

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18686

研究課題名（和文）ゲルやペーストの塗布特性と微細構造の関係を解明するナノ・レオメトリー技術の開発

研究課題名（英文）Development of nano-rheometry technology to elucidate relationship between application properties of gels and pastes and their microstructures

研究代表者

高橋 勉（Takahashi, Tsutomu）

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：20216732

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではレオメータにより計測されたマクロ的なレオロジー特性とナノインデンテーション試験による微視的な特性の関係からゲルやペーストなど塗装やコーティングに用いられる材料の塗布特性を明らかにする技術、すなわちナノ・レオメトリー技術の開発を目指した。本研究で開発した球状ナノインデンテーション試験により近年開発されてきたAFMを用いた手法では評価が出来なかったサブミクロン程度の油滴径を持つエマルションに対して油滴のラメラ構造の違いによる微小なレオロジー特性の違いを捉えることが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塗布・コーティングで用いられる試料の多くは濃厚粒子分散系であり分散粒子（固体粒子・油滴など）の大きさはサブミクロンから数十ミクロン程度である。粒子間相互作用やクラスター構造の強度など微視的な力学特性を知るには局所的にこれらの粒子に変移を与えて応答を調べる必要があるが近年開発されつつあるAFMを用いた手法では粒子が大きすぎて対応出来なかった。本研究で開発した球状ナノインデンテーション試験とJKR理論の適用によりこれらの試料の新たな特性を見いだすことが可能となった。これにより、新たなナノ・レオメトリー手法として期待できる手法であることを実証した。

研究成果の概要（英文）：This research developed a nano-rheometry technique to clarify the application properties of materials used for painting and coating, such as gels and pastes, based on the relationship between the macroscopic rheological properties measured by a rheometer and the microscopic properties measured by a nanoindentation test. The spherical nanoindentation test method used in this study was able to capture differences in the microscopic rheological properties of emulsions with sub-micron oil droplet diameters, which could not be evaluated using the recently developed AFM method, due to differences in the lamellar structure of the oil droplets.

研究分野：流体工学，レオロジー

キーワード：レオメトリー ナノインデンテーション試験 球状圧子 塗布

### 1. 研究開始当初の背景

豆腐やプリン、リーは重力に対して形状を保つことから固体として認識されるが、簡単に形が崩れ、咀嚼や嚥下に問題のある方でも楽に食することができる。形を維持できることから降伏応力を有し、降伏応力後は流体的な挙動を示す。このような物体を塑性流体あるいは降伏応力流体という。もう少し流体に近いものとしてマヨネーズや歯磨きペーストなどはチューブから容易に流出するがその後は形状を保つことができる。これに対して塗装やコーティング、化粧などで使われる濃厚懸濁液やエマルション、クリームなどの濃厚分散系では粒子、凝集体、クラスター、ゲル架橋などにより微弱な構造が形成されており、一見すると流動性の高い液体に見えてもサブミクロンからナノメートルの微小変形では降伏特性を持つことがある。工業や日用品として使用される降伏応力流体では流体的な特性がほぼ支配的であるが、塗布後にはタレなど重力による微小な流動を抑制する特性が求められることが多い。炭素粒子の濃厚懸濁液の塗布による二次電池用電極薄膜形成やインクジェット型の3D造形などにおいて、降伏特性は製品の性能を決定する重要な因子であるが、具体的な評価方法はまだない。

### 2. 研究の目的

本研究では、超微小変形領域における降伏特性に対して微視的な構造と変形特性の関係を明らかにし、塗布やコーティング特性を改善するための基礎的な指標を与える新たな流動特性計測理論および技術「ナノ・レオメトリー」を提案し、その技術を開発することを目的とする。

