

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560187

研究課題名(和文)高ずり速度領域での界面活性剤水溶液のミセル高次構造形成に関する研究

研究課題名(英文)A study on the formation of higher-order flow-induced structured phase from wormlike micelles in surfactant solutions at high shear rates

研究代表者

三神 史彦(MIKAMI, Fumihiko)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40272348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ流路内の微小な柱状物体を通過するひも状ミセル水溶液の高ずり速度流れにおいて、流れパターンと流れによるミセル高次構造体の形成について実験的に調べた。位相差顕微鏡観察によって、流れの中で形成された粘性の高いミセル高次構造体の筋を直接観察することができた。ミセル高次構造体の形成開始点は、流量がある臨界値に達するまでは、流量が大きいほど流路の上流側の位置に移動する。比較的低流量では流れは定常だが、流量が増加すると、微小な柱状物体の隙間に流れ込む細い流れに脈動を伴いながら、流れパターンが大きく変化する。

研究成果の概要(英文)：Flow patterns and a formation of higher-order flow-induced structured phase are investigated experimentally in the microchannel under a high shear rate flow of wormlike micelle solutions past arrays of microposts. The viscous streaks of higher-order structured phase formed in the flow were observed directly with a phase-contrast microscopy. With increase in flow rate, the starting point of higher-order structured phase formation is shifted to more upstream position in the channel until a critical flow rate is reached. Steady flow patterns are observed at lower flow rates, which are altered drastically as flow rate increases accompanied by a pulsating entry flow with narrow path into the gap between microposts.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：複雑流体 マイクロ流 ひも状ミセル水溶液 高次構造体 流れの可視化 位相差顕微鏡 偏光

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤のひも状ミセル水溶液中で球を落下させた際に、球背後にミセルの高次構造体が形成されることを、研究代表者の研究室では、球背後の細い白濁の筋として観測していた。この白濁は、流れが静止すると速やかに消失し、もとの流体へもどる。このように、ミセル高次構造体は一般に可逆的なものとして知られていたが、2010年にワシントン大学のグループが、同種のひも状ミセル水溶液をガラス微小球が充填されたマイクロ流路に流し、従来の研究よりもずっと高い流速速度を実現することで、微小球の下流に可逆的でない性質をもつミセル高次構造体が形成されたことを報告している (Vasudevan, et al., 2010)。このような長時間持続するミセル高次構造体は、薬物を患部へ効率的に送達するドラッグデリバリーシステムにおけるナノキャリアへの応用など、有用な機能を数多く持っているが、ワシントン大学のグループの研究を除いて、国内外で可逆的ではないミセル高次構造体の生成に成功した例はなかった。

2. 研究の目的

円柱群やスリットなどの障害物を配置したマイクロ流路を用いて、高い流速と伸張速度を与えたときの流れ場のようなミセル高次構造体の挙動を可視化して調べ、さらにミセル高次構造体の形成条件を流体力学的な観点から明らかにする。

3. 研究の方法

(1) マイクロ流路の作成 マイクロ流路は、PDMS とガラス基板で作成した。平成 23 年度は、2010 年と 2011 年に発表されたワシントン大学の先行研究の論文 (Vasudevan, et al., 2010, Dubash, et al., 2011) の情報を参考に、微小球を充填した流路や、円柱を配列した区画を 1 段もつ流路を作成した。その後、ワシントン大学のグループが 2012 年に発表した論文 (Cheung, et al., 2012) の最新情報を反映して、平成 24 年度は円柱配列やスリットなどの区画が 1 段と 3 段の流路を用いることにした (図 1)。また、偏光を利用した可視化のために、流路厚みが大きな流路も別に作成した。平成 25 年度には、障害物を通過した際のひずみ蓄積量の影響を明らかにするため、4 段および 16 段の区画をもつ流路を作成した。

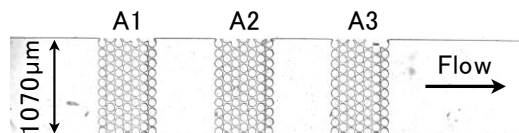


図 1 円柱配列を 3 段もつマイクロ流路 (流路幅 1070 μm , 円柱直径 91 μm , 円柱間隙 16 μm , 流路厚み 48 μm)

