

複雑流体のレオロジー計測 一新しい測定法あれこれー

細田 真妃子, 酒井 啓司*

(受取日:2010年2月1日,受理日:2010年3月8日)

Rheology Measurement of Complex Fluids – Two Novel Methods –

Maiko Hosoda and Keiji Sakai

(Received Feb. 1, 2010; Accepted Mar. 8, 2010)

The dynamic aspect of the Brownian motion and the viscosity, as well as the thermal conduction, is described as the process of diffusion, of which temporal evolution is characterized by a diffusion constant. In this article, we introduce our recent studies on the field of rheology. One is the measurement of the local rheology in the vicinity of the solid boundary through the observation of the dynamic light scattering with the evanescent light source, and the other is the development of the Elecro-Magnetically Spinning (EMS) viscometer. In the former, we show the evidence of the anisotropic Brownian motion near the solid wall, and in the the latter, an idea for the ultra high viscosity measurement is also proposed.

Keywords: Rheology, Brownian motion, Dynamic light scattering, Evanescent light, Viscosity measurement, Electro-Magnetic Spinning Viscometer

1. はじめに

熱現象を動的な観点から観察すれば、これはそもそもエ ネルギーの拡散現象であることは本誌の読者各位には自明 のことであろう。拡散を表す方程式はよく知られていると おり、 $\partial f(x,t)/\partial t = D \partial^2 f(x,t)/\partial x^2$ であり、その挙動は拡 散係数Dのみにより決定される。実際、熱伝導率を熱容量 と密度で割ってエネルギーの次元を除し、「質量あたり」か ら「空間あたり」へと物理量のスケール変換を行えば、こ れは[長さ]²[時間]-1の次元をもつ拡散係数となる。この 熱拡散係数 $D_{\rm T}$ を用いれば、ある場所に局在化したエネルギ ーが特徴的な時間 τ の間にどの程度の距離($\sim (D_{\rm T} t)^{1/2}$)拡 がってゆくか、という直感的なイメージで熱伝導現象を捉 えることができる。

ところで筆者らは、実は熱物性・熱計測の専門家ではない。では何者であるかというと、自然界において有名なあ と二つの拡散現象の計測を生業としている。そのひとつは よく知られた「物質の拡散」であり、いまひとつは運動量の 拡散である「粘性」過程である。(粘性の場合,やはり粘性 係数を密度で除して,質量→空間のスケール変換を施すこ とによって,[長さ]²[時間]⁻¹の次元をもつ運動量拡散係 数が得られる。これを我々は一般に,動粘性係数と呼んで いる。)本稿では,熱現象の兄弟分ともいうべき分子・粒子 といった物質の拡散現象と粘性現象に関して,最近筆者ら が開発した「少し」変わった計測法について紹介してゆく。

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,自己組織化的に高度に秩序化さ れた内部構造を形成する。これらの物質群はソフトマテリ アルとも呼称されるように,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,さまざまな機能 を発現する。近年,これらの性質を新しいミクロデバイス 材料へと応用しようとする試みが盛んに進められている。

ソフトマテリアルを素材とするデバイス形成プロセスで は、流体材料が分子レベルまで分割可能であるという特質 が最大限に利用される。具体的には従来のスピンコートや オフセットプリンティングに加え、近年大きく発展してい

 $\ensuremath{\mathbb{C}}$ 2010 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

るインクジェット技術など,原理が比較的単純な過程によ ってナノメートルの厚みの薄膜や,サブピコリットル体積 のドットパターンを任意の空間配置に迅速に形づくること ができる。このように流体を用いた加工プロセス技術は大 きく発展しているが,しかし一方で,薄膜や微小液滴とい う特殊形状において,また実際のインクジェットや印刷プ ロセスに対応する超高速変形下において,材料である流体 の真の粘弾性や表面張力を測定する手法は存在しない。こ こで紹介するのは,これら極限環境下にあるソフト材料群 の,拡散挙動・粘性挙動を計測するために開発された新し い2種類のプローブである。

2. 界面近傍の拡散運動を探るエバネセント光散乱法 1)