ミクロな力学物性測定は多くの工学分野において強力な手法である。高分子材料に対しても原子間力顕微鏡(AFM)を用いたナノスケールの力学物性評価について近年多くの報告がなされている。しかし、AFMはナノオーダーの微細構造を有する系に対して有効であるが、ミクロンオーダーの粒子分散系においてはAFMの触針の大きさが粒子径に対してはるかに小さく、粒子を移動させるだけのドライビングフォースを与えることは困難である。そこで本研究では半径が数十ミクロンの球状圧子を押し込み荷重と変位を測定する球形ナノ・インデンテーション試験(SNI)に着目した。SNIはAFMと比較すると圧子半径が大きいため、表面層の組織レベルの力学物性が測定可能となる。この特徴は分散系の局所的な特性を評価するうえでAFMよりも有利だと着想した。本研究では、SNIによる水中油型(o/w)エマルションの微視的な物性評価を行い、押し込み力と押し込み深さの関係を付着性を考慮した弾性接触理論であるJKRモデルの適用により解析し、等価弾性係数や付着仕事などの物性値を算出するための測定スキームを開発する。

### 3. 研究の方法

ナノ・インデンテーション試験にはUNHT3Bio(Anton paar社)を使用し、圧子は半径 $R=500\mu\text{m}$ の球形ルビーを用いた。供試料を円筒型の容器に充填後、荷重印加、クリープおよび除荷から構成されるSNIを実施した。

粘弾性体は粘性効果により除荷開始後も変位がわずかに増加する場合がある<sup>3)</sup>。古典論の多くは弾性接触を仮定しており、時間依存性のある挙動は誤った解釈に導くおそれがある。これらの影響は除荷開始前に適切なクリープ時間を設定することで排除できる。一般的なSNIでは荷重印加直後にクリープを行うが、o/wエマルションは典型的な試験遂行が困難であった。そこで、本研究はFig.1に示すようにクリープ前に一度除荷を行っている。便宜上、一度目の除荷を除荷1st、二度目の除荷を除荷2ndと表記する。粘弾性体は試験中に流動するため、除荷1stは分散油滴の再配列を促進する。クリープ時間は0, 40および120秒の3条件とし、測定位置を変えながら同一条件で4回以上の計測を実施した。

ヤング率の大きい弾性球同士の接触問題はHertzモデルで精度よく記述できる。一方、ぬれや界面力が接触点や変位プロファイルに影響を及ぼす場合には試料の付着を考慮した取り扱いが必要になる。広く用いられるモデルとしてJKRモデルやDMTモデル、M-Dモデルがある。モデルの選択はMaugis変数 $\lambda \equiv 1.16(R\Delta\gamma^2/E^*z_0^3)^{1/3}$ を通して適宜判断される( $\lambda < 0.1$ : DMT,  $> 5$ : JKR, 遷移領域: M-D)。ここで $R$ :等価半径、 $\Delta\gamma$ :付着仕事、 $E^*$ :複合弾性係数および $z_0$ :平衡距離である。 $R \sim 500\text{mm}$ ,  $E^* \sim 10\text{kPa}$ ,  $z_0 \sim 10\text{nm}$ として $\lambda < 5$ なる $\Delta\gamma$ を概算すると $\Delta\gamma < 5.39\mu\text{J}/\text{m}^2$ となる。van der Waals相互作用の寄与のみを考えれば脱離力 $F_{ad} > -16.92\text{nN}$ を得るが、SNIの実験系としては極めて小さく、本研究ではJKRモデルが妥当だと判断した。

本研究で使用した試料はメディアン径 $D_{50} = 2.39\mu\text{m}$ のo/wエマルションである。比較として、

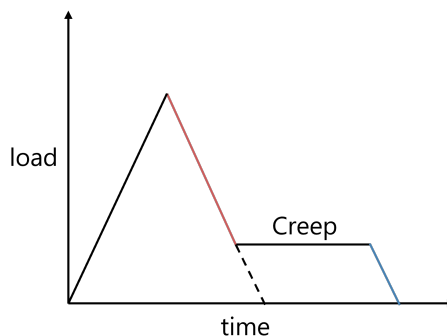


Fig. 1 Illustration of the load profile combined with the triangular and the trapezoidal load function.

アデホミキサー2M-2 型 (PRIMIX 社) によ  
7000rpm×1min の条件で微粒化した検体  
( $D_{50}=2.06\mu\text{m}$ ) を用意した. それぞれ D239 およ  
び D206 と表記する.

