

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02497

研究課題名（和文）高分子溶液流動場中の高分子と周囲との力学的相互作用が流動場全体に与える影響の解明

研究課題名（英文）Effect of mechanical interactions between polymers and fluids on flow dynamics of the polymer solution

研究代表者

日出間 るり（Hidema, Ruri）

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20598172

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、流体中で「高分子と流体」間、「高分子とその周囲の高分子」間に生じる力学的な相互作用を、流動場に浸した高分子の流動抵抗を直接測定することにより調べた。高分子の流動抵抗を測定するとともに、高分子の形態をモデル化し、そのモデルから計算される流動抵抗を実測値と比較して、良い一致を見た。提案したモデルは高分子の分子量、種類、周囲流体の粘度や高分子の有無を変えても変化させても適用できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、工業的に用いられているにも関わらず学術的背景が明らかでない乱流抑制、弾性不安定、潤滑など、低濃度高分子溶液が示す複雑な流動挙動の原因を、高分子と流体の相互作用の直接的な計測により明らかにすることを目的とした。高分子の流体中の形態を予測し、流動抵抗の実測値と比較した例はこれまでになかったが、この技術は生体高分子解析の発展にも貢献できる。このように、本研究は学術的、社会的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：To quantify polymer-fluid and polymer-polymer interactions in a flow, this study measured drag force of polymers by combining a flow channel and a scanning probe microscope (SPM). A cantilever probe where polymers were attached by a covalent bonding was held by the SPM. The cantilever probe was immersed in a flow, and therefore, polymers were subjected to the flow. The drag force of polymers in the flow was measured by the SPM. The force was compared to the drag force calculated by assuming a polymer conformation model proposed in this study; both values were very close. The proposed model was applicable for several kinds of polymers with different molecular weights.

研究分野：複雑流体のレオロジー

キーワード：高分子の形態 流動抵抗 マイクロレオロジー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

微量の高分子を含む流体は、ニュートン流体とは異なる複雑な流動挙動を示し、複雑流体と呼ばれる。この複雑な流動挙動は、観察する長さのスケールや、時間のスケールに依存する。例えば高分子 0.001wt% 水溶液はメートル(m)スケールの流路中で乱流を抑制し流体を層流化させる(乱流抑制)が、マイクロメートル(μm)スケールの流路中では、レイノルズ数が低くとも不安定な現象を引き起こす(弾性不安定)。これらの複雑な流動挙動には、流体中で高分子が変形、緩和する現象と、注目する流動現象中の特徴的な構造が、時間的にも空間的にも相互に影響しあうことが関係していると考えられる。

高分子 1 本の変形と、その高分子変形に起因する力の実験的な測定については、原子間力顕微鏡(AFM)のカンチレバーで、溶液中または大気中に静置した基板に末端を付着させた高分子を釣り上げるナノフィッシングという方法が提案されており、これまでに多数の研究が行われている。これらの研究では、高分子の弾性に周囲の溶媒が与える影響、タンパク質の unfolding など高分子内部の構造変化に起因する力学特性の変化が解明されてきた。一方、流動場中の高分子変形については、末端を固定した DNA(生体高分子)の流体中での変形と、変形した DNA の流動抵抗を予測した数値計算[F. Brochard-Wyart, *Europhys. Lett.*, 30, 387 (1995)]、および、流体中の DNA 形態変化の蛍光による可視化実験がこれまでに行われた[J. K. Fisher et al., *PNAS*, 106, 9250, (2009), T. Roy et al., *Soft Matt.*, 13, 6189 (2017)]。これらの研究の主眼は、DNA 解析への応用のために DNA を伸長させることであり、複雑流体中の高分子といった視点は薄い。流体中で高分子が受ける力と、その力による変形、また、変形したことにより上昇する流動抵抗など、「力(流動抵抗) \rightleftharpoons 変形」といった高分子と流体の相互作用の視点は不足していた。

そこで本研究では、流体中での「高分子と流体」間および「高分子とその周囲の高分子」間の相互作用を、流体中での高分子の変形と、これに起因する力の測定を行うことにより定量化し、これを乱流抑制や弾性不安定など高分子溶液の複雑な流動挙動の理解につなげたいと考えた。

