

令和 2 年 7 月 3 日現在

機関番号：34412

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05064

研究課題名(和文) ナノ空間流体の非線形性生成メカニズムの極限微視的計測による検証

研究課題名(英文) Elucidating nonlinear dynamics of nanometer-scale fluids with microscopic experimental study

研究代表者

影島 賢巳 (Kageshima, Masami)

大阪電気通信大学・工学部・教授

研究者番号：90251355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ空間に拘束された流体の非線形性を、粘弾性計測に最適化した自作原子間力顕微鏡(AFM)を用いて微視的視点から計測した。特徴的な潤滑特性で知られる水和状態の生体適合性高分子MPCを親水性の表面の間に拘束し、ナノメートルからサブナノメートルの範囲でシア振幅を掃引して粘弾性の振幅依存性を計測した。振幅によって劇的に変化する特徴的な粘性挙動を観測し、高分子鎖と水分子がそれぞれ滑り運動においてどのような役割を演じているかの観点から考察した。この研究に加えて、AFMを用いた粘弾性計測手法を応用して、臨界状態の2成分液体中の表面間に作用する特異的な複素力学応答の面間距離依存性を計測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工関節などの潤滑剤としての応用が期待される生体適合性高分子の水和状態でのシア特性を計測し、水と高分子が複雑に表面と作用して、非線形性に結びつく特徴的な摩擦・潤滑特性を生じることを実験的に示した。これによって、非線形性の起源について分子レベルの洞察を与えることができるとともに、応用上重要な狭い空間内の流体の摩擦・潤滑特性が、バルク流体のそれとは異なる特徴的なものであることを示した。また、臨界2成分系中での複素力学応答計測では、臨界カシミール効果や粘性異常等の興味深い現象について、前例の少ないナノメートルレベルの実験データを提供し、相転移・臨界現象の物理の最先端に貢献する可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Nonlinear behavior of nano-confined fluid was experimentally analyzed from a microscopic viewpoint. Atomic force microscopy (AFM) specially tuned for shear viscoelasticity analysis was utilized. Bio-compatible polymer MPC noted for its characteristic lubricity in a hydrated state was constrained between two hydrophilic surfaces to analyze its shear viscoelasticity while the shear amplitude was swept from nanometer to subnanometer level. It was found that the viscous property was classified into drastically contrasting regimes depending on the amplitude range. This remarkable behavior was interpreted from the roles played by polymers and water molecules during the sliding motion. In addition, characteristic complex mechanical interaction between two surfaces placed in near-critical binary mixture was detected using the similar viscoelasticity analysis technique based on AFM.

研究分野：表面・界面物理、ソフトマター物理

キーワード：非線形性 原子間力顕微鏡 生体適合性高分子 粘弾性 シア 臨界状態 相分離

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

流体の非線形性は巨視的なバルク流体において出現するものがまずよく知られていた。それに加え、ナノメータースケールの空間に拘束された状態では、バルクではニュートン流体であると考えられていた水のような液体でも特異な非線形性を呈することが、研究代表者を含めたいくつかのグループから報告されてきた。これらについては、分子的な起源によるものであると一般的に言われているが、実際にナノ空間で実験的に計測した例は多くない。特に、応用上重要な高分子と液体の複合系においては、ナノスケールでの計測例が極めて少ない。

また、2成分系の臨界状態で現れる特異的な力学的性質も粘弾性に反映されるはずであるが、これについては、巨視的視点に立った理論が主であり、実験的にもナノ空間で、かつ粘弾性という複素応答として計測した例は見られない。

2. 研究の目的

応用上重要な高分子と液体の複合系などの流体のナノ空間での非線形流動性を分子レベルで実験的に検証するため、微小振幅の摂動に対する応答をナノメータースケールで計測し、得られた粘弾性から、非線形流動性の起源について分子的描像に基づいて考察する。

また、同様の方法で、臨界状態の2成分系中において、特にナノメーターレベルの距離で相対した表面間の力学的相互作用を、複素量として計測し、臨界現象の研究の新たな局面を拓くことも目的とする。

