

令和元年6月20日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04722

研究課題名(和文) EMSシステムを用いた液体表・界面の2次元粘弾性スペクトロスコピー法の開発

研究課題名(英文) The development spectroscopic method to observe 2D viscoelasticity of liquid surface with EMS system

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、独自に開発した電磁駆動回転式(Electro-Magnetically Spinning、以下EMS)粘弾性計測システムを、液体の表面が有する2次元の粘弾性(表面粘弾性)を検出する手法として応用展開し、液体表面の分子単層膜の凝集状態をモニタリングする手法として確立することを目的とした。さらにこれを用いて、分子積層膜(LB膜)の材料となる不溶性単分子膜の評価手法を確立するとともに、これまでほとんど有効な研究手段がなかった水溶液表面に形成される可溶性表面単分子膜の力学物性計測を可能にするべく検証を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面粘弾性計測の重要性は認識されてはいたが、分子単層膜の持つ粘弾性の寄与は非常に小さく、基板であるバルクの水の力学物性に埋もれてしまうことが測定を困難にしていた。本手法では遠隔でプローブにトルクを印加して実現される回転速度を計測するため、プローブの小型化が原理的に可能となり困難を克服した。今回の成果は、従来からの2次元物質の物性物理を研究する上での重要な情報を提供するのみならず、近年特に産業応用上の大きな発展が見込まれるインクジェットやマイクロ流路などのマイクロな液体デバイスの設計・製作においてもきわめて有意義な知識を提供することとなった。

研究成果の概要(英文)：Langmuir films adsorbed on liquid surfaces have attracted a great interest as the real evidence of the mono-molecular layer, which show the phase transition and critical behavior in two-dimensional system as seen in usual bulk materials. However, accurate measurements of these surface properties have been difficult, since the mechanical effect of the adsorbed mono-molecular films is easily hidden by the huge contribution of the bulk properties, such as bulk viscosity and elasticity. Recently, we succeeded in developing the new methodology of the rheology measurement with uniquely developed principle of the electro magnetically driving system. In our system, we can continuously observe the mechanical properties after once a small floating probe is set on the liquid surface. The surface viscosity could be successfully determined as a function of the concentration.

研究分野：機能性レオロジー

キーワード：粘性 2次元粘弾性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

液晶やゲル、ミセルや分子膜など分子集合体が形成する生体系などの複雑流体は、高度に秩序化された内部構造を自己組織化的に形成する。これらの物質群はソフトマテリアルと呼称されるように、温度や電場・磁場などの外的刺激に応じて容易にその構造を変化させ、様々な機能を発現する。このためこれらの性質を新しいマイクロデバイス材料へと応用する試みが現在盛んに進められている。この過程においては液体がナノサイズにまで容易に分割可能であるという特徴を最大限に利用し、また液体の固有の柔らかな相互作用による分子レベルの構造の発現を利用しようとしている。

近年、これらソフト材料の新たなナノ・マイクロ構造作製技術の有力な候補として、液体材料を微小に分割して異種液体どうしを積層してゆく微細プロセスが注目を集めている。その代表的なプロセスがインクジェット技術やマイクロ流路による複層液相構造体の形成である。今やインクジェット技術は印刷や基板へのパターンニングのみならず、マイクロカプセル構造や量子ドットのオンデマンド形成などの要素技術として期待されており、またマイクロ流路はマイクロサイズの流体構成デバイスであるだけでなく、生体を模した新たな反応場としても注目を集めている。

これら液体プロセスの微細化に伴い急速に注目を集めているのが、液体の表面と界面の力学物性である。特に最近、従来から液体の代表的物性とされる表面張力と粘性に加え、表面に形成される吸着分子層が固有に示す 2 次元の粘弾性的性質が、微細な液体プロセスを決定する重要な要因となることが明らかとなってきた。しかしわずかに分子一層の厚みしか持たない薄膜が示すこれら力学物性の値を精度よく測定する有効な手段はこれまでは存在しなかった。

### 2. 研究の目的

本研究者らはこれまでの研究において、液体の粘弾性を計測する新たなレオロジー測定手法の開発に取り組んできた。その中で、純水程度の低粘性物質の粘度を 1% 以上の高精度で決定する手法の開発に成功した。この手法は、液体試料表面に浮かべた導電性の回転子を電磁相互作用により遠隔で回転させる独自の手法であり、すでに計測器メーカーにより製品化もはかられている (図 1)。この開発の中で本研究者は、この手法を回転子が浮上する液体表面の 2 次元力学物性検出に応用するという着想を得、さらに予備実験によりその可能性を確認することができた。