#### 4. 研究成果

Fig.2 に SNI により得られた荷重-変位曲  
線を示す. 古典的な付着接触理論によれば,  
荷重  $P$  は圧子の押し込み変位  $h$  によって一意に  
定まる. 一方, Fig.2 では除荷 1st において粘性  
効果が発現し, エネルギー散逸によるヒステ  
リシス性を示す. そのため押し込み時と引き離  
し時(つまり除荷 2nd)で分けて考える必要が  
ある. ここでは除荷曲線に注目する.

クリープにより粘性効果は見かけ上消失  
し, 近似的に弾性接触が達成されている  
(Fig.2). しかし除荷 2nd 開始点近傍において  
粘性の影響が完全に排除された保証はなく,  
接触線の運動変化にともなう複雑性も内包し  
ている. そこで除荷 2nd 中に JKR 理論で記述  
可能な接触問題に収束すると仮定した. 最大  
変位からのリトラクト時間をパラメータとし  
(以下, 助走時間), 助走時間経過後の領域に対  
して JKR モデルをフィッティングした. 助走  
時間  $t_e$  は 10,30 および 50sec とした. 近似より  
算出された複合弾性係数  $E^*$  と付着仕事  $\Delta\gamma$  の  
関係を Fig.3 に示す. エラーバーは標準誤差を  
表す.

クリープ時間の増加により D206 において  
 $\Delta\gamma$  は単調に増加するが, D239 では大きな変化  
を示さない. どちらもクリープ中に変位が増  
加しており,  $\Delta\gamma$  の変化率の差が接触面積量  
のみに起因しているとは考えにくい. そのため,  
D206 はクリープにおいて接触線近傍での付  
着領域の増加が予想される. 反対に, D239 は  
クリープ中での付着領域の増加はわずかであ  
る. また,  $\Delta\gamma$  は助走時間  $t_e$  に非依存であった.

$E^*$  をみると, D206 はおよそ一定だが,  
D239 は“除荷 1st+クリープ”によって急激に  
減少する(Fig.3(i)→(ii)). クリープ時間は  $E^*$  に  
無関係であり(Fig.3(ii)→(iii)), 除荷 1st が系の  
弾性機構に作用していると考えられる. 数ミ  
クロンオーダーの粒子は主に溶媒流動のせん  
断によって移動する. D239 は除荷 1st 中に油  
滴が再配置し, 押し込み領域の粒子濃度が初期  
状態と比較してわずかに希薄となることが示  
唆された. D206 は除荷 1st 中において弾性に  
影響を及ぼさない程度に再配列する. これは  
付着仕事  $\Delta\gamma$  の結果と整合している. さらに,  
クリープの有無によらず  $E^*$  は助走時間  $t_e$  に依存し  
た. そこで測定結果を Maugis の方法で無次元化したところ(Fig.4),  $t_e$  が長いほど JKR 理論値と  
よく一致した. これは引き離し距離を十分に確保すれば JKR 理論で解析可能であることを示す.

以上のように, レオメータを使用する通常のレオロジー測定ではほとんど物性に差が見られ  
ない粒子分散系流体に対しても, 球状ナノインデンテーション試験を適用し, JKR モデルを適用  
して解析することにより微視的な構造の違いを力学的に評価することが可能であることが明ら  
かとなった. 固体粒子分散系やゲルなどより一般的に用いられる試料に対しても適用できるよ  
う, 測定スキームの検討や結果の評価手法の体系化を行うことが今後の課題と考える.

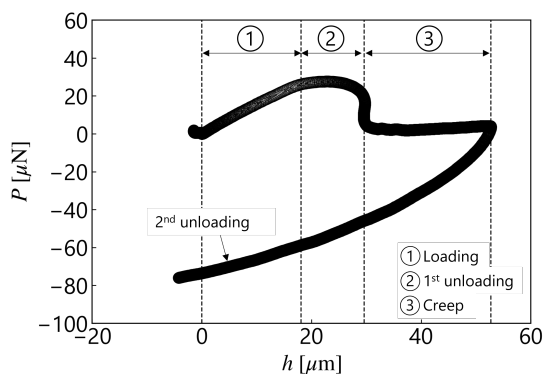


Fig. 2  $P$ - $h$  curves measured in spherical nano-indentation tests. Viscosity effects appear in the 1st unloading region.

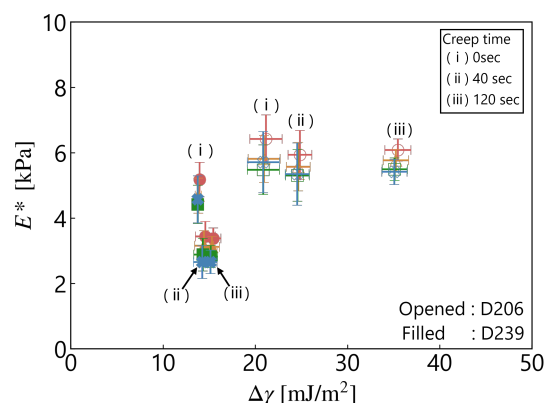


Fig. 3 The JKR-fitted values of an entrance time of 0sec (○), 10sec (△), 30sec (□) and 50sec (×) at the different creep time (0, 40 and 120 sec).

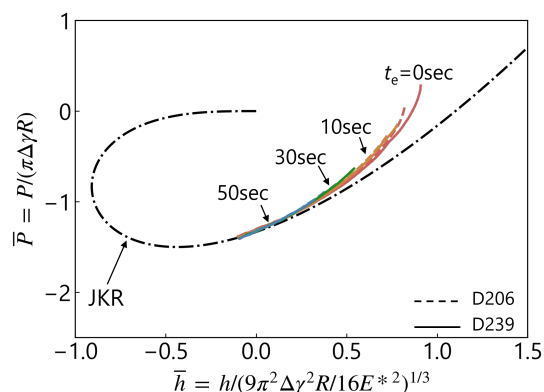


Fig. 4 The effects of fitting regime on the dimensionless curves with creep phase (iii).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kimoto Yunosuke, Horiai Machi, Nagase Satoshi, Uno Akira, Sato Yasunori, Takahashi Tsutomu	4. 巻 62
2. 論文標題 Measurement of microscopic rheological properties in oil-in-water emulsions via spherical nanoindentation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Rheologica Acta	6. 最初と最後の頁 631 ~ 640
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00397-023-01415-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木元祐之介, 堀合真知, 長瀬賢史, 宇野明, 高橋勉
2. 発表標題 ナノ・インデンテーション試験を用いたO/Wエマルションのラメラ構造と表層力学物性の関係評価
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 木元祐之介, 堀合真知, 長瀬賢史, 宇野明, 佐藤靖徳, 高橋勉
2. 発表標題 ナノ・インデンテーション試験によるoil-in-waterエマルションの表層力学物性測定
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 木元祐之介, 佐藤靖徳, 高橋勉
2. 発表標題 ハイドロゲルにおける降伏挙動とクリープ特性の関係
3. 学会等名 日本機械学会 第100期流体工学部門講演会
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 木元祐之介, 堀合真知, 長瀬賢史, 宇野明, 佐藤靖徳, 高橋勉
2. 発表標題 Oil-in-Waterエマルションにおける多重ラメラ2重層構造と局所力学物性の相関
3. 学会等名 日本機械学会北陸信越支部 2023年合同講演会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 木元祐之介
2. 発表標題 球形ナノ・インデンテーション試験を用いた濃厚分散系流体の微視的物性評価
3. 学会等名 日本レオロジー学会東日本支部・関東地区修士論文発表会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Tsutomu Takahashi
2. 発表標題 Microscopic rheological characterization of concentrated dispersion fluids using Nano-Indentation tests with a spherical indenter
3. 学会等名 OIST Mini Symposium "Yielding and Flow of Soft Matter Systems" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 木元 祐之介, 佐藤 靖徳, 高橋 勉
2. 発表標題 ハイドロゲルの降伏特性に対するJeffreys model解析
3. 学会等名 日本機械学会北陸信越支部 2022年合同講演会
4. 発表年 2022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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------