2. 研究の目的

乱流抑制や弾性不安定など高分子溶液の複雑な流動挙動に高分子が与える影響を明らかにするために、流動場中で工業的に多用される高分子が周囲の流体や他の高分子と相互作用することにより生じる力を実験により測定し、その力を生じさせる高分子の形態をこれまでに提案されたモデルから予測する(Step1)。しかし Step1 で用いる高分子はサイズが小さく可視化できないため、可視化できるサイズの DNA を用いて、流体中で DNA が受ける力の実測値と DNA の変形を対応させ、力 \rightleftharpoons 変形の関係を検証する。そして DNA が周囲の流体に与える影響を、流動抵抗算出により検証する(Step2)。本研究では実験とモデル化を組み合わせ、流体中の「高分子と流体」間、「高分子とその周囲の高分子」間の相互作用が、流体全体の挙動に与える影響を、周囲の流体の物性、高分子の分子量や剛直性の影響も含めて一般化することまでを目指す。

3. 研究の方法

(1)測定システムの開発と力測定

実験装置と力測定：流動場中の高分子に起因する力を測定するため、走査型プローブ顕微鏡 SPM(Innova: Bruker Nano)の試料台に流路を取り付けた測定システムを開発した。流量はシリンジポンプでコントロールし、流動場の速度分布は粒子追跡法(PTV 法)により調べた(図 1a-c)。溶液が静止中・流動中に、流動場に浸した金コートされたカンチレバーにかかる力の差を SPM で計測した(図 1d)。

(2)高分子に起因する力測定

流動場中の高分子に起因する力を測定するため以下の手順を行った。

探針に何も付着していないカンチレバーを、実験で高分子にかかる流動抵抗を調整する目的で粘度調整した 5~35wt% グリセリン水溶液、グリセリン水溶液と粘度が同程度の高分子水溶液(溶液の詳細は)を流動させた流路に浸し、力を測定した(図 2a,b)。ここでカンチレバーには金コートされた探針を有するものを選んだ。

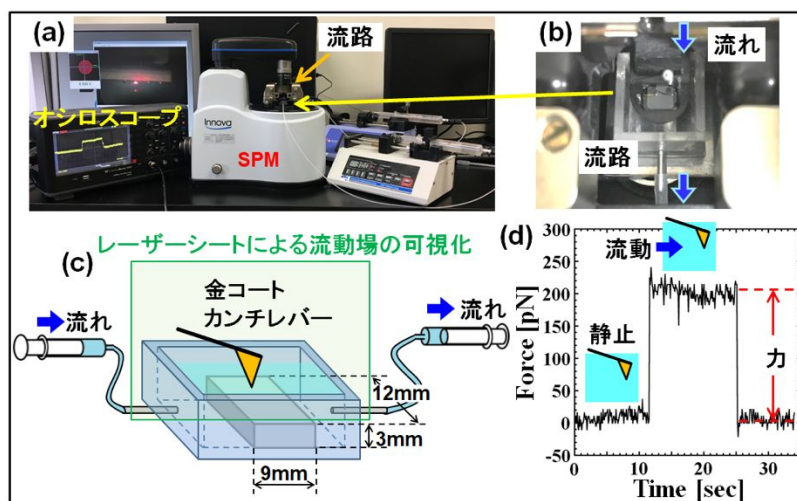


図1.走査型顕微鏡(SPM)による流体中の力測定

高分子に起因する流動抵抗を調べるため、高分子をカンチレバーの探針に付着させた。本研究では、末端にチオール基(-SH 基)を有するポリエチレングリコール(PEG)であるメトキシポリエチレングリコールチオール(mPEG-SH, 分子量は 10k, 20k, 40k)水溶液を用意し、カンチレバーを浸した。-SH 基は金と配位結合するため、探針を溶液に浸すだけで、金コートされたカンチレバー探針に mPEG-SH を結合できる。付着した mPEG-SH の数は水晶振動子測定システム(QCM)による測定と先行研究から予測した。

mPEG-SH 付着のカンチレバーを SPM に取り付け、グリセリン水溶液、PEG 水溶液の流動場に浸し、力を測定した(図 2c,d)。カンチレバー探針への mPEG-SH の付着の有無、周囲流体中の粘度、周囲の流体中の高分子の有無によって、感知される力に影響が出るかを調べた。mPEG-SH の分子量の影響も調べた。周囲流体の粘度はグリセリンで調整し、さらに、周囲に高分子がある場合の測定では、付着させた高分子と同じ種類、同じ分子量の高分子を周囲流体に溶かした。このようにして、粘度を調整したうえで、「高分子と流体」間および「高分子とその周囲の高分子」間の相互作用を定量化した。

