

JUNE. 1976

RIIS-RR-24-8

UDC 614.838

# 産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF  
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-24-8

## 人工指の試作研究 (第2報)

—イオン交換樹脂分散系によるウインズロ効果—

杉 本 旭  
近 藤 太 二

労働省産業安全研究所  
MINISTRY OF LABOUR  
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

# 人工指の試作研究 (第2報)

—イオン交換樹脂分散系によるウインズロ効果—

杉本 旭\*・近藤 太二\*

## Test-Manufacture of Artificial Fingers

(2nd Report)

—Winslow's effect in ionic exchange resin disperse system—

by Noboru SUGIMOTO and Taiji KONDO

Winslow's effect is defined as an essentially instantaneous reversible change in apparent viscosity when a fluid is subjected to an externally applied electric field.

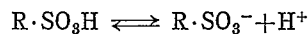
In our previous papers, we reported that the mechanism of Winslow's effect was able to be explained fully by electro-double-layer hypothesis.

Namely, the particles (disperse phase) in an electroviscous fluid should have many ionic dissociable groups. And after absorbing moisture, then dissociating ionic groups, electrodouble-layer is constructed at the surface of each particle. When voltage is externally applied in this condition, the dissociated ions of electro-double-layer move to the direction (or the opposite) of the electric field along the layer boundary, and this becomes that electric polarization is induced. This polarization gives rise to static-electric-attraction among particles, thus, as a result of inducing resistance to flowing, the apparent viscosity increases.

Under this hypothesis, the disperse phase in electroviscous fluid essentially should have many ionic dissociable groups inside. And ionic exchange resins are able to satisfy this indispensable condition.

So, as was expected, we could recognize the greatly large increase of apparent viscosity in ionic exchange resin disperse system.

Giving an instance, in strongly acidic cation exchange resin the following reaction exists.



where, R is polystyrene basic,  $SO_3H$  is ionic functional group,  $SO_3^-$  is fixed ion and  $H^+$  is counter ion.

The more moisture becomes involved, the more this reaction moves right ward. So, corresponding ionic exchange resin disperse system to the hypothesis mentioned above, electro-double-layer is of fixed ion and counter ion.

In ionic exchange resin, counter ion which is one parameter of electro-double-layer can be selected

---

\* Mechanical Engineering Research Division

relatively easily on behalf of its essential usage. So, in the result of measurements about many kinds of electro-double-layer by changing counter ion, we could recognize that Winslow's effect was relatively clearly connected with the electro-double-layer. And when the counter ion was  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ , the large induced shear stress was measured.

As of the effects of disperse medium, though we could not concretely find which property of disperse medium have an effect on Winslow's effect, we recognized that tri-2-ethylhexyltrimellitate was superior to the other materials tried here.

Like this, using ionic exchange resin as its disperse phase makes consideration about not only viscosity increment itself but also stability and response of electroviscous fluids possible.

As a result of this study, strongly basic anion exchange resin and tri-2-ethylhexyltrimellitate dispersion we here developed recorded the most typical shear stress induced, moreover had the most enough stability in ever developed.

## 1. 緒 言

電気信号を機械的力に変換する手段としてウインズロ効果がある。ウインズロ効果 (Winslow's effect) とは、ある種の粉体と液体からなる懸濁液では、その粘度が外部電界によって著しく増大する現象である。この粘度は外部電界を取り去ることによって元の粘度に戻るといふ可逆性があること、また外部電界に対する粘度変化の応答性が非常によいことなどから、応用分野は広いと言われている。

筆者らは4年前より、危険作業用ロボットにもつ人工指の小型化、多自由度化を目的とし、その制御要素であるウインズロ効果の基礎研究に入った。

本研究の第1報<sup>4)</sup>で、ウインズロ効果はコロイドの誘電異常現象として説明する所見を得た結果、イオン交換樹脂を分散相とする懸濁液においてウインズロ効果を生ずることを示唆した。この研究結果を受けて、多種のイオン交換樹脂について試みた結果、従来の電気粘性流体\* に較べて格段に高い効果を有するものを開発するに至った。また、本研究では従来不明確であったウインズロ効果のメカニズムをかなりの程度まで解明できたのでここに報告する。

## 2. ウインズロ効果とイオン交換樹脂分散系

ウインズロ効果のメカニズム<sup>2)</sup>は次のように説明することが最も妥当だと思われる。

絶縁油中に懸濁された粒子は、その表面の吸着水のため、粒子のもつ解離基が解離して電気2重層を形成している。この電気2重層は外部電界の影響により解離イオンが移動して歪を生じ分極状態となるため粒子

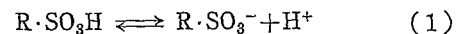
\* 第1報では電気流体と呼んだが、以後電気粘性流体 (electroviscous fluids) と呼ぶことにする。

間に静電引力が生ずる。そこで、分極に対して直角方向にせん断力が加わり、粒子が相対的に移動しようとする時抵抗を生じ、その結果、粘度が上昇する。

このように、電気粘性流体を構成する分散相粒子としての条件は、まず粒子表面にイオン解離基を有することで、しかも、それが水分の存在のもとに容易に解離しうることである。次に示すようにイオン交換樹脂はこの条件を満たしている。

一般にイオン交換樹脂は、スチレンとジビニルベンゼン (D. V. B) の重合体である高分子基体にイオン交換基を結合させたものであり、このイオン交換基は移動できない固定イオンと、それに異符号で解離性のある対立イオンからなっている。Table 1 はおもなイオン交換樹脂にの種類を示す。表中の対立イオンは、イオン交換反応によって自由に他のイオンと付け替えることができる。

イオン交換樹脂には式 (1) に示すような反応が存在する。



ここで、R は高分子基体、 $SO_3H$  はイオン交換基、 $SO_3^-$  は固定イオン、 $H^+$  は対立イオンを示しており、対立イオンを水素イオンとする強酸性陽イオン交換樹脂の例である。

この反応は含水率が高いほど右に進行し多くの対立イオンを解離し、固定イオンと対立イオンによる電気2重層を構成する。強酸性陽イオン交換樹脂の場合の例を Fig.1 に示す。

筆者らは、イオン交換樹脂分散系のウインズロ効果を確認し、さらにその特性実験を行ない、せん断力の増大 (粘度増加)、応答性、安定性という3つの観点より考察して、イオン交換樹脂によるウインズロ効果の因子について検討した。

