

## 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 5 月 31 日現在

機関番号：32644

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685026

研究課題名（和文） 高分子溶液における温度勾配を外場とする非平衡系分子物性研究

研究課題名（英文） Molecular characterization of non-equilibrium polymer solutions studied under a temperature gradient as an external field

研究代表者

喜多 理王（KITA RIO）

東海大学・理学部・准教授

研究者番号：90322700

研究成果の概要（和文）：

温度勾配下における高分子の輸送現象を調べ、高分子が温度勾配下で形成する不可逆的な構造形成現象を詳細に解析した。さまざまな高分子溶液のルードヴィッヒ・ソレー効果（安定な温度勾配により濃度勾配が形成される現象）を定量的に調べることで、非平衡熱力学分野への実験事実（データ）を提供すること、および高分子物理学の発展に寄与するという目的に加え、生体高分子を用いた系統的な実験により生命活動を担う高分子と水分子の構造や機能に、非平衡熱力学を基軸とする新たな知見をもたらした。

研究成果の概要（英文）：

We have studied the Ludwig-Soret effect, which means the development of the concentration gradient due to the applied stable temperature gradient, for polymer solutions in order to obtain deeper understandings for the molecular mechanisms of the Ludwig-Soret effect. This research project aims to contribute to develop non-equilibrium thermodynamics and polymer physics. We have selected several water-soluble polymers systematically to reveal the effects of molecular interactions through hydrogen bonds. The experimental studies has been carried out by means of thermal diffusion forced Rayleigh scattering. Additionally, the project has revealed a new insight about the research field of life science due to systematic studies on biological macromolecules under the non-equilibrium conditions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
21年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
22年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
23年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	18,500,000	5,550,000	24,050,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子溶液、非平衡熱力学、輸送係数、温度勾配、ルードヴィッヒ・ソレー効果

## 1. 研究開始当初の背景

高分子やその溶液物性の研究は、プラスチック等材料の特性評価という意味に加えて、生体高分子（タンパク質、DNA、多糖類）の

構造や機能を解明するといった医学、分子生物学などをも包括する広範な研究領域と関連している。これまでの高分子の特性解析研究は様々な方法により大きな成果を上げて

きたが、それらの多くは系が熱力学的に平衡状態という前提のもとでの研究である。一方、自然界の多くの現象は、不可逆な輸送を伴う非平衡現象であり、非平衡系における分子物性研究が重要であることは間違いない。実際、非平衡状態における物性研究が国内外で盛んになりつつある。ただし、系の成分分布などが空間的に非一様であり時間的に変化する現象を実験的に調べることは、平衡状態での研究に比べて格段に難しく実験結果の報告は圧倒的に少ない。

このような状況の中で、申請者らはソフトマテリアルの物性研究において、温度勾配を外場とする輸送現象を計測する装置（熱拡散型強制レイリー散乱法）を共同開発し、これを用いた温度勾配下での輸送現象を明らかにするといった基礎研究を継続してきた。国内では、水を含むソフトマテリアルを用いてこの物理量（輸送係数）のデータ取得ができるのは申請者のグループのみであり、国内学会での招待講演等で紹介してきた。海外の当該専門領域の学会では、我々の研究成果は大きな注目を得ており、水系の輸送現象研究に興味を持ち追従するグループが現れ競争となってきた。

## 2. 研究の目的

本研究は、熱力学的な非平衡状態における分子物性研究として、温度勾配下における高分子の輸送現象を調べ、高分子が温度勾配下で形成する不可逆的な構造形成現象を詳細に解析する。用いる手法は、熱拡散型強制レイリー散乱法（TDFRS 法）であり、TDFRS法は溶液に安定な温度勾配を形成させることで外場としての温度勾配を作用させ、ルードヴィッヒ・ソレー効果により安定な濃度勾配が形成される過程を調べることができるオリジナルな手法である。さまざまな高分子溶液のルードヴィッヒ・ソレー効果を定量的に調べることで、非平衡熱力学分野への実験事実（データ）を提供すること、および高分子物理学の発展に寄与するという目的に加え、生体高分子を用いた系統的な実験により生命活動を担う高分子と水分子の構造や機能に、非平衡熱力学を基軸とする新たな知見をもたらすことが主な目的である。