2.1 界面近傍での粒子の運動

液体などのやわらかい物質がかたい固体壁に接している とき,その局所的な構造や物性は壁からの物理的あるいは 化学的な影響を受けてしばしばバルク中とは異なったもの となる。これらの現象は界面からの距離がナノメートルか らマイクロメートルの領域に現れるため,界面近傍の領域 におけるこれらの構造やダイナミクスの観測では非常に薄 い部分からの情報のみを得なければならない。この用途に 格好なのがこの節で紹介するエバネセント光である。我々 は光の全反射時に生ずるエバネセント光を,高い空間分解 能を有する界面プローブとして用いることを試みた。エバ ネセント光の電場プロファイルはナノメートルの精度で決 めることができるため,薄い領域の測定に有効なのである。

もちろんこれまでにもエバネセント光を用いたさまざま な界面観察手法が提案されているが,これを用いて界面近 傍におけるダイナミックな力学物性を知る,というところ にこの手法の特徴がある。媒質中の密度揺らぎやミセル, コロイドなどの微小粒子はその大きさが光波長より小さく てもある程度光を散乱する。このときの光の曲がり方,す なわち散乱角によって観測する揺らぎの構造の大きさを選 択することができる。また散乱光強度揺らぎの解析によっ て,その端数に対応する熱揺らぎ現象の時間的なふるまい がわかる。微小粒子のブラウン運動も、この手法によって 調べることができる。さらに粒径や形状のわかった粒子を トレーサーに用い,そのブラウン運動を観測することによ って,粘性や弾性などに代表される物質の局所的な力学物 性を知ることも可能となる。

2.2 エバネセント光

等方性誘電体における光の反射,屈折を考える。屈折率 が大きな媒質1(屈折率n1)から小さな媒質2(屈折率n2)へ 光が入射すると、スネルの法則から屈折角は入射角より大 きくなることがわかる。ここで入射角を大きくしていくと、 もはや屈折光は存在できず、全ての光が反射光となる。こ の状態を全反射と呼び,この入射角を臨界角という。全反 射と言っても高校までに習ったわかりやすい幾何光学の話 と違い,実際にはいささか複雑な話になってくる。界面で 隔てた隣の領域に全くエネルギーが伝わらないという単純 な描象が通らなくなってくるからである。これからの話も界 面という境界条件でマクスウェル方程式を解けば厳密な説 明が可能であるが,紙面の都合もあり簡潔な解説を試みる。

動的光散乱によるゆらぎ測定を考える際,ゆらぎの波数 ベクトルkを用いて議論するのが一般的である。まず,全 反射条件において媒質2にも光が進むと仮定し,複素数を 許可してスネルの法則を強引に計算すると,前反射の向こ う側の媒質では界面に沿った方向を成分として持つ波数 k_x は実数であり,界面に垂直な成分をもつ k_z は純虚数という 結果が示される。つまり界面に沿った方向については通常 の伝搬光と同じく位相を持って伝搬する光であることがわ かる。一方,界面から離れる方向には波数ベクトルが純虚 数で表されることから,界面から離れる(媒質2の中へ進 む)にしたがって電場の大きさが指数関数的に減衰するこ とが示される。この全反射条件における光のしみだしをエ バネセント光とよぶ。

結論として全反射条件において媒質2にしみ出す光の電場は,

$E(x,y,z) = E_0 \exp\{i(\omega t - k_1 \sin \theta_1 x)\}\exp(-(z/\zeta)$

となる。ここで、 k_1 は媒質1での光の波数、 θ_1 は入射角、zは深さ方向の光の侵入長である。これは1波長程度の長さ にも満たない値であり、入射角 θ_1 の値を用いて計算するこ とができる。

2.3 エバネセント光を用いた動的光散乱

媒質2が光学的に均一であるとするならば,いったん光 がしみ出して中を伝搬しようとも,またもとの媒質1に全 て戻っていくだけであるが(全反射だから),ここで媒質2 に密度の熱揺らぎや微小散乱体などによる屈折率の不均一 が生じている場合,全反射はこの不均一によって乱されて しまい,結果としてエバネセント光は部分的にエネルギー を運ぶ伝搬光に変換される。その伝搬光を観測すると,そ の原因である密度の熱揺らぎや微小散乱体の運動を知るこ とができる。

次にこのエバネセント光による動的光散乱について説明 する。媒質1をガラス(屈折率1.5),媒質2を液体試料(屈 折率ほぼ1.3)とし、さらに全反射条件において液体試料側 に光を散乱する粒子がたくさん存在している場合を考える。 動的光散乱とは、入射した光が屈折率の揺らぎや、粒子な どで散乱され、その散乱光(電場)が検出器に到達する現 象である。今回は粒子が液体試料に数多く分散している状 態で行うので、各粒子で散乱された光が互いに干渉しあい、



Fig.1 Block diagram of the experimental system.

