

光ピンセットを用いた擬塑性を有するセルロースナノファイバー分散水およびポリエチレングリコール分散水の粘度測定

鈴木 大輝¹⁾, 細井 裕貴¹⁾, 松本 直浩¹⁾, 南里 浩太²⁾, 齊藤 利幸²⁾,
木之下 博^{1)*}

Viscosity measurements of pseudoplastic cellulose nanofiber and polyethylene glycol water dispersions using optical tweezers

Daiki SUZUKI¹⁾, Yuuki HOSOI¹⁾, Naohiro Matsumoto¹⁾, Kota NANRI²⁾, Toshiyuki SAITO²⁾ and Hiroshi KINOSHITA¹⁾

Abstract

We previously have reported that optical tweezers can measure drag forces in liquids in micrometer regions. Viscosities of liquids can also be calculated from the drag forces. Liquids, in which nanomaterials and polymers are dispersed, often exhibit pseudoplasticity. The viscosities of the pseudoplastic fluids increases with decreasing shear rates. Since a shear rate of optical tweezers is very slow, it is presumed that the measured viscosities using optical tweezers are larger than those of conventional viscosity measurement methods. Moreover, aggregations of nanomaterials and polymers would cause non-uniformity of viscosity in micrometer regions. However, they have been not measured. In this study, viscosities of a cellulose nanofiber (CNF) water dispersion and a polyethylene glycol (PEG) water dispersion, which show pseudoplasticity, were measured by an optical tweezers. Measured viscosities of the pseudoplastic fluids using the optical tweezers decreased with increasing the shear rates, which phenomenon is peculiar to pseudoplastic fluids. The measured viscosities were larger than those of a conventional viscosity measurement method. Moreover, non-uniformity of viscosities in micrometer regions were measured and the difference of the viscosities between the CNF and PEG water dispersions, which would arise from the difference of the structures of CNF and PEG, was observed. These results indicate that optical tweezers can measure viscosities of pseudoplastic fluids in micrometer regions.

KEYWORDS : optical tweezers, viscosity, micro-range, cellulose nanofiber, polyethylene glycol

Received January 4, 2021; accepted March 19, 2021

1) School of Engineering & Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan

2) R&D Department, JTEKT CORPORATION, Kariya, Aichi 448-0803, Japan

1) 兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

2) 株式会社ジェイテクト研究開発本部, 〒448-0803 愛知県刈谷市野田町北地蔵
1-7

*E-mail: kinoshita@eng.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

ナノ材料や高分子などを液体に分散させると、これらが液中で抵抗となって液体の粘度が大きくなる^{1,2)}。ただそれらの粘度は単純に分散したナノ材料や高分子の密度や濃度に依存するものではない。これは、ナノ材料や高分子は分散液体中でファンデルワールス力や水素結合などで結合し、三次元的な網目構造³⁾などを形成する場合もあるからである。これら網目構造はせん断を加えると結合が切れて粘度が低下し、せん断速度が速いほど粘度が低下する擬塑性を示すことも多い^{1,2)}。

さらに液中での凝集によってナノ材料や高分子の濃度が高いところでは粘度が高く、濃度が低いところでは粘度が低くなるなど、ミクロで見ると粘度も不均一となっている可能性がある。しかしながらこれまでの粘度測定法では少なくとも数 ml の容量が必要であり、測定される粘度はこれらの平均化された値で、微小領域での粘度の不均一性は、これまで調べられたことがない。

微小領域での粘度を調べることは、微小領域での液体の流動特性を把握するために非常に重要である。例えば摩擦界面では、潤滑液体は摩擦する二つの平面によって数 nm から数十 μm の狭い領域に閉じ込められている。また潤滑液体の性能を向上させるため近年では金属ナノ粒子⁴⁾、カーボンナノ材料⁵⁻⁷⁾といったナノ材料を潤滑液体に分散する研究がなされている。摩擦下の狭い領域でのナノ材料が分散された潤滑液体では粘度が不均一あるいは通常の方法で測定した値とは異なる可能性がある。また最近研究されているドラッグデリバリーシステムでは、薬を運ぶ役割としてナノ材料⁸⁾や高分子⁹⁾が研究されており、これらが分散された血液の血管内での流動特性を見積もるためにも粘度を知る必要がある。さらに精子¹⁰⁾あるいは高分子¹¹⁾をマイクロ流路に流れる液体に分散して、流れを利用してこれらを濾過する研究が開発されてきているが、これらのマイクロ