3. 研究の方法

生体適合性を有する高分子の一つである 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) を研究の中心試料として用いた。ホスホリルコリン基が強い分極を持つため、MPC 高い親水性を示す。MPC は水和状態で良好な潤滑性を持つため、人工関節への応用などが期待されている。計測方法としては、研究代表者オリジナルの実験装置である広帯域磁気変調型の原子間力顕微鏡 (AFM) をシア計測に適用して用いた。AFM 用カンチレバーに貼り付けたコロイド球を探針として用いて、制御された磁場によってカンチレバーにねじれ振動を起こさせて探針にシア運動をさせた。水中で水和した試料基板の上でこの振動をロックイン検出し、粘性の指標としての緩和時間を算出した。基板の位置を変えながら、掃引した振幅によって緩和時間が変化する様子を観測した。

また、装置に温度制御機構を組み込んで、2,6-ジメチルピリジン(ルチジン)を重量分率 0.29 で水と混合した 2 成分系を相分離の臨界温度に近い状態にし、その中に親水性のマイカ基板とガラスコロイド球を取り付けた AFM カンチレバーを置き、後者を振動させて両者の間での複素力学的相互作用を検出し、得られたデータから臨界カシミール効果と見られる力と、粘性の異常の両方を導いた。

4. 研究成果

(1) 高分子 液体複合系のナノ空間での非線形性に関する研究

試料基板を探針に接近させながら、途中で何回か接近動作を止めてシア振幅を掃引したデータを、図 1 に示す。図 1 (a) は、探針先端 基板間のギャップ距離と両者間の荷重力 (斥力) の関係である。ギャップ距離は、試料基板の移動量とカンチレバーの静的変位量から求めている。探針 基板間の力がおよそ $2.5 \mu\text{N}$ を超えたところで、MPC 分子がほぼ完全に圧縮されたと見られるので、この状態をギャップ距離ゼロと判断している。約 300 nm 程度の距離から有意な斥力が探針 基板間に作用しているのがわかる。これは、基板と親水性探針の両側に吸着した MPC 分子鎖同士が相互作用し始めているためであると推測される。図 1 (a) 中にドットで表示した条件で振幅掃引を行った結果を図 1 (b) に示す。荷重の増加に伴って相互作用面積が増加するのをスケールするため、試料をマクスウェル模型に変換した際の弾性係数 k_s' と粘性抵抗係数 R_s' の比である緩和時間 $\tau = R_s'/k_s'$ を粘性の指標としている。このプロファイルを見ると、振幅の

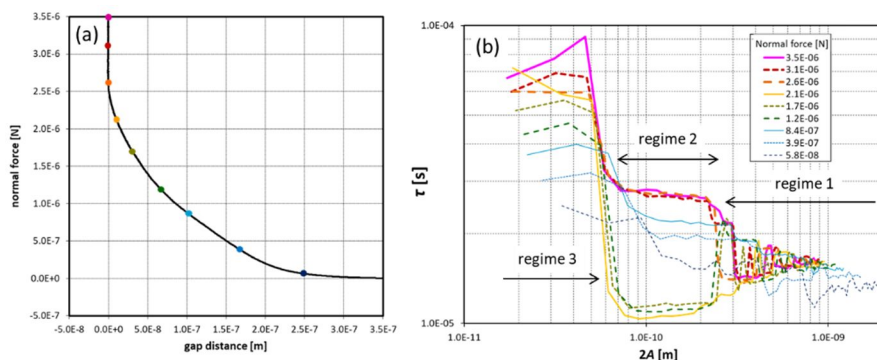


図 1 (a)MPC 吸着 Si 基板とガラスコロイド探針間のギャップ距離と荷重力の関係。(b)探針の peak-to-peak のシア振幅 $2A$ を掃引した際の緩和時間 τ の変化の様子を、(a)中にドットで示した条件で計測したデータ。

