

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14004

研究課題名(和文) 密閉型マイクロオプティカルレオメーターの開発

研究課題名(英文) Development of micro-optical rheometer for a closed system

研究代表者

堀中 順一 (Horinaka, Jun-ichi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00313734

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：新たなオプティカルレオメーターの開発を進めた。高分子の分子形態に応じた高分子の光学的異方性が試料を通過する光の状態変化にわずかに反映されることを利用し、従来の高分子鎖の直線的な一方向への偏りと高分子全体の力学的状態を詳細に結びつけるだけでなく、立体構造に関する規則性も同時に検出する方法を確立した。伸長された高分子フィルムの鎖の示す光学異方性について詳細に調べた。シグナルの強度が同程度の場合両者が正しく測定可能なことを示した。

研究成果の概要(英文)：A novel optical rheometer was developed. Based on the fact that multiple types of chain conformations in the sample are sensitively reflected in the optical anisotropies, not only the linear but also the circular anisotropies were examined. The aimed simultaneous measurement was performed successfully under the condition that both signals were comparable.

研究分野：高分子レオロジー

キーワード：オプティカルレオメーター 光弾性 異方性 高分子

1. 研究開始当初の背景

現在、工業用および研究用に使用されている液体やゲルなど柔らかい材料のレオロジーあるいは固体の高分子材料の変形挙動を幅広く調査するための装置として、回転型レオメーターが最も一般的な装置として用いられている。今や装置および使用法は相当なレベルに洗練されている。しかし一方で、装置には基本的な部分で弱点がある。一つ目は、測定試料が乾燥する問題である。実際には、揮発性があまり高くはない水のような溶媒でも影響を受ける。これまで、高沸点溶媒を用いる、不揮発性液体でシールするなどの対策が提案されてきた。またリザーバーと呼ばれる補助器具に溶媒をみたくして蒸発を防ぐ方法や溶媒成分が漏れ出しにくい金属部品の構造など様々な工夫がなされている。しかしいずれの手段をとっても揮発性の高い溶媒に対しては必ずしも有効とはいえないため、測定試料自体が密閉系の中に存在し、溶媒が蒸発しない回転レオメーター装置の開発はレオロジー測定において大きな課題であり、のぞまれている開発分野である。二つ目は、試料が少量の場合に測定精度が悪くなる問題である。感度の異なる力の検出器を複数使い分ければ原理上は解決できるが、実際にこのような方法を適用するにおいては、手間やコストの面で汎用レオメーターでは実現が難しい。したがって、資料が少量しか準備できない希少サンプルの測定においては慎重な測定条件の選定が求められ、場合によっては測定の試行回数が制限されるという問題があった。

2. 研究の目的

上に述べた、揮発性の高い溶媒を含んだ試料に対して回転レオメーターが十分に使うことができない点、および必要とされる試料の量が決して少なくない点というふたつの問題を同時に解決するため、非接触測定が可能なオプティカルレオメーターを密閉型で用いることを目的とした。

研究を進めるにあたって、良い点を積極的に活かすという方針の下、当初は、非接触で幅広いレンジの力を検出できるという点で非常に優れているレーザー光を単一の光源とした光ピンセットと光干渉系を組み合わせた力の検出機構を採用する予定であった。本装置では、液体試料中に捕捉した、液体よりも屈折率の高いケイ酸ガラスやプラスチック

クからなるマイクロメートルサイズのプローブ微小球が試料全体に対して相対的に動くことによって、微小球近傍の試料に歪みを与える。実際の試料全体にひずみを与える動きはマイクロメートル以下の位置精度をもつピエゾステージによって定量的に制御される。一方、歪みを与えられた試料からの力の応答は、前述の光ピンセットによって、あたかも単一のバネ定数をもつ金属バネにつながれたかのように捕捉中心からの距離に比例し捕捉中心に向かう力を受けるように捕捉された微小球の動きによって高精度に検出される。この光ピンセットの長所を積極的に採用し、光ピンセットと光干渉計の特長を活かした新たなオプティカルレオメーターを開発することが目的であった。

しかしながら、本補助金の範囲内で研究を進めるためには、光ピンセットの光源として求められる性能を備えたレーザー光源を購入することが不可能となったため、当該部分の仕様変更を行った。密閉状態での測定を実現するために、光を利用した力または歪みの測定方式を利用しつつ、従来とは全く異なる新たな光弾性現象（応力光学効果）に着目したオプティカルレオメーターの開発を進めることとなった。

3. 研究の方法

新たな光弾性現象に着目したオプティカルレオメーターの開発を進めた。高分子の分子形態に応じた高分子の光学的異方性が試料を通過する検出（測定）光の状態変化にわずかに反映されることを利用し、従来の高分子鎖の直線的な一方向への偏りと高分子全体の力学的状態を詳細に結びつけるだけでなく、立体構造に関する規則性も同時に検出する方法を確立した。これらの光学特性は、同時におのおのを完全に分離して検出できる訳ではないため、両者を正確に評価するための測定手順についても検討を行った。