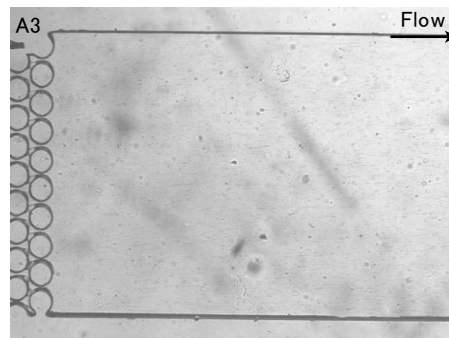
(2) 可視化 顕微鏡下で流れを可視化するために、直径 2 μm のラテックス球形粒子を超音波洗浄器で分散させた流体を、高速クロマ

トグラフィ用のポンプを用いて、マイクロ流路に一定流量で送液した。可視化した流れは、位相差観察も可能な倒立顕微鏡および偏光顕微鏡を用いて、CCD カメラおよび偏光イメージングカメラで撮影した。

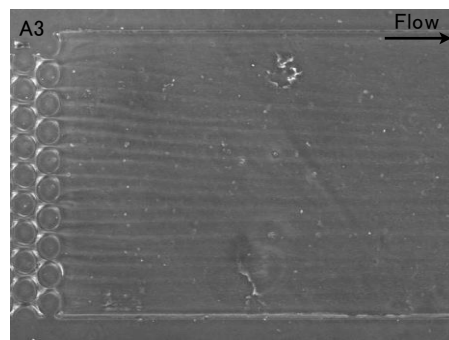
(3) 実験流体 界面活性剤 CTAB および対イオンとしてサリチル酸ナトリウムを脱イオン水に溶解し、24 時間以上静置した後、実験前によく攪拌して用いた。界面活性剤の濃度 C_b および界面活性剤に対するサリチル酸ナトリウムのモル比 S は、先行研究と同様の $C_b = 3\text{mM}$, モル比 $S = 1$ および $C_b = 50\text{mM}$, モル比 $S = 0.32$ の二種類の流体を用いた。

4. 研究成果

(1) ミセル高次構造体の可視化 図 1 の円柱配列流路に $C_b = 50\text{mM}$, モル比 $S = 0.32$ のひも状ミセル水溶液を流量 $Q = 0.008\text{mL/min}$ で送液したときの円柱配列 3 段目下流の様子を倒立顕微鏡で撮影した結果を図 2 に示す。実験は $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件で行った。明視野観察では図 2(a) に示すように円柱背後にはトレーサ粒子しか見えないが、屈折率変化を画像のコントラストとして捉えることができる位相差観察を行うと、図 2(b) のように円柱の後方よどみ点と円柱間の隙間から、明暗の筋が伸びていることがわかった。この明暗の筋は、ミセル高次構造体を形成している周囲の流体とは屈折率が異なる流体塊を可視化している。なお、ここで観察されたミセル高次構造体は可逆的なもので、流れを停止すると消滅した。



(a) 明視野観察



(b) 位相差観察

図 2 円柱配列背後のミセル高次構造体の可視化 ($C_b = 50\text{mM}$, $S = 0.32$, $Q = 0.008\text{mL/min}$)

ミセル高次構造体の可視化には、位相差観察のほかに、流体の複屈折分布の変化を偏光顕微鏡で捉える方法も試みたが、円柱配列下流のミセル高次構造体は確認することができなかった。このため、流れ場の変化の原因やミセル高次構造体の発現条件を調べるための有力な可視化手段として、主として位相差観察を用いることになった。なお、2012年にワシントン大学のグループ (Cheung, et al., 2012) は、ミセルに結合する蛍光試薬を用いて円柱配列を通過する流れのミセル濃度分布を可視化し、本研究の位相差観察で見られた明暗の筋と類似したパターンを観察しているが、本研究の位相差観察による方法は、何も添加しなくても可視化できる点で優れているといえる。また、マクロなスケールにおいても、位相差観察と同様に局所的な屈折率変化に基づくシュリーレン法のような可視化手法が、ミセル高次構造体の挙動を可視化するのに有効と考えられる。

(2) 流れ場の変化 図3は、流路幅 $600\mu\text{m}$ 、流路厚さ $25\mu\text{m}$ のマイクロ流路を使って行った直径 $200\mu\text{m}$ の微小円柱まわりの脱イオン水の流れの可視化結果である。トレーサ粒子の軌跡は前後対称で、パネル法で計算したポテンシャル流れの流線とよく一致している。流路幅に比べて流路厚さが小さい流路のニュートン流体の流れは、ヘレ・ショウ流れとみなせる。ヘレ・ショウ流れでは、局所流速は圧力こう配に比例し、また連続の式より圧力はラプラスの方程式を満足するため、流れ場はポテンシャル流れの流線と対応する。