結果として光強度の強弱として現れる。この強弱の繰り返 し時間や振幅の大きさなどから粒子の運動を解析する手法 はバルクにおける光散乱信号の処理と同じであるが,入射 光ベクトルが複素数である,という点が異なる。つまりエ バネセント場が界面の近傍に局在しているという効果を数 学的に虚数ベクトルを考えることにより繰りこんでしまお うという訳である。

以上のようにエバネセント光による観測では,界面近傍 を漂う粒子を扱うことになる。この場合,この界面に平行 な方向の運動と垂直な方向の運動とでは界面近傍であるが ゆえに運動の状態が異なることが予想されていた。すなわ ち拡散定数が異方性を持つということになるが,こういっ た場合でもそれぞれの運動の間に結合がなければ,相関関 数はそれぞれの運動を反映する相関関数の積で表されるた め,適切な処理によってそれらを分離することが可能となる。

2.4 エバネセント光散乱装置

実際に作製したエバネセント光散乱装置について紹介す る。システムのブロック図をFig.1に示す。光源は400 mW, 波長532 nmの連続発信YAGレーザーで,出力時において 直線偏光である。試料は直角プリズムの上面に展開されて いる。このガラスの屈折率は1.52であり,純水(屈折率1.33) との界面において臨界角は62.5°となる。試料を展開した プリズム上面に全反射を起こす角度で光を下側から入射す ると液体試料側にエバネセント波が生じ,界面に沿って伝 搬する。実際の測定での入射角は78°で,これはブリュー スター角を使って邪魔な迷光を消し去る特別な角度である。 このときのエバネセント波の波長は360 nm であり,また 侵入長は140 nm である。つまり界面からわずか100 nm 程 度以下の距離にある粒子のみが観察されることになる。

試料として用いたのは直径0.1 μm ~11.9 μm のポリスチ レンのラテックス溶液である。この試料をプリズムの上に 厚さ0.5 mm で展開し、カバーガラスでふたをする。散乱光



Fig.2 Normalized autocorrelation function of the scattered light intensity observed for the polystyrene latex with a particle diameter of $2a = 0.097 \ \mu$ m. The dashed line shows the behavior of the correlation function expected for the diffusion in the bulk state.

の検出器は光電子増倍管で,これで受信された信号は電流 アンプで約40 dB 増幅された後,デジタルオシロスコープ に送られる。得られた散乱光強度揺らぎの自己相関関数は コンピュータで計算した。

2.5 壁近傍の粒子のブラウン運動の観察

2.5.1 曲がる相関関数

直径2a =0.097 μm,および2a =2.97 μmの試料について 得られた散乱光の強度ゆらぎの自己相関関数をFig.2 に示 す。通常の拡散運動に対しては,相関関数は破線のように 時間に対し指数関数的に減衰する。しかしエバネセント光 散乱で測定される拡散現象では,相関関数は片対数表示で 直線にはならない。前に述べたとおり,界面に沿った運動 と垂直な運動とがそれぞれ拡散運動であり,かつ両者の間 に相関がない場合,相関関数は2つの指数減衰の積となる。 この場合も相関関数は時間に対し指数減衰するので,その 対数プロットは直線になるはずである。であるとすれば相 関関数が指数減衰からずれる原因として何か他に要因があ ることになる。

エバネセント光は界面からζ程度の距離に局在している ため、この領域に出入りする粒子の運動によって散乱光強 度が変化する。これは装置に固有な、いわば装置関数であ る。この効果を直接的に扱うのはなかなか難しいが、ちょ っとした発想の転換で解析的に扱うことができるようにな る。バルク試料などの通常の光散乱実験においては、レー ザー光の直径は充分大きく散乱領域は無限大であると考え てよい。このことが散乱波数が唯一に決まり、かつ実数で あることの裏付けになっているわけである。しかしながら エバネセント光散乱の場合、粒子と光との相互作用領域が 侵入長ζによって制限されている。つまり、k_zは波数が一 つの値に決められない。この効果(欠点?)をうまく虚数 などを使って計算すると,界面に垂直な方向の成分をもつ 波数は, k_zを中心にして幅1/ζをもつローレンツ分布として 考えて解決することができる。