本研究は、独自に開発した電磁駆動回転式 (Electro-Magnetically Spinning、以下 EMS) 粘弾性計測システムを、液体の表面が有する 2 次元の粘弾性 (表面粘弾性) を検出する手法として応用展開し、液体表面の分子単層膜の凝集状態をモニタリングする手法として確立することを目的とする。さらにこれを用いて、分子積層膜 (LB 膜) の材料となる不溶性単分子膜の評価手法を確立するとともに、これまでほとんど有効な研究手段がなかった水溶液表面に形成される可溶性表面単分子膜の力学物性計測を可能にする。

### 3. 研究の方法

開始年度においては、液体表面への適用に特化した電磁回転式 (EMS) システムを設計・製作を試みた。まず考案したシステムについて簡単に説明する。システムの原理を図 2 に示す。測定にはシャーレ状のセルに入れた液体試料の表面に浮力と表面張力によって浮かべたディスク状のアルミニウム薄板の回転子を用いる。装置の下部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。磁石の回転により磁場の時間変動に応じた電界が生じて導電性の回転子内部に誘導電流が流れ、この電流と印加磁場のローレンツ相互作用により、回転子には磁場に追従する方向にトルクが加わる。印加されるトルクの大きさは磁場の大きさと回転数のみから決まるため、回転子の回転速度から試料が及ぼす粘性トルクの絶対値を決めることができる。さらに磁場の回転数を変化させることにより印加トルクの大きさを掃引し、粘性のずり速度依存性を調べることができる。この関係は一般には流動曲線と呼ばれる液体材料のレオロジー特性の最も基本的な情報である。この手法は本研究者らによって独自に開発された手法であり、バルクの粘性測定についてはすでにその性能が実証され、新規の粘性測定装置として医用応用など新規のレオロジー分野の開拓が図られている。本手法には遠隔での粘度測定が可能であるという際立った特徴があり、さらに 1mL という微量での測定が可能である。これらの特徴は分子一層分の厚みしか持たない液体表吸着膜が示すわずかなレオロジー的性質をピックアップする上で非常に有効である。本研究ではこ



図 1: 作製したディスク EMS 粘弾性測定システム

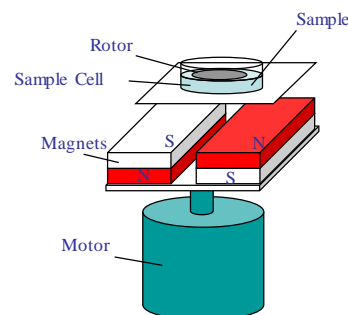


図 2: ディスク型 EMS システムの模式図。

の測定原理を 2 次元粘弾性の検出に特化した測定手法を開発する。表面吸着膜は基板となるバルクの水あるいは水溶液の表面に形成される。このため膜を運動させてその力学物性を計測する場合、必然的に膜の下方にあるバルクの液体も駆動することになり、その粘性の影響も受けることになる。このバルク部分の流動による粘性抵抗の寄与については、プローブを試料中に完全に沈めて測定する球公転型システム(EMR)を用いてバルク粘性を精度よく決定し、これを表面浮上型の測定結果から差し引くことにより表面粘性のみの抵抗トルクを精度よく決定する。