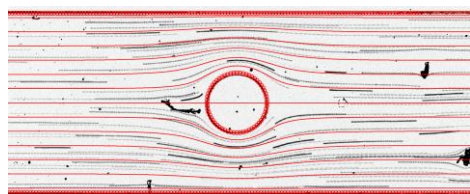
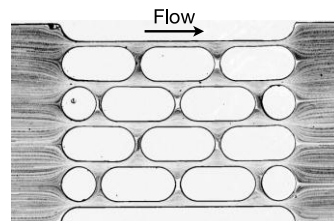


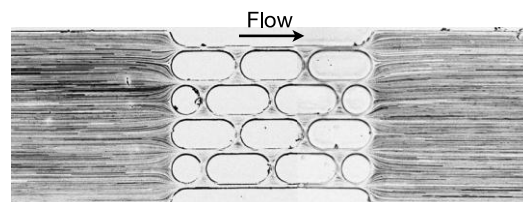
図3 マイクロ流路内の円柱をよぎる脱イオン水の流れ (流跡線 (黒) とポテンシャル流れの流線 (赤), $Q = 0.02\text{mL}/\text{min}$)

次に、ブロック型流路に脱イオン水とひも状ミセル水溶液を送液した結果を図4に示す。実験は $25\pm 1^\circ\text{C}$ の条件で行った。図4(a)は脱イオン水を流量 $Q = 0.001\text{mL}/\text{min}$ で送液したときの流れで、流跡線の形状から、ポテンシャル流れの特徴である前後対称の流れになっていることを確認できる。また、ヘレ・ショウ流れでは厚さ方向には局所流速の向きが変化しないため、流跡線の交差もみられない。図4(b)は、 $C_D = 50\text{mM}$ 、モル比 $S = 0.32$ のひも状ミセル水溶液を $Q = 0.002\text{mL}/\text{min}$ で送液した結果で、撮影範囲の制限のため、別々に撮影した2枚の画像をつなぎ合わせて表示している。流れ場は、脱イオン水のヘレ・ショウ流れのパターンから変化がない。図4(c)は、 $C_D = 3\text{mM}$ 、モル比 $S = 1$ のひも状

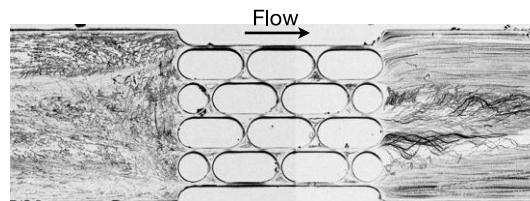
ミセル水溶液を同じ流量で送液した場合の結果で、障害物の後方の一部に流跡線の蛇行が見られ、非定常な流れに変化していることがわかる。一方、障害物の前方には、障害物の隙間に流れ込む細い流れの道筋が数本できており、この部分の流れは速いため流跡線の画像では白く抜けて見えている。



(a) 脱イオン水 ($Q = 0.001\text{mL}/\text{min}$)



(b) ひも状ミセル水溶液 ($C_D = 50\text{mM}$, モル比 $S = 0.32$, $Q = 0.002\text{mL}/\text{min}$)



(c) ひも状ミセル水溶液 ($C_D = 3\text{mM}$, モル比 $S = 1$, $Q = 0.002\text{mL}/\text{min}$)

図4 ブロック型流路内の流れ

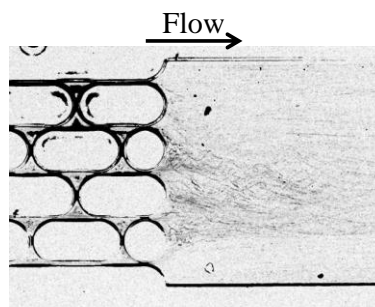


図5 3段ブロック型流路の3段目下流の流れ ($C_D = 50\text{mM}$, モル比 $S = 0.32$, $Q = 0.008\text{mL}/\text{min}$)

比較的低流量におけるこれらの結果では、モル比 $S = 0.32$ のひも状ミセル水溶液は脱イオン水と同じように定常なヘレ・ショウ流れのパターンとなるのに対して、モル比 $S = 1$ のひも状ミセル水溶液では、低流量でも非定常な流れパターンを示すことがわかる。

図5は、3段のブロック型流路にモル比 $S = 0.32$ の流体を流量 $Q = 0.008\text{mL}/\text{min}$ で送液したときの流跡線である。この流体は図4(b)

に示すように流量 $Q = 0.002\text{mL}/\text{min}$ では定常な流れであったが、流量 $Q = 0.008\text{mL}/\text{min}$ で送液すると、3段目の下流に図4(c)と同様の非定常な流れパターンが現れた。このように、流量を上げていくと、定常なヘレ・ショウ流れのパターンから非定常な流れへと、流れパターンが劇的に変化することがわかる。また、モル比が大きい流体では比較的低流量で非定常な流れへの変化が発現するのに対して、モル比が小さい流体では比較的高い流量で3段ブロックの最下段下流に変化がようやく現れる。これはモル比によるミセルの絡み合い状態の違いの影響と考えられる。

(3)ミセル高次構造体の形成と流れ 図4(c)に示した非定常な流れについて、位相差顕微鏡で観察した結果を図6(a)に示す。図中の矢印で示した場所に、ミセル高次構造体を形成した流体が筋状に伸びているのを確認できる。これらの筋は、障害物前方では隙間に流れ込む流れの道筋に沿って見られ、障害物後方では、後方よどみ点と隙間出口から伸びる筋が一つの筋になって、それぞれ伸びている。図4(c)で流跡線の蛇行がみられた場所は、障害物後方のミセル高次構造体の筋に含まれるトレーサ粒子の動きに対応しているが、下流への動きが緩慢なため、流跡線の蛇行に伴う実際の変動の周期は1秒程度である。また、ミセル高次構造体に取り込まれたトレーサ粒子の流下速度が周囲の流体にくらべて極端に遅いことから、ミセル高次構造体を形成した流体は、見かけの粘度が増加して流れにくくなっていると考えられる。

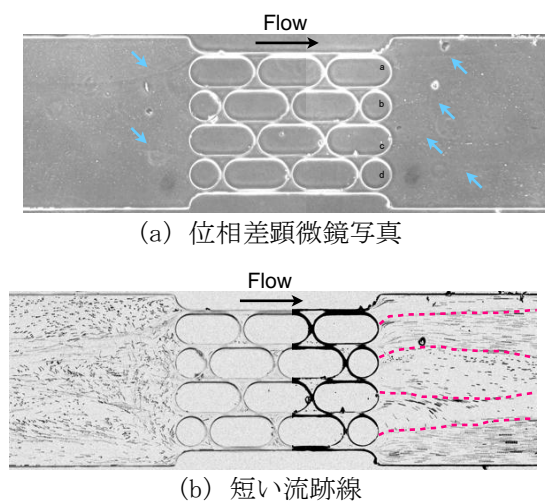


図6 ミセル高次構造体の形成と流れの変化 (図4(c)と同一の流れ)

図6(b)は、図4(c)の流跡線から抽出した0.2秒間の短い流跡線で、瞬間の流れの状態を反映している。障害物の背後では、ミセル高次構造体を形成した粘度の高い流体の筋を境界にして速度差が見られた。図6(a)の物体後方の点bと点dから伸びている筋に挟まれた領域の速度は遅く、その外側では速度が速い。流路内に速度差のある一方向の流れが

できるのは、ミセル高次構造体を形成する流体の筋が流路壁の役割をしているためと考えられる。すなわち、障害物前方の流れの道筋が流入している隙間では、供給される流量が大きく、その他の隙間では流量が小さいため、障害物後方から流出する流れの速度に、隙間ごとの差が生じて、後方のミセル高次構造体で仕切られた流路に速度差のある流れができる。

障害物前方の流れの道筋の様子を観察すると、時間的に脈動が見られ、隙間に流入する流量が急変している。障害物前方の流れの脈動に対応して、障害物後方の隙間から流出する流量も変化する。ミセル高次構造体でできた流路壁は容易に変形するため、流れの脈動による境界の形状の変動が流跡線の蛇行の形で現れたと考えられる。隙間へ流入する流れの脈動の特徴については、(5)の項目で述べる。

一方、スリット型の流路では、図7に示すように、ミセル高次構造体の筋が出現しても下流側の流れ場の変化が見られない場合があった。図7では、すべてのスリット隙間の前方に細い流れの道筋ができており、隙間を流れる流量の最大値が図4(c)の場合より小さく、脈動が生じなかったためと考えられる。

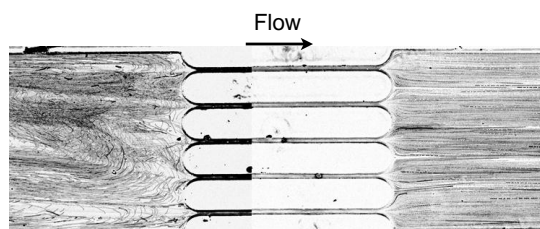


図7 スリット型流路の流れ ($C_D = 3\text{mM}$, モル比 $S = 1$, $Q = 0.002\text{mL}/\text{min}$)

以上より、障害物前方の急縮小流れや障害物後方のよどみ点から伸びる強い伸張とせん断のある流れにおいて、周囲の流体よりも粘度の高いミセル高次構造体の筋が形成されると考えられる。なお、このミセル高次構造体を形成した流体は、流れを停止後数分間は位相差顕微鏡で観察できたが、その後消滅した。

(4)ミセル高次構造体の形成条件 位相差顕微鏡でミセル高次構造体を可視化し、流路形状と送液流量から推定したひずみおよびひずみ速度に基づき、ミセル高次構造体の形成条件を調べた。実験に用いた流路は、配列区画や流路厚みの異なる円柱配列の流路および単独円柱のみの流路である。

図8は、4段の円柱配列をもつ流路に $C_D = 50\text{mM}$, モル比 $S = 0.32$ の流体を流量 $Q = 0.008\text{mL}/\text{min}$ で送液したときの位相差顕微鏡写真である。実験は $24 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件で行った。流路が細長いため、撮影範囲をずらしながら各区画のまわりの流れを調べた結果を貼り合わせて表示している。図8では、2段目の

円柱配列の後方からミセル高次構造体が見え始め、3 段目、4 段目と通過した区画が増えていくほど、はっきり観察できるようになる。また、送液流量を徐々にあげると、ミセル高次構造体が初めて出現する区画が、下流の区画から上流の区画に向かって移動していく傾向があることがわかった。このことから、ミセル構造体の形成には、流体粒子が受けたひずみ量やひずみ速度の履歴が関係していると考えられる。

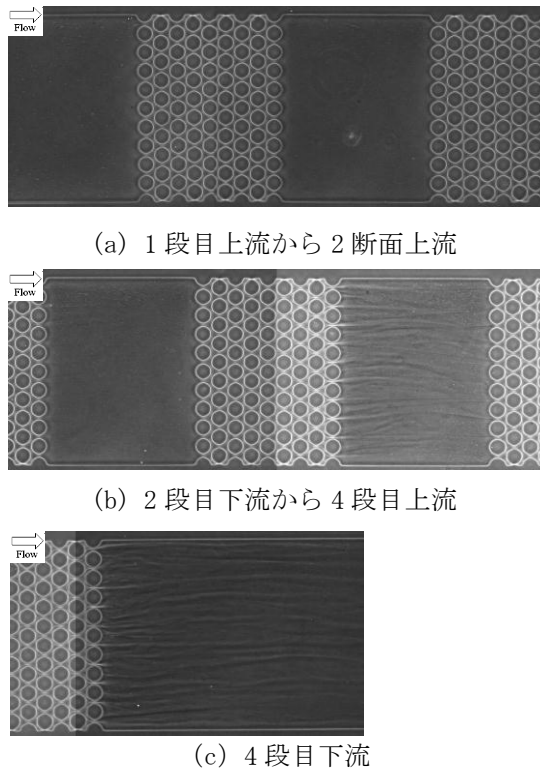


図 8 4 段円柱配列流路におけるミセル高次構造体の形成 ($C_D = 50\text{mM}$, モル比 $S = 0.32$, $Q = 0.008\text{mL}/\text{min}$)

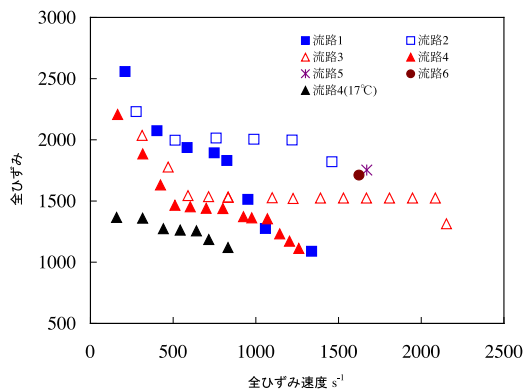


図 9 ミセル高次構造体の発現開始位置

ミセル高次構造体のマイクロ流路中での発現開始位置を、円柱群内部の全ひずみ速度（せん断速度と伸張速度の和）と発現開始位置に到るまでの流体の全ひずみ量で整理し

た結果を図 9 に示す。縦軸の全ひずみは流路形状だけから決まり、発現地点の全ひずみが大きいほど、より下流の区画で発現したことを表している。横軸の全ひずみ速度は送液流量に比例している。

全ひずみ速度が $160\sim 500\text{s}^{-1}$ の範囲では、ひずみ速度が増加すると、ミセル高次構造体の形成開始に必要なひずみ量が、ひずみ速度とともに低下していくことがわかる。この傾向は、円柱群を通過した際に、ひも状ミセルが結合して長くなっていくことを示唆している。すなわち、ミセルの長さが長いほど回転ブラウン運動による回転緩和時間が長くなり、回転緩和時間とひずみ速度の積が 1 よりも大きくなると、流れによる配向が支配的となるので、このひずみ速度の範囲では、ひずみ速度の増加とともにミセル高次構造体形成に必要なひずみ量が低下する。また、液温が低くなるとミセルの長さが長くなることが知られているが、図中の流路 4 について液温を変化させて比較したところ、液温が 17°C の条件では、 24°C より小さなひずみ量でミセル高次構造体を発現した。このことは、ひも状ミセルの長さがミセル高次構造体の形成開始位置に関係することを示している。

次に、ひずみ速度が $500\sim 800\text{s}^{-1}$ の範囲では、ミセル高次構造体の発現は $160\sim 500\text{s}^{-1}$ の範囲での曲線の延長線に見られるはずだが、ひずみ速度の増加に対して突然変化しなくなる。このため、 $500\sim 800\text{s}^{-1}$ のひずみ速度領域では、壁面ですべり現象が起きていると考えられる。すべりが発生して送液流量をあげても実質的なひずみ速度が増加しないため、可逆的でないミセル高次構造体の形成まで至らなかったと考えられる。

(5) 急縮小部入口の流れ 障害物前方の急縮小流れの特徴を調べるため、偏光状態の変化を捉えやすいように、流路幅 $480\mu\text{m}$ 、スリット幅 $60\mu\text{m}$ 、流路厚み $960\mu\text{m}$ の厚みの大きいスリット流路を作成した。実験流体には $C_D = 3\text{mM}$ 、モル比 $S = 1$ の流体を用い、実験は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件で行った。

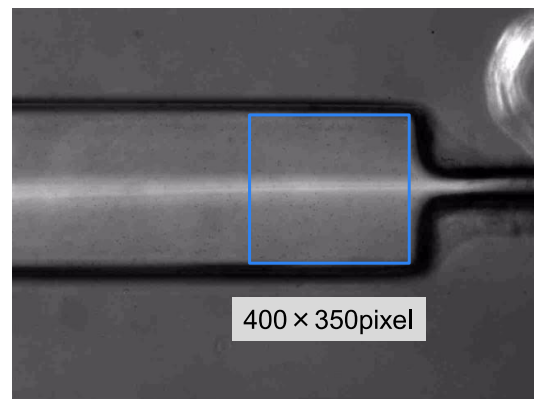


図 10 円偏光クロスニコル観察による急縮小部上流の流れ ($C_D = 3\text{mM}$, モル比 $S = 1$, $Q = 0.03\text{mL}/\text{min}$, ポラライザとアナライザの角度 100°)

図 10 は、流量 $Q = 0.03\text{mL/min}$ で送液したときの急縮小部上流のようすを円偏光クロスニコルで観察した結果である。スリット入口部から、ミセルの配向している部分が白く明るい筋となって上流に伸びている。このとき急縮小部入口では弾けるような流れの脈動が繰り返し発生しており、白い筋の明るさも、脈動に対応して変化している。このような流れの脈動が開始する流量は $Q = 0.01\text{mL/min}$ 以上であり、流量が増加すると脈動の時間間隔が短くなっていく。

