

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008 ～ 2009
 課題番号：20750178
 研究課題名（和文） 動的超音波散乱による新しいマイクロ粒子のダイナミクス解析とその
 応用
 研究課題名（英文） Dynamic Analysis of Micron-size Particles by Dynamic Ultrasound
 Scattering Method and Its Application
 研究代表者
 則末 智久（NORISUYE TOMOHISA）
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
 研究者番号：40324719

研究成果の概要（和文）：微粒子の粒径評価には光学顕微鏡や光散乱法などの光学的手段を利用する機会が多いが、本研究では超音波を用いた新しい解析法の開発を行った。特に、微粒子のサイズが数～数十マイクロメートル程度になると、その分散水溶液は高度に乳濁するために光を透過しない。本研究では微粒子と分散溶媒の密度の差で生ずる沈降速度とその揺らぎを解析し、試料を希釈することなく、当該試料に対する粒子径の定量的評価を可能とする方法論の確立を目指した。

研究成果の概要（英文）：A novel technique using ultrasound waves has been developed in order to evaluate the diameter of the micron-size particles. Unlike the optical techniques, this method allows one to evaluate the particle structure and dynamics without dilution of the highly turbid suspensions. In this study, the sedimentation velocity and its fluctuations were respectively evaluated from the directions parallel and perpendicular to the gravity. The velocity was further converted to the diameter of the particles dispersed in water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：高分子構造物性

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：(1) 超音波 (2) ダイナミクス (3) 散乱 (4) 微粒子

1. 研究開始当初の背景

医薬品カプセル、化粧品、インクなど、微粒子は様々な分野で活用されている。その分析には、サイズに応じて電子顕微鏡や光学顕微鏡などが活用されているが、柔らかい中空

微粒子やマイクロカプセルなど、その構造を壊さずに調べたい場合も多い。すなわち、液中に存在する材料を乾燥することなく、また乳濁・着色した材料を希釈することなく、少量の試料で材料を分析する手段が必要であ

る。レーザー回折光度計や動的光散乱システムは、液中の微粒子の状態を調べるために非常に有効であり、産官学で広く活用されている技術であるが、その一方で乳濁した試料に関しては光が透過しないという問題がある。また、微粒子のサイズが数百ナノメートルを超えると、定量的解析がたちまち困難となる。そこで、これらの制約にとらわれない新しい方法論が必要とされてきた。

2. 研究の目的

光が通らない乳濁した試料を、大がかりな設備を用いずに解析する手段として、超音波が有効である。ただし、医療や非破壊検査に用いられてきた超音波診断とは異なり、粒径が数～数十マイクロンの構造体を調べる場合には、波長と構造体の関係から数十 MHz の高い周波数の超音波を用いる必要があり、同時に高周波信号特有の減衰も顕著である。光学的手段と同様に、超音波にも波長の半分程度までしか物体を解像することができないという回折限界が存在する。そこで、本研究では超音波の動的散乱に着目し、超音波の回折限界で決まる検出限界よりも遙かに小さい構造体の解析を行い、かつ光学的手段で直接評価する事のできなかつた懸濁系微粒子溶液の動的キャラクタリゼーションを行う事を目的とした。

3. 研究の方法

パルサーから励振された電気パルスを超音波トランスデューサーに送り、水中で超音波を発信した(図1)。トランスデューサーには市販の圧電セラミックスを搭載した水浸用センサーを用いた。超音波の縦波周波数は20メガヘルツで、水中での波長は75マイクロメートル程度である。試料は3～45マイクロメートルのポリスチレン標準微粒子に少量

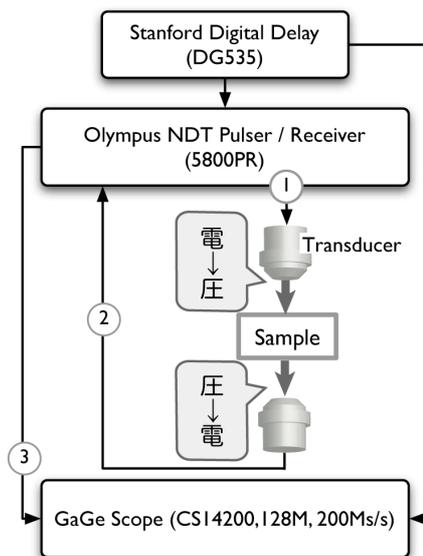


図1 DSSシステムの概略図

の界面活性剤を加えた分散水溶液とした後、1cm×1cm×4cmの使い捨てポリスチレン製セルに注入した。このセルは光学吸収測定用に市販されている透明セルであるが、肉厚が1mm程度のポリスチレンは超音波の吸収が少ないという利点を有する。さて、試料に入射した超音波は、四方八方に散乱するので、これを前方、もしくは後方散乱のセットアップで受信した。受信には、送信に用いたパルサー・レシーバー装置を受信機として利用し、得られた信号をパソコンに組み込んだ高速デジタイザボードに転送した。デジタイザの縦軸分解能は14ビット、横軸分解能は毎秒200メガサンプルであり、20メガヘルツの超音波散乱信号を高精度で捉えることができる。このデジタイザボードには128メガバイトの記憶メモリを搭載しており、サンプル中を伝搬する超音波波形を粒子が運動する所定時間の間、十分な情報量を記録することができる。これらの散乱データは研究室で自作したソフトウェアで解析した。散乱角を正確に再現するために、マイクロステージを組み合わせたステンレス製セル台およびセンサーホルダをデザインし、実験に用いた。

