

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：32644

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350122

研究課題名(和文) 温度勾配を外場とする高分子の不可逆的分子拡散の解析

研究課題名(英文) Irreversible molecular diffusion of polymers under temperature gradient

研究代表者

喜多 理王 (Kita, Rio)

東海大学・理学部・教授

研究者番号：90322700

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,600,000円

研究成果の概要(和文)：物理的に制御可能な非平衡系として安定な温度勾配をつくり、温度勾配により誘起される濃度勾配形成現象に着目する。この現象は、ルードヴィッヒ・ソレー効果または熱泳動現象などと呼ばれ、水溶性高分子での実験データが圧倒的に不足している。オリジナルな手法であるレーザ干渉法を用いた測定と、システムティックな系選びにより、高分子の持つ自由度や溶媒との相互作用などに起因する多様なふるまいに着目した解析を進めることで、水系かつ非平衡状態に特有な分子拡散と構造形成現象を理解し、非平衡熱力学や高分子物理学の発展に寄与する成果を提供していく。

研究成果の概要(英文)：We have studied the diffusion behavior of aqueous solutions of polymers where the solutions are subjected to a stable temperature gradient. A concentration gradient is developed owing to the temperature gradient that is called the Ludwig-Soret effect or thermodiffusion. The reported experimental data of the Ludwig-Soret effect for aqueous systems are not sufficient so far. Thus, we have tried to publish experimental data for various aqueous polymer systems measured by means of a laser holographic method established by our laboratory. We have intended to contribute to the developments of nonequilibrium thermodynamics and polymer physics due to deeper understandings of molecular mechanisms of the Ludwig-Soret effect.

研究分野：高分子物理学、非平衡熱力学

キーワード：高分子 熱力学 非平衡 ソレー効果 分子ダイナミクス 温度勾配 レーザ計測 溶液物性

1. 研究開始当初の背景

高分子溶液のキャラクタリゼーションは、高分子科学の基礎を担う重要な研究活動であり、様々な手法やアプローチにより大きな成果を上げてきた。しかし、これまでの研究の多くは系が熱力学的に平衡であるという前提がほとんどである。一方、非平衡状態では、物質の拡散や熱伝導などといった物質流やエネルギー流などの不可逆的な輸送現象が起こる。したがって非平衡系では、系の成分分布が空間的に非一様であり時間的にも変化している現象を調べる必要があり、考慮すべきパラメータが増えるために実験は困難となる。実際、報告されているデータは平衡系に比べて圧倒的に少ない。

日常生活において経験するほとんどの現象が不可逆的な輸送を伴う非平衡現象であることを考えると、非平衡系における物性研究が重要であり今後発展する余地を残したままの研究領域と言える。また、生体は絶えず温度勾配や物質流・エネルギー流などにさらされていることを考えると、タンパク質などの生体高分子の構造や機能を調べる際には、非平衡熱力学に立脚した物性研究が必要であるが、そのような観点からの実験研究は少ない。

これまで申請者は熱拡散型強制レイリー散乱法 (TDFRS 法) により、物理的に制御可能な非平衡系として安定な温度勾配をつくり、温度勾配により生じる濃度勾配形成現象を調べてきた。図 1 に示したように混合流体に温度勾配を作用させると、温度勾配と濃度勾配それぞれによる成分の拡散が競合して安定な濃度勾配が形成される。この現象はルードヴィッヒ・ソレー効果とも呼ばれ、TDFRS 法により並進の拡散係数 D と熱 (物質) 拡散係数 D_T の時間発展および物質の拡散方向と濃度勾配の大きさを特徴付けるソレー係数 S_T を測定することにより現象の解析が可能となる。実験が困難なことから高分子溶液においては研究報告が少なく、水溶性高分子についてはほとんど手つかずの状態であった。