図 10 の矩形領域の平均輝度の時間履歴を図 11 に示す。時間とともに輝度値が増加している部分はミセルの配向の発達と対応しており、急激に低下している部分で配向が消滅している。

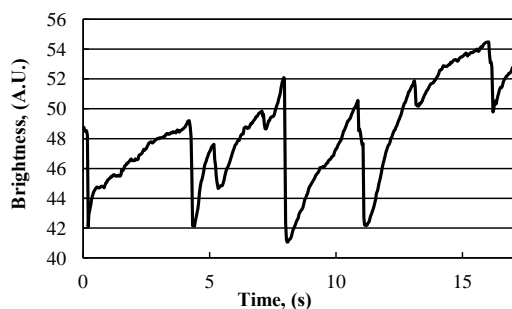


図 11 円偏光クロスニコル観察における平均輝度値の時間変化 ($C_D = 3\text{mM}$, モル比 $S = 1$, $Q = 0.003\text{mL/min}$, ポラライザとアナライザの角度 100°)

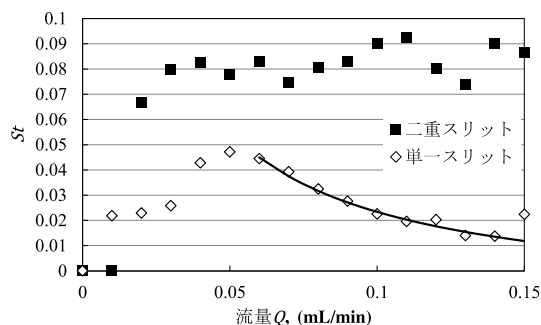


図 12 流量とストローハル数の関係

さまざまな流量で実験を行って得られた輝度値の変動波形から、単位時間当たりの変動回数を求め、スリット幅とスリット上流速度を使ってストローハル数で整理した結果を図 12 に示す。ここで、二重スリットは、単一スリット流路を二つ並べた形状の流路である。単一スリット流路では、流量 $Q = 0.05\text{mL/min}$ までは流量の増加とともにストローハル数が増加する。ピーク値をとった後、流量とともにストローハル数は減少しているが、これは周波数が変化していないことを意味する。一方、二重スリットの場合は、流量が増加してもストローハル数の減少は見られなかった。この違いには、スリット上流部の流路幅が関係している。

このような急縮小部上流の脈動流れの特徴は、円柱配列前方の円柱隙間に流れ込む流れにも共通して見られ、(3) で述べたような非定常な流れの原因になっている。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5 件)

- ① 谷口 皓一, 三神 史彦, 急縮小マイクロ流路入口におけるひも状ミセル水溶液流れの不安定, 日本機械学会関東支部第 20 期総会・講演会, 講演論文集 CD-ROM 20516(2pp), 2014 年 3 月 15 日, 東京農工大学小金井キャンパス (小金井市).
- ② F. Mikami, T. Kumagai, H. Yoshikawa, and M. Yasu, Flow pattern change through a formation of flow-induced structure in wormlike micelle solutions past arrays of microposts, The Society of Rheology 85th Annual Meeting, Abstracts, p.39, Oct. 15, 2013, Hilton Montreal Bonaventure (Montreal, Canada).
- ③ 三神 史彦, 吉川 光, 熊谷 駿, 安正博, マイクロ流路流れでの障害物によるひも状ミセル水溶液の流動誘起構造変化, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 講演論文集 CD-ROM, S051024(6pp), 2013 年 9 月 11 日, 岡山大学津山キャンパス (岡山市).
- ④ 熊谷 駿, 三神 史彦, 円柱を配置したマイクロ流路でのひも状ミセル水溶液の不安定流れとゲル化, 第 62 回理論応用力学講演会, 講演論文集 USB 0S12-10(2pp), 2013 年 3 月 8 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都).
- ⑤ 安正博, 三神 史彦, 微小円柱群を通過する紐状ミセル水溶液の不安定流れ, 日本流体力学会年会 2012 (高知市), 講演論文集 USB, 102(4pp), 2012 年 9 月 16 日, 高知大学朝倉キャンパス (高知市).

[その他]

<http://fluid.tm.chiba-u.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三神 史彦 (MIKAMI, Fumihiko)
千葉大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40272348

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし