow が発見したような水分を必要とする系 (含水系) と、Block らが発見したような水分を必要としない系 (非含水系) に分類されることもある。(2)非相溶液体混合系とは、互いに溶け合わない2つの液体の混合系 (ブレンド) である。これら(1)(2)は内部に不均一な構造を持つ系であるのに対し、均一な液体でER効果を示すものが(3)均一系であり、代表的なものは液晶である。まずこれらの系の典型的な実験事実をまとめておく。

ER効果の測定は、概念的に図1に示すような条件で行われることが多い。すなわち、 $h \sim 1 \text{ mm}$ 程度のギャップ間隔で2枚の平行な金属電極を置き、その間に流体を満たす。電極間に $V \sim 1 \text{ kV}$ 程度の電圧 ($E = V/h \sim 1 \text{ kV/mm}$ 程度の電場) を印加し、片側の電極を他方に平行に速度 v で移動させる (実際は回転円盤や二重円筒型の配置が用いられることが多いが、概念的には同じである)。そして、電極にかかるずり応力 σ を、ずり速度 (せん断速度) $\dot{\gamma} = v/h$ ($0 \sim 1000/\text{s}$ 程度の範囲) を変えて測定すると、図2のような流動曲線が得られる。微粒子分散系ER流体の場合 (図2(a))、無電場下では (およそ) ニュートン流体であるものが、電場下では降伏応力 σ_y を持つビンガム流体となる。もしずり速度ではなくずり応力をコントロールした実験を行ったとすると、応力が σ_y 以下では流動は生じず、固体のように振る舞う。降伏応力 σ_y は電場 E の2乗に比例して増大する (高電場では2乗より弱い依存性になることもあるが、絶縁破壊が起こる電場でも降伏応力が飽和値に達することはない)。降伏応力の絶対値は、 $E \sim 5 \text{ kV/mm}$ で最大 $5 \sim 10 \text{ kPa}$ 程度である。

一方、非相溶液体混合系、あるいは均一系 (液晶) の場合、図2(b)のように電場の有無にかかわらず近似的にニュートン流体 (あるいは弱い shear thinning 流体) となる。

図1 ER効果測定の典型的な測定法

図2 ER流体の流動曲線

* Takimoto, Jun-ichi
名古屋大学・大学院工学研究科・計算理工学専攻
名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)
2003.11.7 受理

るが、粘度が電場により大きく（一桁以上）増大する。非相溶液体混合系の場合、用いる流体により様々であるが、例えば、無電場下で1 Pa s以下、電場下で10 Pa s程度の粘度となる。従って、電場下で100~1000/s程度のずり速度を与えれば、1~10 kPa程度の応力が得られる。粘度の電場依存性は複雑であるが、ある程度以上電場を強くしても粘度増加は飽和し、微粒子分散系のように電場とともに応力が増え続けることはない。

これらのER流体のうち、液晶については⁵⁾、ダイレクタが電場方向に向けられるため（正の誘電異方性を持つとして）、流動に対する抵抗が増して粘度が増加するのが、ER効果のメカニズムと考えられる。他の2つのER流体については、次節以降でそのメカニズムを説明する。

3. 微粒子分散系 ER 流体のメカニズム

微粒子分散系ER流体のメカニズムについては、Winslow自身が、電場により微粒子が電場方向に繋がった凝集体が生じることが応力増加の原因であろうと述べている。実際、顕微鏡観察により、そのような凝集構造の形成は古くから確認されていた。この凝集構造の成因は次のように理解できる。まず、電場により各粒子に電気“分極”が生じる（粒子内部や粒子表面でのイオンや電子の移動による）。このように分極した粒子間の相互作用を考えると、図3(a)のように2つの粒子が電場方向に並んだ場合は引力、電場と垂直に並んだ場合は斥力であることが、すぐわかる。その結果、図3(b)のように電場方向に数珠状に繋がったクラスターが形成する。

電場下ではこのようなクラスターが電極間を繋ぐので、降伏応力（流動を開始させるのに必要な応力）はこのクラスターを切るのに必要な応力に対応すると考えられる。この考えで降伏応力を見積もってみる⁶⁾。クラスター内で隣り合っている（互いに接している）粒子間に働く引力の最大値を F_c とする。一本のクラスターを切断するのに必要な力は F_c の程度である。粒子の半径を a 、体積分率を ϕ とすると、電場に垂直な単位面積当たりのクラスターの本数はおおよそ ϕ/a^2 となるので、降伏応力は $\sigma_y \sim \phi F_c/a^2$ と見積もられる。次に、 F_c の最も簡単な見積もりは以下のようになる。粒子の誘電率が周囲の液体（分散媒）の誘電率よりはるかに大きい場合、他の粒子から十分離れて孤立する粒子には、 $p \sim a^3 \epsilon_0 E$ という双極子モーメントが誘起される（ ϵ_0 は真空の誘電率）。仮に粒子同士が接近してもこの双極子モーメントが変化しないとすると、粒子間の引力は $F_c \sim p^2/\epsilon_0 a^4 \sim a^2 \epsilon_0 E^2$ 程度となる。この見積もりを用いると、降伏応力は

