

氏名	辻 和人
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第1039号
学位授与の日付	令和4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	超音波散乱法による懸濁液中の微粒子の粘弾性解析
審査委員	(主査)教授 則末智久 教授 浦山健治 教授 中西英行

論文内容の要旨

超音波スペクトロスコピー(US)法は、周波数の関数として音速と減衰係数を測定し、得られたスペクトルから物質中の超音波の伝播機構や緩和過程を調べる方法である。減衰係数と音速は材料の粘弾性と結び付けられるため、超音波周波数領域における力学特性を直接評価することができる。また、測定対象が微粒子分散系の場合は、超音波の散乱関数論を組み合わせることで、系中の粒子の弾性率や粒子径分布を非破壊・非接触で評価することが可能になる。超音波の散乱理論には様々なものがあるが、Epstein-Carhart-Allegra-Hawleyによって提案されたECAH理論は、粒子懸濁液の超音波スペクトルのデータを再現する最も適した散乱理論の1つである。しかし、ECAH理論を用いた超音波解析においては、その散乱関数の複雑性ゆえ、液体中の液滴(エマルジョン)の場合には粒子の粘性のみを考え、液体中の固体粒子(懸濁液)の場合には粒子の弾性のみが考慮されていた。従って、微粒子の減衰係数と音速といった音響物性における粘弾性の効果はまだ十分に理解されていない。そこで本論文では、粒子の粘性と弾性の両方を加味した超音波法による微粒子の粘弾性解析について研究した。

US法を用いて粒径や粒子の弾性率を解析する場合、微粒子の物性として縦波音速、横波音速、減衰係数、密度を用いるが、粘弾性解析ではこれらにずり粘度を未知の係数として加えるため、その解析が非常に複雑になる。そこで、同じ物性を有するシート状の試料を準備した。シート状であれば、ずり粘度以外のパラメータは直接測定することが可能である。この方法論で散乱解析における未知パラメータを最小限にすることを試みた。そのためにまず、シート状試料の縦波音速、減衰係数、厚み、密度を同時に評価する方法を提案した。この方法により、エラストマーである柔らかいポリジメチルシロキサン架橋体、典型的な弾性体である硬いポリメチルメタクリレート、さらには耐衝撃性を有するポリカーボネートの板状の試料の超音波物性を評価した。また、モード変換法により、横波音速を評価した。シート状で評価したこれらのパラメータを、散乱解析の際には既知パラメータとし、微粒子のずり粘度のみに着目した研究を行なった。その結果、ポリジメチルシロキサン架橋粒子、ポリカーボネート粒子の懸濁液を解析する際には、粒子のずり粘度を考慮することの重要性が明らかとなり、超音波法による微粒子の粘弾性解析が実現した。

論文審査の結果の要旨

本論文で用いた (Epstein-Carhart-Allegra-Hawley による) ECAH 散乱解析を組み合わせた超音波スペクトロスコピー法は、高度に乳濁した微粒子懸濁液中の粒子のサイズ分布と力学特性を評価可能な強力な手法である。この手法の優れた点は、数十 nm から数十マイクロメートルの大きさの粒子について、液体中で粒径分布と力学特性が同時に評価できることである。しかしながら、従来の ECAH 解析では、液滴の場合は粘性のみを、固体粒子の場合は弾性のみを考慮した解析が行われてきており、エネルギー損失の大きな固体粒子における両効果を加味した実験と解析例は見受けられない。

申請者は、力学特性、特に粘性損失を示す粒子の音響物性解析を詳細に検討することで、超音波散乱解析における粒子の粘弾性効果の重要性を明らかにした。微粒子の粘弾性効果の解明と、フィッティングパラメータのない散乱解析を実現するために、微粒子と同じ素材、同じ物性を有するシート状のバルク試料を準備した。このシート状試料の測定においては、正確に超音波物性を取得する方法論の検証を行うところから始め、典型的な弾性を示すポリメチルメタクリレート (PMMA) などの汎用ポリマー、粘弾性を示すポリジメチルシロキサン (PDMS) 架橋体シートを合成して物性の評価を行なった。

シートの解析から、縦波音速、横波音速、減衰係数、密度が評価できる。さらに、エマルションをテンプレートとした方法により、PMMA 粒子、ポリカーボネート (PC) 粒子、PDMS 架橋粒子を作製したところ、PMMA 粒子についてはフィッティングパラメータを用いることなく超音波スペクトルを理論的に再現することができた。一方で、PC および PDMS 架橋粒子の場合、粘弾性が重要な役割を果たすことが明らかとなった。この解析により、ずり弾性率とずり粘性のみをパラメータとした解析が実現し、微粒子の超音波散乱解析において、特に複素弾性率の考慮が非常に重要であることが示された。粘弾性効果では諸物性の周波数依存性が重要となる。この点についても、シート試料の解析を通じて得られる粒子分散相の物性の周波数依存性を散乱解析に取り込むことが可能となった。当該研究成果は、ナノ粒子の濃厚懸濁液やナノエマルションの超音波散乱解析における、熱散逸、横波再変換、構造因子などの未知の物理現象を調べる前段階において必要不可欠な情報であり、今後さらに複雑な波動現象を伴う解析に役立てられると期待される。

本論文は以下に示す 2 編の主論文から構成されている。申請者はこれらの論文の筆頭著者になっている。

1. “Simultaneous measurements of ultrasound attenuation, phase velocity, thickness, and density spectra of polymeric sheets”, Kazuto Tsuji, Tomohisa Norisuye, Hideyuki Nakanishi, Qui Tran-Cong-Miyata, Ultrasonics, 99, 105974, 2019
2. “Viscoelastic ECAH: Scattering analysis of spherical particles in suspension with viscoelasticity”, Kazuto Tsuji, Hideyuki Nakanishi, Tomohisa Norisuye, Ultrasonics, 115, 106463, 2021