ここで表面粘性の測定精度をさらに向上させるためのアイデアについて述べる。大きさが  $L$  の程度の回転子が、直径に比べて十分に深い液体の表面に浮かんで回転速度  $\omega$  で回転する場合、流動は  $L$  の程度の回転半径と深さにまでおよび、バルク部分の流動による粘性抵抗トルク  $T_B$  は  $T_B \sim \eta_B L^3 \omega$  の程度である。一方、表面が表面粘性  $\eta_S$  を有する場合の抵抗トルクは  $T_S \sim \eta_S L^2 \omega$  の程度であり、両者の比は  $T_S/T_B \sim (\eta_S/\eta_B)L^{-1}$  となる。このため回転子のサイズが小さいほど表面粘性による抵抗トルクの寄与は大きくなり、その測定精度は向上することがわかる。従来から盛んに研究されている飽和脂肪酸単分子膜ではその典型的な表面粘性の値は  $10^{-5}$ Ns/m の程度であり、基板となる純水の粘性  $10^{-3}$ Ns/m<sup>2</sup> と比較して、 $L < 10^{-2}$ m であれば十分な精度で表面粘性を検出することが可能である一方で、この条件が従来の表面粘性測定法の感度を制限していた。これはトルクモータに取り付けた回転子を小さくすると、測定すべきトルクがこれに比例して小さくなってしまふという理由による。これに対し EMS システムは遠隔のトルク印加であり、また浮上型の回転子を採用するためその運動を制限する機械摩擦がまったくなく、サイズが十分に小さい回転子でも容易に用いることができるという利点がある。実際、実用に供されている EMS 粘度計では回転子の半径は 0.3 mm ~ 2.0 mm であり、例えば表面測定においては半径 1mm 円形プローブを用いれば、従来法に比べて表面粘性の検出感度を 10 倍以上向上させることができる。そこで予備実験として撥水処理を施した半径 1mm のアルミ球を表面張力により界面活性剤水溶液表面に浮かべ、その回転を観察して純水の場合との比較を行った。図 3 にその結果を示す。試料は界面活性剤として頻繁に使用され、かつ比較的大きな表面粘性を示すと考えられるドデシル硫酸ナトリウムであり、その希薄領域での水溶液の粘性は純水とほとんど変わらない。図に示すように界面活性剤の濃度が増加すると、同じ回転速度を与えるためのトルク(縦軸)が増加すること、さらにその傾向が濃度とともに増加するが、臨界ミセル濃度でその増加が止まることがわかる。これはミセルを形成する界面活性剤の表面の挙動として十分に合理的である。このように予備実験ですでにその有効性が確認できるが、しかしこの実験ではプローブが球であるためにその浮上により表面のメニスカス形状が微妙に変化して表面粘性を決定する上での障害となる。これを解決するためマイクロ放電加工により直径 0.3 ~ 1.0 mm、厚さ 0.1 mm の円板プローブを各種加工・製作し、回転プローブとして用いた。この加工は本研究者が共同研究員として参画する東京大学生産技術研究所の試作工場で行った。さらに低速で回転するプローブの運動を高精度で捉えるための顕微画像処理システムなどを導入した。

上記などの改良を進め完成した装置の性能評価を行いつつ、さらに各種表面分子層が有する表面粘弾性を計測することを試みた。当初は表面粘性計測のみを目標とし、磁場の一定速度回転のモードによりプローブの定常回転測定を行って表面粘性の表面圧・温度・分子鎖長への依存性を検証する。さらにこれらの諸条件が表面粘性に及ぼす影響を系統的に調べ、装置の性能と結果の妥当性を評価した。その後、磁場を振動回転モードに切り替え、振動トルクに応答する回転子の振動の振幅と位相遅れから複素表面粘弾性、すなわち弾性と粘性の二つの物理量を分離して検出する試みを行った。試料としては当初、表面吸着量が滴下量によって一意に決定できる不溶性単分子膜を用い、これについて吸着分子密度と表面粘弾性の関係を定量的に評価できることを確認し、さらに対象を可溶性の単分子膜に拡張し、その吸着量と粘弾性の関係を測定した。この際の表面への分子吸着量の測定には、過去に本研究者が開発した偏光解析を用いた表面分子密度測定システムを導入した。これらの作業と並行して、吸着分子膜の有する粘弾性が例えばインクジェット技術により射出されるマイクロな液滴の振動挙動に与える影響について、流体シミュレーションと液滴振動の実時間観察との比較により検討した。これらのマイクロ液滴に関する数値計算と画像観察は、本研究者が研究員として参画する東京大学生産技術研究所のナノレオロジー研究室の施設で行った。

#### 4. 研究成果

予備実験において陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いて可溶性単分子膜の力学的特性の観察を行ったので、本装置のプローブ浮上型システムの特徴である低粘度の敏感測定、ならびに表面近傍の粘弾性の抽出能力を活かして溶液表面に形成される特異な 2 次元構造が示す粘弾性を測定することを試みた。具体的には表面における溶質分子と雰囲気中の分子との化学反応により形成促進されるコロイド凝集状態の生成と、その後のフラクタ

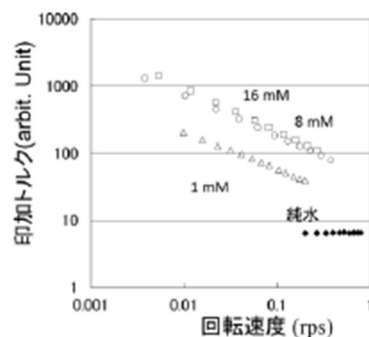


図 3：ドデシル硫酸ナトリウム水溶液表面における粘度プローブの回転。

ルとしての成長を観察した。

ここで水溶液においてコロイドなどの凝縮体が形成された表面が示す表面粘性を見積もる方法について述べる。測定開始時においてはまだコロイドは形成されておらず、このため回転子に対する抵抗は水溶液の粘性によるものであり、これは、 $T_B = \frac{\pi\eta_B\omega R^4}{2d}$  (1)で与えられる。ここで $\eta_B$ は水溶液の粘性であり溶解している凝集体の量は極めて小さいのでその粘性はほぼ純水のそれと同じであるとしてよい。また $R$ は回転子半径、 $d$ は試料の厚み、 $\omega$ は回転子の回転速度である。

さらにここで表面層が形成され表面粘性が出現した場合、回転子周辺の表面の流動速度はこの表面粘性により減少する。このとき回転子に加わる表面粘性による抵抗トルクは、

$$T_S = 2\pi R^2 \eta_S \frac{\partial v_\theta}{\partial r} = 2\pi\omega\eta_S R^2 \frac{R'^2 - R^2}{R'^2 + R^2} \quad (2)$$

で与えられる。ここで $R$ は試料セルの内径、 $\eta_S$ は表面粘性である。である。すなわち(1)式で与えられる水溶液の粘性を基準にして表面粘性を定量的に評価することができる。

水酸化カルシウム水溶液表面においては、気相中の $\text{CO}_2$ 分子と溶液中のカルシウムイオンの反応により難溶性の炭酸カルシウムが生成される。生成された微小な粒子は表面上をBrown運動により拡散し、別の粒子と会合・凝集することによりコロイドを形成する。このとき凝集体の先端部が優勢に成長することからその形状はフラクタル構造となることが知られている。測定では様々な濃度の水酸化カルシウム溶液を作製し、これに測定セルに移して大気に暴露した時間を $t = 0$ とし、その後表面に形成されるコロイド凝集相の形状を観察するとともに、回転子にトルクを印加してその回転状態から表面粘性を計測した。時間の経過とともに溶液表面に形成されるコロイド凝集体の構造変化を図4に示す。水酸化カルシウム濃度は0.128%である。図中(上)では左上から右下に向かって10分毎の形状を示してある。この成長過程を定量的に表すために、図の濃淡を数値的に2値化した。その様子を図中(下)に示す。一般的には凝集相が増加すると、その占める面積比がある閾値を超えたところで無限大のパーコレーションが形成され、このとき流動変形に対する応力応答が生じて表面層が弾性的なふるまいをするものと考えられる。それよりコロイドが希薄な場合には表面層は粘性的な性質を示すが、コロイド濃度の増加に伴ってその2次元な粘性も増大すると考えられる。図5はコロイド凝集体が占有する面積比の増加を示したグラフである。図中のおよびはディスクの流動によるコロイド占有面積の時間変化を表しており、静止状態における結果(○)、回転子により流動を印加し続けた場合の結果(◇)を示している。今回は流動場の有無による相違は大きくないと判断しているが、これについては流動速度依存性などをより詳細に調べる必要がある。

この過程で測定されたコロイド凝集体の形成に伴う表面粘性の時間変化を図6に示す。この図では濃度が高いほど表面粘性の増加が迅速に起こることがわかる。図6によれば、濃度0.128%の溶液において、20分後のコロイド層(上段左から3つ目の像)はほぼ視野全体に広がるパーコレーション構造を有しており、これに向かって表面粘性が時間とともに急激に増加していることがわかる。

