

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560064

研究課題名(和文) ディスクEMSシステムによる低粘性スペクトロスコピー法の開発

研究課題名(英文) Development of Disk-type EMS system for spectroscopy of low viscosity measurement

研究代表者

細田 真妃子 (Hosoda, Maiko)

東京電機大学・理工学部・准教授

研究者番号：40366406

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ディスク型EMS(電磁回転式)粘性測定装置をさらに高性能化した。これにより10mPa s以下の粘性領域における流体の力学物性計測の標準を提供できる。これを用いて純水などの典型的な低粘性液体の低ずり速度における粘性を測定した結果、従来法では測定できない低いずり速度領域においてこれらがニュートン粘性を示すことを確認した。さらにある種のたんぱく質水溶液において、温度上昇に伴う表面からの溶液の蒸発に伴い、タンパク質分子濃度が上昇して凝集を示す前駆現象を極めて高い精度で検出することができたほか、これまで測定不可能であった表面に吸着した分子膜が示す2次元粘性粘弾性計測の可能性が見出された。

研究成果の概要(英文)：We developed a new system for the measurement of the mechanical properties of the fluids, such as the viscosity and the elasticity for the bulk materials. It is also effective for the layers formed on the liquid surface; we could successfully observe the two-dimensional viscosity of the adsorbed surface layer of the surfactant molecules on the aqueous solutions. The surface viscosity is important property of the monomolecular layers called Langmuir films, and its accurate determination would provide unique information of the condensation state of these two-dimensional materials. The most remarkable point of the technique is that we can remotely measure the viscosity of the sample in the completely confined environment. It would also be an advantage when it is applied for the measurement of the mechanical properties of fragile Langmuir films, since the films are quite sensitive for the external stimulation including the insertion of the mechanical probe.

研究分野：機能性レオロジー

キーワード：粘性 弾性 粘弾性

1. 研究開始当初の背景

当研究代表者をメンバーとするグループは純水程度の低粘性 (~1 mPa·s) を 1% 以上の高い精度で測定できる簡便かつ迅速な新しいレオロジー計測システムの開発に成功した。この手法は他にも、電磁相互作用による遠隔トルク印加、及びこれを利用した密閉環境下での測定を可能にするという際立った特徴により、これまでのレオロジー計測にとって未開の領域を開く新規の計測手法となりうる。

このシステムは遠隔操作によるトルク印加であるために、試料による機器の汚染あるいは機器側からの試料汚染の心配がなく、かつセルはディスポーザブル使用が可能であるため、例えば生体系試料や毒性の強い物質などについても比較的簡便に適用することが可能である。従来の粘性測定装置においては試料と機器側のセンサーが機械的に接することが必須であったため、測定ごとに機器を洗浄する洗浄水が厳重な廃棄処理の対象となっていたことを考えれば、これはレオロジー計測にとって画期的な利点である。また必要な試料用量も 1 mL 程度と十分に少量であり、貴重・希少な試料の測定も可能である。

計測精度の観点からのこのシステムの際立った特徴は、浮力を利用した浮上型回転子を採用した点にある。これにより機械的な摩擦の影響をほぼ完全に排除し、低粘性域の測定精度を飛躍的に向上させることに成功した。本システムは低粘性領域におけるレオロジースペクトロスコーピーという新たな材料計測・物性研究の領域を拓く重要なツールとなる。

2. 研究の目的

(1) 低粘性レオロジー計測手法としてのディスク EMS システムの高性能化

本研究では期間の前半において、純水程度の低粘性領域において 10^{-3} 以上の絶対精度を実現するための測定システムの高精度化を図る。同時に簡便な操作性を実現し、かつ数秒程度の測定時間により反応過程などをリアルタイムで追跡できる汎用の低粘性スペクトロスコーピーの手法を確立する。