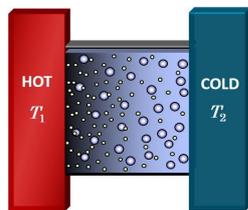


Fig. 1. ルードヴィッヒ・ソレー効果の概念図。

2. 研究の目的

本研究は、熱拡散型強制レイリー散乱法 (TDFRS 法) を用いて、高分子の非平衡状態に特有な分子拡散と構造形成現象を調べる。すなわち(1) 高分子物性において最も基本的な知見である分子量依存性の測定・解析を行い、ルードヴィッヒ・ソレー効果の分子

量依存性を明らかにする。(2) 温度および濃度依存性を調べる。特に、良溶媒・貧溶媒・

溶媒の比較により、セグメント-セグメント、セグメント-溶媒分子などの相互作用が、マクロな濃度勾配形成に与える影響を明らかにする。(3) 生体高分子や水溶性高分子を用いることで、水素結合または疎水性の相互作用の役割について分子論的な解釈を進めつつ、高分子の自由度や多様性といった高分子性と非平衡熱物性との関連について理解を深める。(4) モデルの構築を行い取得した実験データと比較・解析する。(5) これまで申請者によって見出された水溶性高分子にて観察された負のソレー係数という異常なルードヴィッヒ・ソレー効果のメカニズムをこれら一連の研究成果から明らかにする。

3. 研究の方法

3-1. TDFRS 法によるルードヴィッヒ・ソレー効果の解析

温度勾配 T による単一の粒子の輸送速度 v_1 は、熱 (物質) 拡散係数 D_T を用いて $v_1 = -D_T \nabla T$ であるが、高分子鎖の v_1 の直接計測は難しい。そこで高分子溶液では濃度勾配の大きさを計測することが多い。また濃度勾配の形成過程の解析から並進散係数 D が得られる。現象論的には、成分 1 の流束 J_1 は

$$J_1 = -\rho D \nabla c_1 - \rho c_1 (1 - c_1) D_T \nabla T$$

と書ける。ここで ρ は溶液密度、 c_1 は成分 1 の重量分率である。定常状態ではみかけ上流束が消失し ($J_1 = 0$)、

$$S_T \equiv \frac{D_T}{D} = -\frac{1}{c_1(1-c_1)} \frac{\nabla c_1}{\nabla T}$$

となる。ここでソレー係数 S_T が $S_T = D_T/D$ と定義される。気体子運動論的解釈では、成分の運動量や運動エネルギーの解析から、重い成分が温度勾配の低温側へ偏ることが導かれる。溶液では成分の質量やサイズに加えて、分子間相互作用やエネルギーの散逸に与える粘性率などが濃度勾配の大きさと向きに決定的な役割を果たすことが分かってきた。本課題では、様々な高分子系においてこれら輸送係数を実測していく。

本課題で主に用いる高分子は、合成高分子 (ポリイソプロピルアクリルアミド【PNIPAM】とポリメチルメタクリレート【PMMA】) そして多糖類 (プルランとデキストラン) である。TDFRS 法を用いてこれらサンプルの温度や濃度、分子量などをパラメータとする系統的な測定を行う。また、臨界点現象やゲル化現象などといった興味ある現象との関連性についても系を選択し研究を行う。そして、高分子物理学と非平衡熱力学を軸として、得られた結果に対する分子論的考察からモデルを構築し整理する。

3-2. 高分子の熱平衡状態でのキャラクタリゼーション

熱平衡系における高分子の基本的な溶液物性を正確に把握することが非平衡状態の分子物性を解釈するためにも重要であるとの観点から、静的・動的光散乱によるキャラクタリゼーションや誘電分光法や熱分析などをを用いた分子ダイナミクス解析を行う。

4. 研究成果

4-1. 図1に単糖(グルコース), オリゴ糖(マルトトリス, マルトヘキサース), 多糖類(プルラン 4k, プルラン 440k, デキストラン 87k)の各水溶液で得られたソレー係数 S_T , 熱(物質)拡散係数 D_T , 並進拡散係数 D の温度依存性を示す。各係数の値は温度上昇とともに大きくなった。また室温で比べると溶質の分子量が大きくなるほど各係数の値は小さくなった。ソレー係数の温度依存性は、高温で飽和するような曲線的ふるまいであり、低温側で負の符号を示し、高温になると正の符号へと反転した。ソレー係数が負というのは、溶質が温度勾配の高温側へ拡散する特異的なふるまいである。正の符号は溶質が低温側へ拡散する事を意味する。

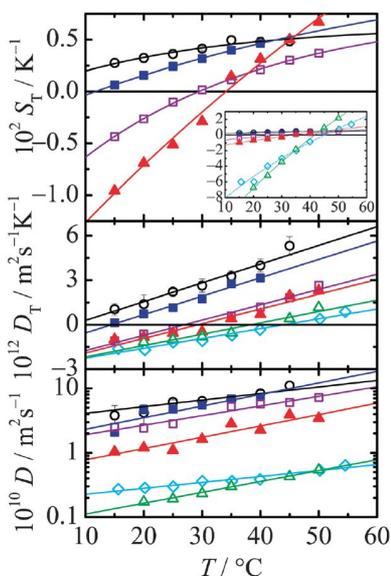


図2. 糖水溶液のソレー係数, 熱(物質)拡散係数, 並進拡散係数の温度依存性.

ソレー係数 S_T の実線は, Piazza らによって提唱された経験式

$$S_T(T) = S_T^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{T_{inv} - T}{T_0}\right) \right]$$

を用いてフィッティングした結果である。ここで, T_{inv} は符号反転温度である。図3はフィッティングから得られた S_T^∞ で規格化したプロットである。また横軸の温度 T は T_{inv} で規格化してある。図中の太い実線は, 全サンプルの平均値から算出している。したがって, 各サンプルの実線が, 太い実線からのずれることは, ソレー係数の温度依存性(および

$$\frac{S_T(\tilde{T})}{S_T^\infty} = 1 - \exp\left[A(1 - \tilde{T})\right],$$

$$\tilde{T} = T/T_{inv}, \quad A = T_{inv}/T_0$$

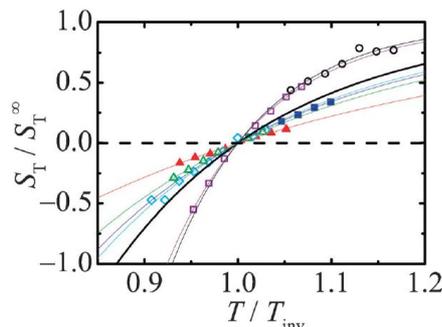


図3. 糖水溶液のソレー係数規格化プロット.

温度による符号反転現象)がグルコースの繰り返し数に依存していることを意味する。SDS ミセル溶液やリゾチーム溶液では同様のプロットで一本のマスターカーブに載ることが報告されており, パラメータ A の物理的意味について考察がなされているが, 本システムではそのような関係性は見出されないことが特徴である。

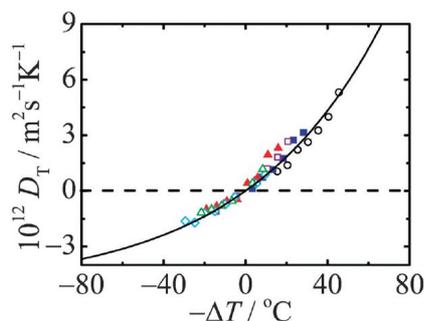


図4. 糖水溶液の熱(物質)拡散係数の温度依存性.