複雑な非平衡状態における実験結果を解釈するためには、熱力学的な平衡状態における分子特性を詳細に調べておくことが不可欠である。よって、研究対象である高分子の物性を、光・X線散乱、誘電分光法、熱分析等を用いてキャラクター化を実施しており、これら基礎研究による分子特性の解明も研究目的の一部である。

初年度には、（1）TDFRS 法の高精度化と

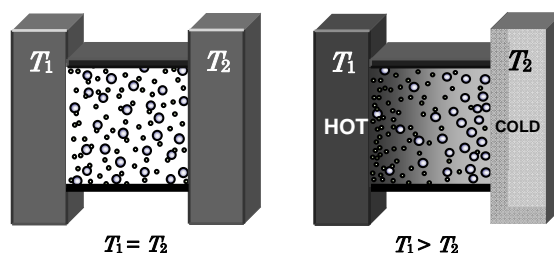


図1. ルードヴィッヒ・ソレー効果の模式図。混合流体に温度勾配を付与すると、濃度勾配が形成される。

データ積算時間の短縮を目的とした、TDFRS装置のリファインを実施し、（2）合成高分子、多糖類、タンパク質の熱平衡状態における分子特性解析を実施した。そして（3）上記サンプルを用いてTDFRS法によるデータの取得を開始した。2年目および最終年度の3年目においては、初年度の研究を継続し、高分子の分子量依存性を詳細に解析した。さらに温度依存性のデータ取得と解釈を進めつつ、理論との比較を行うという研究が順調に遂行された。これにより、水混合系に特有な温度勾配下の分子物性について、現象を支配するパラメータが絞り込み、分子論的機序についての知見が深まった。さらに、申請者がこれまでに見出した、高分子が水中で示す異常なルードヴィッヒ・ソレー効果（負のソレー効果）についての、分子論的な解明を目的とした研究を実施した。

## 3. 研究の方法

初年度にはTDFRS法の高精度化とデータ積算時間の短縮を実施した。ここで得られた装置を用いて、各種サンプルを系統的に測定するという、一次情報としての測定データ取得と解析、理論との比較という方法で研究を実施した。また他の測定装置としては、光散乱法、広帯域誘電分光法、小角X線散乱法（つくば高エネ研PFフォトンファクトリー共同利用）、DSC、GPCなどを用いた測定を実施した。

3年間を通じて取り上げたサンプルは、糖類（単糖、オリゴ糖、環状オリゴ糖、多糖類）、合成高分子（ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンなど）、タンパク質、DNAなどである。主に、水を溶媒とする水溶液を研究対象としたが、合成高分子ではアルコールや非水素結合性極性溶媒（DMSO、THFなど）、無極性溶媒（トルエン、ジオキサンなど）を用いた。

大学院生と卒研究生が各サンプルと各実験手法を横断的または専門的に扱うことで、現象を解明するというスタンスの研究活動を

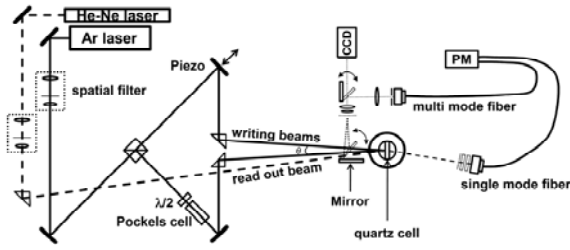


図2. 熱拡散型強制レイリー散乱法 (TDFRS 法) 装置概略図.

実施し、本研究におけるデータ取得が達成された。

#### 4. 研究成果

以下に、研究成果として特徴的な結果についてそれらの詳細を述べる。

##### (1) 熱拡散型強制レイリー散乱法 (TDFRS 法) の高精度化と計測時間の短縮

図2は本研究で用いた TDFRS 装置である。2種のレーザーのうち、青色レーザー（波長488nm）はサンプル中に干渉縞を形成させることで温度勾配を形成するために用いられる。読み取り用の赤色レーザー（波長633nm）は、形成された温度勾配と濃度勾配の大きさや形成のための特性時間を得るために用いられる。本研究では、測定の高精度化と測定時間の短縮のために、青色レーザーに高輝度・高安定性の CW レーザーを導入し、また干渉縞のスイッチングのためのポケルスセルを導入した。さらに、ディテクターの高電子増倍管を高感度・高分解能に、そしてサンプルセル周りの温度制御を高精度化するための温度コントローラーを設備費より充たした。

このような設備導入などにより、従来では測定そのものが難しかった水系における TDFRS シグナルの取得を可能とし、さらに研究進度のボトルネックとなっていた測定時

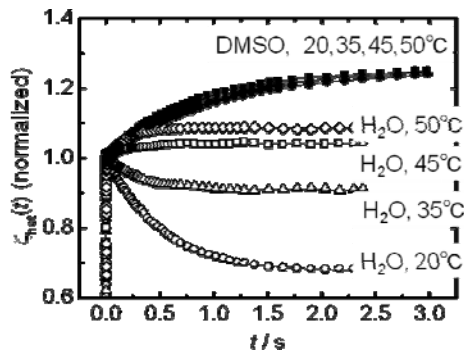


図4. 5 g/L プルラン水溶液, プルラン DMSO 溶液の TDFRS シグナルの温度依存性.

間が大幅に改善された。シグナルの一例として、プルラン水溶液とプルラン DMSO 溶液の TDFRS シグナルを図4に示す。

得られたシグナルは以下のようにして解析することで、温度勾配により形成される濃度勾配形成現象（ロードヴィヒ・ソレー効果）を特徴付ける非平衡系の輸送係数であるパラメータを得ることができる。

2成分からなる溶液に図1のように1軸方向の安定な温度勾配与えた際に、成分1の流束  $J_1$  は濃度勾配  $\nabla w_1$  と温度勾配  $\nabla T$  のカップリングにより現象論的に次式で表される。

$$J_1 = -\rho D \nabla w_1 - \rho w_1 (1 - w_1) D_T \nabla T \quad (1)$$

ここで  $w_1$  は成分1の重量分率、 $\rho$  は溶液密度、 $D$  は濃度勾配を駆動力とする成分1の並進の拡散係数、 $D_T$  は温度勾配により誘起される成分1の拡散係数（熱物質拡散係数）である。安定な温度勾配の下で十分な時間が経過すると、見かけの流束はゼロ ( $J_1=0$ ) となるので、ソレー係数  $S_T$  は次式で表される。

$$S_T \equiv \frac{D_T}{D} = -\frac{1}{w_1(1-w_1)} \frac{\nabla w_1}{\nabla T} \quad (2)$$

これよりソレー係数  $S_T$  は、温度勾配によって形成された濃度勾配の大きさと向きを表すパラメータであることが分かる。ソレー係数の符号は、着目する成分（高分子溶液の場合は高分子）が温度勾配の低温側に移動する向きを正と定義する場合が多く本研究もこれにしたがう。TDFRS シグナルからパラメータを得るための実験式は以下のとおりである。

$$\zeta_{het}(t) = 1 - \frac{(dn/dc)_{P,T}}{(dn/dT)_{P,c}} S_T c (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (3)$$

ここで、 $dn/dc$  と  $dn/dT$  を他の実験で決定しておく、(3)式よりソレー係数  $S_T$  と拡散係数  $D$  が得られる。さらに(2)式より熱物質拡散係数  $D_T$  が得られる。