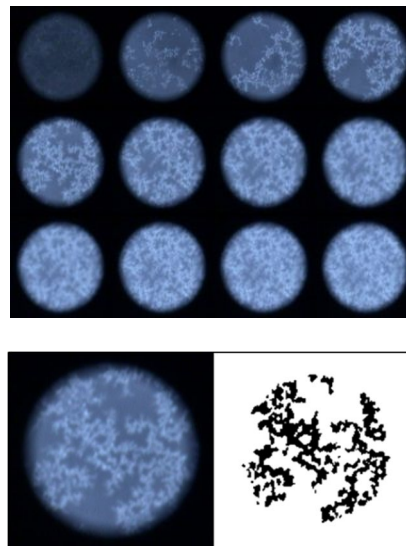


図4：コロイド凝集体の構造変化。(上)10分ごとの変化と(下)濃淡の2値化。

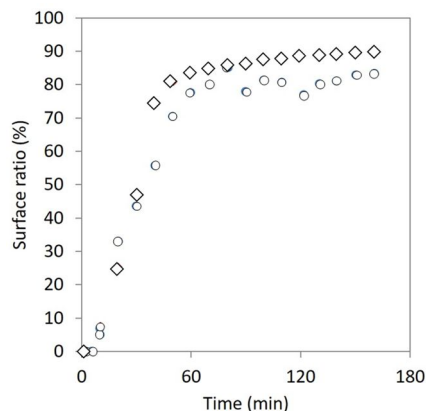


図5：コロイド凝集体の専有面積比の変化。○は液体表面が静止状態、◇は回転子による流動状態における測定結果である。

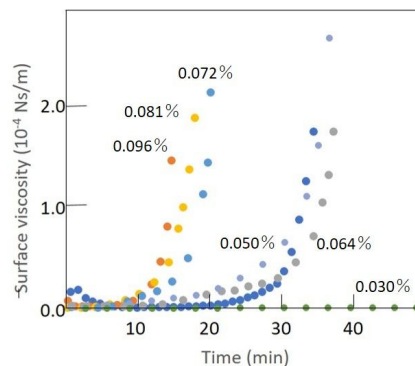


図6：コロイド凝集体の形成に伴う表面粘性の時間変化。

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 3 件)

Maiko Hosoda, Taichi Hirano, Yoshikazu Yamakawa, and Keiji Sakai, In-Line measurement of viscoelasticity by EMS system, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 査読有、Vol. 39, 2018、2P1-7.

Maiko Hosoda and Keiji Sakai, Measurement of two-dimensional viscoelasticity by EMS method, Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, 査読有、Vol. 37、2016、1P1-4.

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、Vol.36、2015、1P1-4-1.

### 〔学会発表〕(計 9 件)

Maiko HOSODA, Keiji SAKAI, Electromagnetically spinning viscometer for observing dynamics of Langmuir films, Progress In Electromagnetics Research Symposium(PIERS 2018 Toyama)、2018 年

Maiko Hosoda, Taichi Hirano, Yoshikazu Yamakawa, and Keiji Sakai, In-line measurement of viscoelasticity by EMS system, The 39th Symposium on UltraSonic Electronics(USE2018)、2018 年

細田真妃子、岡部応和、酒井啓司、ディスク型 EMS システムによる液体表面フラクタル相の表面粘性測定、第 62 回 音波と物性討論会、2017 年。

細田真妃子、岡部応和、酒井啓司、ディスク型 EMS システムによる液体表面 2 次元フラクタル相の観察、第 66 回レオロジー討論会、2017 年

細田真妃子、酒井啓司、EMS 法を用いたタンパク質膜の形成過程のモニタリング、第 61 回音波と物性討論会、2016 年

Maiko Hosoda, Takeo Fujimoto and Keiji Sakai, Measurement of Viscoelasticity of Skin Layer on Liquid Surface with Floating Disk EMS System, The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016)、2016 年

M. Hosoda, and K. Sakai, Measurement of two-dimensional viscoelasticity by EMS method, The 37th Symposium on UltraSonic Electronics(USE2016)、2016 年

Takeo Fujimoto, Maiko Hosoda, Measurement of viscoelasticity of condensed molecular layer on water surface by EMS system, The 36th Symposium on UltraSonic Electronics(USE2015)、2015 年

藤本健夫、細田真妃子、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 年

### 〔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：

[https://www.cse.dendai.ac.jp/5\\_divisions/ru/course/phys/~hosoda/index.html](https://www.cse.dendai.ac.jp/5_divisions/ru/course/phys/~hosoda/index.html)