(2) 低粘性スペクトロスコーピー法による溶液系物性計測

研究の後半においては完成したシステムを用いて、低粘性スペクトロスコーピー法が材料評価のための有力なツールとなりうるソフトマテリアルの物性領域を探索する。将来的には医用・バイオ等の領域まで含めた網羅的な調査が必要なのは言うまでもないが、本研究の枠内では特に低粘性領域のレオロジー特性に有力な情報が含まれると考えられる以下の系、界面活性剤水溶液の臨界ミセル濃度および曇点の力学計測による決定、

希薄溶液系におけるタンパク質分子の分子形態変化の検出、粘性への同位体効果、について重点的に研究する。

3. 研究の方法

粘性の測定は我々が開発したディスク型電磁回転式 (EMS) 粘土測定システムを用いて行った。この測定装置の原理を示す図を Fig.1 に示す。測定ではシャーレ状のセルに入れた液体試料の表面に浮力によって浮かべたディスク状のアルミニウム薄板 (厚さ 100 μ m) の回転子に、回転磁場により遠隔で渦電流を流し、その電流と磁場のローレンツ相互作用を用いて回転子の中心周りのトルクを印加する。その後の定常回転状態における回転子の回転速度を観察することにより粘性を測定する。具体的には図に示すように装置の下部、回転子の下側には複数の磁石が配置されており、これが回転子に垂直な成分の磁場を発生する。磁石はモーターにより回転子と中心を合わせて回転する。このとき磁場の時間変動に応じた電界が生じ、導電性の回転子内部に誘導電流が流れる。この誘導電流と印加磁場の相互作用により、回転子には磁場に追従する方向にトルクが加わる。

我々は以前、試験管の底部に置かれた金属球を、水平方向成分を持つ磁場を回転させるという原理を用いた粘性計測手法を開発している。このシステムはすでに商業ベースで

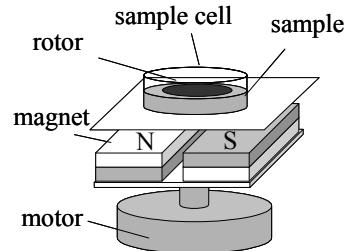


Fig.1 装置の原理図

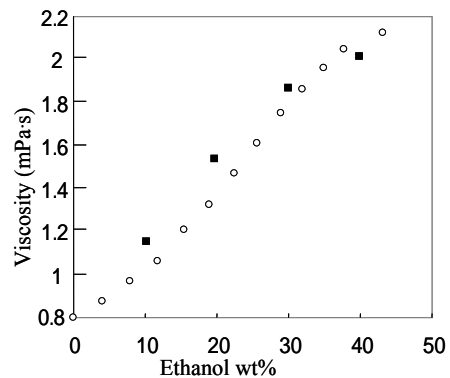


Fig.2 本システムで測定されたエタノール水溶液で示す。は細管法で測定されたデータ。

の製品開発研究がはかられているが、純水程度の粘性測定においてはその精度が高々20%程度であるという欠点があった。その後の研究によりこの誤差は、球と試験管とのわずかな回転摩擦によることが判明した。今回開発したディスク EMS システムでは、円盤状の回転子の採用と浮力浮上による機械的摩擦の大幅な低減により、低粘性域における測定精度を飛躍的に向上させることに成功した。これまでに様々な種類の液体試料に適用してその精度と安定性は確認されている。例えば水-エタノール混合系の粘性測定では、従来もっとも精度が高く粘性計測の標準とされてきた毛細管式粘度計を凌ぐ実力を確認できる。(Fig.2 中の○) 図から明らかなように研究代表者らのシステムは相対精度にして1%程度の分解能を備えていることがわかる。

■で表わされているのは1920年代に細管法によって得られたデータであるが、前述の理由により濃度10%毎のデータ取得のみであり、これにしても洗浄と温度安定化の繰り返しのために数日間の実験が必要であったと思われる。研究代表者らの手法での迅速性は厚さ1mmの試料液体(1 mL)の0.1 の温度制御が保証される待ち時間によって制限されるが、このすべてのデータ取得に要した時間はわずかに2時間である。

4. 研究成果

本研究では、研究代表者らが開発したディスク型 EMS(電磁回転式)粘性測定装置をさらに高性能化し、特に希薄水溶液程度の低粘性の精密測定を実現して汎用のレオロジー計測手法として確立した。これにより従来はレオロジー計測の対象範囲外であった 10mPa·s 以下の粘性領域における流体の力学物性計測の標準を提供できるようになった。

本研究ではまず、非常に小さいトルク印加時に実現される超低回転数の光による検出技術の開発を行った。回転プローブの上部にミラーを取り付けてレーザーを照射し、反射光のスポットを検出することにより 10^{-6} rad の角度分解能を実現した。これを用いて純水などの典型的な低粘性液体の低ずり速度における粘性を測定した結果、従来法では測定できない低いずり速度領域においてこれらがニュートン粘性を示すことを確認した。

さらに完成した装置を用いて、たんぱく質や脂質・高分子などの溶液中での一分子状態を調べる新たな研究手法である「低粘性スペクトロスコピー法」の展開をはかった。その一例として、たんぱく質の一種であるカゼイン水溶液において、温度上昇に伴う表面からの溶液の蒸発に伴い、タンパク質分子濃度が上昇して凝集を示す前駆現象を極めて高い精度で検出することができた。

この現象は一般的には、牛乳を温めることにより表面に膜を形成するという事実で知られており、そのメカニズムは、牛乳の加

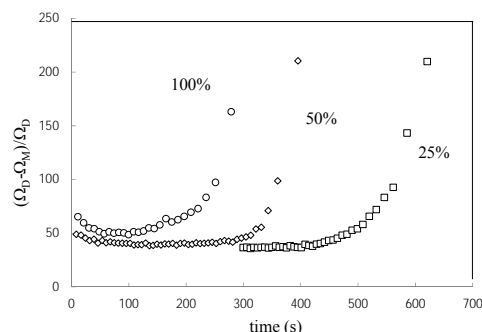


Fig.3 無脂肪乳における粘性の時間変化

熱により空気に触れている表面から水分が蒸発し、その結果として部分的にタンパク質の凝集が起こり、牛乳中のカゼインが変性してたんぱく質膜を形成する、というものである。

Fig.3 は無脂肪乳における印加トルクと回転し回転数の比である $(\Omega_M - \Omega_D) / \Omega_D$ の値の時間変化を表したものである。ここで測定温度はタンパク質の変性温度以上である50 である。この $(\Omega_M - \Omega_D) / \Omega_D$ の値は液体試料の粘性に比例する量であり、ある時間を経過すると急激に上昇することを示している。しかし粘性の上昇を示す時間においても、タンパク質の凝集膜は形成されておらず、したがってこの粘性の上昇はタンパク質膜の濃度の局所的な上昇という膜形成の前駆現象を極めて敏感にとらえていることになる。

そこでこの膜の生成の前駆現象である表面近傍の粘性の急激な増加の原因について考察を行った。

さらに100%の試料については、始め減少し、その後上昇していることも見てとれる。これはまず試料温度の上昇に伴う粘性の低下を検出し、その後のタンパク質の濃度上昇を捉えている結果である。

さらに研究を進めていく中で、界面活性剤の曇点検出のための実験において、水溶液の表面に吸着した分子膜によりプローブの回転速度に偏差が生じることが明らかとなった。これを精密に計測すれば、これまで測定不可能であった分子吸着膜の2次元粘弾性を検出できることから、表面近傍の粘性検出に特化した特殊形状の回転プローブの作製を行った。さらにこれを用いて得られた結果から、表面に吸着した分子膜が示す2次元粘弾性計測の可能性が見出された。典型的な界面活性剤溶液について得られた表面粘弾性の値は、過去のラングミュア膜の表面粘性測定の結果とおおむね一致することがわかった。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

M. Hosoda, T. Fujimoto, T. Hirano, and K. Sakai, Measurement of viscoelasticity of condensed molecular layer on water surface by EMS system, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 査読有、36、2015、1P1_4_1-1P1_4_4
URL:<http://www.use-jp.org/proceedings/USE15/pdf/1P1-4.pdf>

Maiko Hosoda and Keiji Sakai, Electromagnetically revolving sphere viscometer, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol. 53、2014、126602 1 - 4
DOI: 10.7567/JJAP.53.126602

M. Hosoda, T. Fujimoto, Y. Shimokawa, T. Hirano, and K. Sakai, Evaluation of 2D viscosity with Disk-type EMS Method, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 査読有、35、2014、215-216
URL:<http://www.use-jp.org/proceedings/USE14/pdf/2P1-4.pdf>

Keiji Sakai, Taichi Hirano, and Maiko Hosoda, Accurate Viscosity Measurement using Disk-type Electromagnetically Spinning System, Appl. Phys. Express, 査読有、5、2012
DOI: 10.1143/APEX.5.036601

[学会発表](計 12 件)

細田 真妃子、藤本 健夫、平野 太一、酒井 啓司、EMS 法による液体表面凝集膜の粘弾性測定、第 36 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、2015_12_5 - 2015_12_7、エポカルつくば (茨城県・つくば市)

細田 真妃子、藤本 健夫、EMS 粘度測定システムによる可溶性単分子膜の力学的特性の観測、第 63 回レオロジー討論会、2015_9_23 - 2015_9_25、神戸大学工学部(兵庫県・神戸市)

細田 真妃子、藤本 健夫、下河 有司、平野 太一、酒井 啓司、ディスク型 EMS 法による表面粘性の評価、第 35 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、2014-12-03 - 2014-12-05、明治大学駿河台アカデミーコモン(東京都・千代田区)

藤本 健夫、平久保 華子、細田 真妃子、ディスク型 EMS による 2 次元粘性の測定

と考察、第 62 回レオロジー討論会、2014_10_15 - 2014_10_17、AOSSA(福井市交流プラザ)(福井県・福井市)

Maiko Hosoda and Keiji Sakai, Development of Electro-magnetically Revolving Viscometer, 6th Pacific Rim Conference on Rheology, 2014_4_20 - 2014_7_25, The University of Melbourne(オーストラリアビクトリア州・メルボルン市)

藤本 健夫、細田 真妃子、ディスク型 EMS を用いた表面粘性の観測、第 59 回音波と物性討論会、2014_7_11 - 2014_7_11、京都電子工業株式会社東京支社(東京都・新宿区)

Maiko Hosoda and Keiji Sakai, Low viscosity measurement by electro-magnetically revolving method, 第 34 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、2013_11_20 - 2013_11_22、同志社大学室町キャンパス寒梅館(京都府・京都市)

細田 真妃子、酒井 啓司、EMS (電磁式球公転)システムによる固液界面モニタリング、第 61 回レオロジー討論会、2013_9_24 - 2013_9_27、山形大学工学部(山形県・米沢市)

細田 真妃子、平野 太一、酒井 啓司、新型粘度計 EMR システムを用いた低粘性測定への新たなアプローチ、第 58 回音波と物性討論会、2013_7_29 - 2013_7_30、九州大学(福岡県・大野城市)

細田 真妃子、酒井 啓司、新型粘度計 EMR システムを用いた超低粘性液体の高精度測定、日本レオロジー学会第 40 回年会、2013_5_14 - 2013_5_15、京都テルサ(京都府・京都市)

細田 真妃子、酒井 啓司、Accurate and rapid rheology measurement of complex fluids With EMS system, 第 33 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、2012_11_20 - 2012_11_22、千葉大学(千葉県・千葉市)

細田 真妃子、酒井 啓司、ディスク EMS を用いた低粘性液体のナビエストークス非線形項の高精度決定、第 60 回レオロジー討論会、2012_9_26 - 2012_9_28、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

細田 真妃子、酒井 啓司、ディスク型 EMS 法によるソフトマテリアルの粘性測定、第 57 回音波と物性討論会、2012_7_26 - 2012_7_27、京都電子工業株式会社(京都府・京都市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://phys.ru.dendai.ac.jp/~hosoda/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

細田 真妃子 (HOSODA, Maiko)
東京電機大学・理工学部・准教授
研究者番号： 40366406