##### (2) 合成高分子の異常な負のロードヴィヒ・ソレー効果の解析

図5にイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM)-エタノール溶液における、TDFRS シグナルを示す。縦軸は読み取りレーザー光の回折光強度で、横軸は温度勾配を与えてからの時間である。数マイクロ秒での鋭い立ち上がりは温度勾配の形成に対応し、その後のゆっくりとした振幅の変化が濃度勾配の形成に対応する。十分な時間が経過すると濃度勾

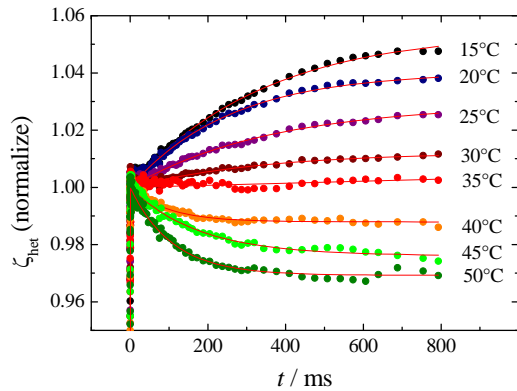


図5. 5 g/L PNIPAM エタノール溶液のTDFRSシグナルの温度依存性.

配の大きさが一定値に収束する. シンボルの違いは温度を示しており, 温度の上昇により濃度勾配の振幅が小さくなり, 35°Cより上では振幅が下側へ膨らむ様子が観察された. これは, 図4で示したプルラン水溶液の温度依存性とは逆の温度依存性のふるまいである. シグナルの振幅が下側へ膨らむのは, ソレー係数が負であることを意味し, 溶質が温度勾配の高温側へ移動するという気体分子運動論から予想される向きとは逆向きで, 現在のところ合理的には説明のできない異常なふるまいである. また温度の上昇によりソレー係数が負になるのは, 現在のところこの系のみで得られている. 気体分子運動論的解釈では, 系を構成する分子のサイズと質量, そして温度が系の振る舞いを支配する考慮すべき要素であるが, 高分子溶液のような複雑な相互作用が存在する系の場合は, そのような基礎的なパラメータだけではなく, 分子間の相互作用などといった弱い相互作用が濃度勾配の向きをも決定づける要因であることを示唆している. 実際, ソレー係数を様々なアルコールを用いて測定すると, アルコール

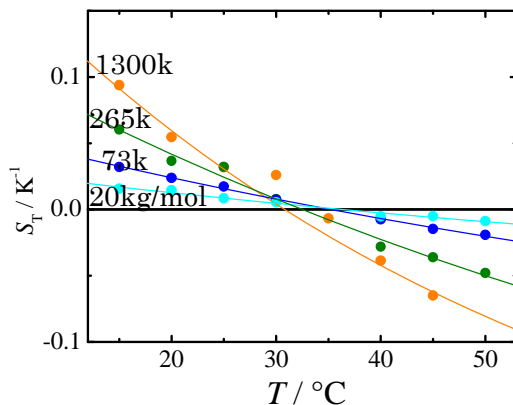


図6. 5 g/L プルラン水溶液, プルラン DMSO 溶液のTDFRSシグナルの温度依存性.

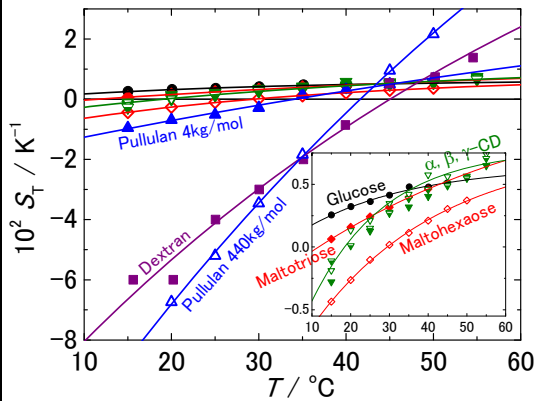


図7. 糖水溶液のソレー係数の温度依存性.

の炭素数が増加するに従い負のソレー係数へシフトする様子が観察され, 溶解度パラメータとの比較から解釈することができた.

図6はPNIPAM エタノール溶液において, PNIPAM の分子量を変化させて得られたソレー係数の温度依存性である. 分子量の増大によりソレー係数負の傾きが大きくなる事が分かった. 一方, ソレー係数の符号反転温度はほとんど変化しなかった. このような特徴を有する結果は他では見出されておらず, PNIPAM 分子が有する親水・疎水性のバランスと, 水和・脱水和などで特徴付けられる水素結合の影響が主要な役割を担っていると考えられる.

これまで示したように,  $S_T$  の値は濃度勾配の大きさに対応しその符号は濃度勾配の出来る向きを表している. 正の場合は溶質が温度勾配の低温側へ拡散することを意味する. 合成高分子の有機溶媒系では,  $S_T$  は常に正の値を示し温度依存性や分子量依存性はほとんどないことから, PNIPAM アルコール溶液やこの後詳述する糖水溶液でのふるまいは, 水や極性溶媒との分子間の相互作用が重要な役割を担っていることを意味している.  $S_T$  の値や符号に影響を及ぼす基礎因子は, 系の圧力一定の時, 分子の質量やサイズ, そして温度である. ここに水系に特有な複雑な溶質と溶媒の相互作用や高分子性が関与することで, ソレー係数が負の値を示すと考えられる. このことは, ソレー係数の決定により水素結合などの弱い相互作用に関する情報が得られることを示唆しており, ルードヴィッヒ・ソレー効果研究は分子間相互作用を調べるためのツールになり得る可能性を示している.

(3) 糖水溶液のルードヴィッヒ・ソレー効果の温度依存性と分子量依存性

図7は単糖(グルコース)からオリゴ糖(マ



ルトトリオース, マルトヘキサオース, オリゴ-マルトトリオース)そして多糖類(ブランとデキストラン)のソレー係数の温度依存性を示した. ソレー係数の符号反転を伴うような右肩上がりの温度依存性を示した. このように高温極限に収束値を持つような温度依存性を見せるのは水溶液(DNA, タンパク質, 多糖類, 水溶性の合成高分子)のみで観察されており, その中でも2成分系で観察されているのは糖類のみである. この温度依存性は水素結合と関連していることが我々の過去の研究から明らかになってきた. すなわち, 分子量や分子サイズに加えて水系に特徴的な水素結合ネットワークの寄与が現象に大きく寄与しているということである.

タンパク質やDNAも負の $S_T$ を示すことから, 温度勾配下で水と生体分子が示すこのような特異的な分子輸送および構造形成現象, 生命現象と何らかの関連を持つことを示唆しておりさらなる研究が必要である. ここでは高分子のもっとも主要な特性のひとつである分子量依存性についての解析を, 水溶性高分子で初めて解析した成果を以下にて紹介する.

図8に単糖, オリゴ糖, 多糖類水溶液において得られた熱物質拡散係数 $D_T$ の温度依存性を示す. これまで熱物質拡散係数の温度依存性については, 温度の増加に伴い直線的であるという程度の知見しか得られていなかったが, 本研究では全く新たな結果と解釈を提供している. 図8に示したように, 横軸を符号反転温度からの距離とすることで, 分子量の異なる様々な糖についてのデータが, 一つのマスターカーブによって記述できることが見出された. さらに温度依存性がなめらかな曲線であることが明らかとなった. ここで, マスターカーブは次に示す経験式が良い近似を与えた.

$$D_T(T) = D_{T0} \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Delta T}{T_1}\right) \right] \quad (4)$$

