

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月1日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750205

研究課題名（和文） サブミクロン動的超音波散乱法の開発と懸濁微粒子の音響放射場解析

研究課題名（英文） Development of dynamic ultrasound scattering method and acoustic radiation field analysis of submicron suspended particles.

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）：

高分子材料に対するマイクロ構造の定量的分析には、光散乱やX線散乱といった散乱技術が活用されてきたが、最近開発に取り組んでいる超音波散乱法を用いれば、高度に乳濁した懸濁微粒子や、光が全く通らないカーボンナノチューブ分散液の凝集構造を容易に分析可能である。しかしながら、これまでの超音波散乱の研究は、セラミックセンサー（～20MHz）の波長（75 μ m）と得られる信号感度の制限から、対象とする空間サイズがマイクロン域（3～100 μ m）に限定されていた。そこで本研究では、超音波を用いながら、粒径がサブマイクロンオーダー（100nm～1 μ m）の構造体に適用できる新たな動的散乱研究を展開し、乳濁した試料を希釈することなく、複雑なダイナミクスを解析できる新たな方法論を構築することを目的とした。

研究成果の概要（英文）：

Radiation scattering techniques such as light scattering and small-angle X-ray scattering have been utilized to quantitatively characterize the microstructure of polymeric materials. An ultrasound method called Dynamic ultraSound Scattering (DSS) enables us to analyze optically turbid solutions, e.g., a suspension of carbon nanotubes, which is hardly detectable by optical techniques. However, the applicability of the ultrasound technique has been limited to the particle size above several micrometers because of the spatial resolution determined by the wavelength of Megahertz ultrasound, which is typically several tens of micrometers. In order to develop this technique applicable to sub-micron particles, we have studied a novel DSS system equipped with polymer or polymer/ceramics composite transducer to achieve the better spatial resolution with the higher frequency sound emission.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2011年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：高分子の構造・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：超音波、ダイナミクス、散乱、微粒子

1. 研究開始当初の背景

近年の計測技術の進歩により、ナノからマイクロメートルサイズの微粒子の計測が簡便・容易になる一方、金属複合微粒子や発泡体、凝集体などの高度に濁った試料や、ナノチューブ・カーボンブラックを含む光が全く透過しないサンプルの特性評価は、実際の製産場において大きな悩みの種となっている。また、中空微粒子や弱い凝集体は、乾燥により構造が変化するため、液中の“そのままの状態”で分析できる手段に期待が寄せられている。そのような背景の中、我々はこれまで動的超音波散乱法という「超音波の散乱」を活用した新しい構造・ダイナミクス解析法の開発に取り組んできた。これは、レーザー回折法や動的光散乱 (DLS) 法と解析方法が類似したリアルタイム計測技術であるが、ビームの発信と検出に関して一貫して超音波を用いているため、原理上、試料の着色・乳濁を問題としない。また、可視光を基盤とする方法では濃度希釈の必要性があるマイクロサイズの凝集構造を、本手法ではそのままの状態で捉えることができ、さらに超音波パルスが「振動を伝搬する波」である事に由来する豊富な空間情報や粘弾性情報を同時に得る事も可能である。

これまでの研究では、粒径が数～数十マイクロメートルのポリスチレン微粒子に焦点を絞り、分散液体との密度の差に由来する沈降ダイナミクスについて研究を重ねてきた。中でも、ビームの入射方向に依存した分析手法の多様性は特筆すべき特徴があり、例えば、沈降方向と平行にビームを入射すると、超音波の波長レベルの極微変位を短時間で計測するだけで沈降速度や粒径評価が可能となっている。その一方で沈降方向に垂直（すなわち卓上では水平）なセットアップでは、沈降のベクトルはビームのそれと直交するため、もはや沈降速度は検出されない。ところが、粒子の衝突や濃度揺らぎにより、微粒子の運動速度は著しく不均一となり、新たな水平運動成分が生まれる。その結果、“平均沈降速度の裏に隠された流体の渦” (Segre et al., Nature 2001) として話題を呼んでいる沈降速度揺らぎが直接計測可能となり、微粒子の新たなダイナミクス評価法の有効性も示した。超音波散乱の研究は、ミリメートルオーダーのガラスビーズに対して複雑流体（ずり流動や流動層）の解析に用いたカナダの Page らの研究に端を発するが、高周波超音波を用いたサブミクロン微粒子の解析は国内外にも例がない。

2. 研究の目的

これまでは安定した信号を解析できる比較的大きなマイクロ粒子のみを研究対象

としてきたが、次の大きな夢として、より幅広い空間スケールで本手法を活用する事、特に需要の多いナノスケール構造体解析への拡張が望まれる。一つの手法でマルチスケールの構造解析法になる事に加えて、光の透過性が問題となるときに光学的手法の補完技術になる事や、超音波を用いる事による材料の硬さや粘性等の豊富な情報量を活用できる点が大変興味深い。ここで正直に申し上げなければならぬのは、ナノスケール測定のための高周波化により著しい減衰を伴う事に加えて、超音波を用いる事による計測場を乱す問題を生じる事である。世界最高レベルの精度を誇る DLS 装置は、波長が数百ナノメートルであるにも関わらず、光ファイバーとアバランシェ型検出器を使ってすでに 1nm をきる分子計測が可能となっている。これは、回折限界を超えても粒子の重心変化を捉えて流体力学的に解析すれば、波長の比較的長い超音波 (10~100 μ m) であっても動的解析法を用いれば、波長に対してかなり小さい粒子を調べられる事を意味する。ところが後者の場の乱れの効果は、少しでも高感度で計測を実行したい我々の意向とは裏腹に、計測に用いる音波ビームが、事もあろうに計測対象の微粒子を吹き飛ばしてしまうという本質の問題である。これまでの研究で用いてきたビーム強度は、超音波洗浄機の 1/1000 程度のレベルであり、当然の事ながら、試料の破壊は起こっていない。

以上のような背景から、サブミクロン微粒子に対する動的超音波散乱解析を実現するために、2つの方向性を提案した。1つ目は印加エネルギー問題を克服する高周波発信デバイスの開発、2つ目はあえてある程度の（ただしサンプルは破壊しない）超音波エネルギーを試料に印加して、そのレスポンスを見る音響放射場におけるダイナミクス解析法の開発である。前者は、医療用の市販センサーに頼らず、後述する目的に特化した「受信効率の高い高分子圧電センサー」を開発する事で、後者は、運動エネルギーと熱散逸に加えて音響放射圧をバランスさせて実現できると考えられる。本研究では、今後着色・乳濁した表面修飾微粒子や金属複合微粒子の特性化、フィラー系複合材料の分散安定性の解析に有効活用できるサブミクロン動的超音波散乱技術の開発を行い、特に 100nm ~ 1 μ m サイズの微粒子のダイナミクスの特性化を行う事を目的とする。

3. 研究の方法

本研究ではサブミクロン動的超音波散乱法の開発のために大きく分けて二つのアプローチで望んだ。すなわち、(1) すでに高周波化の限界をむかえている市販の医療用

セラミックセンサーに頼らず、目的に特化した（低出力・高感度受信の）高分子圧電デバイス作りと、（２）高強度のビーム印加によって乱された超音波フィールドを逆に利用した新しい分子ダイナミクス評価法の開発の２点である。

4. 研究成果

微小粒子の検出において一般的に懸念される問題は、高周波化に伴う顕著なビーム減衰であり、それを補うためのビームの高強度化が、今度は逆に溶液試料に負荷を与えかねない。そこで本研究では二つの解決策を考え、それぞれ平成 22 年度および 23 年度に分けて取り組んだ。

本来、高分子圧電膜の発信特性は、圧電定数と電気機械変換効率の低さに見られるように十分とは言えず、市場はライバルであるセラミックス系材料に握られている。しかしながらセラミックスと比較して誘電率が低いために、受信特性には非常に優れており、マイクロフォンなどの素材としては利用価値が高い。ビームによる粒子の吹き飛ばしの問題をかかえた本研究課題においては、逆にポリマー材料は、（発信は弱く、受信を良くという意味で）目的の達成に最適な素材と言える。特にポリマーと圧電セラミックのコンポジットは受信特性に加えて素材の密度が水に近いので、効率の良い発信が行える。本研究では、35MHz のコンポジット振動子を用いて超音波トランスデューサを作製し、これまでの研究（20MHz）よりも高い周波数での超音波発信を行いつつ、印加エネルギーの微粒子の運動に対する影響に注意を払って研究を行った。

場を乱すことなく、流体の精密計測を行うためには、弱い印加ビームをサンプルに照射し、高感度で記録することが望ましい。すなわち、キャパシタ容量の小さいパルサーを用いて超音波パルスを送り、少しでも近接場で高感度受信すれば問題は改善すると考えた。以上の注意点に留意し、35MHz のコンポジットトランスデューサを作製し、当研究室で開発した動的超音波散乱解析システムで、

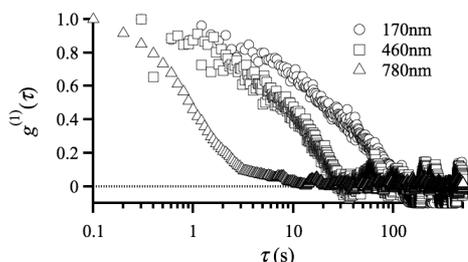


図 1 DSS 測定により得られたサブミクロン粒子に対する音場相関関数

シリカ粒子の計測を行った。微粒子は、テトラアルコキシシランの加水分解縮合反応により合成した微粒子である。ドデシルアミンを用いたテンプレート重合により試料を作製した。別途走査型電子顕微鏡により得た画像解析から半径が、170nm、460nm、780nm の粒子が得られる事がわかった。これらの DSS 計測結果を図 1 に示す。マイクロ粒子の沈降の場合には、得られる音場相関関数はガウス型になる事が理論的にもわかっているが、ナノサイズの粒子はブラウン運動を示すため、その相関関数は指数関数型の減衰を示す。詳細は割愛するが、指数関数でうまくフィティングが行え、そこから緩和時間を算出できた。ただし、現状では熱揺らぎを伴う微粒子の運動に対して、超音波が存在する場合の音場相関関数解析する理論が完成しておらず、粒径への換算には至っていない。ただし、波長 42 μm の縦波超音波で流体力学的半径 170nm の微粒子のブラウン運動が観察できたことは大きな研究成果であると考えられる。

超音波が場を乱す現象をもっと有効活用できないかと考えた。場の乱れとは言っても実際にサンプルが破壊されるわけではない。マイクロバブルにやや強い超音波を照射して散乱音場を調べてみると、キャビテーションが起こるのではなく、バブルの変位が高速化されるようであった。用いている超音波エネルギーは、音響流や波形歪みが生じるような非線形領域ではないので、微粒子と分散液体の間の音響インピーダンスの差で生じる音響放射圧を考慮すればよいと考えられる。これまでは、外力のない条件で、沈降力と摩擦力のつり合いを考えてきた。今回提案する方法は、平たく言えば、超音波によって粒子に極微変位を強制し、諸物性を逆に評価しようという試みである。印加エネルギーは、絶対音圧が校正された市販の受信専用マイクロフォンを用いて測定し、粒子ダイナミクスに対する微粒子のサイズや濃度、センサーとの距離の効果について検討した。また、パルス繰り返し時間は、短い時間ほど相対的に場の乱れを加速するので、その効果も併せて検討した。詳細は割愛するが、超音波の印加エネルギーが微粒子の運動を阻害しない領域の確認が行え、また粒子の運動を加速する領域ではエネルギーと運動速度の関係を示すデータが得られた。

この解析法は今後、食品、塗料、バイオ、化粧品などの様々な分野に提供したい。

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 2 件）

① A. Nagao, T. Norisuye, T. Yawada, M.

Kohyama, and Q. Tran-Cong-Miyata, "Collective Motion of Microspheres in Suspensions Observed by Phase-mode Dynamic Ultrasound Scattering Technique", *Ultrasonics*, 査読有り, 2012, 52, pp. 628 - 635, DOI: 10.1016/j.ultras.2012.01.002
② T. Norisuye, S. Sasa, K. Takeda, M. Kohyama, and Q. Tran-Cong-Miyata, "Simultaneous evaluation of ultrasound velocity, attenuation and density of polymer solutions observed by multi-echo ultrasound spectroscopy", *Ultrasonics*, 査読有り, 2011, 51, pp. 215 - 222, DOI: doi:10.1016/j.ultras.2010.08.005

〔学会発表〕(計7件)

- ① 則末 智久, "超音波で観るマイクロ粒子懸濁液のダイナミクス ~光で観るルールを超音波に変えた時、何が観えてくるのか~", 第29回コロイド技術シンポジウム(招待講演), 2012年1月26日, 日本化学会 化学会館 6階 601 セミナー室
- ② 則末 智久, "動的超音波散乱法によるマイクロ粒子懸濁液のダイナミクス", 第23回散乱研究会(招待講演), 2011年11月11日, 日本薬学会館 長井記念ホール (渋谷)
- ③ 則末 智久, 前山 洋輔、八和田 鉄兵、宮田 貴章, "長距離相互作用を伴ったマイクロ粒子懸濁液のダイナミクス", 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山大学 津島キャンパス
- ④ 則末 智久, "超音波で観るマイクロ粒子懸濁液のダイナミクス", 第56回音波と物性討論会(招待講演), 2011年7月28日, 京都電子工業株式会社 第三工場2階 大ホール
- ⑤ 寺西 佑介、安本 和弘、則末 智久、宮田 貴章, "シランカップリング反応によりスルホン酸基を導入した有機-無機ハイブリッド電解質膜の構造と伝導性に関する研究", 第60回高分子年次大会, 2011年5月25日, 大阪国際会議場
- ⑥ 前山 洋輔、則末 智久、宮田 貴章, "セルサイズにも及ぶ微粒子懸濁溶液中の長距離相互作用に関する研究", 第60回高分子年次大会, 2011年5月25日, 大阪国際会議場
- ⑦ 八和田 鉄兵、則末 智久、宮田 貴章, "高度に乳濁した懸濁溶液中におけるマイクロ粒子速度の動的イメージング", 第60回高分子年次大会, 2011年5月25日, 大阪国際

会議場

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・工学科学研究科・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：