図4は, D_T ($D_T = D S_T$) の温度依存性を示す。ここで横軸を D_T の正負の符号反転温度である T_{inv} を基準とすることで ($\Delta T = T_{inv} - T$ を横軸とすることで), すべての分子量において一本のマスターカーブが得られた。これまで, 個々のサンプルにおける D_T の温度依存性プロットでは, その測定温度範囲内では直線と近似せざるを得なかったが, 本研究においてマスターカーブが見出されたことにより D_T の温度依存性は曲線的であることが示唆された。このふるまいは,

$$D_T(T) = D_T^0 \left[1 - \exp\left(\frac{T_{inv} - T}{T_1}\right) \right]$$

よってフィットでき, D_T^0 と T_1 は系に固有のパラメータである。負の D_T は溶質が温度勾配の高温側へ拡散する事を意味する。溶質の分子量は溶媒分子のそれに比べて大きいこ

とにより、 D_T は正の値を示すことが一般的である。これはChapmanらの分子運動論的考察と矛盾しない。一方、ここで得られた負の値は分子運動論的解釈では説明できない。コロイド分散液では、粒子と溶媒の相互作用のバランスによってはエネルギー的に高温側へ拡散する場合がありますと予想されている。ただし、ここで調べた多糖類の他にタンパク質やDNA水溶液でも負の値が観察されるが、大きな内部自由度を有し複雑な相互作用を有する高分子溶液においては議論が継続中である。【業績欄 論文1】この点に関して、我々はFlory-Huggins型の格子モデルで混合の自由エネルギーを算出し、これを用いたモデル計算を遂行中である。

4-2. ルードヴィッヒ・ソレー効果をエチレングリコール、クラウンエーテルそしてグリセロール水溶液を用いて、その温度依存性を調べた。上述の多糖類の溶液とは異なり、ソレー係数 S_T と熱(物質)拡散係数 D_T の温度依存性はすべての系において直線で近似でき、その切片と傾きは溶質の種類と分子量に依存した。すべてのサンプルはエーテル基または水酸基を分子内に有することから、水素結合形成におけるプロトンのアクセプターまたはドナーとしてふるまうと仮定できる。そこで、アクセプター数、ドナー数をパラメータとする一連の解析を行った一例を図5と6に示す。横軸は溶質分子のドナー数とアクセプター数の差としている。ソレー係数、熱(物質)拡散係数ともに、物質の種類によらず直線関係を示すことが明らかとなった。物質に依らずドナー数とアクセプター数の差で、濃度勾配形成能の大きさ(または熱泳動の強さ)が整理されることは、水素結合性の相互作用がルードヴィッヒ・ソレー効果の支配因子のひとつとして重要な役割を果たしていることを示唆している。

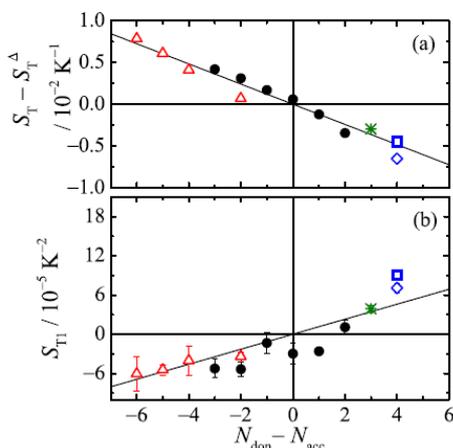


図5. ソレー係数 $S_T - S_T^A$, ソレー係数の温度依存項 S_T の水素結合サイト授受依存性。 S_T^A は系に依存しない固有値。シンボルはエチレングリコールオリゴマー(△), クラウンエーテル(●), グリセロール(*)に対応する。

さらに本研究では、プロトン授受のサイト数と溶質分子量を考慮した経験式を提唱し、これを用いることで水素結合サイト数、分子量、温度がルードヴィッヒ・ソレー効果を予測する手段として用いられることを明らかにした。【業績欄 論文5】

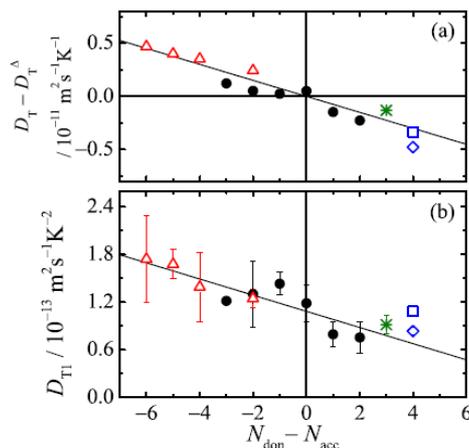


図6. 熱(物質)拡散係数 $D_T - D_T^A$, 温度依存項 D_T の水素結合サイト授受依存性。ここで S_T^A は系に依存しない固有値。シンボルは図5と同じである。

4-3. ここでは水溶液の濃度依存性に着目し、溶質濃度が0~100%の範囲で任意に制御できる系としてエチレングリコール類の水溶液を用いて、ルードヴィッヒ・ソレー効果を調べた。特に低濃度側は測定限界まで計測することでこれまで知られていなかった濃度依存性が確認された。図7に示すように、ソレー係数の濃度依存性は大きく2つの領域に分けられたが、すべての溶液において溶質濃度の増加によりソレー係数の符号が正から負へ変化した。各サンプルの符号が反転する濃度は、化学構造や分配関数で整理され、中でも溶質が持つ水酸基数が重要な因子であることが1価、2価、3価のアルコールの比較から明らかになった(図8)。

図7の破線はソレー係数が濃度の減少にしたがい急激に大きくなる領域を示している。このような結果はこれまで報告が無い。拡散係数はこのような非線形な増大を示していないことから、低濃度では温度勾配下にて特異的に出現する現象の可能性がある。現時点ではメカニズムは不明であるが、他のサンプルでも同様の結果を示すかどうかを調べる必要があると考えている。一方、応用の観点では、低濃度になるほど形成される濃度勾配の大きさが大きくなるという事を示唆しており、微量の不純物の分離などの分離精製技術として利用できる可能性がある。

他の検討として、符号の反転濃度を溶質に含まれる水酸基数と炭素数の比 N_{OH}/N_C に対してプロットした(図9)本研究で用いた系ではアルコールの種類および価数にかかわらず直線に載ることが見出された。

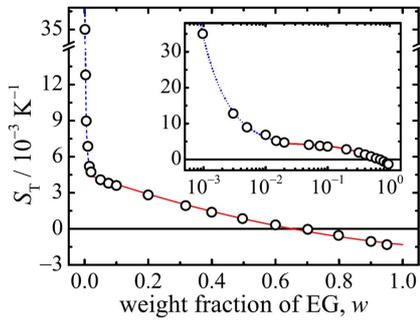


図 7. エチレングリコール水のソレー係数の濃度依存性 (重量分率 w) .

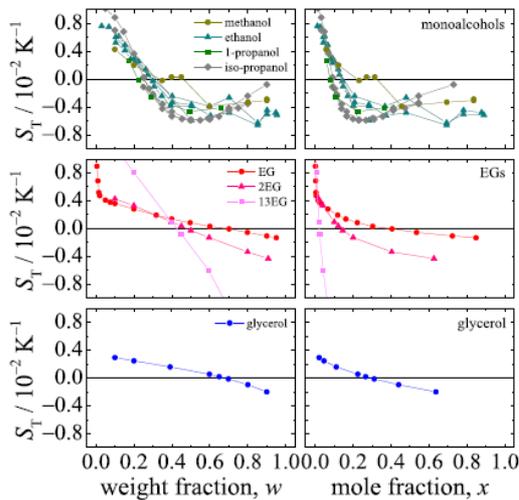


図 8. 1価 (上), 2価 (中), 3価 (下) アルコールのソレー係数の濃度依存性. 左は重量分率, 右はモル分率でプロット.

ソレー係数の濃度依存における符号反転温度を系統的に調べた例は無く他の系との比較はできないが, 濃度による符号反転は溶媒分子と溶質分子の再配置に係る効果 (再配置によるエントロピー変化) が系の自由エネルギー変化に大きな影響を及ぼすと予想される。この効果に加えて, 水素結合の大きさがソレー係数の正負の符号および大きさに主要な寄与があることを意味している。

【業績欄 論文 4】

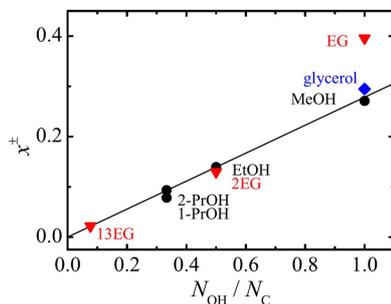


図 9. 濃度をふったときのソレー係数の符号反転濃度を溶質の水酸基数と炭素数の比に対するプロット.

4-4. 図 10 はポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) を, 有機溶媒, アルコール, 水を溶媒として希薄溶液を調製し, PNIPAM のソレー係数の温度依存性をプロットした。測定温度範囲内で有機溶媒では正の値を有し, 全体的には右下がりの傾向を示し, アルコールでは正から負へ符号反転が起こった。アルコールの炭素数依存性は顕著で, 炭素数が増加するほど負の値へとシフトした。水中では正の値を有し, 溶液の温度 (30.6) でピークを示した。

水中において 温度よりも低温側は良溶媒であり, 高分子鎖が非摂動鎖として振る舞う温度では濃度勾配の形成能が促進されるということが明らかとなった。温度よりも高温側の急激な減少は高分子鎖がグロブユール状態へと転移することにより分子サイズが小さくなり拡散係数が増大することの影響と考えられる。一方, 用いた有機溶媒とアルコールの両者は良溶媒であるが, 有機溶媒では正の値, アルコール中では負の値を示した。アルコール中では高分子鎖と溶媒分子が水素結合性の相互作用を形成することが ソレー係数の低下を引き起こす要因と考えられる。PNIPAM 鎖は官能基中にアミド基を有することから, 親水 - 疎水相互作用の微妙なバランスの変化がこの現象と関連していると考えられる。PNIPAM 鎖はさまざまな溶媒に可溶であることからこのようなシステムティックな測定が可能となったが, 分子量依存性や塩などの添加物の効果を調べることで, さらに知見が集積し今後のモデル構築の基礎となるデータとなると期待できる。【業績欄 図書 1】

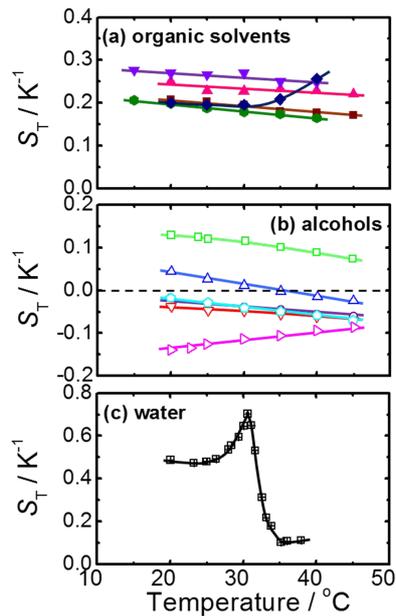


図 10. PNIPAM のソレー係数。上から有機溶媒中, アルコール中, 水中における温度依存性.

図 11 は、分子量が異なるポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) のエタノール溶液を調製し、さまざまな温度でルードヴィッヒ・ソレー効果を調べた結果である。ここでサンプル PNIPAM はラジカル重合で合成したものをアセトンとヘキサンの混合溶媒を用いて分子量分別を実施し、分子量分布指数が 1.3 以下と分布の狭いものを用いている。PNIPAM エタノール溶液は、昇温によりソレー係数が 35 付近で正から負へ符号反転を示す系である (図 10 参照)。実線はフィッティング結果であり、分子量依存性は $S_T(M_w) = BM_w^{0.4 \pm 0.2}$ と得られた。 B は各測定温度に依存するパラメータである。指数 0.4 は誤差を考慮すると並進の拡散係数の分子量依存性から予測される値と一致する。濃度勾配の形成方向が高温側および低温側 (ソレー係数が正および負において) のいずれの場合でも上記の関係式と理論から予想される指数が成り立つことが明らかとなった。