値によって3種類の挙動の領域に分けられる。peak-to-peak 振幅 $2A$ が約 0.2 nm 以上の領域 (regime 1) では、不規則に二値の間を振動している。この特徴は、ギャップ距離が 100 nm を大きく超える距離でも観測されていることから見て、固体同士の摩擦の際に凝着と滑りを繰り返すいわゆるスティック=スリップ運動によるものではないことがわかる。上下の分枝の間隙は振幅の減少とともに大きく開いていく。 $2A$ が 0.2 nm を下回ると (regime 2)、上下のいずれかの分枝に落ちて、二値性を残したまま安定化するのがある。上下のどちらの分枝を取るかは確率的に見えるが、荷重が増加していくと上の分枝を取りやすくなる傾向がある。下の分枝での τ の値は荷重力への依存性を示していないのに対し、上の分枝は $1 \mu\text{N}$ 以下の荷重では明らかに荷重に依存している。regime 1, 2 のどちらにおいても、分枝間の跳びのない部分ではプロファイルはほぼ平坦になっているので、ニュートン流体的な挙動をしていると言える。 $2A$ が 0.06 nm を下回ると (regime 3) 二値性は消失し、緩和時間は荷重とともに単調に増加するようになる。

上記の挙動のメカニズムを考察するため、MPC でコートしていない Si 基板で対照実験を行った。使用した探針は同一のガラスコロイド探針である。結果のプロファイルを図 2 に示す。各グラフの意味は図 1 の場合と同様である。図 2 (a) では、図 1 (a) に見られた広い距離レンジでの荷重力の変化が見られず、ギャップ距離のわずかな変動 (カンチレバーの静的変位計測のノイズによるもの) を除き、ほとんどギャップ距離ゼロのまま力が増加していく。これは、固体同士の接触であることを反映している。一方、図 2 (b) では、やはり約 0.2 nm 以上の振幅 (regime 1) で規則な二値振動が観測されるが、それ以下 (regime 2) では最も荷重力の弱い 110 nN のプロファイルで下の分枝を取る兆候があるほかは、すべて regime 1 の上側の包絡線の延長上にあり、荷重力の大きさへの依存性もほとんど見られない。最も弱い荷重では、探針と基板の間に水分子が最も介在しやすいと推測されるので、わずかに見られた下の分枝が水分子を介在した滑り、それ以外が固体同士の接触における滑りではないかと考えられる。荷重力への依存性がほとんど見られないのも、固体同士の摩擦だと考えれば理解できる。regime 1 で観測された二値的不安定性も、探針が動く際に、水分子が界面に介在するか否かで決まると推測される。

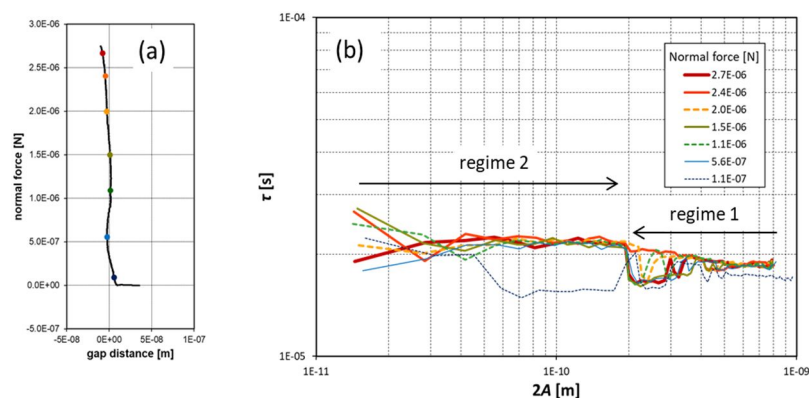


図 2 (a)吸着物のない Si 基板とガラスコロイド探針間のギャップ距離と荷重力の関係。(b)探針の peak-to-peak のシア振幅 $2A$ を掃引した際の緩和時間 τ の変化の様子を、(a)中にドットで示した条件で計測したデータ。

以上の考察は、図 1 の MPC コート試料のデータを解釈するうえで重要な鍵になる。図 1 (a)を見ると、 $2.5 \mu\text{N}$ 以下の荷重力では探針と基板が固体同士で直接接触することは起こりえないにもかかわらず、図 1 (b)のデータでは二値性が見られている。水分子による滑りが支配的な役割をする滑りが起きる場合が下の分枝、より固体的な相互作用が加わった場合、すなわち高分子鎖が探針と基板の間の両方に架橋するような形で滑っているのが上の分枝に相当するのではないかと考えられる。この解釈は、regime 2 の下の分枝が荷重力への依存を示さないこととも整合している。最も振幅の小さい regime 3 の領域では、滑りは起こらず、表面間に挟まれた流体のシア特性がそのまま反映されていると考えられる。

さらに、もう 1 つの対照実験を、ガラスコロイド球の代わりに、ほぼ同サイズのグラッシーカーボン球を探針として行った。グラッシーカーボンは、ほとんど sp^2 結合だけで 2 次元的に結合した炭素原子の層が、少量の sp^3 結合で立体的に結びつけられた構造を持つので、 sp^2 的性格が強く、親水性が極めて弱い。試料は MPC 吸着 Si 基板である。図 1、図 2 と同様に測定した結果を図 3 に示す。図 3 (a)のプロファイルを見ると、300 nN 以上の荷重力では、ギャップ距離がほとんどゼロのまま力が増している、固体間接触に近いように見える。実際には、この荷重領域でも、試料の弾性が荷重とともにわずかに増加している、少量の MPC 分子はギャップ中に残存していると考えられる。図 3 (b)のプロファイルでは、図 1 (b)、図 2 (b)で見られた二値的性格が完全に消えている。このことから、二値的性格には、MPC 分子の有無よりも、それが両方の表面に強く吸着するか否かが反映されているのではないかと考えられる。

以上の結果より、以下のような描像が示唆されたと考える。まず、水和状態の MPC を挟んだ親水性表面間の滑り運動は、水分子に接した面での滑りによってまず決まる。ただし、その両表面間に高分子鎖が吸着して架橋状態のようになると、それを介した作用が界面全体の滑りを支配

するため、粘性が不連続に変化すると考えられる。シアの振幅が変化すると、高分子鎖の吸着脱離の状況が変わるため、粘性が振幅に依存して変化するのではないかというのが、ここまでの結論である。

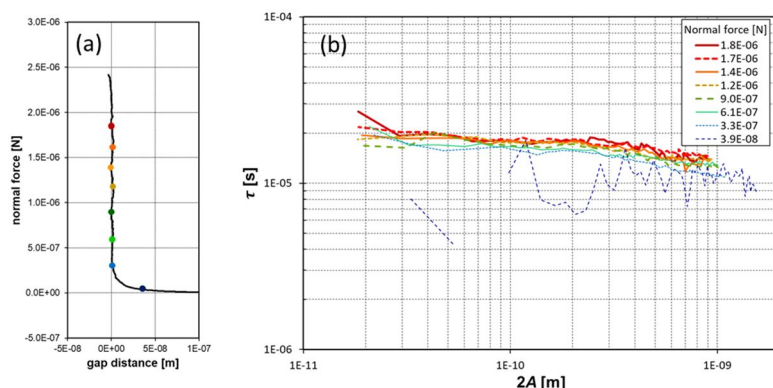


図3 (a)MPC 吸着 Si 基板とグラッシーカーボン探針間のギャップ距離と荷重力の関係。(b)探針の peak-to-peak のシア振幅 $2A$ を掃引した際の緩和時間 τ の変化の様子を、(a)中にドットで示した条件で計測したデータ。38 nN のプロファイルの一部は、ノイズの影響で負になるので対数表示されていない。

(2) 臨界 2 成分系のナノ空間における複素力学応答に関する研究

ルチジン 水の混合物系を、約 34.0 の 2 次相転移（相分離）温度をわずかに下回る臨界状態に置き、直径約 15 μm のガラスコロイド球を接着した AFM の力センサーに変調を与えてロックイン検出することで、マイカ（白雲母）基板とコロイド球の間の相互作用力の勾配 $\partial F/\partial z$ 、およびコロイド球の受ける粘性抵抗力の係数 γ を、探針 基板間距離 z の関数として同時に計測した。結果を図 4 に示す。図 4 (a) の力勾配は、臨界温度 T_c に近づくにつれて近距離域で急激に負に増大するようになる。これは、臨界カシミール効果によって斥力が生じていることを意味する。水 - ルチジン系では、親水性表面同士の臨界カシミール効果は通常は引力になる。斥力となったのは、マイカ表面から放出されたカリウムイオンが、水とルチジンとで異なる溶解度を持つため、臨界カシミール効果と協調した静電反発力が生じたためと考えられる。いっぽう、図 4 (b) の粘性抵抗係数 γ は、 z が 20 nm より大きい領域では、相関長 ξ の温度依存性 $\xi = \xi_0(1 - T/T_c)^{-0.63}$ におおむね比例する傾向を示し、先行研究と整合するが、 z が小さくなるにつれ不一致が大きくなる傾向にあった。