高分子が付着したカンチレバー周囲の流体に高分子が存在する場合に、SPM により計測される力の差を調べた。

(3) 流体中の高分子形態の予測と形態から予測される流動抵抗

高分子に起因する力の増加を、高分子の流動抵抗であるとして、この流動抵抗を生じさせる高分子の形態を予測した。予測にあたっては、片末端を固定した流動場中の高分子形態を予測した先行研究の Stem and Flower モデル[F. Brochard-Wyart, *Europhys. Lett.*, 1995, 30, 387.]を、高分子のグラフト距離を考慮して Flower 部分が楕円型に変形した Stem and 楕円型 Flower モデルを提案した(図 3)。Stem 部分の長さ、楕円型 Flower 部分の大きさは、Stem 部分にかかる力と楕円型 Flower 部分にかかる力のつり合いから求めた。Stem 部分が引き伸ばされると、Worm like chain モデルから予測される力が発生(F_{WLC})するとし、楕円型 Flower 部分には周囲流体の流速により流動抵抗(F_{Stokes})がかかるとした。このようにして求めた高分子の形態から、カンチレバー探針に付着した 1 本の高分子の流動抵抗は F_{Stokes} であるとする。また、カンチレバー探針には多数の高分子が飽和付着している。ここで、流動場中で探針表面に生じる境界層を考えると、探針の後端に付着した高分子のみが流れにさらされていることが予想された。そこでグラフト距離から後端に付着した高分子の数を求め、これらの高分子 1 つ 1 つが F_{Stokes} の力を生じさせると予測した。そして Stem and 楕円型 Flower モデルから、後端に付着した高分子の数を考慮し計算により求めた高分子に由来する流動抵抗と、実験により測定した力を比較した。この際、 F_{Stokes} 計算には、周囲流体の粘度を考慮した。さらに周囲流体に高分子が存在する場合は、これらの高分子が探針に付着した高分子に絡まり合っていると、見かけ上大きな分子量の高分子が付着しているとして計算した。

(4) モデルの一般性の検証

上記(2)と同様の実験を、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)(分子量は 6k)および λ -DNA でも行い、測定された流動抵抗を(3)の Stem and 楕円型 Flower モデルから計算し、モデルの一般性について検討した。 λ -DNA の測定では、周囲流体を塩溶液とした。

4. 研究成果

本研究で提案した Stem and 楕円型 Flower モデルと、SPM 計測による実測値を比較すると、きわめて良い一致が見られた。図 4 には、mPEG-SH 20k の流動抵抗をグリセリン水溶液中で測定した例を示した。どの濃度のグリセリン水溶液中でも、実験値(Exp.)と計算値