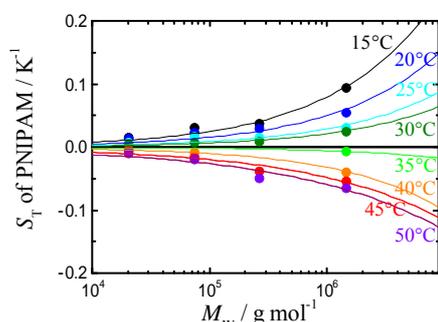


図 11 PNIPAM エタノール溶液における PNIPAM のソレー係数の分子量依存性。

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 30 件)

- 1) Y. Kishikawa, H. Shinohara, K. Maeda, Y. Nakamura, S. Wiegand, and R. Kita, Temperature dependence of thermal diffusion for aqueous solutions of monosaccharides, oligosaccharides, and polysaccharides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10147-10153 (2012).
- 2) H. Shinohara, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, K. Kabayama, and T. Inazu, Temperature dependent study of thermal diffusion for aqueous solutions of α -, β -, and γ -cyclodextrin, *AIP Conf. Proc.* **1518**, 710-713 (2013).
- 3) F. Tanaka, Y. Katsumoto, S. Nakano, and R. Kita, LCST phase separation and thermoreversible gelation in aqueous solutions of stereo-controlled poly(N-isopropylacrylamide)s, *Reactive and Functional Polymers*, **73**, 894-897 (2013).
- 4) K. Maeda, N. Shinyashiki, S. Yagihara, S. Wiegand, and R. Kita, How does thermodiffusion of aqueous solutions depend on concentration

and hydrophobicity?, *European Physical Journal E* **37**, 94-100 (2014).

- 5) K. Maeda, N. Shinyashiki, S. Yagihara, S. Wiegand, R. Kita, Ludwig-Soret effect of aqueous solutions of ethylene glycol oligomers, crown ethers, and glycerol: Temperature, molecular weight, and hydrogen bond effect, *J. Chem. Phys.* **143**, 124504-1 – 124504-7 (2015).

[学会発表](計 185 件)

- 1) Y. Kishikawa, R. Kita, and S. Wiegand, Temperature dependence of Ludwig-Soret effect for polysaccharide solutions, 10th International Meeting on Thermodiffusion (IMT10), Brussels/Belgium, June 2012.
- 2) H. Shinohara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Thermal diffusion of aqueous solution of cyclodextrin as a function of temperature, 10th International Meeting on Thermodiffusion (IMT10), Brussels/Belgium, June 2012.
- 3) K. Maeda, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, Thermal Diffusion Behavior of Aqueous Solution of Non-ionic Surfactant C₁₂E₅ Studied in Micellar Phase, 10th International Meeting on Thermodiffusion (IMT10), Brussels/Belgium, June 2012.

[図書](計 3 件)

- 1) R. Kita and T. Dobashi, Eds., Nano/Micro Science and Technology in Biorheology: Principles, Methods, and Applications, Springer Japan (2015).

[その他]

ホームページ

東海大学 喜多

<http://www.u-tokai.ac.jp/staff/detail/0DUyMDAw/MjA2NDYx>

東海大学 RGMS グループ

<http://www.sp.u-tokai.ac.jp/~rgms/>

東海大学マイクロ・ナノ研究・開発センター

<http://www.mnc.u-tokai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多 理王 (KITA R10)

東海大学・理学部・教授

研究者番号: 90322700

(2) 研究分担者

八木原 晋 (YAGIHARA SHIN)

東海大学・理学部・教授

研究者番号: 40191093

新屋敷 直木 (SHINYASHIKI NAOKI)

東海大学・理学部・教授

研究者番号: 00266363

田中 文彦 (TANAKA FUMIHIKO)

京都大学・名誉教授

研究者番号: 50107695