

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05612

研究課題名(和文) 混合溶媒中の高分子電解質のコンフォメーション・凝集構造

研究課題名(英文) Conformation and aggregation of polyelectrolytes in mixture solvents

研究代表者

荒木 武昭 (Araki, Takeaki)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：20332596

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水/エタノールのような混合液体中の高分子電解質の振る舞いを、メゾスコピック描像に基づく数値シミュレーションによって調べた。多くの先行研究では混合溶媒の組成比は空間に依らず均一であると扱われてきたが、本研究によって高分子の近傍で溶媒が不均一になり、それが高分子のコンフォメーション・凝集・相分離に大きく影響することが分かった。また、高分子溶液の相分離初期過程における高分子鎖の絡み合いの影響、せん断変形に対する混合溶媒中の高分子溶液の力学物性について調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は混合溶媒中の高分子電解質に対し、溶媒の濃度不均一性によって引き起こされる実効的な引力、およびその影響について取り組む世界で初めての研究である。タンパク質の構造形成、DNAのエタノール沈殿現象など、混合溶媒中の高分子電解質のコンフォメーション・凝集構造に関する研究は数多くあるが、これまでは溶媒は均一と仮定され、その影響は無視されてきた。本研究で得られた溶媒の不均一性に関する成果は将来、高分子・ソフトマター物理学のみならず、化学・生物学・遺伝子工学などの他分野にも有用な知見を与え、社会的にも大きな意味を持つことになると期待している。

研究成果の概要(英文)：We studied behaviors of polyelectrolytes in mixture solvents such as water/organic liquid mixture by means of mesoscopic numerical simulations. In contrast to a conventional picture (single liquid approximation), in which the mixture is assumed to be uniform, we found that the concentration of the more preferred component in the mixture solvent is increased locally around the polymer chains and this inhomogeneity of the mixture solvent leads to conformation changes of the polymer chains, aggregation of the polymers and phase separation. Their behaviors depend on many parameters such as the interaction parameters among the components and mixing fractions. We also studied the early stage behaviors of the phase separation in polymer solutions and the rheological properties of the aggregated globule state of the polymers in mixture solvents.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：高分子電解質 コンフォメーション変化 混合溶媒 臨界カシミール力 相分離 レオロジー

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子電解質とは電荷を持つ高分子のことをいい、タンパク質や DNA などの生体物質として、また工業製品として我々の周りに広く存在する重要な物質である。その性質は、電荷量の他に高分子鎖のコンフォメーションや凝集構造に大きく依存することが知られており、それらの制御法について、国内外問わず物理・化学・生物・生化学などの分野で広く研究がなされてきた。例えば、多価のイオンからなる塩を添加するとモノマー間の静電相互作用が遮蔽されるだけでなく、モノマーどうしが架橋され様々なコンフォメーション変化を引き起こすことが知られている。さらに、水/有機液体といった混合溶媒を用いると、溶媒の誘電率・電解質の解離度・溶媒との親和性などが変わり、効率よく高分子鎖のコンフォメーションや凝集状態を制御することができる。

理論・数値計算において、高分子鎖のコンフォメーションは主にバネ・ビーズ模型等を用いて研究がなされてきた。しかしながら、多くの先行研究では混合溶媒の影響は陽には扱われていない。混合溶媒の影響は、誘電率等のマクロな物性を変えるが溶液全体で濃度は一様と考えるマクロスコピックなモデルや、それを発展させた二相共存モデルによって調べられている。ミクロなモデル、マクロなモデル、いずれの先行研究においても混合溶媒の濃度が不均一になることの影響は調べられておらず、より詳細な研究が望まれていた。

2. 研究の目的

高分子電解質のコンフォメーションや凝集構造、相分離構造は、溶液の物性や高分子鎖の機能の発現などにおいて重要な意味を持ち、物理・化学・生物・工学にわたる様々な分野で研究がなされている。それらの振る舞いは、塩やアルコール等の有機液体を溶液に添加することによって大きく変化することが知られている。本研究の目的は、高分子電解質のコンフォメーションや凝集構造が、イオンを含む混合溶媒の中でどのように変化するかを、メゾスコピック描像に基づく視点から明らかにすることである。特に、混合溶媒の濃度不均一性に起因する影響に着目し研究を行った。

3. 研究の方法

本研究は主に数値シミュレーションを用いて遂行した。我々がこれまで開発してきた流体粒子ダイナミクス法を改良することで、混合溶媒中や高分子電解質を扱うメゾスコピック描像に基づく数値シミュレーション法を開発し研究に用いた。また、研究計画当初は予定していなかったが、溶媒分子のより詳細な振る舞いを調べるべく、混合溶媒を2種類の球状粒子からなる液体として表し、粗視化分子動力学シミュレーションによる研究も行った。高分子、2種類の溶媒、正負のイオンを含む5成分系であるため、相互作用を制御するパラメータも10個と多く、その他、高分子の長さ、それぞれの混合比、温度など非常に多くのパラメータを必要とし、全体の挙動をくまなく調べることは困難である。そこで、(1)高分子を球状のグロビュールとみなし高分子鎖の凝集を調べる研究、(2)高分子溶液の相分離ダイナミクスの初期過程に着目した研究、(3)混合溶媒中の高分子の振る舞いに関する研究、と3つのステップに分けて研究を遂行した。

4. 研究成果

(1) 混合溶媒中の高分子鎖の多体的な振る舞いを考えるべく、高分子鎖を球状のグロビュールとして扱い、高分子鎖の凝集構造と溶液のせん断に対する力学特性を調べた。手法として、高分子を球状粒子としてモデル化し流体粒子ダイナミクス法を用いた。混合溶媒の各成分の振る舞いは濃度場を用いて記述する。

高分子が疎水性の場合、水/有機液体混合溶媒中で有機液体の薄い膜が高分子を覆う。温度や混合比を変え、混合溶媒の相分離点に近づけると有機液体の膜が成長し、他の高分子を覆う膜と重なると界面張力により、高分子間に実効的な引力が生じる。多高分子鎖系では、この実効的な引力により高分子が凝集し、クラスターを形成することが示された。クラスターの中では、高分子と親和性の高い有機液体の組成比が高くなっており、局所的に相分離が誘起されていることがわかる。

さらにせん断流動を与え、粘弾性挙動を調べた。せん断流下で、高分子の凝集構造は破壊されるが、高分子は完全に分散するのではなくクラスターを形成する。せん断流下で、個々のクラスターは一定ではなく常に合体・破壊を繰り返す、定常状態として平均的なクラスターを構

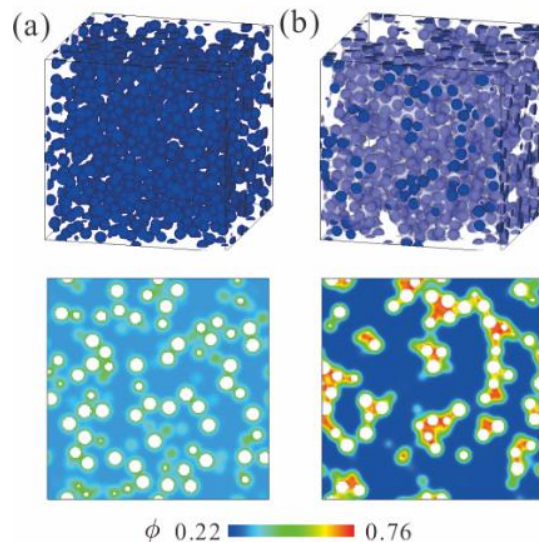


図1 グロビュール状高分子分散系のスナップショット。(a)は相分離点から離れた点、(b)は相分離点近傍の状態である。上図は3次元での粒子分布を表し、下図は、断面の濃度 ϕ 分布を表している。グロビュール状高分子の体積分率は13%。

成する高分子鎖の数はせん断速度を増加させると減少していく。系が相分離点に近づくと、実効的な粘性率が大きく増大する。これは、濃度揺らぎに由来する実効的相互作用が強くなると、高分子が大きなクラスターを形成し、流れにくくなったことに拠る。また、この状態でせん断速度を増加させると、粘性率が減少することも分かった。粘性の減少が起こる特徴的なせん断速度で、粒子間の周りの濃度場を調べたところ、せん断が小さい場合と比べて大きな違いはなく、粒子間相互作用は等方的なままとみなせることが示された。

(2) 当初の計画では、溶媒は連続場として扱うことを考えてきたが、より詳細な溶液の振る舞いを調べるべく、溶媒を分子の集まりとして、ただし溶媒分子の詳細には立ち入らずに考える粗視化分子動力学法を用いた研究にも取り組むことにした。単成分液体中の高分子溶液の相分離ダイナミクス、特に温度クエンチ直後の高分子鎖の振る舞いに関する先行研究がなかったため、まずは単成分溶媒中と電氣的に中性な高分子からなる高分子溶液の相分離ダイナミクスを調べた。

流体系の相分離は一般的に **model H** によって説明できると考えられていたが、高分子溶液系を代表とする複雑流体系において深くクエンチしたときに、従来の理論で説明できない相分離現象が発見された。その起源は、成分間の大きな動的性質の違いであると考えられ、粘弾性相分離と呼ばれている。ネットワーク構造や相分離が一時的に停止する **Moving droplet phase (MDP)**、相分離初期の過渡的ゲル状構造の形成など、特異な相分離構造が確認されたが、その粗大化ダイナミクスや過渡的ゲル状構造の形成過程、高分子の絡み合いや引力の効果など、未解明の部分も多いことが現状である。

本研究では、分子動力学シミュレーションによって、高分子溶液系における粘弾性相分離の構造形成と粗大化ダイナミクスなどを調べた。高分子の分子モデルは **bead-spring model (Kremer-Grest model)** を用いた。高分子鎖のセグメント数 $N=200$ 、モノマー数密度 $\rho=0.02-0.2$ の範囲とし、全粒子数密度は 0.8 とした。相分離は同成分間に引力を与えることで開始させた。

図 2(a) に相分離の様子を示す。高分子密度が大きい場合、高分子鎖間の相互作用が激しく、ネットワーク構造が形成した。低密度においては、ドロップレット構造が形成され、独立したドロップレットたちは衝突しても簡単には一つのドメインに集合しない現象を見せた。これは希薄溶液でより顕著になり、相分離が停止する **MDP** が観測された。図 2(b) は高分子鎖の平均慣性半径の時間変化である。相分離開始直後、高分子鎖は鎖内の相互作用によって鎖内部に複数の **blob** を形成しながら縮み、慣性半径が急激に減少している。続いて、異なる高分子鎖間の **blob** たちがかたまりを作ることで過渡的ゲル状構造が形成される。ここで、複数のかたまりに属する高分子は、高分子鎖間の相互作用によって大きく引き伸ばされ、平均慣性半径の増加を引き起こす。慣性半径の分布を調べた結果、高分子密度が高い系において、高分子鎖が引き伸ばされる現象が顕著になっていることが確認できた。次に、相分離初期の過渡的ゲル状構造の形成過程における高分子間の接触の振る舞いを調べた。絡み数が高いほど、そして接続間の距離が短く大きい引力が働いているほど、接続が存続する割合が高くなっていることから、強い接触が形成されていると言える(図 2(c))。本研究における長さ・時間スケールを現実のスケールに換算すると、最大の相分離構造は約 $35-85\text{nm}$ 、相分離の進行時間は約 $120\mu\text{s}$ 以下であり、本研究は実験的なアクセスが難しいミクロな領域に対応していると考えられる。

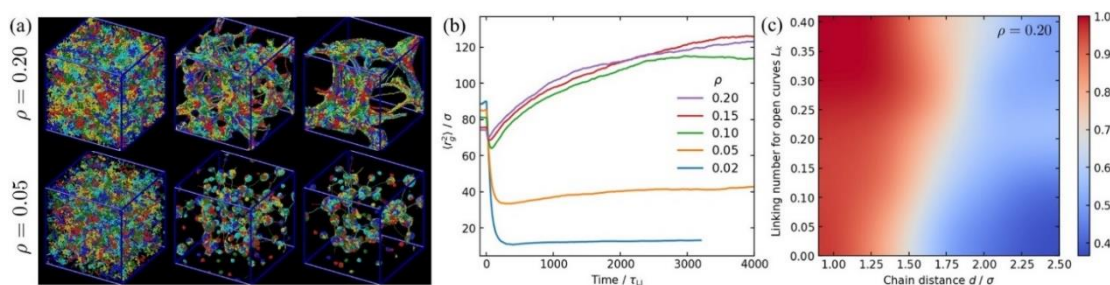


図 2 (a) 単成分貧溶媒中の中性高分子溶液の相分離の初期過程の様子。溶媒分子は図示していない。高分子ごとに色付けした。左から時刻 $t = 0, 800, 2400 \tau_{LJ}$ 、 ρ は高分子の組成比 (b) 平均した慣性半径の時間発展の様子。(c) 時間 $t = 0 - 8 \tau_{LJ}$ の間にモノマーどうしの接触が存在する割合に対する絡み数と高分子鎖間隔の依存性。

(3) 研究成果(1)と(2)の結果をもとに、混合溶媒中の電解質高分子鎖の振る舞いを粗視化分子動力学法を用いて調べた。混合溶媒は 2 種類の球状粒子を用いてモデル化する。高分子鎖はバネ・ビーズモデルを用いて記述し、それぞれのビーズに負の電荷を与える。さらに、正の対イオンや塩の影響も考慮すべく荷電球状粒子として系に添加する。球状粒子間の相互作用はクーロン相互作用の他、**Lennard-Jones** ポテンシャルで与えられるとした。この系は高分子、2 種類の電氣的に中性な溶媒、正負のイオンからなる 5 成分系であり、分子間の相互作用として 10 個のパラメータを用意しなければならない。また、それぞれの混合比、高分子の長さなど多くのパラメ

ータを含む複雑な系であり、残念ながら本研究期間において、広いパラメータ領域で計算を行うことができたとは言いがたい。それでも興味深い振る舞いがいくつも見出されており、その一部を以下に示す。

図 3(a)は全ての分子種対の Lennard-Jones 相互作用の強度が等しい場合のスナップショットである。個々高分子鎖は 100 個のセグメントからなり、高分子全体の体積分率は 1.1% である。また、混合溶媒の比率は 1:9 とし (少数の成分を A、多数の成分を B とする)、塩は添加していない。左図では混合溶媒の成分のうち多数の分子は除いて示した。赤粒子は高分子、青粒子は対イオン、緑粒子は A 溶媒分子を表す。中図では高分子と対イオンのみ、右図では A 溶媒分子のみを図示した。高分子は排除体積効果を持つ自由連結鎖として振る舞っており、溶媒分子の局在化は見られなかった。一方、図 3(b)は、A 溶媒分子の方が B 溶媒分子に比べ高分子や対イオンと親和性を高くした場合のスナップショットである。高分子鎖は密なグロビュール状態となっている。このとき、A 溶媒分子や対イオンは高分子グロビュール内に多く局在していることが示された。これまでの多くの先行研究では、混合溶媒の組成比は均一であると仮定されていたが、それに反する結果となった。ここで温度を上げると、溶媒が均一になりグロビュールが広がる様子も観察された。

次に多価のイオンの系の振る舞いについて調べた。図 4 はイオンの価数を変えた場合の振る舞いである。塩は添加していない。価数を上げていくと、広がっていた高分子鎖がコンパクトな状態に変化する様子が見受けられた。対イオンも高分子付近に在している。

図 5 では高分子の濃度を上げて計算を行った。簡単のためイオンを含まず中性高分子の振る舞いを示している。上図は全体のスナップショットを表し、赤粒子は高分子、青は A 溶媒、緑は B 溶媒を表す。下図では高分子鎖の分布のみを表し、鎖ごとに色付けし、凝集体の中でどのように分布しているかを表している。A 溶媒の方が高分子との親和性が高く、単成分では良溶媒として振る舞う。一方、B 溶媒は親和性が低く、単成分溶媒では貧溶媒となる系である。ただし、高分子を含まない系では相分離しない。混合比を変えていくと、高分子の周りに A 溶媒が局在し、高分子が凝集していく様子が見受けられる。

扱うべきパラメータが多く、全ての振る舞いを明らかにできたわけではないが、混合溶媒中で高分子や各成分の溶媒がどのように振る舞うかについて調べることができる手法を確立することができた。今後は、これを用いてより広いパラメータ範囲での挙動について調べていきたい。

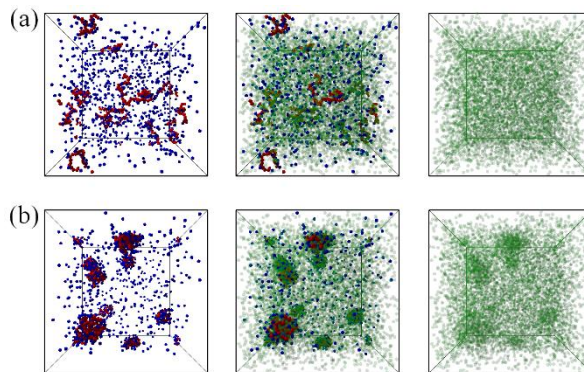


図 3 混合溶媒中の電解質高分子鎖のスナップショット。赤：高分子、緑：少数の溶媒成分、青：対イオンを表す。(a)高分子に対する混合溶媒の親和性が各成分で等しい場合。(c)少数の成分の親和性が高い場合。

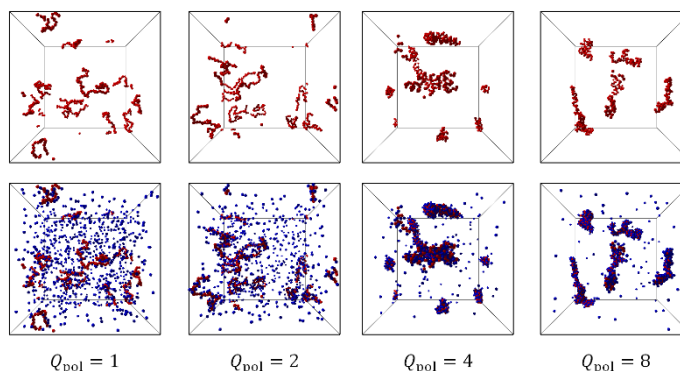


図 4 混合溶媒中の電解質高分子鎖のスナップショット。赤：高分子、青：対イオンを表す。電解質の価数 Q_{pol} を変化させた。

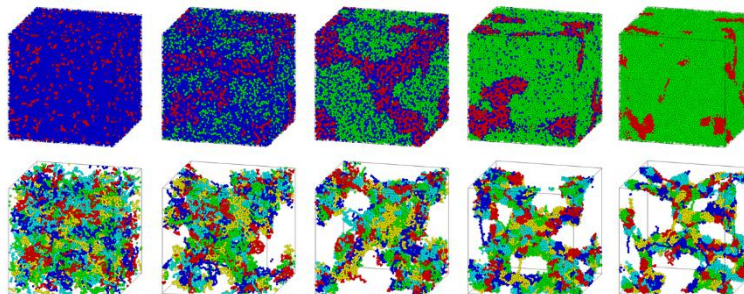


図 5 混合溶媒中の高分子溶液のスナップショット。上図：全分子、赤：高分子、青：A 溶媒分子、緑：B 溶媒分子。A 溶媒分子の親和性の方が高分子に対する親和性が高い。下図：高分子のみを表示。高分子ごとに色付けした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Lee Kuang-Wu, Araki Takeaki, Yamamoto Jun	4. 巻 16
2. 論文標題 Dynamics control of an in-plane-switching liquid crystal cell using heterogeneous substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 348 ~ 356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SM01742A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Reyes Catherine G., Baller Jorg, Araki Takeaki, Lagerwall Jan P. F.	4. 巻 15
2. 論文標題 Isotropic-isotropic phase separation and spinodal decomposition in liquid crystal?solvent mixtures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 6044 ~ 6054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SM00921C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Araki Takeaki, Maciolek Anna	4. 巻 15
2. 論文標題 Illumination-induced motion of a Janus nanoparticle in binary solvents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 5243 ~ 5254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SM00509A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Seyednejad Seyed Reza, Mozaffari Mohammad Reza, Araki Takeaki, Nedaaee Oskoe Ehsan	4. 巻 98
2. 論文標題 Interactions between pentagonal truncated pyramids with homeotropic anchoring in a nematic liquid crystal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 32701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.98.032701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Seyednejad Seyed Reza, Araki Takeaki, Mozaffari Mohammad Reza	4. 巻 99
2. 論文標題 Modifying Nobili-Durand surface energy for conically degenerate anchorings at the interface of liquid crystal colloids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 32702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.99.032702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Barbot Armand, Araki Takeaki	4. 巻 13
2. 論文標題 Colloidal suspensions in one-phase mixed solvents under shear flow	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 5911 ~ 5921
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7SM00861A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 荒木武昭・近清なつみ
2. 発表標題 ソフトな分子の混合系におけるSoret 効果
3. 学会等名 第9回ソフトマター研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Woohyon Lim・荒木武昭
2. 発表標題 高分子溶液の粘弾性相分離における構造形成過程
3. 学会等名 第9回ソフトマター研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒木武昭・近清なつみ
2. 発表標題 やわらかい分子の混合系におけるSoret効果
3. 学会等名 2019年日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Woohyon Lim・荒木武昭
2. 発表標題 高分子溶液系の粘弾性相分離における絡み合い効果
3. 学会等名 2019年日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeaki Araki
2. 発表標題 Illumination-induced motion of Janus particle in binary mixtures
3. 学会等名 The 5th International Soft Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeaki Araki
2. 発表標題 Soft Matter Modeling: Colloids and polymers in a binary mixture near its critical point
3. 学会等名 The 6th AGORA BASF (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeaki Araki
2. 発表標題 Propelled motion of Janus particles in binary mixtures
3. 学会等名 Soft matter at interfaces 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeaki Araki, Kuang Wu Lee and Jun Yamamoto
2. 発表標題 Numerical simulations of nematic liquid crystal confined in cells with slippery interfaces
3. 学会等名 The 3rd CBNU-CREST workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeaki Araki and Jun Yamamoto
2. 発表標題 Molecular dynamics simulation of slippery surface: Effects of impurity on anchoring strength
3. 学会等名 The 27th International Liquid Crystal Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeaki Araki and Anna Maciolek
2. 発表標題 Propelled motion of a Janus particle in binary mixtures
3. 学会等名 Soft Matter Physics: from the perspective of the essential heterogeneity (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeaki Araki
2. 発表標題 Polymers in multi-component and aqueous solutions
3. 学会等名 DPG (Germany Physical Society) Spring meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeaki Araki and Ania Maciolek
2. 発表標題 Illumination-induced motion of Janus particle in binary mixtures
3. 学会等名 Active Matter Workshop 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木武昭・Anna Maciolek
2. 発表標題 混合溶媒中におけるヤヌス粒子の光誘起駆動
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木武昭・Armand Barbot
2. 発表標題 混合溶媒中のコロイド分散系のレオロジー
3. 学会等名 第31回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takeaki Araki, Satoshi Takada, Kuang-Wu Lee
2. 発表標題 Ginzburg-Landau theory of smectic C* phase confined in a thin cell
3. 学会等名 2nd CREST-CBNU Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒木武昭
2. 発表標題 混合溶媒中のコロイド粒子・電解質高分子鎖の振る舞い
3. 学会等名 「接着界面科学研究会」第7回例会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒木武昭・Armand Barbot
2. 発表標題 混合溶媒中のコロイド分散系のレオロジー
3. 学会等名 第7回ソフトマター研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高田智史・荒木武昭
2. 発表標題 薄いセルに封入したスメクチックC*相のGinzburg-Landauモデル
3. 学会等名 2017年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒木武昭
2. 発表標題 混合溶媒中のコロイド分散系のレオロジー
3. 学会等名 化学工学会第48回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Armand Barbot and Takeaki Araki
2. 発表標題 Colloidal suspensions in one-phase mixed solvents under shear flow
3. 学会等名 10th Liquid Matter Conference（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒木武昭
2. 発表標題 流体力学的相互作用を考慮したコロイド分散系のシミュレーション法とその混合溶媒中のコロイド・高分子への応用
3. 学会等名 第68回コロイドおよび界面化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----