流路内での粘度は測定されていない。

前報で光ピンセットによる力学的な計測技術の検討により、分散水の低 Reynolds 数領域において抗力の測定が可能なことを報告した¹²⁾。光ピンセットでは測定する液体に直径が数十 μm の微粒子を分散させ、集光したレーザー光でこの微粒子をトラップする。それから液体を移動させると、微粒子に抗力が加わり、その分だけ静止位置から変位する。この変位量を測定することで抗力を計算でき、さらに液体の粘度も見積もることができる。それゆえ光ピンセットでは、数十 μm の領域で粘度測定を行うことができる。ただ、ナノ材料が分散された液体の粘度測定の場合、多くの材料で擬塑性が現れるが³⁾、光ピンセットでのせん断速度は最大でも数十 $\mu\text{m/s}$ 程度であり、そのような非常に遅いせん断速度での粘度測定値は未明である。

そこで本研究ではナノ材料としてセルロースナノファイバー(*cellulose nanofiber*; CNF)とさらに高分子としてポリエチレングリコール(*polyethylene glycol*; PEG)を用い、これらを水に分散した分散水について光ピンセットで微小領域の粘度測定を行った。CNF は水に分散すると擬塑性をり、さらに PEG も分散水中では、やはり擬塑性を示すことが報告されている¹³⁾。また CNF と PEG はそれらの分散水が透明であり、レーザー光を透過させる必要のある光ピンセット測定に適した材料であり、本研究では両者を選択した。また光ピンセットでの粘度測定に加えてこれらの分散水を一般的な粘度測定法であるキャノン・フェンスケ粘度測定法でも測定し、両者の測定法で結果を比較した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

Figure 1 に本実験で用いた光ピンセット装置の概要を示す。基本的に前報で説明した装置構成と同一であるが¹²⁾、トラップ粒子の変位量測定を前報では四分割のフォトダイオードを用いたが、本実験では CCD カメラから得た画像

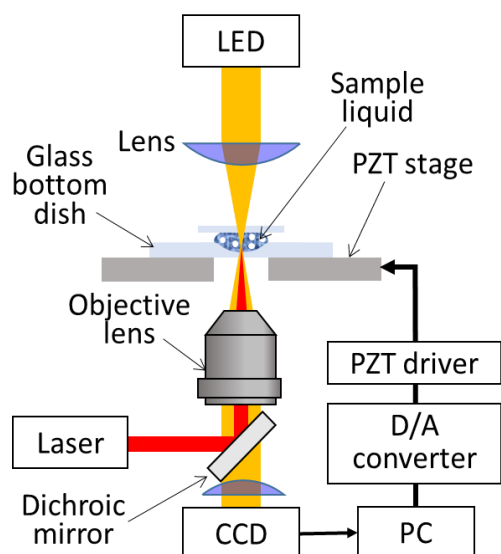


Fig 1. Schematic of optical tweezers system used in this study

を解析することで行っている。微粒子をトラップするために波長 975nm の半導体レーザー光 (光源 Thorabs 製 BL976-SAG300) を出力する。レーザー光は最終的に倍率 100 倍の対物レンズを通して集光する。またレーザー光の入射方向と反対側から微粒子観察用の白色 LED 光を照射している。観察用の CCD カメラ (Thorabs 製 DCC1240C-HQ) の観察方向は入射レーザー光と同方向であり、ダイクロイックミラーを通して光路を分離し観察している。CCD カメラによって撮影された映像は、コンピュータで確認でき、さらに動画を保存できる。