得られた超音波散乱波形を自己相関関数法によって解析することで、散乱振幅の緩和時間が得られた。得られるデータは、微粒子の沈降方向(Z方向)および沈降に垂直な方向(Y方向)でそれぞれ物理的意味が異なり、本研究では特に平均の沈降速度を得るためにZ方向のセットアップを用い、その一方で沈降速度の“揺らぎ”を解析するために、Y方向のセットアップを用いた。この速度揺らぎは、微粒子の沈降速度が各粒子について全く同じでないために生ずるが、その物理的解釈については未だに論争を生んでいる。この解釈を複雑にする要因が、ミリメートル程度にも及ぶ長距離の流体力学的相互作用であり、熱力学的な分子間力とは異なり、流体の作用は場合によってはセルサイズに及ぶ事もある。それ故、本研究では濃度、粒子径、超音波ビームの入射方向、セルサイズの効果など、様々な観点で研究に臨んだ。Z方向およびY方向のセットアップで得られた沈降速度および沈降速度揺らぎから理論式を用いて粒径に換算した。架橋系のポリスチレン微粒子懸濁液の場合は、乾燥してもあまり大きさが変化しないと判断し、走査型電子顕微鏡観察の結果と比較することにした。

4. 研究成果

得られた成果を以下のように箇条書きでまとめる。

- ・高度に乳濁したポリスチレン標準微粒子に対して超音波の散乱信号をリアルタイムで記録することができた。本研究では20メガヘルツのセンサーを用い、3-45マイクロメー

トルの微粒子の信号解析が行えた。

・微粒子の沈降方向 (Z 方向) に超音波ビームを入射して、微粒子の平均沈降速度を算出した (図 2)。この現象は古くから知られている浮力補正重力と摩擦抵抗の式で記述することができるので、これより粒子径について解き、粒径を算出した。ただし、この式は粒子一個の場合であるので、有限濃度に関して

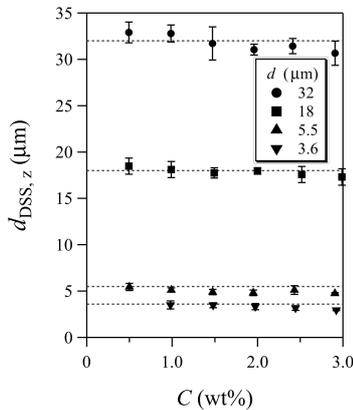


図 2 Z 方向の測定より求めた粒径の濃度依存性

は濃度補正を行って解析した。

・微粒子の沈降に垂直な方向 (Y 方向) のセットアップでは、重力に直交しているため平均沈降成分は計測されない。それ故、速度の揺らぎのみを解析するのに適している。速度揺らぎは未だ物理学・流体力学の分野で解明されていない現象であるものの、いくつかの理論検証を行い、速度揺らぎの濃度依存性や粒径依存性に関するデータを示した (図 3)。新たな試みとして、既存の理論を修正して粒径を算出する方法論を提案した。Y 方向のセットアップでは、沈降する微粒子の沈降界面を追跡し続ける必要性がないために、測定が簡便であると言える。また解析精度上、速度揺らぎが単独で解析できる点が長所である。粒子径が小さくなると沈降速度が低下するので、沈降界面の低下を観察し続けるのは面倒である。その点、本手法の場合には超音波

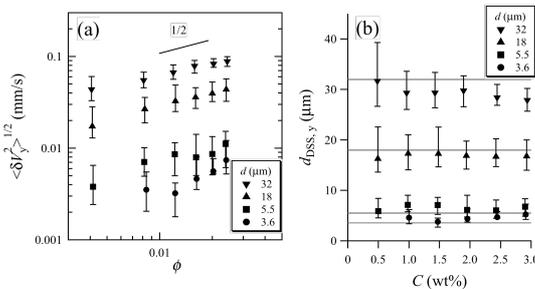


図 3 (a) ΔV_y の濃度依存性、(b) 文献による $C_y=0.28$ を用いて換算した粒径の濃度依存性

の波長レベルのわずかな変位を計測すればよいので、短時間かつ高精度で沈降速度が算出可能である。

・本手法は、超音波の散乱波形をリアルタイムでもれなく計測できたため、パルス超音波の散乱位相から散乱体の位置検出も行えた。光散乱法を代表とする従来の光学的手段では、一度の測定からセル中の平均的な位置情報のみが得られたが、動的超音波散乱法ではセル中の位置の関数としたデータ評価が可能となった。例えば、セルの近傍で剪断の影響を受けながらゆっくり運動する粒子や、セルの中央で自由沈降する粒子を同時にリアルタイムで計測できた。

・粒子径が大きい場合には、粒子の大きさと超音波の波長の兼ね合いで生じる共鳴散乱が生じ、これにより解析はやや複雑になる。その一方でこの共鳴散乱は、粒子の濃度、サイズ、密度、ポアソン比等によって生じる事が明らかとなっているので、逆に様々な試料特性を得ることも可能である。

・超音波の場合、光学的手法とは異なり、干渉法を用いずに直接パルス波の位相を記録することができる。そこで散乱振幅を用いた方法に加えて、散乱位相を用いた新たな可能性について模索した。特に、これまで述べてきた相関関数法の場合、沈降速度やその揺らぎの「大きさ」に関する情報は得られるものの、沈降する粒子と浮上する粒子の識別に重要な「向き」の情報が不明瞭である。そこで、位相を用いてこれらの識別を行った。

・位相の時間微分を算出することで、相関関数から得られる沈降速度と等価な微粒子の速度評価を行った。ただし、本研究で研究した位相法は、相関関数のように時間平均する必要がなく、リアルタイムの速度計測が瞬時に可能である。前述の試料中の位置と、微粒子の運動速度の瞬間測定の二つの時間軸を元に 1 つのセンサーで 1 回の測定で (位置スキップする事なく) イメージングを行った。その応用例として運動の向きの全く異なる浮上・沈降する微粒子を混合して同時に計測した。

・位相微分分布関数を解析して、定量的に沈降速度および速度揺らぎを得た。平均の速度はもちろん、速度揺らぎについても相関関数法と定量的な一致を示すデータが得られる事を確認した。

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 4 件)

① A. Nagao, M. Kohyama, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, "Simultaneous

Observation and Analysis of Sedimentation and Floating Motions of Microspheres Investigated by Phase Mode-Dynamic Ultrasound Scattering”, Journal of Applied Physics, 査読有り, 2009, 105, 023526

② M. Kohyama, T. Norisuye, and Q. Tran-Cong-Miyata, “Dynamics of Microsphere Suspensions Probed by High Frequency Dynamic Ultrasound Scattering”, Macromolecules, 査読有り, 42, 3, 2009, pp. 752 - 759

③ 則末智久, 香山真理子, 宮田貴章, “動的超音波散乱による沈降微粒子のダイナミクス解析”, 電子情報通信学会技術研究報告. US, 超音波, 査読無し, 109, 2009, pp.17-22

[学会発表] (計 17 件)

① 則末智久, 香山真理子, 宮田貴章, “動的超音波散乱による沈降微粒子のダイナミクス解析”, 音波と物性討論会, 2009 年 10 月 22 日, 東京大学

② 長尾あゆ美, 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “位相モード動的超音波散乱法によるミクロン粒子の速度場解析”, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 17 日, 熊本大学

③ 武田康助, 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “超音波スペクトロスコピーによる高分子のゲル化解析”, 第 3 回ソフトマター物理 若手勉強会, 2009 年 9 月 3 日, 筑波大学

④ 武田康助, 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “超音波スペクトロスコピーによる高分子ゲルのゲル化解析法”, 第 55 回高分子研究発表会(神戸), 2009 年 7 月 17 日, 兵庫県民会館

⑤ 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “動的超音波散乱法によるサブミクロン粒子の拡散運動解析”, 非平衡ソフトマター物理学の創成 第 4 回領域研究会, 2009 年 7 月 2 日, 北海道大学

⑥ 則末智久, 香山真理子, 宮田貴章, “動的超音波散乱: 速度不均一性を利用した新しい粒子径解析”, 非平衡ソフトマター物理学の創成 第 3 回領域研究会, 2009 年 1 月 9 日, 九州大学西新プラザ

⑦ 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “動的超音波散乱による沈降微粒子の速度分布とその空間プロファイルに関する研究”, 第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 26 日, 大阪市立大学

⑧ 長尾あゆ美, 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “動的超音波散乱とその位相抽出によるミクロン粒子の速度場解析”, 第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 25 日, 大阪市立大学

⑨ 長尾あゆ美, 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “動的超音波散乱とその位相抽出に

よる懸濁微粒子の速度場解析”, 第二回ソフトマター物理若手勉強会, 2008 年 8 月 21 日, 東京大学

⑩ 香山真理子, 則末智久, 宮田貴章, “動的超音波散乱によるポリスチレン微粒子のダイナミクス解析”, 第 57 回高分子学会年次大会, 2008 年 5 月 29 日, 横浜パシフィコ

⑪ 則末智久, “動的超音波散乱による懸濁微粒子のダイナミクス解析”, 特定領域 A03 班研究会, 2008 年 5 月 18 日, 東京大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 動的超音波散乱法測定装置および微粒子の解析方法

発明者: 則末智久, 香山真理子

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-114873

出願年月日: 平成 21 年 5 月 11 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

則末 智久 (NORISUYE TOMOHISA)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号: 40324719

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: