

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14002

研究課題名（和文）表面形状制御微粒子のレオロジー

研究課題名（英文）Rheology of Surface Shape Controlled Particles

研究代表者

鈴木 航祐（SUZUKI, Kosuke）

神戸大学・工学研究科・特命助教

研究者番号：80789743

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：表面形状の特徴が正弦波の波長と振幅で特徴づけられる凹凸構造を持った微粒子を製作・評価し、その懸濁液のレオロジー特性を評価することを目標とした。粒子の材料となるPDMS液滴をシラス多孔質膜を透過することで、得られる微粒子の粒径を調節する方法を構築した。他方で10-50ミクロンのPDMS微粒子表面を酸化することで凹凸構造を付与することができ、ラビリンス構造のシワを持つ粒子を得ることができた。ラビリンス構造を持つ微粒子の波長と粒径の間には相関があり、波長と凹凸振幅の比は0.19程度と平板のシワ形状で生じると同程度の表面形状を持つ微粒子が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高濃度の粒子が分散した液は流動化での詰まりや雪崩的な滑り現象などの特異的な流体の特性を示す。本研究では表面の凹凸形状を制御した粒子を用意してやることでその微粒子表面の凹凸の絡み合いが流体の特徴に与える影響を検討することを目的とした。粒子作製の方法や懸濁液の流動特性についての一般的な知見が得られると言える。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to fabricate and evaluate fine particles with a concave and convex structure characterized by sinusoidal wavelengths and amplitudes of surface topography, and to evaluate the rheological properties of the suspensions. We have developed a method to control the particle size of the obtained particles by passing a PDMS droplet through a sirasu porous membrane. On the other hand, by oxidizing the surface of the PDMS particles with a size of 10-50 microns, we were able to obtain particles with a wrinkled labyrinthine structure. The ratio of the amplitude/wavelength was about 0.19, which is similar to the wrinkle-shaped surface of a flat plate, because of the correlation between the wavelength and the size of the particles with a labyrinthine structure.

研究分野：表面化学

キーワード：微細構造 リンクル PDMS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

せん断下の濃厚微粒子溶液に生じる非ニュートン性の流体挙動に注目し、微粒子の粗さがみかけ粘性および動的粘弾性に及ぼす影響を実験的に調査する。粗さとして凹凸の形状を制御して表面へ付与する方法として、材料表面に自己組織化的に形作られるシワ構造を利用し、凹凸を付与した微粒子を作製する。シワ構造の特徴長さである高さおよび波長を制御した微粒子を用いることで、粒子間のかみ合いによる凝集あるいは接触面積の減少による凝集抑制の効果とマクロなレオロジー特性の変化への影響を検証していく。微粒子スラリーに特徴的なレオロジー挙動として、シアシックニング及びシアシニングがあるが、シワ粒子スラリーにおいていずれが生じるとも自明ではない。これらの現象の発現条件を指標として凹凸形状の接触状態を考慮しながら表面形状が微粒子スラリーのレオロジー特性に与える影響を明らかにしていく。

2. 研究の目的

特定の凹凸形状を持った粒子を用いて、その微粒子分散液のレオロジー特性に対して凹凸形状が及ぼす影響を明らかにすることが目的である。そのために、表面形状を制御した微粒子の作製をレオロジー測定に耐えられる程度の量にまでスケールアップして作り分けができるようにする。特に粒子の表面に付与する凹凸のサイズと粒子の大きさとの関係に注目している。これは粒子のサイズに対して凹凸の周期等が相関すれば所定の粒径に対する凹凸周期の選択が可能になると期待されるためである。

レオロジー測定には得られた粒子表面に対して生じる静電相互作用を排除した調液条件下で各種濃度の微粒子懸濁液の示すレオロジー(主に粘度の変化)に対して粒子の凹凸による影響の違いを明らかにする必要がある。微粒子表面の形状によって凹凸の絡み合い、あるいは凹凸による粒子間の接触の低減が起こってくるものと期待される。そこで粒子の濃度と表面粗さをパラメーターとして巨視的なレオロジー特性としてせん断粘度がシアシニングあるいはシアシックニングが生じるのかを評価する。

3. 研究の方法

最初に微粒子の作製方法の確立を目指す。ここでの目標は1バッチ10g程度の収率が得られるようにすることである。微粒子の材料はPDMS(ポリジメチルシロキサン)と呼ばれる透明ゴムであるが、表面にシワ構造を付与する際の材料としてよく用いられるものである。PDMSを用いた微粒子表面に対してシワ構造を付与できることは微量(1g未満)の系で例がある。このように使用する微粒子の材料を限定し、次のようなプロセスに分離して微粒子作製プロセスを確立していく。

1. 原料となる未硬化PDMS液相の微細化と硬化

2. PDMS微粒子表面の酸化による表面硬化層の形成と凹凸形状の付与

微粒子のサイズ調整とシワ構造の付与の2つのプロセスに分離することでシワを付与した微粒子の凹凸形状の評価(例えば粒子の凹凸形状の粒子サイズによる依存性など)も特に粒径が揃っていないなくても別途可能となるようにした。

粒子作製プロセスでクリアすべき優先順位が高い箇所はスケールアップ化可能なプロセスの構築である。そこで数100g程度の液体の操作に向けたディスペー等による分散、細孔膜の透過を組み合わせることでPDMS液滴の微細化と粒径の調節について検討した。

レオロジーによる評価の際には、流体中に微粒子を静電的相互作用が働かないような条件で分散させることが見込まれる。微粒子の分散した状態でゼータ電位測定を行うことで微粒子間に静電的相互作用がほぼ生じないようなpH調整・塩添加条件とすることが必要である。また、濃厚系のスラリーとするためには単純に液と粒子を混ぜて分散させることが容易に可能かどうか不明である。完全分散状態の低濃度のスラリーの液相を蒸発させることで高濃度状態を実現させることも必要であろうと想定している。

レオロジー評価に関しては単純なせん断速度依存性の濃度依存性を調査する。表面形状を制御した微粒子の濃度によりシアシニング・シアシックニングいずれが起こるかは自明ではないことから濃度を変えることでこれらの変化が起こりうるかを評価する。

4. 研究成果

PDMSからなる微粒子の作製として、少なくとも10g程度までの量のPDMS液滴の粒径の調製方法を見出すことができた。原理的にはPDMSの硬化時間(弾性率が倍増するまで、おおむね2時間程度)内に処理できる量・シリンジ等容器内でのPDMS液滴の沈降が避けられるように工夫がなされているのであればいくらかでも増やせると考えられる。微粒子の表面へシワ構造を付与することでその表面形状の変化について、粒子表面の凹凸の周期と粒径の間から一定の相関関係があることを示すことができた。

他方で、微粒子を用いたレオロジー測定は微粒子表面を酸化する過程のプロセスのスケールアップ条件を最適化することが困難であった。PDMSに適応した他の表面酸化の反応についての適当な報告例がなく、反応系を別物質による独自の組成に変更することは表面に形成する酸化膜の発生メカニズムが変わってしまい別の研究となってしまいうことから、使用する混成組成や酸化時間を変化させることになった。形態についての知見は得られたが、結果的に粒子を多量に得る最適な方法が見いだせずレオロジー測定の実施は行えなかった。

(1) PDMS 微粒子の粒径制御

本研究で使用したゴム材料, PDMS は $4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度の高粘度のゾル溶液であり, 少量の硬化剤と混合することで熱硬化する. 硬化反応中に粒径の調製を行うことから, 予期しない硬化の促進を避けるためには発熱を避けた条件で PDMS 滴の微細化操作を 2 時間以内に完了させる必要がある. 本研究では PDMS ゾルをシラス多孔質ガラス (SPG) 膜を加圧透過することで未硬化状態の PDMS 液滴のサイズを調整した. 一般にこのような膜乳化と呼ばれるプロセスでは水/油系に対して行われるが, 液体の粘度は数 ~ 数 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度であり, 本系は非常に高粘度の系といえる. そこで加圧透過させる流体の粘度を下げるために事前に 15wt% PVA 溶液へ PDMS ゾルをホモディスパーにより分散させた (1000 rpm, 3 min). 最終的な仕様として粒径が 10 ~ 50 ミクロンとなる PDMS 液滴を得ることを目標としたことから (理由は後述), 細孔径 50 ミクロンの SPG 膜を透過することで粒径を調節した (加圧: 0.2 MPa , 透過速度: 10 mL/min). 結果として SALD を用いた粒度分布の測定により PDMS 液滴の中心粒径は約 60 ミクロンから約 25 ミクロンへと変化した (図 1). 10mL 中に数 g の PDMS が分散した容器をディスペンサーにより加圧して液を SPG 膜に透過させることができたため, 100mL の分散液の処理は 10 分程度と硬化処理に要する時間としては問題無く処理が可能と見込まれる.

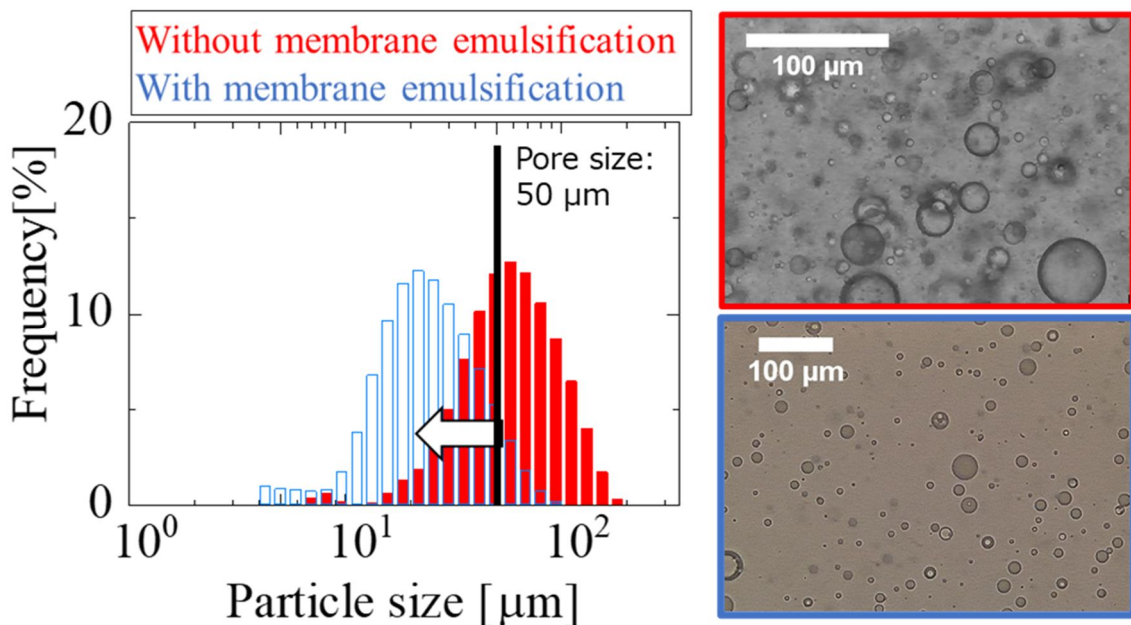


図 1 ホモディスパーにより攪拌した PVA 中 PDMS 液滴の粒度分布の膜透過による変化 (SALD による検出)

(2) PDMS 微粒子に対する表面凹凸構造の付与

次のステップとして加熱硬化させた PDMS 微粒子の表面へのシワ構造の付与を検討し, 形状や反応条件による形態の変化を評価した. シワ構造が形成した粒子と粒径の関係を図 2 に示す. シワ構造の付与自体は加熱した混酸中 (典型組成: 硫酸/硝酸/水=66:11:12 (v/v/v), 70°C) 中に 1g の PDMS 微粒子を浸漬し, 水を加えて速やかに酸化反応を停止させた (反応時間 30 s, 60 s). 反応後の粒子は水で洗浄後に回収して乾燥し, 電子顕微鏡により観察した. 得られた粒子表面の凹凸には形態の定性的な差異が見られた. すなわち, ラビリンス構造, バッキーボール構造, シワなしの 3 つが得られた (図 2).

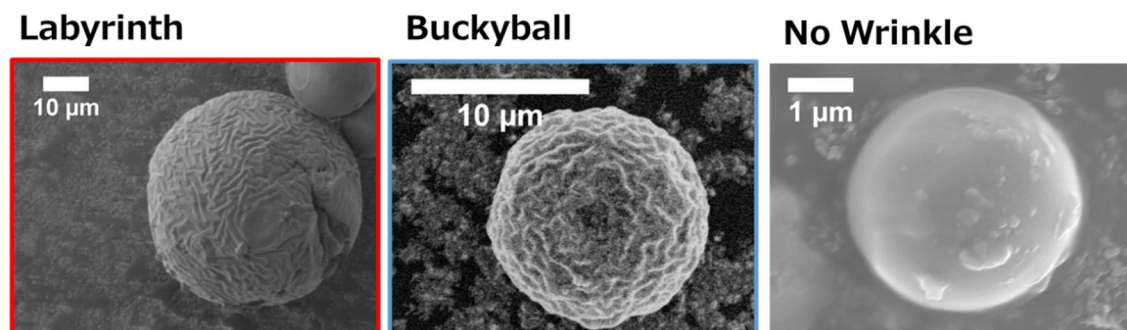


図2 表面酸化反応によって生じた PDMS 微粒子表面の凹凸構造（左からラビリンス，バッキーボール，シワ無し）

シワ無しの粒子は 10 ミクロンに満たない粒径の粒子で観察された。これは作製する PDMS 微粒子の仕様の決定に関わる，従って作製する粒子の粒径 10 ミクロン以上である必要がある。続いてラビリンス構造は酸化時間を変化させても出現した。ラビリンス構造は平板上に形成する形態としてよく知られており，凹凸の断面形状が正弦波となる場合に見られる構造である。このような正弦波形状が生じている場合には波長は表面膜の厚みに対して比例する性質があり，表面に加わる側方のひずみの大きさに依存して波長が変化する。そのため，球の表面全体が収縮するようなひずみが加わっているものと考えられる。ラビリンス構造は粒径に伴って増大する傾向が見られた。もう一つの構造はバッキーボールと呼ばれる金平糖上の凹凸構造である。この場合の凹凸の周期は角状に飛び出ている個所の間隔としたが，粒径により変化があまりない。バッキーボールは酸化反応の時間を短くした場合には見られず，酸化時間が長い場合にも存在比が小さかった。粒子を樹脂封入して硬化させて作製した断面の形態を SEM 像から観察すると，ラビリンス形状での凹凸のアスペクト比は振幅/波長で 0.19 程度であり，平板上で形成する正弦波形状のリンクルの形状におおむね近いことが分かった。

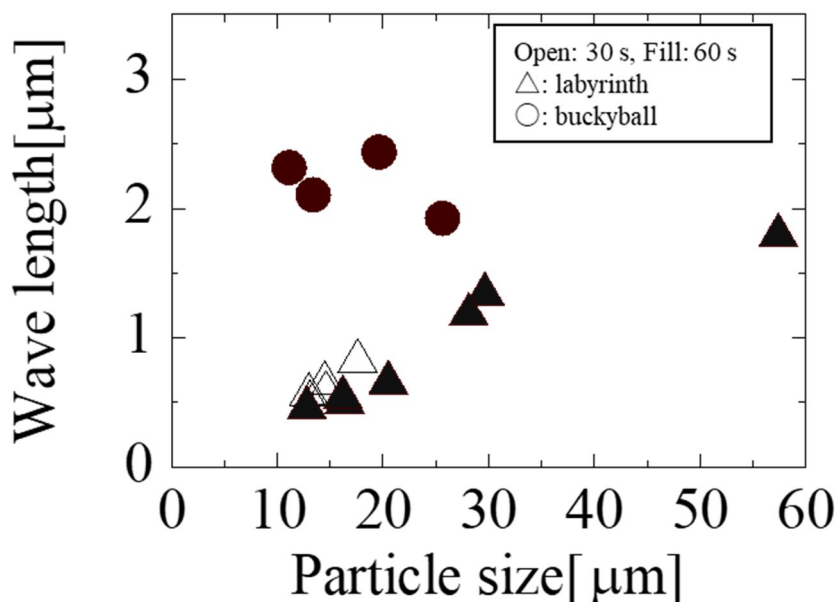


図3 PDMS 微粒子の表面に生じたシワ構造と波長の粒径依存性

このように粒径に分布がある場合にはラビリンス構造であれば粒径に依存した周期のシワ構造を付与できることが明らかになった。しかしながら，条件によってはバッキーボールとの共存が起こっている。反応時間が長くなると微粒子表面の酸化膜層が厚くなること考えられるが，波長の選択が可能な結果の得られている 60 s の酸化条件では形態の共存が生じている。粒子をサイズ分画して波長を選ぶ場合には形態を作り分けられる必要があると言える。また，大きな凹凸となっているバッキーボールを選択的に作製できるようになることは粗さを大きくした粒子を作製するという点からは重要性が高い。

今回は 1g 程度の粒子を処理できたが粒子を増やした場合には容器内の攪拌状態の均一性やその後の反応停止の処理が難しくなる。これは混酸の粘度が高い，粒子自身が凝着しやすい，さらに酸性の液中に曝されるために凝集しやすい，これらの理由から粒子を多量に均一に容器へ投入させて反応させること自体が困難となる。表面酸化の反応の他に容器やプロセスの設計自体を行いなす必要があると言える。そのため本研究では多量の粒子作製を行い，レオロジー特性の評価を行うには至らなかった。

本研究では種々のリンクル粒子を作製し，微粒子作製のプロセスを通じて高粘度流体の微細化や膜透過方についての知見を得ることができた。さらに，表面酸化によってシワ形状を付与し，その形態の評価を行うことができた。異なる形態の粒子が同じ調製条件にもかかわらず共存することが新たに明らかになった。過去に報告されているポリッシュすることでランダムな凹凸形状を持った粒子の懸濁液のレオロジー¹⁾からは半径に対しての表面粗さが大きいほど粘度変化を助長することが分かっている。反応方法などを洗練することで今回得られたバッキーボールのような波長の大きい，すなわち粗さの大きな粒子を選択的に得られるようになれば懸濁液のレオロジーに対して粒子の表面粗さの大きさを変えた影響についてより検討しやすくなると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuki Hiramatsu, Takafumi Horie, Kosuke Suzuki, Yoshiyuki Komoda, Naoto Ohmura
2. 発表標題 Production of polydimethylsiloxane microparticles with wrinkles structure
3. 学会等名 APPCChe2019, The 18th Asian Pacific confederation of chemical engineering congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平松優貴, 鈴木航祐, 堀江孝史, 菰田悦之, 大村直人
2. 発表標題 シワ構造を持つポリジメチルシロキサン (PDMS) 微粒子の生産と形状特性評価
3. 学会等名 化学工学会姫路大会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----