試料液体は深さ 1mm のボトムディッシュの凹部とカバーガラスの間に納められている。このボトムディッシュはピエゾ素子によって X-Y-Z 方向に移動が可能で、試料液体を任意方向に任意速度で移動できる。

2.2 粘度算出方法

前報で説明したように、光ピンセットのレーザー光でトラップした液体中の微粒子は液体を移動させると、液体の抗力 F_{η} [N]によって微

粒子がトラップ中心から変位する¹²⁾。この変位量を d_x [mm]、トラップ力によるばね定数を k [N/m]とすると次の関係が得られる。

$$F_{\eta} = k d_x \quad (1)$$

ばね定数 k はトラップ微粒子のブラウン運動から求められる¹²⁾。さらに粘度 η [Pa · s]の液体中を移動する微粒子が受ける抗力は、微粒子半径を a [mm]、微粒子移動速度を v [mm/s]とすると次の式から求められる。

$$F_{\eta} = 6 \cdot \pi \cdot a \cdot \eta \cdot v \quad (2)$$

すなわち d_x を測定することにより(1)式と(2)式から液体の粘度を計算できる。微粒子のずれ量は、微粒子を左右に幅 10 μ m で合計 5 回移動させたときの、各々の往復の右側のずれ量と左側のずれ量を平均している。

今回の実験では一般的な粘度測定法として精度が高いキャノン・フェンスケ粘度計(柴田科学株)を用いて粘度測定し比較した。またキャノン・フェンスケ粘度計で測定した動粘度から粘度を求める際に液体の密度が必要になる。そのため、CNF と PEG を分散せた試料分散水の正確な密度は、標準比重計(アズワン株)を使用して測定した。

2.3 試料

実験に用いた CNF(第一工業製薬製レオクリスタ I-2SX)は、原料パルプを TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル)酸化処理でセルロースを解繊し、さらに機械的なナノ分散処理を行ったものであり、シングルサイズとなっている¹⁾。PEG(富士フィルム和光純薬)は式量が 8000 のものを用いた。CNF 分散水は CNF 濃度が 0.02-0.10mass%の間で、また PEG 分散水については PEG 濃度が 2-10mass%の間で精製水に分散させて用いた。今回、全ての試験においてトラップする微粒子として SiO₂ 粒子(AGC エスアイテック株)を使用した。微粒子径は CCD カメラの画像から測定したが、すべて約 4 μ m の直径であった。

3. 実験結果と考察

Figure 2 は CNF 濃度が 0.02mass% から 0.10mass%, 微粒子移動速度が 2.3 $\mu\text{m/s}$ から 6.7 $\mu\text{m/s}$ で測定した時の CNF 分散水の粘度をまとめたものである。CNF 濃度が 0.10mass% を超える時は粘度が大きすぎて、今回の装置では微粒子を移動できず粘度を測定できなかった。測定は異なる 3 つの微粒子で、さらに 5 箇所の異なる場所で測定を行い、それら 15 回の異なる場所での測定を平均しグラフに示している。同じ粒子移動速度では CNF 分散水の濃度が高いほど大きな粘度となっている。CNF 分散水の濃度が 0.05 mass% 以下では粒子移動速度を変化させても粘度はほぼ変化なく一定であることが分かる。しかし CNF 濃度が 0.06 mass% 以上の時、CNF 分散水の粘度は粒子移動速度が速くなるほど低下している。

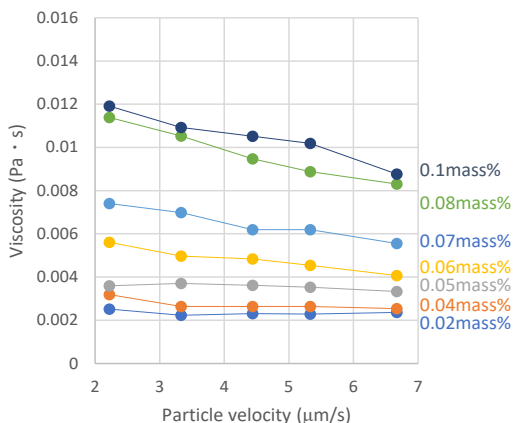


Fig 2. Viscosities of the CNF water dispersions as a function of the particle velocity with the CNF concentrations between 0.02 and 0.1 mass%.

CNF は酸素官能基を有し、分散水中で各々 CNF が水素結合で結合し網目構造を形成してゲル状の水分散体を形成する¹⁴⁾。これが抵抗となって粘度が増加する¹⁾。ただし、せん断を加えると網目構造が破壊され粘度が低下する。これが、CNF 分散水が擬塑性を示す理由と考えられる。光ピンセットでの粒子移動速度はせん断

速度と同様に考えられるため、光ピンセットでの粘度測定で濃度が高いときの微粒子速度増加に伴う粘度減少は同様にせん断によって CNF 間の水素結合を切断し網目構造を破壊して、粘度が低下していると思われる。つまり光ピンセットによる非常に遅いせん断速度、さらにミクロな領域の測定でも擬塑性流体特有の現象を測定できることが明らかとなった。

Figure 3 は Figure 2 に示した光ピンセットで測定した微粒子移動速度が 2.2 $\mu\text{m/s}$ の時 (2.2 $\mu\text{m/s}$ OP) と 6.7 $\mu\text{m/s}$ (6.7 $\mu\text{m/s}$ OP) 時の結果を、横軸を濃度、縦軸を粘度としたもので、さらにキャノン・フェンスケ粘度計により測定した粘度 (CF) を加えている。この図のエラーバーは 15 回の測定で最小値、最大値を示している。先ほど説明したように、濃度が同じ時は光ピンセットで測定した値は微粒子移動速度が小さい方が大きくなっている。濃度の増加に伴い、光ピンセットで測定した値、およびキャノン・フェンスケ粘度計で測定した粘度共に増加している。また光ピンセットで測定した粘度は微粒子移動速度が速い時でもキャノン・フェンスケ粘度計で測定した値よりも高く、濃度が高くなるにつれて、その差が大きくなっている。キャノン・フェンスケ粘度計では液体の細管内での落

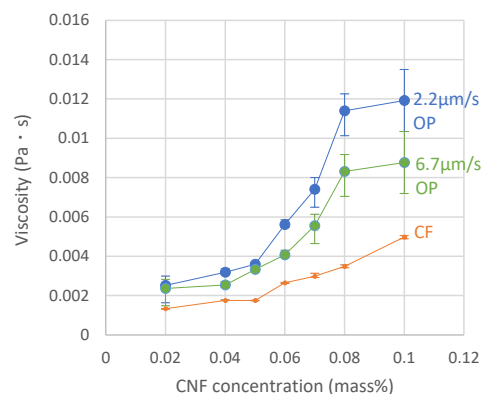


Fig 3. Viscosities of the CNF water dispersions as a function of the CNF concentrations measured by the optical tweezers at the particle velocity of 2.2 and 6.7 $\mu\text{m/s}$, and the Cannon-Fenske viscometer.

下速度を測定することで粘度を計算しており、その落下速度は約 7.2 cm/s なので光ピンセットよりもかなり速く、低い粘度で測定されたと考えられる。

また光ピンセットで測定した粘度では、エラーバーの幅が高濃度になるほど大きくなっており、さらにこの幅は微粒子移動速度に依存せず、CNF 濃度が同じであればほぼ同じであった。これに対してキャノン・フェンスケ粘度計での測定ではエラーバーが平均値を示す丸に隠れるほど値が小さく一定している。キャノン・フェンスケ粘度計では数十 ml の液体の平均値となっている。対して光ピンセットでは 20 μm の範囲の極微小領域で粘度を測定している。それゆえエラーバーの幅が大きくなった理由として、CNF 分散液中の粘度がマイクロで見ると不均一であると考えられる。これは CNF のゲル状の水分散体の濃度が、光ピンセットの微小領域測定で認識できる範囲で不均一である可能性がある。

Figure 4 は PEG 濃度が 2 mass% から 10 mass%、微粒子移動速度が 2.3 $\mu\text{m}/\text{s}$ から 6.7 $\mu\text{m}/\text{s}$ で変化させて測定した時の粘度をまとめたものである。PEG 濃度が 10 mass% を超えると粘度が高すぎて測定できなかった。また 2 mass% 以下の濃度では精製水と変わらない濃度であった。このように CNF 分散水よりもかなり高い濃度で測定を行った。またグラフの値は CNF と同様に異なる場所での 15 回の測定を平均した値である。CNF と同様に同じ粒子移動速度では PEG 分散水の濃度が高いほど大きな粘度となっている。PEG 分散水の濃度が 5 mass% 以下では粒子移動速度によらず粘度はほぼ一定であることが分かる。しかし PEG 濃度が 8 mass% 以上の時、CNF 分散水と同様に PEG 分散水の粘度は粒子移動速度が速くなるほど粘度が低下している。PEG は水溶液中で、水素結合によって会合し、これらが抵抗となって粘度が増加すると報告されている¹⁵⁾。それゆえ、せん断によって会合が崩されることで低粘度になると

考えられる。今回の光ピンセットによる測定で、PEG 分散水でも擬塑性流体特有の粘度低下を測定できることが明らかとなった。

Figure 5 は Figure 4 に示した光ピンセットで測定した微粒子移動速度が 2.2 $\mu\text{m}/\text{s}$ (2.2 $\mu\text{m}/\text{s}$ OP) の時と 6.7 $\mu\text{m}/\text{s}$ (6.7 $\mu\text{m}/\text{s}$ OP) 時の結果を、横軸を濃度、縦軸を粘度としたもので、さらにキャノン・フェンスケ粘度計により測定した粘度(CF)を加えている。この図から、CNF 分散水と同様に光ピンセットでの測定粘度がキャノン・フェンスケ粘度計での測定粘度より大きく、低速度で粘度が大きくなる傾向が認められた。また同

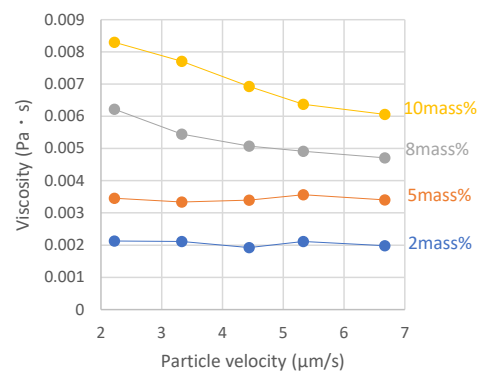


Fig 4. Viscosities of the PEG water dispersions as a function of the particle velocity with the various PEG concentrations between 2 and 10mass%

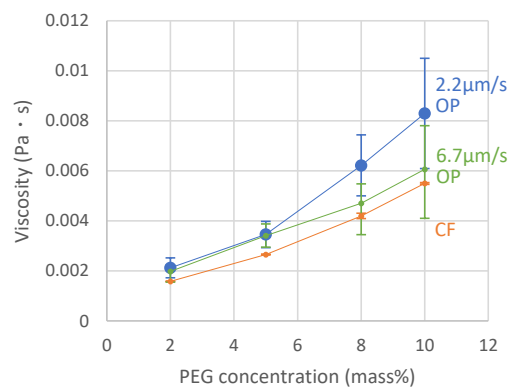


Fig 5. Viscosities of the PEG water dispersions as a function of the PEG concentrations measured by the optical tweezers at the particle velocity of 2.2 and 6.7 $\mu\text{m}/\text{s}$, and the Cannon-Fenske viscometer.