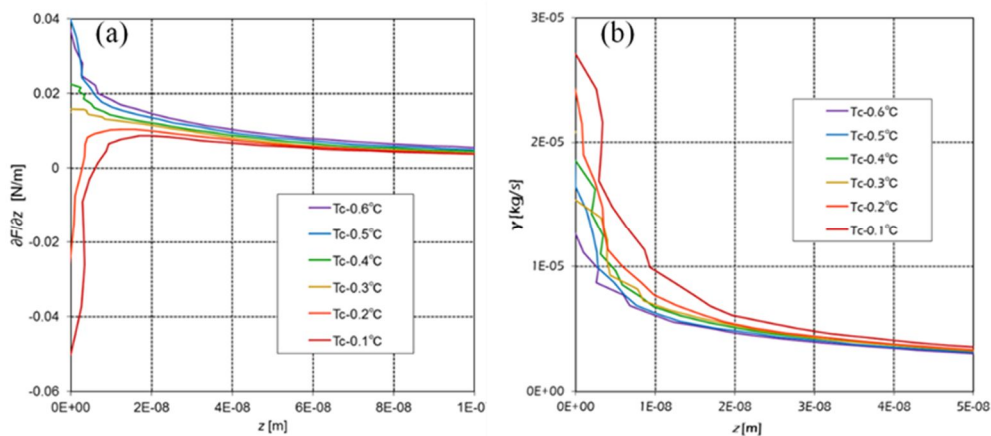


図4 T_c - 0.6 から -0.1 の範囲で計測された力勾配(a)と粘性抵抗係数(b)の z 依存性。

これらの結果は、最終的な結論を導くにはまだ遠いが、この実験手法をもちいることによって、ナノメータスケールの距離、特に、相関長 ξ と同程度もしくはそれ以下の距離レンジにおける臨界カシミール効果の検出の可能性が示されたことは、大きな意義があると考えられる。また、粘性についても、これまで多くの場合に研究されてきたバルクの粘性とは異なる可能性があると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 影島賢巳
2. 発表標題 ナノメートルスケールソフトマター系のダイナミクスに関する最近の研究展開
3. 学会等名 第6回 構造機能と計測分析「さきがけ」その後研究会2017（先端分析・機能創発研究会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 影島賢巳
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いた臨界カシミール効果の検出
3. 学会等名 第15回バイオオプティクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 影島賢巳
2. 発表標題 温度可変原子間力顕微鏡を用いた臨界カシミール効果の計測
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 影島賢巳
2. 発表標題 原子間力顕微鏡を用いた臨界カシミール効果の検出
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kageshima, S. Itoh, K. Fukuzawa
2. 発表標題 Non-Newtonian behavior of hydrated polymer under shear with ultrasml amplitude
3. 学会等名 10th Liquid Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 影島賢巳, 伊藤伸太郎, 福澤健二
2. 発表標題 微小振幅シアで計測した水和高分子の非線形性
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masami Kageshima
2. 発表標題 Nanospace Fluids under Minimal Amplitude Shear
3. 学会等名 EMN Meeting on Droplets (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 影島賢巳
2. 発表標題 臨界2成分系における臨界カシミール効果と粘性の挙動の計測
3. 学会等名 第9回ソフトマター研究会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	福澤 健二 (Fukuzawa Kenji) (60324448)	名古屋大学・工学研究科・教授 (13901)	
連携研究者	伊藤 伸太郎 (Shintaro Itoh) (50377826)	名古屋大学・工学研究科・准教授 (13901)	