# 蛍光分子ローターを用いた非ニュートン流体の 不安定挙動に起因する液体粘度変化の検知技術開発 <sub>東京理科大学 工学部機械工学科\*</sub>

市川 賀康

#### 1. はじめに

非ニュートン流体として代表的な、せん断力の変化に応じて粘度が変化する高分子溶液等の 粘弾性流体は、マイクロ流路中において断続的なせん断力の付加により、定常状態から不安定 挙動を示す非定常状態へ遷移する.遷移には弾性と粘性の比であるワイゼンベルグ(Wi)数が影 響を及ぼすことが示唆されている.弾性が遷移に及ぼす影響については、速度分布計測に基づ く流動構造の取得によって調査されてきた.一方、粘性が及ぼす影響に関しては、粘度計測機 器であるレオメータによって取得される、溶液単体の粘度計測結果から演繹的に評価されるの みに留まっている.その結果、不安定挙動に起因した流動の変化に伴う粘度分布の変化は考慮 されておらず、詳細な遷移 Wi 数は明らかにされていない.このような背景から、粘弾性流体 の粘度分布とその変化を詳細に捉えることができれば、流動構造の取得と併せて遷移の起点に 追れるのではないかと考えられる.

本研究では、9-(2,2-ジシアノビニル)ジュロリジン(DCVJ,図1)と呼ば れる、粘度に対して感度を有する蛍光分子に着目する.この分子は、 粘度に応じてビニル基の回転の度合いが変化し、回転の緩和によって 輝度が変化する.DCVJはこのような特徴を有することから、細胞の 生死の判定に使用されることが多く、力が加わることで粘度が変化す る流体の粘度検知にも使用できる可能性がある.本研究では、ポリア

クリルアミド(HPAM)水溶液やポリエチレンオキサイド(PEO)水溶液な どの高分子水溶液を対象として,これらの溶液の流動において変化す

る粘度を、DCVJを用いてイメージングする技術を開発することを目的とした.



図 1 DCVJ の構造式

高分子溶液の粘度には、その流動に応じてせん断粘度および伸長粘度という 2 つの形態があ るが、構造物周りの流動ではどちらの粘度形態を示すのか切り分けを行う方法がないことに加 え、現在までにせん断粘度と DCVJ の輝度変化の関係だけでなく、伸張粘度に応じた DCVJ の 輝度変化に関する知見もなかった.このような背景から、せん断粘度および伸張粘度に応じた DCVJ の輝度変化を計測可能とする手法の開発と評価に取り組んだ.

## 2. せん断粘度とDCVJ 輝度の関係を調べる手法の構築

現在までの我々の研究で、DCVJを混合した HPAM 水溶液をマイクロ流路中に流量を変化さ せながら流したところ、流量の変化に伴って流れ方向に対して輝度の変化が生じることが実験 中に確認されることがあった. そのため、せん断速度に対して DCVJ が感度を有していると考



えられるため、図2に示すように、一定のせん断速度を生成可能な回転平板と倒立顕微鏡を組み合わせた装置を開発した.当初の計画ではレオメータを購入予定であったが、せん断速度が変化していることさえ分かればいいという観点から、モーターと円板から構成される回転クエット流を生成可能な装置を顕微鏡に設置することにした.



図 2 (左) 倒立顕微鏡に設置した、クエット流生成のための回転円板機構 (右) 回転円板機構の概略図. 円板が角速度  $\omega$  で回転するとき、回転中心から距離 r だけ離れた位置におけるせん断速度は、観察面と平板間の隙間を hとすれば、 $\gamma = r\omega/h$ で表される.

このとき、倒立顕微鏡に設置された観察用のガラスと円板の間に形成される微小な隙間に DCVJ を混合した 80wt%のグリセリンを設置し、円板を回転させながら蛍光観察を行った.そ の結果を図3に示す.図3より、回転数を変化させても蛍光輝度の変化は微小であることがわ かった.このことから、DCVJの蛍光輝度はせん断速度に対する感度が小さく、その影響を受 けないことがわかった.



図3平板の回転速度(≒ せん断速度)を変化させながら取得した,DCVJを混合した 80wt%グリ セリン溶液の輝度の変化の様子

DCVJ と類似した蛍光分子ローターである CCVJ という分子を使用した場合,せん断速度に 対して感度を有することが考えられてきたが<sup>1)</sup>, Schmidt らによると,せん断速度ではなく光 照射に起因した光異性化の影響であることが示唆されている<sup>2)</sup>. このことから,我々の研究で 確認された,マイクロ流路中における DCVJ を混合したグリセリン水溶液の輝度変化も光異性 化の影響を受けていたことが考えられる.そのため,光異性化の影響を受けないような励起光 の照射条件を確立する必要性が出てきた.

### 3. 伸張粘度の計測手法とDCVJ 輝度と伸長粘度の関係

本研究では、Ober ら<sup>3</sup>の方法を参考に、マイクロ流路内部で伸長計測が可能な手法の開発に 取り組んだ.伸張粘度計測のために作製したマイクロ流路の概略を図4に示す.図4に示す流 路のうち、中心付近に位置する急縮小・急拡大部において高分子溶液が伸長挙動を示すことを 利用し、流路の入口・出口付近および急拡大・急縮小部における差圧計測と、縮流部に向かう 流れの速度計測によって得られる伸長率から見かけの伸張粘度を決定可能となる.詳細は文献 <sup>3)</sup>を参照されたい.なお、差圧  $\Delta P_{all}$ および  $\Delta P_{mid}$ を計測するために、ピエゾ式の微小圧力セン サを用いてマイクロ流路用の微差圧計測システムを構築した.