$$\sigma_y \sim \phi \epsilon_0 E^2 \quad (1)$$

となる。

上記の F_c の見積もりでは、粒子同士が接近した時に、一方の粒子が作る電場が他方の粒子に誘起される分極を増やす、という効果が考慮されておらず、また、表面の滑らかさや吸着物の影響は無視されている。これらについての研究も行われているが^{7),8)}、ここでは紙面の都合上省略する。ただし、上記の見積もりは全く定量性がないわけではない。実際、 $E \sim 1 \text{ kV/mm}$ に対し $\sigma_y \sim 100 \text{ Pa}$ 程度となり、実験と同程度の値を与える。 σ_y が ϕE^2 にほぼ比例すること、実験⁹⁾と一致する。また、降伏応力が粒子の半径 a に依存しない（体積分率 ϕ が同じならば）ということも、実験により（近似的にはあるが）確認されている。

さて、ここまでは、静止している流体に徐々に強い応力を加えていったとき、どこまでクラスターが耐えられるかを議論してきた。次に、応力が降伏応力を越え、流体が有限のずり速度で流動している場合を考える⁶⁾。ずり流動下では、クラスターを作ろうとする電気的な力以外に、クラスターを切ろうとする流体からの力も働く。この両者の釣り合いから、クラスターの長さ（一本のクラスターに含まれる粒子数） n を見積もると

$$n \sim \left(\frac{F_c}{a^2 \eta_0 \dot{\gamma}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

となる（ η_0 は分散媒の粘度）。すなわち、クラスターの長さは、ずり速度の $-1/2$ 乗に比例して短くなっていく。図4は計算機シミュレーションによりずり流動下でのクラスターを求めた例⁶⁾であるが、上記の予想通り、ずり速度が速い場合クラスターが短くなっていることがわかる。ただし、シミュレーションにおけるずり速度の単位は $1/t_0$ で、時間の単位 t_0 は

$$t_0 \approx \frac{\eta_0}{\epsilon_0 E^2} \quad (3)$$

である。典型的な場合（ $\eta_0 \sim 0.01 \text{ Pa s}$, $E \sim 1 \text{ kV/mm}$ ）, $t_0 \sim 1 \text{ ms}$ となる。

次に、このように短くなったクラスターによって発生する応力を見積もってみる。まず、流体中に電場に垂直な断面を考え、単位面積あたりにこの面をよぎるクラスターの

図3 電場によるクラスター形成

図4 シミュレーションで得た流動下でのクラスター構造

本数を考えてみると、これは粒子濃度だけで決まり、クラスターの長さには依らない（長いクラスターを短く切っても単位面積を通過するクラスターの本数は変わらない）ことがわかる。また、一本のクラスターが伝達する力は、電気的引力 F_e の程度であり、電場が一定ならクラスターの長さには（ほとんど）依存しない。従って、クラスターによって発生する応力は、ずり速度が増加しクラスターが短くなっても、ほとんど変化しないことになる。つまり、ずり速度に依らず電場により一定の応力増加を示すことになり、図 2(a) のビンガム流動と一致する。

4. 応答時間について

ER 流体の機械的応用を考える際、その応答時間は非常に重要である。一般に微粒子分散系 ER 流体の応答時間として、10 ms 程度の高速応答性があると言われている。この点を計算機シミュレーションで調べた結果¹⁰⁾、応答時間 T （電場を印加してから応力が増加して一定値になるまでの時間）は

$$T \sim \frac{t_0}{(\dot{\gamma} t_0)^{3/4} \phi} \quad (4)$$

となることがわかった（2 次元での結果）。実験¹¹⁾とも定性的に一致する。ずり速度が速くなると粒子間の衝突頻度が高くなりクラスター成長が速くなるのに加え、定常状態でのクラスターが短くなるので、応答時間（定常状態になるまでの時間）は短くなる。また、電場を強くしても応答は速くなるが、その効果はあまり強くない（ $T \sim 1/E^{1/2}$ ）。これは、電場が強くなると定常状態でのクラスターが長くなるためである。

5. MR 流体および EMR 流体

分散粒子として磁性粒子を用いると、磁場で粘度（応力）増加を示すマグネトロロジー（MR）流体が得られる。この場合も、磁場により磁気分極した粒子がクラスターを作るのが粘度増加の原因であり¹²⁾、降伏応力を持つビンガム流体となる。100 kA/m 程度の磁場で 50 kPa の降伏応力を発生する流体もある。

ER 流体の場合、電場を与えるための電極をずり流動を与えるためにも用いるので、電場と流動の向きが垂直に固定される。これに対し MR 流体の場合、磁場は電磁石により与えるので、流動の向きに対し斜め方向から磁場を印加することも出来る。この場合、一方向には流動しやすいが、逆方向には流動しにくいという、整流効果¹³⁾が得られる。

さらに、鉄などの磁性粒子の表面を絶縁体で被覆し、電場印加も可能にすれば、電場でも磁場でも粘度増加を示す EMR 流体が得られる。電場と磁場を同時に印加した場合、それぞれを単独で印加した場合の和より強い応力が得られるという相乗効果^{14), 15)}も得られる。また、電場と磁場の向きを直交させると¹⁶⁾、粒子が網目状の構造を形成する場合があることも見いだされている。

6. 非相溶液体混合系 ER 流体

非相溶液体混合系 ER 流体として最初にその物性とメカ

図 5 非相溶液体混合系の電場による相構造変化

ニズムが検討されたのは、旭化成により開発された、シリコン系の側鎖型高分子液晶（成分 1）とシリコンオイル（成分 2）の非相溶ブレンド¹⁷⁾である。成分 1 は高分子液晶であるが、ER 効果が観測される温度では等方相にあり、液晶性が原因で ER 効果を生じている訳ではない。この系の ER 効果のメカニズムは名大の折原ら¹⁸⁾により明らかにされた。以下にそれを概説する。

この系では、成分 1 の粘度は成分 2 の粘度よりもはるかに高い（例えば 100 倍）。また、成分 1 は成分 2 より高い誘電率（あるいは伝導度）を持つ。そして無電場下では、図 5(a) のように低粘度成分（成分 2）の連続相中に高粘度成分（成分 1）のドロプレットが分散した相構造をとっている。この状態で流動させた場合、低粘度の連続相だけで流動可能で、高粘度のドロプレットは殆ど変形する必要は無い。従って無電場下では、ブレンド全体の粘度は連続相の粘度に近い低い粘度となる。

ここに電場を印加すると、誘電率（あるいは導電率）の差により成分 1 のドロプレットが電場方向に引き伸ばされ、さらに他のドロプレットと合体して、図 5(b) のように電極間を繋ぐカラムを形成する。この状態に流動を与えると、高粘度の成分 1 も流動変形せざるを得ないので、ブレンド全体としての粘度は高粘度成分に近い高い粘度になる。ただし、高粘度成分も液体であるため、カラム構造を作っても降伏応力を持たない。また、電場をいくら強くしても、高粘度成分の粘度程度以上にはブレンドの粘度は上がらない。

このメカニズムは、山形大の小山らのグループでも詳しく検討され^{19), 20)}、別のブレンドにおいても成り立つこと、2 つの成分の粘度比を調整することで、ER 効果を制御可能なことなどが示されている。特に、無電場下でドロプレットになっている成分 1 の粘度が連続相となっている成分 2 の粘度より低い場合、電場により粘度が低下する「負の ER 効果」²¹⁾を示すことが見いだされている。

7. ER 流体の応用

ER 流体（あるいは MR 流体）については、多数の応用が提案されている。個々の構造はここには示さないが、クラッチ、ブレーキ、ダンパ、バルブ等への応用があり得ることは、容易に想像できるだろう。さらにこれらの組み合わせにより、アクチュエータ（動力源は別途必要）なども可能である。

ER 流体を用いたデバイスの利点は、機械的デバイスを用いた場合に比べ軽量であることである。これは、可動部の慣性が小さい、あるいは運動エネルギーが小さいことも意味し、ロボットなどに応用した場合、安全性が高まることが期待される。さらに、例えばクラッチなどに用いた場

図6 PVDF/PP ブレンドの電場による構造変化

合、流体を介したソフトな結合であり、粒子分散系を用いた場合、降伏応力以上の力に対し自動的にリミッターが働くという利点もある。また、ブレーキに用いた場合、非相溶液体混合系を用いれば、停止寸前にスティック・スリップなどの現象をしめさず、滑らかに、あるいは正確に停止させることが出来る。

このような観点から、ER 流体の有望な応用分野の一つとして、リハビリ機器や人間共存型ロボットなど、人間と直接触れ合う機器が注目されている。実際、旭化成の井上らを中心とするチームにより、歩行器のブレーキへの実用化・商品化に成功している。また、大阪大の古荘らによりリハビリ機器への応用研究も進んでいる²²⁾。