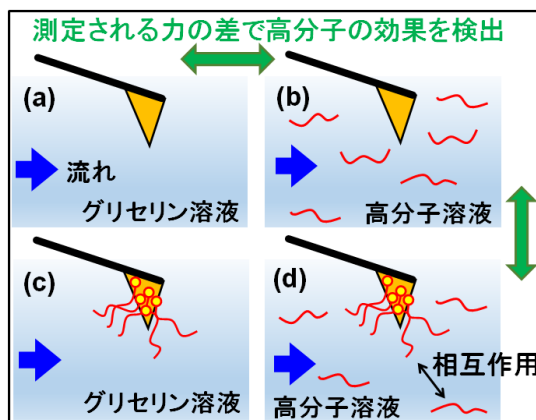


図2.高分子-流体, 高分子-高分子の相互作用

図2.高分子-流体, 高分子-高分子の相互作用

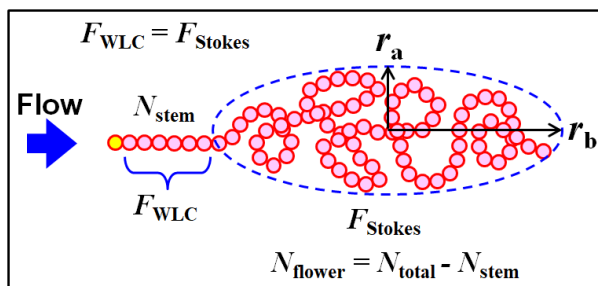


図3.探針に結合した高分子のモデル化

Stem 部分が引き伸ばされると、Worm like chain モデルから予測される力が発生(F_{WLC})するとし、楕円型 Flower 部分には周囲流体の流速により流動抵抗(F_{Stokes})がかかるとした。このようにして求めた高分子の形態から、カンチレバー探針に付着した 1 本の高分子の流動抵抗は F_{Stokes} であるとする。また、カンチレバー探針には多数の高分子が飽和付着している。ここで、流動場中で探針表面に生じる境界層を考えると、探針の後端に付着した高分子のみが流れにさらされていることが予想された。そこでグラフト距離から後端に付着した高分子の数を求め、これらの高分子 1 つ 1 つが F_{Stokes} の力を生じさせると予測した。そして Stem and 楕円型 Flower モデルから、後端に付着した高分子の数を考慮し計算により求めた高分子に由来する流動抵抗と、実験により測定した力を比較した。この際、 F_{Stokes} 計算には、周囲流体の粘度を考慮した。さらに周囲流体に高分子が存在する場合は、これらの高分子が探針に付着した高分子に絡まり合っていると、見かけ上大きな分子量の高分子が付着しているとして計算した。

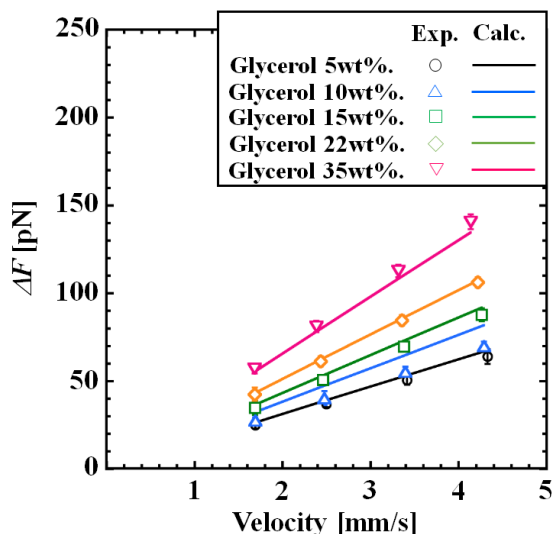


図4.高分子の流動抵抗実測値と計算値の比較

(Calc.)が一致している．またグリセリン水溶液と、粘度が同じになるように調整した PEG 水溶液中でも同様の実験を行い、計算値と比較した．この場合は、周囲流体の高分子が探針に付着した高分子に絡まっていると考え、実験値とよく一致した．これらの傾向は、mPEG-SH の分子量が、10k、40k の場合も同じであった．さらに、PNIPAM による測定、 λ -DNA による測定でも、モデルと実験値はよく一致した．このことから、Stem and 楕円型 Flower モデルの一般化の可能性が拡がった．本研究で目指した「高分子と流体」間および「高分子とその周囲の高分子」間の相互作用を実測し、モデル化できたといえる．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ruri Hidema, Kengo Fukuashima, Ryohei Yoshida, Hiroshi Suzuki	4. 巻 285
2. 論文標題 Vortex deformation and turbulent energy of polymer solution in a two-dimensional turbulent flow	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics	6. 最初と最後の頁 104385
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnnfm.2020.104385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ruri Hidema, Taiki Oka, Yoshiyuki Komoda, Hiroshi Suzuki	4. 巻 31
2. 論文標題 Effects of flexibility and entanglement of sodium hyaluronate in solutions on the entry flow in micro abrupt contraction-expansion channels	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physics of Fluids	6. 最初と最後の頁 072005-1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5096781	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ruri Hidema, Seika Hayashi, Hiroshi Suzuki,	4. 巻 4
2. 論文標題 Drag force of polyethyleneglycol in flow measured by a scanning probe microscope	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Fluids	6. 最初と最後の頁 074201-1-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevFluids.4.074201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 11件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 武部眞ノ介, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 流動場に浸したカンチレバー振動解析のマイクロレオロジー計測適用への検討
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日出間るり
2. 発表標題 複雑流体のマイクロレオロジー計測
3. 学会等名 化学工学会粒子流体プロセス部会熱物質流体工学分科会 熱物質流体工学セミナー2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ruri Hidema
2. 発表標題 Characteristic energy transfer in a polymer-doped two-dimensional turbulent flow and microfluidic approach to detect drag coefficients of polymers
3. 学会等名 Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics Complex Fluids Seminar Series (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ruri Hidema, Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Polymer-fluids interaction quantified by the drag force of polymers in a flow
3. 学会等名 The 21st International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日出間るり
2. 発表標題 複雑流体流動挙動の階層性を溶液内部の不均一さの観点から明らかにする実験研究
3. 学会等名 第 38 回コロイド界面技術シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日出間るり
2. 発表標題 複雑流体流動挙動の階層性を誘発する溶液内部の不均一さ
3. 学会等名 第403回高分子分析研究懇談会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日出間るり
2. 発表標題 溶液内部の不均一さに由来する複雑流体流動挙動の階層性
3. 学会等名 岡山地区化学工学懇話会 第68回コロキウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武部眞ノ介, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 水和が流体中の高分子の粘弾性や流動抵抗に与える影響の検討
3. 学会等名 化学工学会関西大会2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日出間るり, 藤戸健矢, 鈴木洋
2. 発表標題 ポリエチレングリコールの流動抵抗計測に分子量と周囲の高分子が与える影響
3. 学会等名 日本レオロジー学会第48年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武部眞ノ介, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 カンチレバーの振動解析による高分子の流動抵抗測定の検討
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤戸健矢, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 流動場中の高分子との絡まりあい起因するポリエチレングリコールの流動抵抗の変化
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日出間るり
2. 発表標題 基調講演：高分子溶液のマイクロフルイディクスとマイクロレオロジー
3. 学会等名 第8回「若手研究者・技術者を対象とした工場見学および交流会」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鍵山依里, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡による溶液の物性測定
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤戸健矢, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 ポリエチレングリコールの流動抵抗に周囲の高分子が与える影響
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会関西支部令和元年度若手セミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ruri Hidema, Seika Hayashi, Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Effects of Molecular Weight on Drag Forces of Polyethyleneglycol in a Flow Measured by a Scanning Probe Microscope
3. 学会等名 Annual European Rheology Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ruri Hidema
2. 発表標題 Effects of polymer characteristics and conformation on complex flow behavior of polymer solution
3. 学会等名 Seminar at SIMM, ESPCI, Paris (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ruri Hidema
2. 発表標題 Effects of polymer characteristics and conformation on complex flow behavior of polymer solution
3. 学会等名 Seminar at PPSM, ENS, Paris-Saclay (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ruri Hidema
2. 発表標題 Effects of polymer characteristics and conformation on complex flow behavior of polymer solution
3. 学会等名 Seminar at The Division of Biomedical Engineering, University of Glasgow, University of Glasgow (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ruri Hidema
2. 発表標題 Effects of polymer characteristics and conformation on complex flow behavior of polymer solution
3. 学会等名 University of Strathclyde MAE Invited Seminar Series, University of Strathclyde (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenya Fujito, Ruri Hidema, Hiroshi Suzuki
2. 発表標題 Effects of molecular weight on drag force of polyethyleneglycol in flows measured by a scanning probe microscope
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤戸健矢, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡を用いた高分子の流動抵抗実測と流体中の高分子形態予測
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤戸健矢, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡を用いた高分子の流動抵抗実測と流体中の高分子形態予測
3. 学会等名 日本レオロジー学会第12回西日本支部学生ワークショップ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤戸健矢, 日出間るり, 鈴木洋
2. 発表標題 高分子の流動抵抗実測と流体中の高分子の形態予測
3. 学会等名 第21回複雑流体研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日出間るり, 林星香, 藤戸健矢, 鈴木洋
2. 発表標題 カンチレバーの抗力係数から算出されるポリエチレングリコールの流動抵抗に高分子の分子量が与える影響
3. 学会等名 日本レオロジー学会第46年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

神戸大学 工学研究科 粒子流体工学研究グループ http://www2.kobe-u.ac.jp/~hidema/fluparlab/
--

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
研究 分 担 者	鈴木 洋 (Suzuki Hiroshi) (90206524)	神戸大学・工学研究科・教授 (14501)	流動抵抗モデルの構築

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関