散乱光強度の自己相関関数は、ブラウン粒子の時間的な ふるまいの情報を与え、自由空間においては相関関数は $\exp(-\Gamma)$ で表される単一減衰を示す。 Γ は減衰定数と呼ば れるもので、ホモダイン検出においては波数kと拡散定数 Dによって $\Gamma=2Dk^2$ で与えられる量である。これに対し固 液界面近傍におけるブラウン運動では、壁に沿った方向と 垂直な方向に対する拡散は異方的であると仮定し、それぞ れの拡散定数を D_x , D_z とおいて考えなければならない。さ らにz方向の運動に対しては分布を持つ散乱波数 k_z が寄与 して自己相関関数はもはや単一減衰ではなくなり、減衰時 間に分布を持つようになる。Fig.2 中の実線は、この効果を 考慮して計算されたものであり、実際に測定された相関関 数の様子をよく再現している。

2.5.2 エバネセント光散乱スペクトロスコピー

散乱角を変えることによって波数を掃引し、減衰定数の 散乱波数依存性を調べた結果をFig.3に示す。これは粒径が 0.813μmと0.097μmのポリスチレン球における減衰定数 の散乱波数依存性を示したものである。比較のためバルク 中の粒子の拡散の観察も通常の動的光散乱法により行って いる。

図中における●と■がレイリー散乱における自由空間で あるバルク中でのブラウン運動の測定結果で、点線はアイ ンシュタインーストークスの関係式により導出される理論 値である。このように実験値は理論とよく一致しており, 測定系が精度よく働いていることが確認できる。○と□は エバネセント光散乱による界面近傍の結果である。ここで 散乱波数としているのは散乱波数ベクトルの大きさであり. そのx成分k_x, z成分k_zよりK = $(k_x^2 + k_z^2)^{1/2}$ で与えられる。 実験結果の大きな特徴としては、まず Γの値がバルクより 小さくなることが挙げられる。これは壁の影響を受けて, 運動が抑制されるためと考えられる。また、特に0.813 µm の結果に顕著に表れているが、分散が曲がっていることが わかる。一般に自由空間においては前述に示したように*Γ* とKは拡散定数をDと置くと $\Gamma = 2DK^2$ と表される。つまり 両対数のこのグラフでは傾き2の直線になる。これが曲が るということは、拡散運動が抑制されることとは別の効果 が現れていると考えなければならない。この結果をどう解 釈するかが次節のテーマである。

2.6 界面近傍における微小粒子の拡散

ブラウン運動は液体中において熱的エネルギーによって 引き起こされる粒子のランダムウオークである。相互作用 しない個々の粒子の運動を全体的に見ると(つまり統計的 に見ると) 拡散的なふるまいになり,その拡散の特徴的時 間はミクロな分子の熱運動とマクロな輸送係数との比で決 定される。このため粒子の拡散定数を測定すると,粒子を とりまく液体試料の局所的な力学物性に関する情報を得る ことができる。

ところで固体界面近傍では、粒子と界面との間の流体的 相互作用による影響で見かけの粘性が増大し、かつx方向 とz方向の運動が同じではない、つまり異方的となること が予想される。具体的にいうと、例えば粒子が壁に対し垂 直に近づく場合、粒子と壁との間の流体を外側に排除しな がら運動しなければならないために、粒子に加わる力と粒 子速度の比で表されるみかけの粘性率は増大する。こうい う「壁があるときに見かけ上どういう粘性が働くか」とい う問題は、過去の数値流体計算家の格好の研究テーマであ ったらしく、きわめて精度の高い研究がなされている。²)

これを用いて、壁の近傍で予測される粒子の拡散係数を Fig.4 に示す。ここで D_{bulk} は自由空間での拡散定数を表す。 横軸はs/a,縦軸は D_{bulk} に対する D_x , D_z それぞれの比を示 している。エバネセント波は侵入長くが非常に小さいため、 光散乱に寄与する粒子の存在領域を界面近傍に限定してし まう。粒子の直径がこのくより小さい場合には、s/aの値が 0から1以上の値の間に広く分散することになる。その場合 ブラウン運動はFig.4からわかるように0< s/a < 1の範囲に おいては界面の効果を受けて、バルク中とは大きく異なっ た値を示す。これは特に界面に垂直な方向の拡散において 特に顕著である。

ここでエバネセント光散乱法で観察されるブラウン運動 が、粒径とエバネセント侵入長との関係によりどのように



Fig.3 Temporal decay constant plotted against the scattering wave number k, obtained for the particle diameters of 0.097 µm (circles), and 0.813 µm (squares).