図4伸張粘度計測用のマイクロ流路

次に、PEO 水溶液を使用して拡大・縮小部分において流量を変化させながらマイクロ PIV と 差圧計測を実施した.得られた速度分布に基づく伸長率と、差圧計測の結果について図 5 に示 す.図 5 より、流量の上昇に伴い圧力損失は増大し、溶液の伸長率も増大するが、差圧と伸長 率から決定される伸張粘度は、図 6 に示すように伸長率の増大に伴って低下することも確認し た.また、DCVJを 0.1 mM のみ混合した PEO 溶液を急拡大・縮小部において図 7 に示すよう に蛍光観察したところ、流量の増大に伴って輝度も上昇する傾向を確認した.この領域の中心 付近で輝度値を抜き出して平均化した値と伸長粘度の関係をプロットすると図 8 のような関係 が得られた.このことから、伸張粘度の低下に伴い DCVJ の輝度が上昇することを確認した. Ober ら<sup>3</sup>に示されている伸張粘度の傾向と類似した傾向を確認できたため、DCVJ を使用した 場合に輝度から伸張粘度を予測・検知する手法の有効性を確認できたといえる.

当初の研究計画では、伸張粘度と輝度の関係を調べるために DoS<sup>4</sup>などの液糸の伸長を利用 する方法を適用する予定であった.しかし、液糸の伸長に伴う撮影方向の径の変化が輝度変化 を起こしてしまう.マイクロ流路のように観察方向に対して厚みが変化しないような実験系に おいては、撮影方向に対して対象の厚みが不変であることから、径や厚みが変化する方法とは 同様に比較できない.この背景から、マイクロ流路を用いた計測手法を適用することにした.



図 5(左)マイクロ流路に流した PEO 水溶液の身長率と流量の関係,(右)流量の増大に伴う,マイクロ流路内の圧力損失の変化.



図6伸長率と伸張粘度の関係



図7急拡大・急縮小部で取得した, DCVJを混合した PEO 水溶液の蛍光輝度(流量は1500 µL/h)



図8PEO水溶液における伸張粘度とDCVJの傾向輝度の関係

#### 4. まとめ

本研究では、蛍光分子ローターである DCVJ を使用して、蛍光輝度分布計測に基づき、高分 子溶液の粘度分布とその変化を検知可能な技術開発を目的として、DCVJ のせん断速度依存性 の確認と、DCVJ の輝度変化による伸張粘度の計測手法の開発に取り組んだ.

まず、本研究で構築した一定せん断速度を付加可能な回転円板を用いた実験系においては、 一定粘度を示すニュートン流体を用いた場合、円板の回転数、すなわち、流体に付加されるせ ん断速度を変化させても大きな輝度変化は生じず、DCVJ そのものがせん断速度依存性を有さ ないことが示唆された.

次に、高分子溶液の伸張粘度のみを計測可能とするマイクロ流路を使用した実験系を構築し、 DCVJの輝度変化と伸張粘度の変化の関係を調査した.本研究では DCVJ を混合した PEO 溶液 を使用し、流量を変化させながら輝度および伸張粘度の変化について調べた.その結果、流量 の増大に伴い溶液の輝度は上昇し、伸長粘度は低下することがわかった.すなわち、伸張粘度 の低下に伴い、DCVJの輝度が増大するという関係を得られた.

一方,2章でも述べたが,DCVJを混合した高分子溶液をマイクロ流路に流して蛍光観察を 行うと、流れ方向に対して輝度が変化することが確認されており、光異性化の影響を無視でき ない状態になっている。そのため、この変化を補正する手法と、それに応じた粘度と輝度の校 正方法の導入など、非ニュートン流体の流れ場における粘度分布とその変化を検知するために は解決しなければならない課題が多い状況である。

#### 謝辞

本研究は天野工業財団研究助成による支援を受けて実施されたものである.ここに記して謝 意を表する.

## 参考文献

- Mustafic, A., Elbel, K. M., Theodorakis, E. A., and Haidekker, M., "Apparent shear sensitivity of molecular rotors in various solvents," *J. Fluoresc.*, 25, pp. 729–738, 2015.
- Schmidt, M. J., Sauter, D., and Rösgen, T., "Flow-dependent fluorescence of CCVJ," J. Biological Eng., 11, 24, 2017.
- Ober, T. J., Haward, S. J., Pipe, C. J., Soulages, J., and McKinley, G. H., "Microfluidic extensional rheometry using a hyperbolic contraction geometry," *Rheol. Acta*, 52, pp. 529–546, 2013.
- Dinic, J., Jimenez, L. N., and Sharma, V., "Pinch-off dynamics and dripping-onto-substrate (DoS) rheometry of complex fluids," *Lab Chip*, 17, pp. 460–473, 2017.