イオン交換樹脂を分散相とした場合の有利なことは、これが微結晶セルロースやシリカゲルなどと異なり、これが用途に応じて新しいものを造り出すことができ

Table 1 Classification of ionic exchange resin  
イオン交換樹脂の種類

Ionic exchange resin	Fixed ion	Selective absorption
Strongly acidic Cation	$-SO_3^-$	$[Ba^{2+} > Pb^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}]$
Weekly acidic cation	$-COO^-$	$[>Ag^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+]$
Strongly basic anion	$-NR_3^+$	$[SO_4^{2-} > I^- > NO_3^- > CO_3^{2-}]$
Weekly basic anion	$-NH_2, -NHR, -NR_2$	$[>Br^- > Cl^- > F^-]$

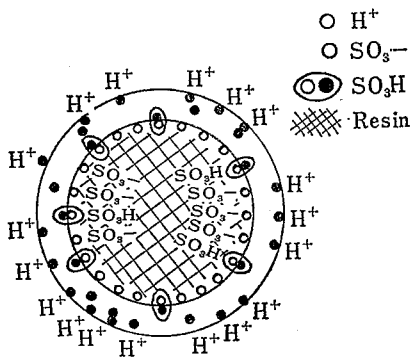


Fig. 1 Electric double layer model  
電気二重層モデル

るという点にあらう。したがって、イオン交換樹脂によるウインズロ効果を解析することによってさらにより大きな効果を生ずる分散相の設計が可能となると期待される。

### 3. 実験方法

多部電界によって変化するせん断力は共軸2重円筒型回転粘度計<sup>4)</sup>を用いて測定した。測定されるせん断応力 $\tau$ では式(2)のように懸濁液のもつ固有の粘度 $\eta_0$ とずり速度 $dv/dy$ によって生ずるせん断応力と、電界によって誘起するせん断応力 $\tau_E$ の和で示される<sup>4)</sup>。

$$\tau = -\eta_0 \frac{dv}{dy} + \tau_E \quad (2)$$

本研究ではこの $\tau_E$ を誘起せん断応力と定義し、効果の評価指標とした。

電気粘性流体の構成は次のようにして行った。まずイオン交換樹脂 1.5g を恒温槽 120°C にて3時間乾燥し、その後、温度 25°C、湿度 60% の雰囲気中に放

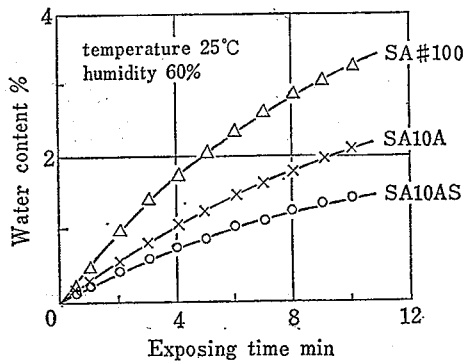


Fig. 2 Relationship between exposing time and Water content  
放置時間と含水率の関係

置して含水させたのち、分散媒を加えて電気粘性流体とする。イオン交換樹脂は非常に吸湿性が高いため、含水率のコントロールが非常に難しく、正確な含水率を直接測定することはできない。そこで、上記の条件で含水に要する時間を放置時間と定義した。なお、放置時間に対する含水率(粉体重量当たりの含水量%)の関係を Fig. 2 に示す。

また、乾燥の際、熱的劣化の激しいものについては常温容器中での真空乾燥法を採用しているが、この方法だとほとんどの場合乾燥不十分となるため、加熱乾燥法を乾燥法の基本としている。

### 4. 実験および考察

#### 4.1 含水率、電界の影響

Table 2 は今回の測定で用いたイオン交換樹脂である。Fig. 3 は最も一般的に用いられている強塩基性陰イオン交換樹脂のダイマイオン SA 10 A (三菱化成製)を分散相とする電気粘性流体の誘起せん断応力をプロットしたものである。ここでは、分散媒としては

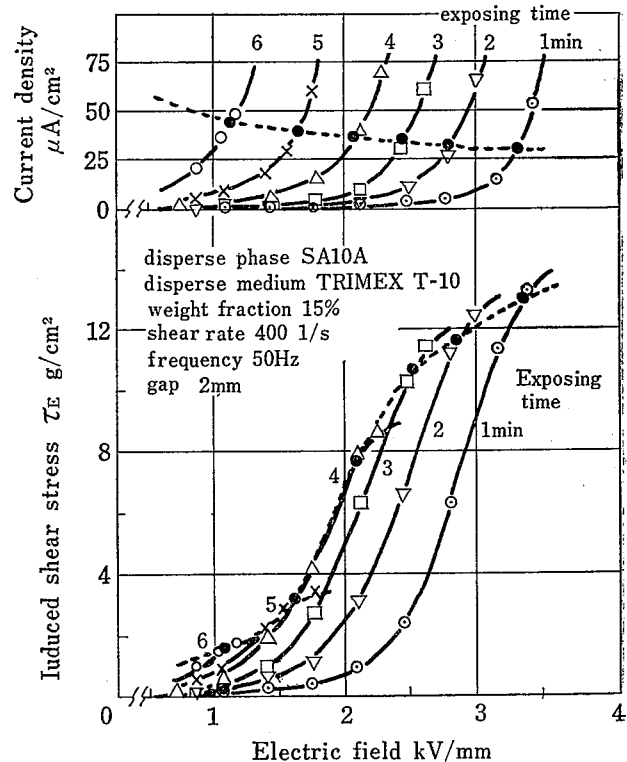


Fig. 3 Effects of Water content and Electric field, using SA 10 A as its disperse phase.  
SA 10 A における含水率・電界の影響

Table 2 Properties of ionic exchange resin  
イオン交換樹脂の性状

Ionic exchange Resin	Counter ion	Moisture content %	Exchange capacity meq/ml	Effective size mm	Max. Temperature °C
CG-120	Na <sup>+</sup>				
CG-400	Cl <sup>-</sup>				
SA 10 A	Cl <sup>-</sup>	43~47	1.3	0.504*	80
SA 10 AS	Cl <sup>-</sup>			0.177*	
SA # 100	Cl <sup>-</sup>	38~45	1.5	0.085*	80
CA 08 Y	Cl <sup>-</sup>			0.00811*	
SA 11 A	Cl <sup>-</sup>	55~65	0.85	0.35~0.55	80
PA 304	Cl <sup>-</sup>	75~85	0.4	0.35~0.55	80
PA 306 S	Cl <sup>-</sup>	66~76	0.8		
PA 312	Cl <sup>-</sup>	49~55	1.2	0.35~0.55	80
PA 320	Cl <sup>-</sup>	41~47	1.3	0.35~0.55	80
PA 412	Cl <sup>-</sup>	46~52	1.1	0.35~0.55	60
WA 10	OH <sup>-</sup>	63~69	1.2	0.35~0.55	60
WA 30	Cl <sup>-</sup>	43~55	1.5	0.35~0.55	100

\* mean diameter

トリメックス T-10 を用いている。これによると、パラメータを放置時間としているが、それぞれの放置時間に応じて明らかにウインズロ効果を生じていることがわかる。

本測定で共通していえることであるが、ある電界以上では誘起せん断応力の増加が飽和してしまい、そして時間とともにむしろ減少するといった現象がみられた。この時の電流は非常に不安定で、常に増加してゆく。この特異な電界は、SA 10 A のように大きな粒径の分散相ではより明確に現われる。ここでは、この電界を限界電界と呼び、限界電界における誘起せん断応力を誘起せん断応力最大値と定義する。これはそれぞれの電気粘性流体が安定して生ずる誘起せん断応力の上限值と解される。

Fig. 3 には含水率の影響が明確に現われている。放置時間を含水率に換えて考えれば含水率が小さいほど高電圧で急激な誘起せん断応力を生じていることがわかる。

含水率が大きいほど粘度増加の効果が大きいとこれまでいわれてきたが<sup>2)</sup>、これは低電界で十分言えることであるが、限界電界を考慮すれば、含水率を十分押えて高電界で使用すれば、むしろ大きなせん断力を取り出すことができ、しかもより安定な電気粘性流体となると思われる。この含水率が非常に小さいというこ

とは、イオン交換樹脂分散相の大きな特徴であり、従来の分散相が約 7% の含水率を要するのに対し、SA 10 A では 1% 程度で十分である。

#### 4.2 対立イオンの影響

対立イオン相違による誘起せん断応力の変化を Fig. 4 に示す。ただしここでは、イオン交換樹脂として PA 306 S を用い、分散媒をトリ 2 エチルヘキシル・トリメリテート (商品名トリメックス T-08, 花王石けん製) とし、濃度 15% 一定とした。また測定条件は、ずり速度 400 1/s, 外部電界の周波数 50Hz である。また分散相は対立イオンによっては熱的に弱いものもあるので、ここでは 20 mmHg 雰囲気にて 1 時間放置して乾燥したものをを用いている。

これによると、同一のイオン交換樹脂であっても、対立イオンの種類の相違によってウインズロ効果も大きく変わることがわかる。このように大きな差が現われる原因は、まず対立イオンの違いによって、分散相の水分親和性が異なってくることがあげられる。したがって上記の同一乾燥法では含水率に大きな差を生じてしまう。たとえば、限界電界を 5 kV/mm の試料をつくるには、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Oxalate, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> では乾燥しすぎとなり、Cl<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> では乾燥不十分である。

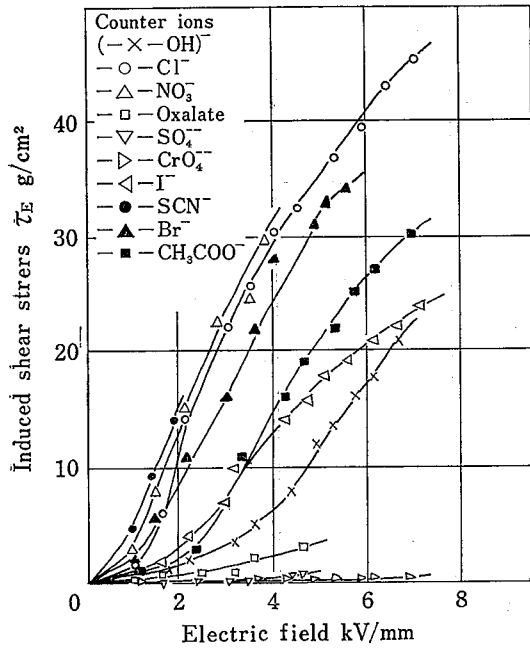


Fig. 4 Effects of counter ions (vacuum dry)  
対立イオンによる影響(真空乾燥による)

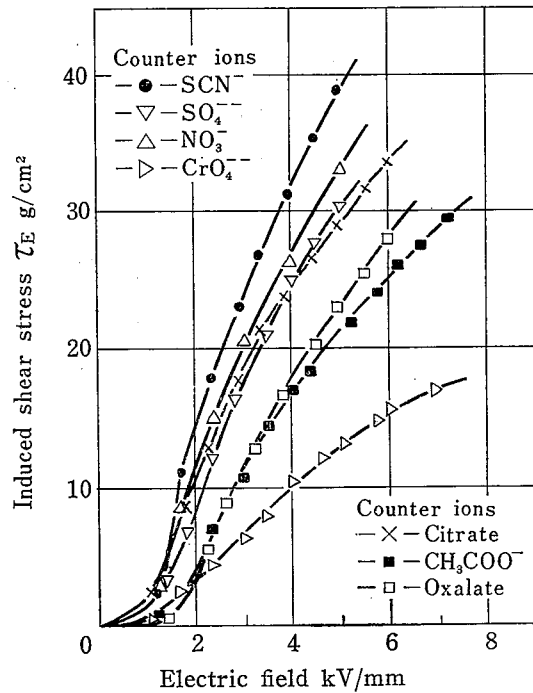


Fig. 6 Effects of counter ion (inorganic acid ions and organic acid ion)  
対立イオンによる影響(無機酸イオンおよび有機酸イオン)