Fig.4 Anisotropic diffusion constants of sphere particles near the liquid-solid interfaces calculated with the hydrodynamic theory.

変化するかを考えてみる。

a) 粒径がエバネセント侵入長ζよりも小さい場合
(2a < ζ)

この場合,光散乱測定によって観察されるブラウン運動 では拡散定数が粒子と隙間の距離に依存性を持ち,かつx 方向,z方向でそれぞれ異なった拡散定数を持つことになる。 このとき厳密に相関関数を計算し解析するのは非常に困難 である。しかしごく初期のふるまいにおいては自己相関関 数は拡散定数の分布の積分値を用いて得られるとする近似 を用いることによって,その予測が可能になる。

b) 粒径がエバネセント侵入長ζよりも大きい場合

 $(2a > \zeta)$

この条件の場合,自分の直径よりも界面との距離がずっ と小さい粒子のみが光散乱に寄与している。このときブラ ウン運動の抑制効果は実に顕著であり,垂直・水平両方向 についての拡散定数が小さくなる。Fig.4に示されるように 垂直方向に関してはs/a=0.1のとき拡散定数の値はバルク 中の値の1/10以下になる。つまりこの条件の下では垂直方 向の運動は凍結してしまっていると考えてしまってよいの で無視することにする。

一方水平方向においては、s/aが0になってもバルク中の 値の16/25が最小値であるということが流体力学的に示さ れている。つまりこの $2a > \zeta$ の場合においては、x方向の運 動のみが散乱光強度の時間的揺らぎを引き起こしているわ けである。ここでは ζ 方向の波数の複素数のことはまった く考慮に入れる必要はなく、自己相関関数はG(t) =exp($-2D_xk_x^2t$)という単一減衰になる。

ここで拡散定数の異方性を簡単に表すために次のパラメ

- ーターを導入する。
 - $\sigma = D_x / D_{\mathrm{bulk}}$
 - $\alpha = D_z / D_{\text{bulk}}$

 σ はバルク中に比べx方向の拡散が抑制される効果を表し、 これ以降は抑制因子と呼ぶ。抑制がないとき σ =1であり、 一般に壁近傍で期待されるようにブラウン運動が抑制され るとき σ <1となる。 α はz方向の拡散とx方向の拡散が異な ることを表し、異方性因子と呼ぶ。両者の間に差異がない とき α =1である。前の議論により一般にz方向の拡散の方 がx方向に比べ遅くなることが期待され、このとき α <1と なる。x方向及びz方向の拡散運動が同時に観察される場合、 自己相関関数の減衰定数 Γ は Γ = $D_xk_x^2$ + $D_zk_z^2$ で与えられる。

この式より、ブラウン運動の抑制効果ならびに異方性が **Γ-K**の分散関係に与える影響を考えてみる。Fig.3の上に示 した分散がそれである。エバネセント光散乱では散乱角の を掃引することにより、散乱波数kの大きさのみならず、そ のx方向, v方向の比率も変えることができる。 $\varphi = \pm \pi/2$ で は波数ベクトルは完全に横向きであり、これは面方向の運 動のみが観察されることを意味する。これに対し中間領域 - π/2 < φ < π/2 では, ある程度面に垂直な方向の運動が混 ざって観察される。抑制の効果, すなわちσが1より小さ くなることの影響は、単に拡散定数が小さくなることに対 応し、このため両対数で表された $\log \Gamma - \log K$ 直線は下側に 平行移動する。これに対し異方性の効果は、 z 軸方向の運動 が大きく寄与する $\varphi=0$ の付近で遅いz方向拡散の影響を大 きく受けて $\log \Gamma - \log K$ が凹となることで現れる。前節で述 べたとおり、粒子と壁の隙間s、粒子半径αの比s/aが2以 下になって壁に近づくと、 σ は0.64に、 α は0に漸近する。

したがって、s/a=1前後でこれらの因子がどのように変 化するかを調べれば、界面近傍において我々が予想したブ ラウン運動のふるまいを検証することができる。一方、実 験的には人為的に粒子と壁との隙間を制御し、あるいは選 択することは不可能である。そこで粒子の直径を変えるこ とによってs/aを変化させる。エバネセント侵入長が固定さ れている場合、散乱領域に存在する粒子は平均として侵入 長くの程度壁から離れていることと考えることにする。 **Fig.4**中の矢印は、s=くとして今回用いた試料がどのs/aに 位置するかを示している。

ここで再び実験結果に注目していただきたい。直径0.097 µmという粒子は、壁との距離が自分の大きさ程度離れてい る粒子である。壁に沿った方向にも、また壁に垂直な方向 にもそこそこ運動できる。このため拡散に顕著な異方性は 現れず、その減衰係数*Γは*波数*K*の2乗にほぼ比例したも のとなる。しかしある程度は壁に近いために、バルク中に 比べればその拡散は少しだけ遅い。一方、直径0.813 µmの 粒子は、壁との隙間が自分の大きさの1/10程しかない。こ うなると壁に近づいたり遠ざかったりという運動は極めて ゆっくりとしたものになる。横方向は依然として比較的自 由に動けるので,拡散の異方性が顕著になる。このため分 散(*K*-Γ曲線)は下側に大きく凹に曲がる。詳しい解析をすれ ば,それぞれの方向に対する拡散係数を求めることができ る。その結果は理論とよい一致を見せ,「壁の近くではブラ ウン運動が抑制される」という結論を得る。

3. 微小量・非接触・広帯域の粘性測定

3.1 電磁スピニング球回転

(Electro-Magnetically Spinning)粘度計システム 前節では、統計物理計測の観点から装置およびデータ解 釈について述べたが、本節では多少なりとも産業上の計測 技術に貢献し得る最近の発明について述べたい。というわ けでここでは新たに開発した電気磁力による回転粘度計シ ステムについて紹介する。3)

この粘度計は,世の中の現存の粘度計に対する「使いに くい,洗浄が大変,試料がたくさん必要…」といった不満 を解消するために開発された。すなわち,スイッチを入れ るだけで測定が完了し,使い捨てのチューブに試料を入れ ればどこも汚染することなく非接触で測定でき,その量も わずかに0.5 cc という装置である。その原理から述べよう。

粘度計には2個の磁石がローターに取り付けられており, これを回転させることによって回転磁界が形成される。 試 料セルは底が滑らかな凹形になっている市販の試験管を用 いる。試験管の中心は回転磁場の中心と一致しており,そ こに直径2 mmのアルミニウム球を配置する。

磁界を回転させることにより,球の中で渦電流が発生す る。さらに磁場と渦電流との相互作用で起こるローレンツ 力により球を回転させるトルクが発生する。これは従来の Zimm型粘度計と同じ原理であるが,今回の手法では,金 属球が回転子としてセルの底部に接していることが大きな 特徴である。このとき問題となる球と底面との摩擦による 抵抗トルクは球の半径の4乗に比例するのに対し,粘性抵 抗によるトルクはその半径の3乗に比例することが計算に よりわかっている。すなわち球の半径を十分に小さくすれ ば,摩擦を無視することができることになる。さらに球体 に加わる回転磁場によるトルクは,解析的に計算が可能で ある。また球は幾何学的な対称性にきわめて優れているた めに,回転における回転軸の傾きを全く考慮する必要がな く,高角速度の回転においてもそれが安定に持続するとい う利点もある。

Fig.5 に測定装置の概略図と装置の写真を示す。回転磁界 は試料セルのまわりを回転する2個の永久磁石で発生させ る。試料は内径6 mmの市販のガラス製試験管に入れる。 その中にあらかじめ,直径2 mmのアルミニウム球を入れ ておく。磁場が回転すると、やや遅れて金属球は回転しは じめる。定常状態における球の回転数は、磁場の大きさと 試料の粘性によって決まる。球の回転状況はセル直下に設 置したビデオカメラによって顕微観測する。不透明な試料 でも、球は沈んでいるので試験管底と球の間の試料層はか なり薄くなり測定は可能である。このカメラからパソコン にビデオ画像を転送し、球の回転数を画像計測する。この 回転数は磁場の回転数とは異なった値を示し、この値の差 からずり弾性率と粘性を得ることができる。

実際,さまざまな粘度の標準試料に対してそのトルクあ たりの回転数をプロットした図をFig.6に示す。純水程度か らその一万倍程度の粘性に対して,極めて良好な線形の相 関が確認できる。

3.2 EMS システムによる低粘性測定

以上のように, EMS システムのごく普通の領域の粘性計 測に関する話題は, すでにほかにも報告がなされているた め, やはりここではちょっと「変わった」その新しい可能 性について紹介したい。

一般に1 mPa s程度の粘性の測定であっても, 試料の高 速回転状態においても計測されるトルクが小さいため, そ の測定はレオメータでは非常に困難である。このため実際 の測定は主に粘度管を用いて行われることが多い。

これに対しEMSシステムでは、微小なトルクを与えてその回転数測定から粘性を決定するために低粘度域に容易に 測定対象を拡張することが可能である。実際、現有のシス



Fig.5 A schematic view of the measurement principle (a) and the photograph of the experimental system (b).





テムにおいても純水の粘性を10%程度の精度で決定するこ とができる。この精度を制限しているのは球と底との回転 摩擦であり、粘性による抵抗がこの摩擦の効果より大きく なれば粘性の測定制度を改善することができる。

このひとつの方法は直径の小さいプローブ球を用いること であり、これがEMSシステムの特許の主要な用件となってい る。すなわち、摩擦力は球の半径の4乗に比例するのに対し、 粘性によるトルクは半径の3乗に比例するため、十分に小さい 球を用いれば摩擦の効果を低減できるというものである。

一方, 球を微小領域に閉じ込めることにより, 周辺に生 じる速度勾配の大きさを増加させて粘性の効果を強調する 方法も考えられる。この方法には今ひとつの利点がある。 例えば回転球がその直径よりわずかに大きな直径を持つ円 柱内にあるとき,粘性トルクは球の赤道と円柱内壁とのわ ずかな隙間における急激な速度勾配で支配されるが,この ときその速度勾配にはほとんど分布がないため,レオロジ ー測定にとって重要な一様ずり速度下における粘性の値を 精度よく決めることが可能になる。

これを検証するために,直径2.0 mmのアルミ球を,直径 2.1 mmの円筒内で回転させる実験を行った。この効果を近 似的に見積もるために,球の回転を赤道面内のみで解析す る。すなわち長さ無限大の円柱の回転をもってこの状態を 近似する。円筒が無限の媒質内で回転するとき,周辺部の 媒質の速度は,中心からの距離に反比例した値になる。一 方,外側の円筒が境界となる場合を条件としてずり応力を 計算すると,外側円筒の存在によりずり応力は10倍程度大 きくなる。球の場合には赤道部分の幅が限られるためにこ の因子は小さくなる。

この効果を検証するために, 1 Pa s の粘性標準液を試料 として外側円筒の有無の差を検証した実験結果をFig.7 に 示す。円筒の有無にかかわらず, 球の回転速度が印加トル





クに比例していることがわかる。また境界を課した球の回 転数は、無限媒質内の回転数に比べて1/3.7の程度に減少す る。この因子は先程の近似計算の結果とおおよそ一致する。 最近の数値計算の結果によれば、この因子は1/4の程度で あり、これは実験結果をさらによく再現する。これにより 実質的に粘性の効果を数倍程度強調することができ、低粘 性の高精度測定の可能性が見出された。

3.3 EMS システムによる超高粘性測定と極遅アクチュエ ータへの応用

一方, EMS システムでは超高粘性測定への対応も目指している。実際,測定の限界から粘性の標準試料として供給されているものの上限は10³ Pasであるが,この試料についてもEMS システムによる測定が可能である。Fig.8 は信越シリコン製の動粘度1.0 m² s⁻¹(粘性10³ Pas)の標準試料について,プローブ球が一回転するのに要した時間の温度依存性を示す。これにより数10分程度の計測時間でこの程度の粘性の計測が可能であることがわかる。

標準試料とはいえ粘性が分子の並進運動という反応速度 論的な過程であるため、その輸送係数である粘性には温度 依存性が現れる。Fig.8よりそのエネルギー障壁は0.11 eV の程度であると見積もられる。

この手法を用いれば、硬化に伴って急速に変化する高分 子の架橋過程や、ガラス転移点に向けて発散的に増加する 粘性を示すガラス転移現象などの実時間測定が可能になる。 Fig.9 は高分子の架橋による効果を示す2 液性の接着剤であ るアラルダイトの主剤の粘性の温度依存性である。球回転 時間の測定から、0 ℃付近ではその粘性は105 Pasに達して いることがわかる。実際の計測では球が一周する時間を計 測する必要はなく、10-3 rad 程度の回転は十分に検出可能 であり、その計測時間は10分程度となる。

ここではさらに本システムを極遅かつ迅速応答の機械的



Fig.8 Revolution time of EMS system observed for standard viscous sample of 1000 Pa s.

アクチュエータ,あるいは極遅の動きの標準として用いる 提案を行う。これを説明するにあたり、本システムを構成 する典型的な空間サイズ,粘性,密度をそれぞれ球の半径, 媒質の粘性,球あるいは媒質の密度として, $R = 10^{-3}$ m, $\eta = 10^{3}$ Pa s, $\rho = 10^{3}$ kg m⁻³の程度であるとする。

このとき球の回転が運動の標準となりうるためには、想定する球の速度に対して熱ゆらぎによる運動が十分に遅い、すなわち熱揺動に伴うノイズが十分に小さくなければならない。まずブラウン運動による球の並進位置ゆらぎについて考えると、その拡散係数 $D = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の程度となり、例えば1秒間に10⁻¹¹ mの程度の位置ゆらぎが起こる。

一方, 球の回転拡散係数 $D_{R} = 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ の程度であり, 1 秒あたりの回転ゆらぎは, 10^{-8} rad と見積もることができ る。これにより赤道では 10^{-10} m の変位がゆらぎにより生じ る。例えば1 ms の観測時間を考えれば, ゆらぎはわずか 0.01 Åの程度である。

この系のもう一つの著しい特徴は、印加する電磁場に対 して極めて迅速に応答する機械システムとなっていること である。トルク印加に対する球の回転の応答時間を計算す ると、 $\eta = 10^3$ Pasの粘性に対して、その時定数は $\tau \sim 10^{-6}$ s の程度となり、1 us 秒という高速応答性が保障される。

ここで今一つ考慮しなければならない要素は、媒質にお けるずり速度場が定常状態になるまでの時間であるが、こ れについても高粘性系は有利である。粘性を比重で規格化 した値、すなわち動粘性係数は運動量の輸送係数であり、 球表面近傍に誘起された媒質の並進運動の情報が系全体に 拡散する時間は拡散係数が大きいほど小さい。

今回のシステムではこの拡散する時間では10-5 sの程度 であり、上記の慣性項の議論と併せて、本システムのプロ ープ球は10 kHz 程度の周波数までは印加した電磁場に完全 に追随して運動することがわかる。

現在のシステムでは、たとえば純水の百万倍の粘性に対し て球が1周するのに20分を要するため、1 ms では10-8 rad 程度していることになる。このとき赤道移動距離は10-11~ 0.1 Åとなり、これに対して揺らぎは0.01 Å以下である。こ



Fig.9 Temperature dependence of the shear viscosity of epoxy polymer.

の結果,応答時間10μsでありながら,その際の移動量は赤 道付近で0.1 Å以下という極遅の機械的な運動を実現でき る。現在,四重極電磁石駆動によるEMSシステムを用いて, この極遅・迅速アクチュエータの実現を目指している。

4. まとめ

熱測定に関する研究交流の場を借りて,熱現象と同じく 拡散という描象で支配される「物質の移動」と「粘性現象」 に関する筆者らの研究を紹介させていただいた。それぞれ 若干(かなり?)特殊な手法であるが,熱以外の拡散現象 理解の一助になれば幸いである。もちろん,今後はエネル ギーの拡散である熱現象についても,新規の計測法を考案 してみたいと考えている。

文 献

- M. Hosoda, K. Sakai, and K. Takagi, *Phys. Rev* E58, 6275 (1998).
- 2) Howard Brenner, Chcm. Eng. Sci. 16, 242 (1961).
- K. Sakai, T. Hirano, and M. Hosoda, *Appl. Phys. Exp.* 3, 016602 (2010).



細田真妃子 Maiko Hosoda 東京電機大学理工学部, School of Science and Engineering, Tokyo Denki University. E-mail: mhosoda@mail.dendai.ac.jp

研究テーマ:生物・生命系物理 趣味:育児



酒井啓司 Keiji Sakai 東京大学生産技術研究所, Institute of Industrial Science, the University of Tokyo E-mail: ksakai@iis.u-tokyo.ac.jp 研究テーマ:ナノレオロジー, 精密計測 工学

趣味:潜水作業