4. 研究成果

(1) 第1年度

現状の回転型レオメーターにおける問題を解決するために、少量の試料であっても正確に測定すること、試料の揮発性が高い場合でも問題とならぬような密閉状態を実現できること、を特徴とする新しいレオメーターの開発を進めた。当初計画では、力の検出をレーザー光に補足された微粒子を用いる光ピ

ンセット方式を採用する予定であったが、光源の光量不足が決定的な阻害要因であることが試行錯誤の末の結論として判明し、変更を余儀なくされた。密閉状態での測定を実現するためには、光を利用した力または歪みの測定方式は必要であると判断し、従来とは全く異なる新たな光弾性現象に着目したオプティカルレオメーターの開発を進めることとなった。新たに採用した方法では、光学素子によって規則正しい状態にした光が高分子の試料を通過すると応力が付与された、あるいは歪みが与えられた高分子の分子形態に応じた高分子固有の光学的異方性によって光の状態が変化することを利用した。この方式では、光の状態を検出する方法を工夫することによって、強い光源を必要とせず高感度に高分子の分子形態の変化を捉えることが可能であることが期待された。本研究の萌芽性のある特長である光を用いて得られるミクロな情報と実際において重要なマクロなレオロジーを経験的に関係づけるという概念の実現性を確かめるため、多糖類を中心とした高分子フィルム試料の測定から取りかかった。マクロなレオロジーの測定は、試料の状態に応じて従来型の伸長型力学特性を測定する装置を用いた。

(2) 最終年度

光を用いて得られるミクロな情報と実際において重要なマクロなレオロジーを経験的に関係づけるという概念は維持する方針に沿って、主に旋光性という特徴的な光学的性質をもつ多糖類を用いた高分子フィルムを異方的な状態にするために一軸伸長し、フィルムを構成する鎖の示す光学異方性について詳細に調べた。直線複屈折のシグナルがあまりに強い条件においては、もう一方のシグナルを正しく有意な値として得ることは難しかったが、その程度は強すぎない範囲では両者が正しく測定可能なことを示した。一軸伸長した際の多糖分子のコンフォメーション変化に関する興味深い結果が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Jun-ichi Horinaka, Maki Tanaka, Toshikazu Takigawa, Effect of Saccharide and Alditol Additives on Uniaxial Tensile Behavior of Gellan

Films, Journal of Polymers and the Environment, 査読有, 2018, DOI: 10.1007/s10924-018-1192-9.

Jun-ichi Horinaka, Maki Tanaka, Toshikazu Takigawa, Plasticizing Effect of Saccharides on Uniaxial Tensile Behavior of κ -Carrageenan Films, Nihon Reorogi Gakkaishi, 査読有, 2017, 45(1), 13-18.

Jun-ichi Horinaka, Arisa Okamoto, Toshikazu Takigawa, Rheological Properties of Concentrated Solutions of Gelatin in an ionic liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dimethyl Phosphate, International Journal of Biological Macromolecules, 査読有, 2016, 91, 789-793.

[学会発表](計 10 件)

堀中順一、多糖類濃厚溶液のレオロジー的性質、高分子基礎研究会 2017 (敦賀) 発表番号 O17、2017年11月25日

橋本裕喜・堀中順一・瀧川敏算、偏光変調法を用いた一軸伸長した多糖フィルムの旋光性の評価、第65回レオロジー討論会(新潟) 発表番号 1E02、2017年10月17日

橋本裕喜・堀中順一・瀧川敏算、偏光変調法で評価したプルランフィルムの複屈折の一軸伸長による変化、日本レオロジー学会第44年会(京都) 発表番号 P14、2017年5月18日

田中真貴・堀中順一・瀧川敏算、 κ -カラグーナンフィルムの一軸伸長挙動、第64回レオロジー討論会(大阪) 発表番号 3C03、2016年10月30日

畑地糧太郎・堀中順一・瀧川敏算、高分子溶融体のマイクロ伸長変形レオロジー、第64回レオロジー討論会(大阪) 発表番号 3B04、2016年10月30日

橋本裕喜・堀中順一・瀧川敏算、多糖フィルムの一軸伸長変形における光学的異方性、第64回レオロジー討論会(大

版)、発表番号 P08、2016年10月28日

橋本裕喜・堀中順一・瀧川敏算、一軸伸長した多糖フィルムの光学的異方性、第91回高分子材料セミナー(京都)、発表番号15、2016年10月11日

Jun-ichi Horinaka, Maki Tanaka, Ryosuke Yasuda, and Toshikazu Takigawa, Rheological Properties of Concentrated Solutions of Polysaccharides in Ionic Liquids, The XVIth International Congress on Rheology (Kyoto) 5432 (2016.8.9)

橋本裕喜・堀中順一・瀧川敏算、高分子液体のマイクロレオロジー挙動、日本レオロジー学会第43年会(東京)、発表番号P24、2016年5月12日

畑地糧太郎・堀中順一・瀧川敏算、高分子溶融体のマイクロ伸長レオロジー、日本レオロジー学会第43年会(東京)、発表番号P19、2016年5月12日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者
堀中 順一 (HORINAKA, Jun-ichi)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00313734

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：

(4)研究協力者
()