じ濃度であればエラーバーの幅もほぼ同じであり、やはり PEG 濃度の濃淡が存在しているためと思われる。

今回の実験で光ピンセットでもキャノン・フェンスケ粘度計でも見られた傾向として、CNF 分散水と PEG 分散水が同じ粘度になるのに CNF 分散水の方が、圧倒的に濃度が低かった。これは、CNF の長さはサブミクロンサイズで長くさらに水素結合による網目構造によって増粘効果が高く、対して PEG は今回の実験では式量 8000 のもので重合度が 200 以下と CNF と比べてかなり長さが短く、増粘効果が小さいためと思われる。

一方、光ピンセットでの粘度測定で特異なことも見られた。CNF 分散水ではキャノン・フェンスケ粘度計の測定値よりも速いせん断速度でも 2 倍以上の粘度で測定された。これは、CNF 分散水は増粘効果が高く、その分だけせん断速度の影響が強く、光ピンセットで粘度がより大きく測定されたと思われる。対して PEG 分散水ではせん断の効果小さく、光ピンセットでもせん断速度が速い場合は、キャノン・フェンスケ粘度計の粘度に近い値になったと思われる。さらにエラーバーの幅は(Figure 3 および Figure 5)は PEG 分散水の方が大きくなっている。粘度が大きいくほどその領域の濃度が高いと思われるが、PEG 分散水の濃度差が CNF 分散水のそれよりも大きくなっているためと思われる。このように光ピンセットで CNF 分散水と PEG 分散水の濃度測定傾向の相違についても測定できている。

5. 結言

本研究で光ピンセットを用いて擬塑性の分散水である CNF 分散水と PEG 分散水の粘度を測定した。その結果、分散水濃度が高いほど粘度が高くなり、また擬塑性流体の特徴である微粒子移動速度が速いほど粘度が小さくなることが測定できた。さらにキャノン・フェンスケ粘度計で測定した値よりも光ピンセットで測定した粘度は大きく測定された。加えて CNF 分

散水と PEG 分散水の相違についても詳細に測定できた。これらは CNF と PEG の構造や分散水中での相互作用の相違から生じたものと思われる。このように本実験の結果から、光ピンセットで擬塑性の液体の微小領域における粘度を詳細に測定できることが示された。

参考文献

- 1) 後居 洋介, 粉砕. 2019, 62, 39–43.
- 2) 南井 宣明, 友田 敬二, 色材協会誌. 1993, 66, 434–444.
- 3) 小野木 重治, 高分子. 1971, 29, 299, 254–266.
- 4) Matsumoto, N., Maeda, M., Kajita, K., Omiya, Y., Kinoshita, H, *Tribology Online*. 2020, 15, 68–77.
- 5) Kinoshita, H., Nishina, Y., Alias, A.A., Fujii, M., *Carbon*. 2014, 66, 720–723.
- 6) Kinoshita, H., Nishina, Y., *Tribology Online*. 2016, 11, 235–241.
- 7) Alias, A.A., Kinoshita, H., Fujii, M., *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*. 2015, 9, Paper No.14-00401.
- 8) 小松 直樹, 表面科学. 2009, 30, 273–278.
- 9) 宮田 完二郎, 長田 健介, 片岡 一則, *Drug Delivery System*. 2016, 31, 283–292.
- 10) Takahashi, T., Nakamura, H., Kimura, H, *日本機械学会論文集*. 2017, 83, 16-00560-16–00560.
- 11) 吉川 史郎, 島崎 泰, *化学工学論文集*. 2014, 34, 1, 523–524.
- 12) 齊藤 利幸, 南里 浩太, 鈴木 健介, 杉浦 忠雄, 松本 直浩, 木之下 博, *材料技術*. 2019, 38, 1–8.
- 13) 春木 直人, 岡山大学大学院自然科学研究科 博士論文, 1998.
- 14) 後居 洋介, 齋藤 継之, 磯貝 明, *Journal of Fiber Science and Technology*. 2018, 74, 1, 24–29.
- 15) Sarkar, A., Ghosh, K., *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*. 1970, 236, 2, 140–142.