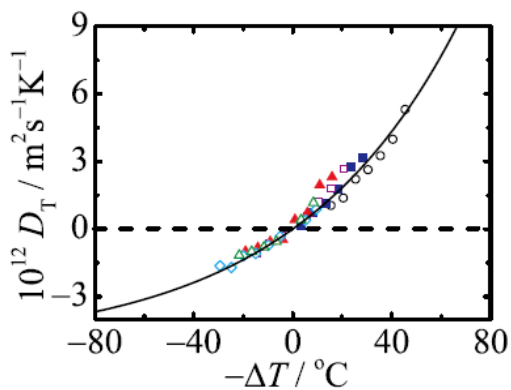


図8. さまざまな糖水溶液の熱物質拡散係数の温度依存性.

$D_{T0}$ と $T_1$ はそれぞれパラメータ,  $\Delta T$ は符号反転温度 $T_{inv}$ との差( $\Delta T = T_{inv} - T$ )である. ここで得られた関係の物理的意味は今後も検討を必要とするが, グルコースを構成要素とするオリゴ糖とそして多糖類は, 水中でのルードヴィッヒ・ソレー効果が統一的な解釈によって記述できることを示唆しており, これまでの知見と複合的に考え合わせると, 溶質の質量, 溶質と溶媒の密度差, 水中での溶質の分子サイズ, そして水素結合の温度依存性が系の振る舞いを支配する主要な因子であると予想される.

図9は, 最近報告された有機系(非水系)の高分子溶液をモデルとしてルードヴィッヒ・ソレー効果の分子量依存性についての理論との比較結果である. ここで $\Psi$ は, セグメントと溶媒分子との相互作用に関連するパラメータで, 熱物質拡散係数, セグメントサイズ, そして溶媒粘性を用いて以下のように提唱されている.

$$\frac{D_T(T)}{D_T^{\max}} = 1 - \frac{\Psi}{M^{\nu}} \quad (5)$$

$$\Psi = \left[ \frac{\epsilon_s}{\epsilon_p} - \frac{\epsilon_s - \epsilon_p}{\beta \epsilon_p T} \right] \frac{6\pi a}{\kappa \mu}$$

この理論において示唆されるのは, 溶質と溶媒間の相互作用のバランスにより負のルードヴィッヒ・ソレー効果が観測されることである. しかし, 有機溶媒系(ポリスチレン-トルエンなど)では定性的には理論と実験が合うが, 本研究で用いた水系ではこの理論は合わない. すなわち, 水系に特有な水素結合をモデル化して理論構築しなければならないと考えられ, 今後のさらなる研究の方向性を示す結果と言える.

これまで示したように, ルードヴィッヒ・ソレー効果のさらなる系統的な研究により

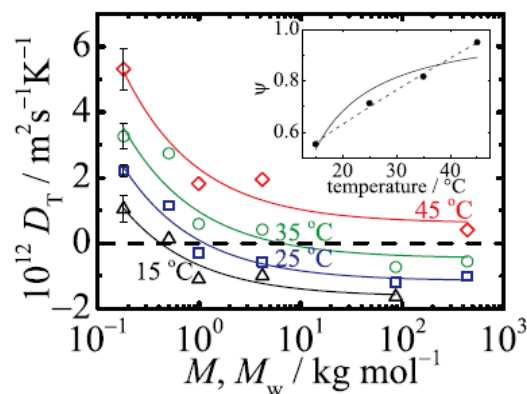


図9. さまざまな糖水溶液の熱物質拡散係数の分子量依存性.

不可逆的な分子輸送のメカニズムを調べることで、水分子の水素結合ネットワークに関する情報が得られることが期待される。この成果は、分離技術などといった産業応用だけではなく、非平衡状態で水と高分子が織りなす複雑な現象の計測により、生命活動を担う水と生体高分子の構造と機能に新たな知見をもたらすことが期待される。

#### 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 16 件)

1. S. Nakano, Y. Sato, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, S. Sudo and M. Yoneyama, "Molecular Dynamics of Poly(N-isopropylacrylamide) in Protic and Aprotic Solvents Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy.", *Journal of Physical Chemistry B* **116**, 775-781 (2012). 査読有
2. N. Shinyashiki, A. Spanoudaki, W. Yamamoto, E. Nambu, K. Yoneda, A. Kyritsis, P. Pissis, R. Kita and S. Yagihara, "Segmental Relaxation of Hydrophilic Poly(vinylpyrrolidone) in Chloroform Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy.", *Macromolecules* **44**, 2140-2148 (2011). 査読有
3. S. Nakano, T. Ogiso, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, M. Yoneyama and Y. Katsumoto, "Thermoreversible gelation of isotactic-rich poly(N-isopropylacrylamide) in water.", *Journal of Chemical Physics* **135** (11), 114903 (2011). 査読有
4. N. Shinyashiki, M. Asano, M. Shimomura, S. Sudo, R. Kita and S. Yagihara, "Dynamics of Polymer and Glass Transition in Partially Crystallized Polymer Solution Studied by Dielectric Spectroscopy.", *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition* **21** (14), 1937-1946 (2010). 査読有
5. Y. Kishikawa, S. Wiegand and R. Kita, "Temperature Dependence of Soret Coefficient in Aqueous and Nonaqueous Solutions of Pullulan.", *Biomacromolecules* **11** (3), 740-747 (2010). 査読有
6. Y. Hosoi, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, "Dielectric study of liposome dispersion using statistical analysis of jitter.", *Trans. Materials Research Society of Japan* **35**(4), 861-864 (2010). 査読有
7. N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai and S. Capaccioli, "Glass Transitions in Aqueous Solutions of Protein (Bovine Serum

Albumin).", *Journal of Physical Chemistry B* **113** (43), 14448-14456 (2009). 査読有

8. 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王: 水分子をプローブとする物質・生体の評価手法, *ケミカルエンジニアリング* **57**, 17-23 (2012).

【依頼総説】

9. 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王: 物質中のダイナミックな水構造の直接観測 (広帯域誘電分光からわかってきたこと), *日本バイオレオロジー学会誌電子版*, **25**, 2-11 (2011). 【依頼総説】

10. 岸川友貴, 喜多理王: ソフトマテリアルの熱誘起分子拡散のレーザー計測, *レーザー研究* **38**, 106-112 (2010). 【依頼総説】

11. 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王: 高分子中で水はどのように振る舞うか?, *高分子学会誌* **58**, 65-69 (2009). 【依頼総説】

[学会発表] (計 117 件)

1. 喜多理王 レーザー散乱による高分子鎖と溶媒分子の熱拡散計測, 第12回レーザー学会東京支部研究会 電気学会 光・量子デバイス技術研究会, 東海大学高輪校舎 (品川区), 2012年3月6日. 【招待公演】

2. 喜多理王: 高分子水溶液の温度勾配下の輸送現象 (ルードヴィッヒ・ソレー効果) と相互作用の解析, 高分子討論会, 岡山大学, 2011年9月30日. 【招待公演】

3. 喜多理王 温度勾配下での分子の不可逆的輸送現象の解析—生体高分子の異常拡散について—, 東海大学医学部特別セミナー, 東海大学伊勢原校舎 (神奈川県伊勢原市), 2011年6月28日. 【招待公演】

4. 喜多理王: 光散乱法による高分子とゲルの分子ダイナミクス, 日本バイオレオロジー学会, バイオレオロジー リサーチフォーラム, 慶応大学 (横浜市), 2010年3月13日. 【招待公演】

[その他]

ホームページ等

[http://www.sp.u-tokai.ac.jp/kita\\_lab/index.html](http://www.sp.u-tokai.ac.jp/kita_lab/index.html)

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

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多 理王 (KITA RIO)

東海大学・理学部・准教授

研究者番号: 90322700