8. おわりに—成形加工への応用への期待—

成形加工への ER 効果の応用としては、(1)外場による流動の制御、(2)外場による構造（配向）の制御、の2つの可能性があるだろう。ここで問題となるのが、通常の成形加工で用いられる高分子材料の粘度が非常に高いことである。式(3)からも想像されるように、外場に対する応答は粘度が高くなるとともに遅くなってしまう。また、流路や金型の厚みが大きい場合、1 kV/mm 程度の電場を印加するのに非常に高い電圧を必要とすることも、問題点の一つである。従って、成形加工への応用には解決すべき問題も多いが、可能性を追及する価値は大きいと考えられる。

ここでは、ブレンドの構造制御への試み²³⁾を一つ紹介する。図6は、PP（ポリプロピレン）とPVDF（ポリフッ化ビニリデン）のブレンド（PVDFの体積分率5%、測定温度200℃）について、電場印加前と、電場（1 kV/mm）印加3秒後の構造の光学顕微鏡写真である。200℃におけるPPとPVDFの粘度はそれぞれ400および4900 Pa s、誘電率は約11と33である。高分子材料としては低粘度のものであるが、3秒という比較的短い時間内で、PVDFが図5(b)のようなカラム構造を形成していることがわかる。同様に粒子を充填した高分子材料においても、電場・磁場により粒子の配向を制御出来る可能性がある。物性の異方性の新しい制御方法への発展が期待される。

謝 辞

図6の写真を提供して頂いた、山形大学の小山清人教授および学生の鈴木達也君に感謝します。

参 考 文 献

- Winslow, W. M. : *J. Appl. Phys.*, **20**, 1137 (1949)
- ER 流体の開発と応用 (小山清人監修), (1994), シーエムシー
- Progress in Electrorheology* (Havelka, K. O. and Filisko, F. E., eds.), (1995), Plenum Press
- Block, H and Kelly : *J. P., J. Phys. D*, **21**, 1661 (1988)
- Yang, I. K. and Shine, A. D. : *J. Rheol.*, **36**, 1079 (1992)
- 滝本淳一 : 日本レオロジー学会誌, **20**, 95 (1992)
- Ikazaki, F., Kawai, A., Uchida, K., Kawakami, T., Edamura, K., Sakurai, K., Anzai, H., and Asako, Y. : *J. Phys. D*, **31**, 336 (1998)
- Hao, T. : *Langmuir*, **14**, 1256 (1998)
- Otsubo, Y., Sekine, M. and Katayama, S. : *J. Rheol.*, **36**, 479 (1992)
- Takimoto, J., Minagawa, K. and Koyama, K. : *Int. J. Mod. Phys. B*, **10**, 3037 (1996)
- Tanaka, K., Sahashi, A., Akiyama, R., and Koyama, K. : *Phys. Rev. E*, **52**, R 3325 (1995)
- Ginder, J. M. and Ceccio, S. L. : *J. Rheol.*, **39**, 211 (1995)
- Takimoto, J., Takeda, H., Masubuchi, Y. and Koyama, K. : *Int. J. Mod. Phys. B*, **13**, 2028 (1999)
- Minagawa, K., Watanabe, T., Koyama, K. and Sasaki, M. : *Langmuir*, **10**, 3926 (1994)
- Koyama, K. : *Int. J. Mod. Phys. B*, **10**, 3067 (1996)
- Koyama, K., Minagawa, K., Watanabe, T., Kumakura, Y. and Takimoto, J. : *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **58**, 195 (1995)
- Inoue, A. and Maniwa, S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 113 (1995)
- Tajiri, K., Ohta, K., Nagaya, T., Orihara, H. and Doi, M. : *J. Rheol.*, **41**, 335 (1997)
- Kimura, H., Aikawa, K., Masubuchi, Y., Takimoto, J., Koyama, K. and Uemura, T. : *J. Chem. Phys.*, **107**, 5945 (1998)
- Kimura, H., Aikawa, K., Masubuchi, Y., Takimoto, J. and Koyama, K. : *Int. J. Mod. Phys. B*, **15**, 1062 (2001)
- Kimura, H., Aikawa, K., Masubuchi, Y., Takimoto, J., Koyama, K. and Uemura, T. : *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **76**, 199 (1998)
- 坂口正道, 古荘純次, 元田英一 : 日本ロボット学会誌, **19**, 612 (2001).
- 鈴木達也, 谷口貴志, 小山清人 : 成形加工学会 '03 予稿集, 351 (2003)