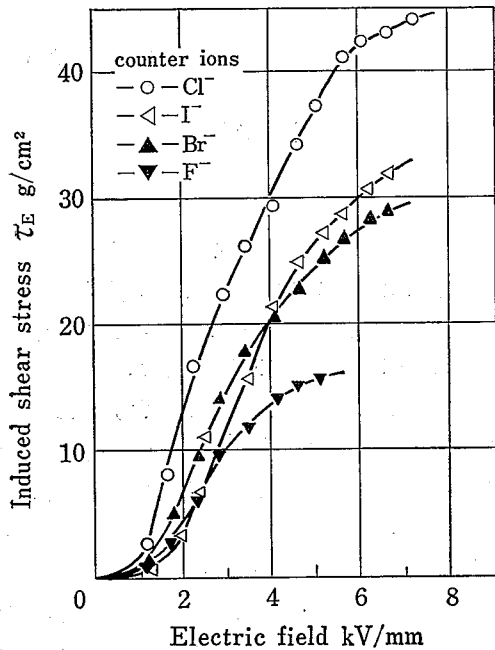


Fig. 5 Effects of counter ions (ionized atoms)

対立イオンによる影響(イオン化原子)

Fig. 5~6 は測定データの中から限界電界が 5kV/mm に最も近いものを抽出したものである。ここでは加熱乾燥法を採用した。これは SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> を対立イオンとする場合、水分との親和性が非常によいため、真空乾燥では十分に含水率が下がらず、そのため高い限界電界の電気粘性流体をつくれなことが判明した

ためである。

Fig. 5~6 によると、同じ限界電界をもつ電気粘性流体でも、その対立イオンによって効果に著しい差ができることがわかる。しかし、対立イオンの持つ特性のいずれが効果に強く影響しているかは明確でない。研究の初期的段階では、イオンの選択吸着性を示すいわゆるイオンの選択係数が高いほど誘起せん断応力最大値は大きくなると予想したが、それほど明確な法則性はないようである。筆者らが見出したのは、次に示すような対立イオンのうち水との親和性に優れたものがより大きな効果を生ずる傾向にあるということである。Table 3 は Fig. 5~6 に対応す分散相の乾燥および含水条件である。これによると、効果を大きく生ずる SCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> などは非常に乾燥しにくいことがわかる。また逆に、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> などは低温で容易に乾燥してしまい、むしろ水蒸気による強制加湿が必要となり、効果も小さいことがわかる。これは乾燥が困難な対立イオンほど水との親和性が強く、対立イオンを解離するに要する吸着水はわずかで十分であるため、安定した電気2重層となっていると推測されるが、この結論は、より多くの対立イオンについて試みてみる必要があろう。

**Table 3** Condition for dry (Limit electric field 5kV/mm)  
乾燥条件 (限界電界 5kV/mm)

counter ion	temperatur for dry °C	exposing time min
I <sup>-</sup>	120	3
Br <sup>-</sup>	120	5
Cl <sup>-</sup>	140	0
F <sup>-</sup>	120	0
OH <sup>-</sup>	—	—
SCN <sup>-</sup>	150	0
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	120	5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	135	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120	30
Citrate	120	15
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	60	—
Oxalate	120	15

このように、分散相に吸着する対立イオンは、誘起せん断応力を増加させ、また安定性を改良するための大きな要素である。しかし、体系的な検討が困難であるため、よりよい対立イオンを選定するには、ある程度試行錯誤的方法をとることになるであろう。

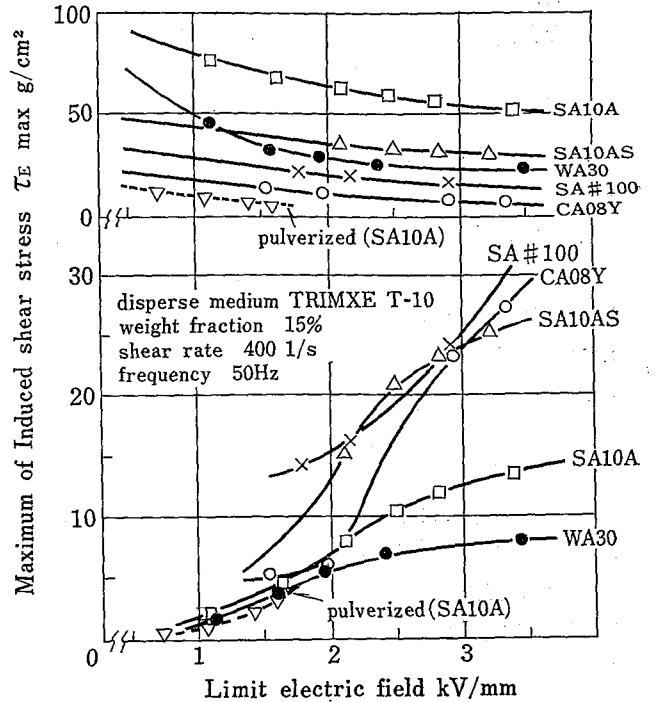
**4.3 固定イオンの影響**

Fig.7 は陰イオン交換樹脂の限界電界に対する誘起せん断応力最大値をプロットしたものであるが、固定イオンの影響をみるため、SA 10 A と WA 30 を比較すると、SA 10 A は WA 30 の約2倍の誘起せん断応力最大値を有していることがわかる。

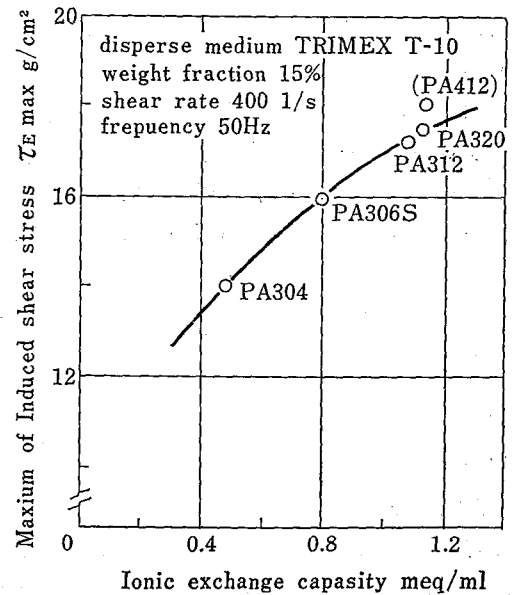
SA 10 A は強塩基性陰イオン交換樹脂であり、その固定イオンは -NR<sub>3</sub><sup>+</sup> である。また WA 30 は弱塩基性陰イオン交換樹脂であり、-NH<sub>2</sub> アミンの固定イオンを持っている。この両者の大きな相違は、強塩基性のものが対立イオンを解離しやすいのに対し、弱塩基性のものは解離しにくいいため、多くの水分を必要とする点にある。したがって、SA 10 A では、水分吸着が少ないためより安定した電気粘性流体となったのであろうと考えられる。

**4.4 イオン交換容量の影響**

Table 2 におけるポーラス型塩基性陰イオン交換樹脂 (PA 型) は架橋度を変えることによって、イオン交換容量を変化させることができる。Fig.8 は限界電界が 2.8kV/mm をもつ試料について、イオン交換容



**Fig.7** Characteristic scheme of maximum induced shear stress in case of anion exchange resins  
陰イオン交換樹脂における誘起せん断応力最大値特性



**Fig.8** Effect of ionic exchange capacity (limit electric field 2.8kV/mm)  
イオン交換容量の影響 (限界電界 2.8kV/mm)

量と誘起せん断応力最大値の関係を示したものである。図によると、イオン交換容量を増すことによって



誘起せん断応力最大値も増加する傾向にあるが、それほど大きな影響力を示していないようである。

イオン交換容量とは 1ml の樹脂が交換しうるイオン当量で定義されるものであり、固定イオンの表面密度に対応するものと考えてよい。したがって、イオン交換量は電気 2 重層を大きくするというので、ウインズロ効果に大きな影響力を持つと予想されたが、イオン交換樹脂では、どれも固定イオンの密度は非常に高いため、むしろ含水率の影響が支配的となり、イオン交換容量の相違による効果の差は余り現われなかったものと解することができる。

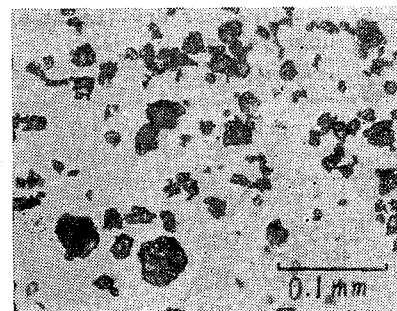
#### 4.5 粒径の影響

粒径の相違による効果への影響は Fig.7 における SA 10 A, SA 10 AS, SA # 100, および CA 08 Y を比較すればよい。これらの素材は同じものであり、Table 2 に示すように製造工程で粒径が調整されている。

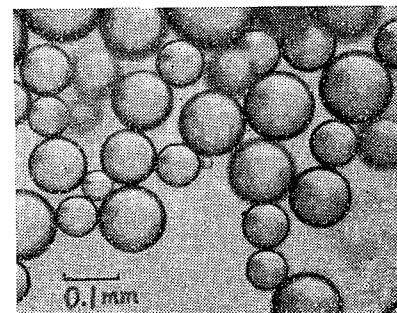
Fig.7 は横軸に限界電界をとった場合の誘起せん断応力最大値の変化、および限界電界における電流の変化を示したものである。ここに、限界電界が高くなるにつれ、電流が下がるのは、高い限界電界を有する電気粘性流体では、含水率を下げるなどして、電流を十分に押える必要があることを意味しており、電圧上昇とともに電流が下がるというものではない。

大粒の SA 10 A は比較的低い電界で誘起せん断応力を生ずるが、高い電界でも余り大きな誘起せん断応力を期待しえない。しかし、SA 10 A での特徴は大きな電流に至るまで安定性を保っていることであり、含水率が高くと限界電界を高くすることができる点である。これに対して小粒径の CA 08 Y は、わずかな電流で不安定を開始するため十分に吸着水を押し、電気抵抗を上げる必要がある。そのため、安定して誘起せん断応力を生ずるのは高電界の場合となるが、生ずる誘起せん断応力は非常に大きい。

Fig.7 における粉碎品では、限界電界という概念はほとんどみられず、低電界で不安定な電流が流れ、誘起せん断応力も非常に小さい。この粉碎品は SA 10 A を粉碎して 14μm 以下としたもので、Photo 1 (a) はその顕微鏡写真である。これによるとイオン交換樹脂が Photo 1 (b) のように球形を呈するのに対し、粉碎品では形状も一様でなく、粒度分布も比較的広い。これは従来の電気粘性流体における分散相のシリカゲル



(a)



(b)

Photo. 1 microphotograph of disprse phase  
(a) : pulverized particles of SA 10 A  
(b) : SA # 100 ionic exchange resin  
分散相の顕微鏡観察

や微結晶セルロースなどの形状や粒度分布をイオン交換樹脂に再現しようとしたものである。

粉碎品でも水分を多く吸着させれば、誘起せん断応力を生ずるが、不安定であり、短時間で減少してしまい、電流は増加しつづける。

同じ含水率では粒径の小さいほど限界電界が低く、低電界で容易に不安定となることは前述のごとくであるが、粉碎品のように粒度分布が広い場合は、それに含まれる小粒径の粒子が不安定要素となり、安定した電気粘性流体とはならないのではないかと考えられる。したがって、従来の電気粘性流体での分散相がこれに類する粒度分布をもつため、安定性に大きな問題があったのだと解される。イオン交換樹脂では、Photo 1 (b) にみるように比較的粒径はそろっており、安定した電気流体となるのであろう。したがって、粒度分布を小さくして、できるだけ粒径をそろえることが、電気粘性流体設計の大きな要素となる。

#### 4.6 分散媒の影響

Fig.9 は対立イオン Cl<sup>-</sup> とした SA 10 AS を分散相として、分散媒の影響を比較したものである。また、

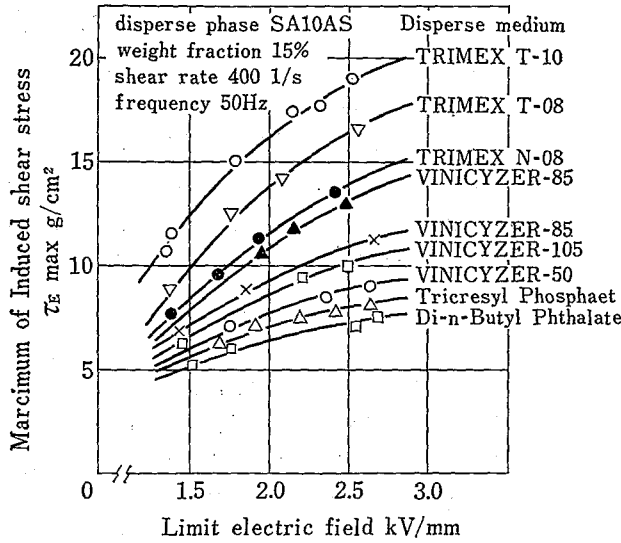


Fig.9 Effects of disperse medium  
分散媒の影響

Table 4 に測定に用いた分散媒の性状を示す。Fig. 9 によると、分散媒の相違によって、誘起せん断応力最大値に大きな差が現われている。特に、トリ 2 エチルヘキシル・トリメリテートやトリイソデシル・トリメリテートなどは非常に大きな誘起せん断応力最大値を示し、優秀な電気粘性流体の構成要素となることがわかる。

分散媒の役割は分散相粒子に外部電界が十分に作用させること、固液 2 相界面にて電気 2 重層の安定性を保つこと、および粒子間引力を大きくなるよう作用することなどであろうが、Fig. 9 および Table 4 からは、ウインズロ効果の因子を分散媒のもつ電気的特性の中に見出しえない。たとえば、測定で最も効果を示したトリイソデシル・トリメリテートと、効果の小さなジ-

イソデシル・アジペートを比較すると、体積固有抵抗、および比誘電率ともに類似した値である。つまり、分散媒は、絶縁破壊電圧が十分に高いこと、および体積固有抵抗が十分に高いことと基本的条件以外にはむしろ、分散相との親和性などの方が大きな要素になっているのではないかと考える。いずれにせよ、分散媒に関する研究は今後の大きな課題であろう。

#### 4.7 直流電界特性

Fig.10 は直流電界を印加した場合のウインズロ効果を示している。これによると、交流電界の場合と同様、限界電界が存在し、限界電界が高い試料ほど誘起せん断応力最大値も大きくなることわかる。また、

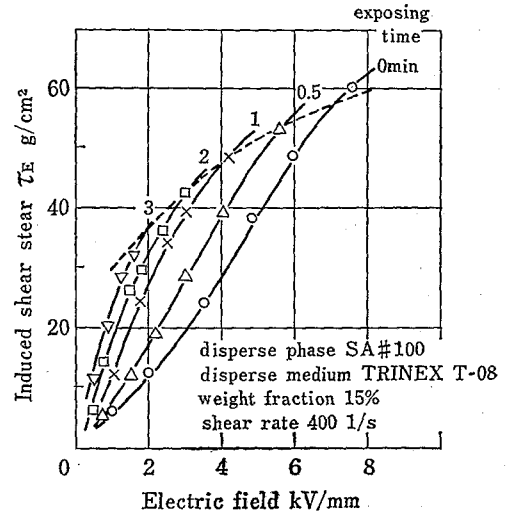


Fig.10 Induced shear stresses in case of directly applied voltage  
直流電圧による誘起せん断応力

Table 4 Properties of disperse mediums  
分散媒の性状

trading name (KAO SOAP Co. Ltd.)	properties				
	chemical name	specific gravity (20/20°C)	refractive index	specific resistance Ω cm	dielectric constant
NINICYZER -80	di-octylphthalate (DOP)	0.986	1.485	$1.30 \times 10^{11}$	4.57
-85	di-n-octylphthalate (n-DOP)	0.978	1.482	$2.44 \times 10^{10}$	4.29
-105	di-n-decylphthalate (n-DDP)	0.964	1.481	$2.13 \times 10^7$	3.95
-50	di-isodecylphthalate (DIDA)	0.918	1.450	$1.16 \times 10^{12}$	3.62
TRIMEXN-08	tri-n-octyletrimellitate	0.985	1.483	$2.08 \times 10^{11}$	4.20
T-08	tri-2-ethylhexytrimellitate	0.991	1.485	$4.26 \times 10^{11}$	4.44
T-10	tri-isodecyletrimellitate	0.975	1.485	$5.88 \times 10^{12}$	3.89
	tri-cresyl-phosphaet	1.150	1.555	$1.21 \times 10^9$	6.47
	di-n-Butyl phthalate	1.047	1.490	$6.90 \times 10^9$	5.84

放置時間が長いほど電界に対する誘起せん断応力の増加率は大きくなる。しかし、イオン交換樹脂以外の分散相では 500 V/mm 以上の直流電界で電気泳動<sup>9)</sup>を生じてしまい、粘度は増加しなくなると報告されているものが多い。これはイオン交換樹脂を分散相とする場合、安定限界内で使用していれば、固定イオンの数と、それと異極性の対立イオンの数が同数となり、粒子全体としては中性を保っているため、電気泳動を生じないのであろう。しかし従来の電気粘性流体のように、安定限界を越えて使用される場合では、解離イオンがある程度粒子表面を離れてしまうと考えられるので、粒子は固定イオンの極性の電荷を帯びることになり、電気泳動を生ずることになるであろう。電気泳動を生ずると分散媒はどちらか一方の電極板により集まってしまいうため、効果は現われない。

#### 4.8 周波数特性

Fig.11 は、SA #100 を分散相とする電気粘性流体の周波数特性である。ここでは、外部電界は試料の限界電界を越えないよう 2kV/mm で測定している。これによると、100~200Hz までは、どの試料も周波数増加に対する誘起せん断応力の減少率はほぼ等しいが、これを越える周波数では、含水率が高いほど広範囲の周波数域で高い誘起せん断応力を保っているようである。このように、含水率が高いほど応答性がよいということはイオン交換樹脂が同じである場合、限界電界の高い試料、つまり誘起せん断応力最大値の大きな試料ほど応答性は低くなると解される。したがって、高

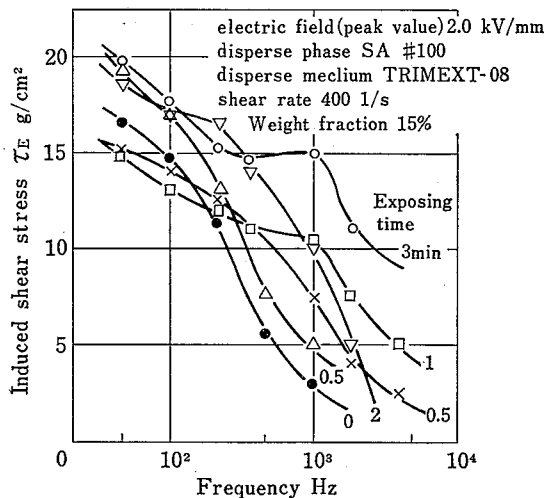


Fig.11 Effects of frequency 周波数特性

い応答性を要求する場合は、吸着水量を多くし、また誘起せん断応力は分散相濃度を増すことによってその低下分を補うことになる。

水分吸着によって応答性がよくなるのは、含水によって電気2重層が成長し、粒子表面から比較的離れた動きやすいイオンが増加するためであろうが、それらのイオンは固定イオンとの引力が弱いので高電界では容易に電気2重層を離れてしまうため安定性の点に問題が生まれる。イオン交換樹脂ではむしろ安定性を確保するため十分含水率を押えており、従来の電気粘性流体に比べ応答性が低い結果が生じたのであろう。そこで、応答性を改良するためには、上記の含水率をあげ方法の他に、小粒径の分散相を使用することが考えられる。小粒径の粒子になるほど粒子の分極に要する時間は短くなり、これは周波数応答が粒径の2乗に反比例すると報じられている<sup>9)</sup>点から言えることである。また、上述のように、イオン交換樹脂では粒径が小さいほど大きな誘起せん断応力を安定して生ずるということ、また懸濁液としての安定が良くなることなど考え合わせ、粒径の小さなイオン交換樹脂の開発が望まれる。

#### 4.9 経時変化

実験は含水率の差によって限界電界の異なる3種類の試料について印加電界のピーク値 5,656 V/mm (実効値 4,000 V/mm, 周波数 50Hz) で行なった。試料 1, 2, 3はそれぞれ 7kV/mm 以上, 5.7kV/mm, 5.3kV/mm の限界電界を有している。

Fig.12 は経時特性を示している。実験方法は未使用の電気粘性流体に上記の電界を印加して15分間測定し、次に3分間の空回転の後再び15分間電界をかける

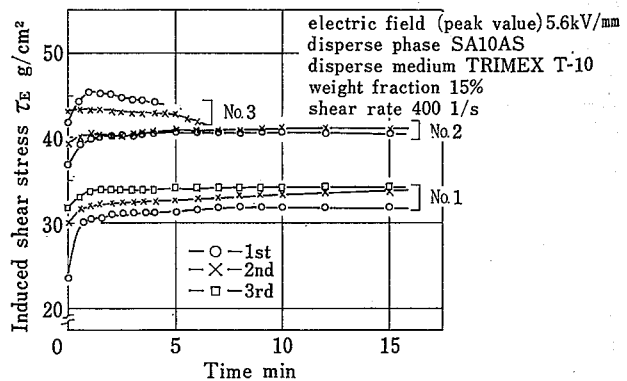


Fig.12 Electric stability of electroviscous fluid 電気粘性流体の電氣的安定性

といった方法をせん断応力が変化しなくなるまで行なう。

これによると、印加する電界より高い限界電界を有する電気粘性流体では、経時的にまた回をおうごとに誘起せん断応力は増大してゆき定常になるのに長時間を要する。また、電圧印加直後の誘起せん断応力は、定常値に対して、1回目68.8%、2回目88.3%、3回目95%となり回をおうごとに応答性がよくなっている。試料2は印加電界と限界電界が非常に近いものであるが、1回目91.1%、2回目96.4%と応答性にすぐれ、定常値となる時間も短い。しかし試料3のように、印加する電界が限界電界を越えている場合は、電流が不安定に増大してしまい、実験を中止せざるをえなかった。

このように、加える電界が限界電界に近い試料を中心に、限界電界が高いものは時間とともに増大し、限界電界が低いものは減少するという傾向は次のように解することができる。

固定イオンから対立イオンを引き離し、可動性イオンに移行させるいわゆる電気2重層の形成の直接原因は電界であって、吸着水は単に、固定・対立両イオン間引力を下げるに過ぎない。また対立イオンを引き離すには、吸着水に応じて定まるある最低電圧以上の電圧が必要であり、その結果、可動性となるイオンは時間とともに増大してゆきある一定値に達する。この対立イオンを固定イオンから引き離す最低の電圧は解着電圧<sup>7)</sup> (desorption voltage) と言われるものであり、吸着水が多いほどこの解着電圧は低いと思われる。さらに印加する電界を増加してゆくと、可動性対立イオンは粒子表面上の拘束を離れ、自由イオンとして電荷を運ぶ担体に移行し、不安定な電流を増大させる。そして、対立イオンの自由イオン化の過程も時間とともに進行し、ある状態に収束するであろう。

この考察をもとにして Fig.13 をみると、これは限界電界約 4.5kV/mm の試料の電界増加に対する誘起せん断応力の変化を、3回に分けてプロットしたものであるが、限界電界を越えて印加したあとの2回目の測定では、1回目と比較して低電界では誘起せん断応力の増加、高電界では低下している。これは解着電圧を越えるような印加電界にさらされることによって多くの対立イオンが可動性となり、分極を大きくした反面、限界電界以上の印加のため、可動性イオンの一部が自由イオン化し、分極を低下させたためだと説明

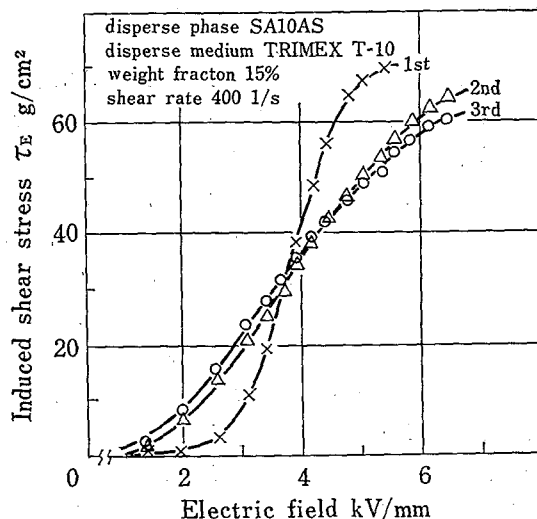
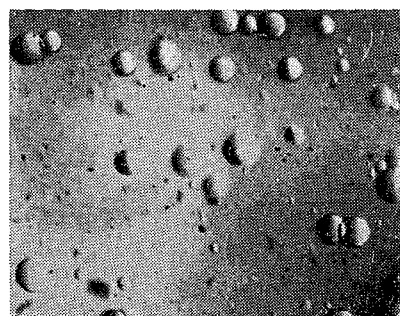
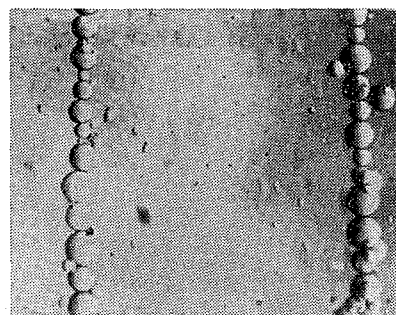


Fig.13 Effects of the number of trial 測定回数による影響



(a)



(b)

Photo.2 Induced chains of spherical particles  
(a) Random distribution of particles before voltage applied  
(b) Construction of chains between electrode by means of voltage

電界印加により構成する球形粒子の鎖

される。これらの考察より、解着電圧を低くし、限界電界を高くして、その差をできるだけ大きくすることが電気粘性流体設計のポイントとなることがわかる。

#### 4.10 ウィンズロ効果の顕微鏡観察

Photo 2 (a) は無電界においてはほぼランダムな分布をとって分散媒中に浮遊しているイオン交換樹脂である。同じく(b)は電界を印加することにより、電極板間に構成された粒子の架橋構造である。また Photo 3 は分散相を粉砕品とした場合の架橋構造である。この両者を比較すると、大きく異なる点は、電界印加後の粒子接触のしかたである。それらのモデルを Fig.14 に示す。図に示すように、分極粒子が結合した部分は、異極性電荷が向かいあうわけであるから、コンデンサの性格を持っている。したがって、あまり電圧が高くと、一方の電荷が相手側に移ってしまういわゆるコンデンサの絶縁破壊という現象が生ずると考えられる。

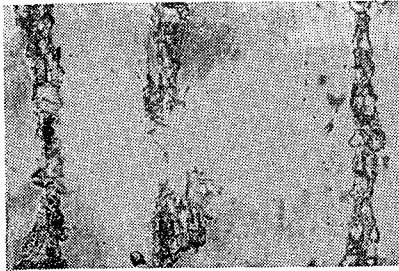


Photo. 3 Induced chains of pulverized ionic exchange resin after voltage applied  
粉砕品の場合の架橋構造

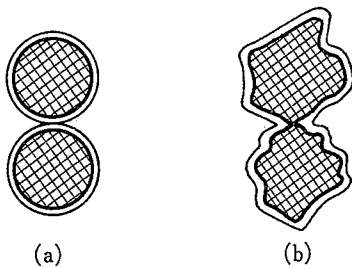


Fig.14 Contact models of two particles  
(a) : Spherical particles  
(b) : Pulverized particles  
粒子接触モデル

つまり、電気粘性流体における限界電界とは、このコンデンサの絶縁耐圧に対応するものである。したがって、Photo 3 のように鋭端部で粒子接触するものは絶縁耐圧が非常に低いのに対し、イオン交換樹脂のように、正確な球形を呈するものは絶縁耐圧は高いため、より安定した電気粘性流体を構成しうると考えられる。

#### 5. 結 言

これまで、電気2重層ウィンズロ効果に大きく関係しているという予想はあったが、今回、イオン交換樹脂を用い、対立イオンを変化させて電気2重層の多層について検討した結果、電気2重層とウィンズロ効果が比較的明確に結びつけられたと考えられる。

イオン交換樹脂は、現在200種以上にものぼっており、さらに用途に応じて比較的容易に開発しうるのであるため、ウィンズロ効果の因子について検討するには最適の物質と言えよう。したがって、イオン交換樹脂を用いたウィンズロ効果の今後の研究は具体的でかつ大きな進展を期待しうるものと思われる。

また、筆者らの研究は、本研究結果を元に、電気粘性流体の開発研究とともに、人工指の駆動装置としてのウィンズロクラッチ開発研究へと進展させてゆくつもりである。

(昭和51年3月19日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) W.M. Winslow, J. Appl. Phys., 20 (1949), 1137
- 2) 加藤・杉本, 電気学会誌, 91-1 (昭46-1), 7
- 3) 笹田・岸, 機論, 41-342 (昭50-2), 568
- 4) 近藤・杉本, 産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-22-3, (1973), 4
- 5) 林・大石, 応用物理, 42-11 (昭48-11), 1112
- 6) G. Schwarz, J. Phys. Chem., 34 (1930), 598
- 7) 岡小天・中田修, 固体誘電体論, (昭42), 103, 岩波書店

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-24-8

---

昭和 51 年 6 月 15 日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

〒 108 東京都港区芝 5 丁目 35 番 1 号  
電話 (03) 453-8411 (代)

印刷所 新日本印刷株式会社

---

UDC 007.5 : 62-52/54

人工指の試作研究 (第2報)

——イオン交換樹脂分散系によるウインズロ効果——

杉本 旭, 近藤太二

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-24-8, 1~12 (1976)

ウインズロ効果とは懸濁液 (電気粘性流体) の粘度が外部電界によって増大する現象であるが, 本研究では分散相としてイオン交換樹脂を用いることにより, より大きな効果を生じ安定な電気流体の開発を行なった。

イオン交換樹脂の場合の電気2重層は固定イオンと対立イオンから構成されており, 本研究では対立イオンを変化することにより, 多種の電気2重層を構成し, 電気2重層とウインズロ効果の関係を明確にした。

(図 14, 写真 3, 表 4, 参 7)



UDC 007.5 : 62-52/54

Test-Manufacture of Artificial Fingers (2nd Report).

——Winslow's effect in ionic exchange resin disperse system——

by Noboru Sugimoto and Taiji Kondo

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety, RIIS-RR-24-8, 1~12 (1976)

Winslow's effect is defined as an essentially instantaneous reversible change in apparent viscosity when a fluid is subjected to an externally applied electric field.

It is said that the mechanism of Winslow's effect is able to be explained fully by the electro-double-layer hypothesis.

In this report, adopting the hypothesis, a new electroviscous fluid, which had ionic exchange resin as its disperse phase was introduced.

Using ionic exchange resin its disperse phase makes consideration about not only viscosity increment itself but stability and response of electroviscous fluids possible.

As a result of this study, ionic exchange resin and Tri-2-ethylhexyltrimellitate dispersion was developed, which induced the most typical shear stress moreover had the most enough stability in ever developed.

(14 Figures, 3 Photos, 4 Tables, 7 References)

