

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05496

研究課題名(和文) 時空間マッピング解析に基づく重合反応系の濃度揺らぎと不均一性の理解・制御

研究課題名(英文) Understanding and Controlling of Concentration Fluctuation and Heterogeneity in Polymer Reaction System by Spatio-temporal Mapping Analysis

研究代表者

春藤 淳臣 (Shundo, Atsuomi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40585915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：ソフトマテリアルに分散したプローブ粒子の熱運動を解析し、濃度揺らぎと不均一性の可視化を検討した。その結果、系の物性は空間的に不均一であることを確認にした。また、ソル-ゲル転移等の固化プロセスは、不均一性の程度ならびに空間スケールの変化を伴って進行することを明らかにした。さらには、このような不均一性は、最終的な材料の巨視的な力学物性に影響を与えることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To visualize concentration fluctuation and spatial heterogeneity, thermal motion of the probe particles dispersed in various systems has been analyzed. As a result, they were spatially heterogeneous in terms of the physical properties. Also, the solidification process such as sol-to-gel transition was accompanied by the changes in the extent and the length scale of the heterogeneity. Such a change in the heterogeneity was related to the bulk mechanical properties of the resultant materials.

研究分野：高分子科学、超分子化学

キーワード：ソフトマテリアル レオロジー 光ピンセット 粒子追跡法 力学物性

### 1. 研究開始当初の背景

高分子、ミセル、ゲル、液晶等のソフトマテリアルは、ナノからメゾ、またマクロスケールに至る階層構造を有しているため、そのダイナミクスは極めて複雑である。階層的ダイナミクスを正確に理解するためには、様々な時空間スケールでの物性測定が必要である。しかしながら、ソフトマテリアルの物性についてはレオメーターによる巨視的な評価が主流であり、局所領域における物性評価は限られていた。我々は、これまでに、温度制御を可能とする光ピンセット装置をセットアップし、ソフトマテリアルの局所物性解析を系統的に検討してきた。一連の研究でとくに注目している点は、(1) 巨視的に流動する液体状態であっても微視的には濃度ゆらぎが存在し、(2) 観測時間が系の緩和時間よりも十分に短い場合、すなわち系が固体として振る舞う場合、濃度揺らぎの凍結に起因する不均一性が発現することにある。したがって、代表的な液体の固化プロセスである高分子反応系は空間的に不均一に進行し、最終的に得られる高分子の構造・物性に影響を及ぼすとの考えに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、高分子反応系における濃度揺らぎ・不均一性を正確に理解し、最終的な材料の力学物性を制御することを目的とした。具体的には、反応固化過程における局所領域の物性値を系中の空間座標に対してマッピングし、濃度揺らぎ・不均一性を可視化・解析する。不均一性とその特性長さが材料の巨視的な物性に及ぼす影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

試料中に分散したプローブ粒子に近赤外光を照射し、正弦的な変位信号を与えると、粒子は近赤外光の動きに追従する。しかしながら、粒子周囲の媒体が粘弾性流体の場合、粒子の変位に遅れが生じ、変位量が減少する。近赤外光と粒子の変位振幅の比および位相差に基づき、局所領域における粘弾性関数を算出できる。

一方、近赤外光を用いずとも、粒子の熱運動から周囲媒体の情報を取得できる。この方法は、一般に粒子追跡法と呼ばれ、試料中に分散した粒子の熱運動を解析する。熱運動の程度は平均二乗変位、 $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ を用いて定量的に表される。粒子周囲の媒体が均一な液体の場合、 $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ は観測時間 ( $t$ ) に比例して増加し、その傾きから拡散定数、ひいては局所粘度を算出できる。

### 4. 研究成果

(1) サイズの小さな粒子の変位を精度よく検出するため、顕微鏡に蛍光ユニットを組み込み、粒子からの蛍光を電子倍增電子結合素子にて検出できるようにセットアップした。その結果、直径 50 nm 程度の粒子の変位を

出できた。さらに、ビーム系を広げたレーザー光を光源として用いることで、直径 6 nm の量子ドット (QD) を追跡可能となった。非晶質高分子に分散した QD の変位から局所粘度を求めたところ、バルク粘度と一致することを確認した。

(2) 低分子の自己組織化によって形成される高分子は、しばしば超分子ポリマーと呼ばれる。前述した装置を用いて、超分子ポリマー系の局所物性とその空間分布を評価した。その結果、系はメゾスコピックスケールにおいて、空間的に不均一であり、その程度は観測する空間スケールに強く依存することを明らかにした。また、超分子ポリマー系のゾルーゲル転移過程 (固化プロセス) における不均一性についても検討し、ゲルへの転移過程は物性の均一化を伴って進行すること、また、ゾルーゲル転移を繰り返すと、均一化に要する時間が増加することを明らかにした (図 1 参照)。

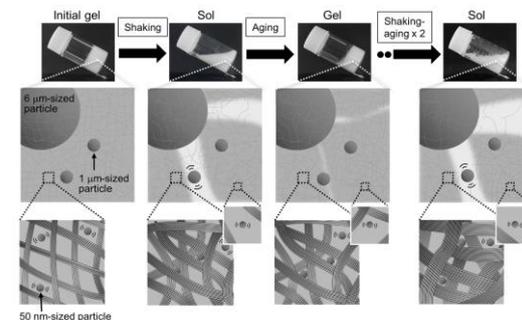


図 1 ゾルーゲル転移の繰り返し過程における粒子の熱運動と不均一構造との関係。

付加反応に伴う硬化過程における不均一性についても検討した。その結果、硬化過程において不均一性が発現すること、ならびに不均一性の特性長さが硬化反応の進行に伴い減少することを実験的に示した。また、このような不均一性は、最終的な材料の巨視的な力学物性に影響を及ぼすことを明らかにした。

(3) 高強度なナノ繊維、セルロースナノファイバー (CNF) についても検討した。CNF 水分散液は、系が巨視的に流動する状態でもメゾスコピックスケールにおいて不均一であり、その特性長さは超音波照射によって制御できることを見出した。さらに、CNF 水分散液を用いて高分子コンポジット膜を作製したところ、水分散液の不均一性とその長さスケールが、最終的なコンポジットの不均一構造、ひいては力学物性に反映されることを明らかにした。

### 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 9 件)

- ① K. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, S. Fujita, K. Saruhashi, N. Miyachi, K. Miyaji, K. Tanaka, Modulation of Physical Properties of Supramolecular Hydrogels Based on a Hydrophobic Core, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 17, 2015, pp. 2192-2198.  
DOI: 10.1039/C4CP04395B
- ② A. Shundo, Dynamic Structure and Functionalization of Polymer Interfaces, *Polym. J.*, 査読有, Vol. 47, 2015, pp. 719-726.  
DOI: 10.1038/pj.2015.60
- ③ K. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, K. Saruhashi, N. Miyachi, N. Tsuruzoe, K. Tanaka, Sol-gel Transition Accelerated by Co-assembly of Two Components in Supramolecular Hydrogels, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, 2015, pp. 26724-26730.  
DOI: 10.1039/c5cp04800a
- ④ A. Shundo, K. Hori, D. P. Penaloza Jr., Y. Matsumoto, Y. Okumura, H. Kikuchi, K. E. Lee, S.-O. Kim, K. Tanaka, Hierarchical Spatial Heterogeneity in Liquid Crystals Composed of Graphene Oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, 2016, pp. 22399-22406.  
DOI: 10.1039/C6CP03614G
- ⑤ A. Shundo, Mesoscopic Heterogeneity in Soft Materials by Local Rheological Measurements, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, 査読有, Vol. 44, 2016, pp. 245-252.  
<https://doi.org/10.1678/rheology.44.245>
- ⑥ A. Shundo, K. Hori, Y. Tezuka, T. Yamamoto, K. Tanaka, Load-Induced Frictional Transition at a Well-Defined Alkane Loop Surface, *Langmuir*, Vol. 33, 2017, pp. 2396-2401.  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04042
- ⑦ Y. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Evolution of Heterogeneity Accompanying Sol-gel Transitions in a Supramolecular Hydrogel, *Soft Matter*, Vol. 13, 2017, pp. 7433-7440.  
DOI: 10.1039/C7SM01612C
- ⑧ H. Taneda, A. Shundo, H. Matsuno, K. Tanaka, Design of a Well-Defined Polyrotaxane Structure on a Glassy Polymer Surface, *Langmuir*, Vol. 34, 2018, pp. 709-714.  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03130
- ⑨ Y. Matsumoto, A. Shundo, M. Ohno, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Mesoscopic Heterogeneity in Pore Size of Supramolecular Networks, *Langmuir*, 2018, in press.  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00641

[学会発表] (計 22 件)

- ① 春藤淳臣、田中敬二、ナノセルロース分散水溶液の物性におけるメゾスコピックな空間不均一性とその制御、日本レオロジー学会西日本支部九州地域講演会、2017年12月
- ② T. Kogo, A. Shundo, C. Wang, K. Tanaka, Time-dependent Heterogeneity in a Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solution at a Temperature below the Cloud Point, 2017 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers(18th) and Fibers(16th), 2017年12月
- ③ 春藤淳臣、松本裕治、水流添暢智、後藤雅宏、田中敬二、超分子ネットワークのメゾスコピックな空間不均一性、第28回エラストマー討論会、2017年11月
- ④ T. Kogo, A. Shundo, C. Wang, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in Aqueous Solution of Poly(*N*-isopropylacrylamide) at Temperature near the Cloud Point, The 15th International Conference on Advanced Materials, 2017年8月
- ⑤ A. Shundo, Hierarchical Heterogeneity in Supramolecular Systems, The 15th International Conference on Advanced Materials, 2017年8月
- ⑥ H. Taneda, A. Shundo, H. Matsuno, K. Tanaka, Aggregation States and Dynamics of Rotaxaned Surface, The 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016年12月
- ⑦ M. Aoki, A. Shundo, K. Tanaka, Effect of Hierarchical Heterogeneity on Mechanical Properties for An Epoxy Resin, The 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016年12月
- ⑧ Y. Matsumoto, A. Shundo, H. Hayashi, N. Tsuruzoe, K. Tanaka, Mechanical Properties of Polymer Composite Reinforced with Cellulose Nanofibers, The 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016年12月
- ⑨ 春藤淳臣、松本裕治、大野正司、水流添暢智、後藤雅宏、田中敬二、剪断印加に基づく超分子ヒドロゲルのゾルーゲル転移制御、第64回レオロジー討論会、2016.10.
- ⑩ A. Shundo, Y. Matsumoto, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Hierarchical Heterogeneity in Sol-gel Transition of a Supramolecular Network, The International Rubber Conference 2016, 2016年10月
- ⑪ 春藤淳臣、松本裕治、林寿人、水流添暢智、田中敬二、高分子複合膜の力学特性に及ぼすセルローナノファイバーの分散状態の影響、平成28年度繊維学会秋季研究発表会・若手産官学交流セッション、2016年9月

- ⑫ A. Shundo, Y. Matsumoto, H. Hayashi, N. Tsuruzoe, K. Tanaka, Hierarchical Heterogeneity in An Aqueous Dispersion of Cellulose Nanofibers, 第 65 回高分子討論会・日韓ジョイントセッション, 2016 年 9 月
- ⑬ H. Taneda, A. Shundo, H. Matsuno, K. Tanaka, Bioinert Properties of Polymer Surface with Rotaxane Structure, 2016 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, 2016 年 9 月
- ⑭ A. Shundo, K. Tanaka, Unique Frictional Properties of Well-defined Surface Composed of Alkyl Loops, The XVII<sup>th</sup> International Congress on Rheology, 2016 年 8 月
- ⑮ M. Aoki, A. Shundo, K. Tanaka, Size-dependent Heterogeneity in An Epoxy Reaction System, The XVII<sup>th</sup> International Congress on Rheology, 2016 年 8 月
- ⑯ 春藤淳臣, 局所レオロジー特性から見たソフトマテリアルの階層的不均一性, 関西レオロジー研究会・第 70 回例会 (第 70 回記念若手講演会), 2016 年 7 月
- ⑰ 春藤淳臣, 局所レオロジー解析によるソフトマテリアルのメゾスコピックな空間不均一性, レオロジー学会第 43 年会, 2016 年 5 月
- ⑱ Y. Matsumoto, A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, N. Tsuruzoe, M. Goto, K. Tanaka, Effect of spatial Heterogeneity on Sol-gel transition of a supramolecular hydrogel, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015 年 12 月
- ⑲ A. Shundo, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in Supramolecular Network Systems on Mesoscopic Scales, New Trends in Physical Chemistry for Thin Polymer Films, 2015 年 12 月
- ⑳ A. Shundo, K. Hori, D. P. Penaloza Jr, K. Lee, S. O. Kim, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in A Graphene Oxide-based Liquid Crystal, Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (17th) and Fibers (15th), 2015 年 11 月
- ㉑ M. Aoki, A. Shundo, K. Tanaka, Mesoscopic Heterogeneity in An Epoxy Reaction System by Using Particle Tracking Technique, Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (17th) and Fibers (15th), 2015 年 11 月
- ㉒ A. Shundo, Spatial Heterogeneity in Lyotropic Liquid Crystals, Japan-Korea Joint

Symposium 2015, 2015 年 10 月

〔図書〕 (計 7 件)

- ① 春藤淳臣、田中敬二、超分子ヒドロゲルの物性とそのメゾスコピックな空間不均一性、自己組織化マテリアルのフロンティア (フロンティア出版)、2015、第 4 章、第 3 節。
- ② 春藤淳臣、田中敬二、超分子ヒドロゲルの局所領域におけるレオロジー特性、低分子ゲルの開発と応用 (シーエムシー出版)、2016、第 4 章、pp. 37-44.
- ③ 春藤淳臣、田中敬二、光ピンセットに基づく局所領域の動的粘弾性測定、動的粘弾性チャートの解釈事例集 (技術情報協会)、2016、第 2 章、第 4 節。
- ④ 春藤淳臣、田中敬二、ソフトマテリアルの局所領域におけるレオロジー特性、高分子 (高分子学会)、Vol. 65, No. 3, 2016, pp. 123-124.
- ⑤ 春藤淳臣、超分子ファイバー分散系の物性とその不均一性、繊維学会誌 (繊維学会)、Vol. 73, No. 5, 2017, P-200.
- ⑥ 松野寿生、春藤淳臣、福永靖雄、田中敬二、ウルトラファインバブル技術の細胞培養系への展開、超音波 TECHNO (日本工業出版)、Vol. 30, No. 2, 2018, 20-24.
- ⑦ 春藤淳臣、山本拓矢、手塚育志、田中敬二、環状自己組織化単分子膜の荷重誘起表面摩擦転移、トライボロジスト (日本トライボロジー学会)、Vol. 63, No. 1, 2018, pp. 248-252.

〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/cgi-bin/research/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

春藤 淳臣 (SHUNDO, Atsuomi)

九州大学大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 40585915