

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：2365106

 研究課題名（和文） 局所粘弾性関数の4次元マッピング
：高分子物性の階層的不均一性描像の提案

研究課題名（英文） Four-dimensional Mapping of Local Viscoelastic Functions: A Proposal for the Picture of Hierarchical Heterogeneity in Physical Properties of Polymers

研究代表者

田中 敬二 (TANAKA KEIJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20325509

研究成果の概要（和文）：

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粘弾性解析法を確立した。本手法を用いて、超分子ヒドロゲル、リオトロピック液晶の局所粘弾性を評価した。その結果、それらの粘弾特性は空間的に不均一であることを明らかにした。また、紐状ミセル水溶液における空間不均一性を評価した結果、不均一性の程度が測定周波数に依存することを明らかにした。さらに、超分子ポリマー水溶液のゾルゲル転移過程（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マイクロスケールにおける物性の均一化を伴って進行することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

A novel methodology using optical tweezers for local rheological measurements in soft materials has been established. By using this, we have found that there exists a spatial heterogeneity in the viscoelastic properties of a supramolecular hydrogel, a lyotropic liquid crystal, etc. Notably, the heterogeneity in a worm-like micelle solution strongly depended on the measurement frequency. Also, it was found that a sol-to-gel transition process of a supramolecular polymer solution was accompanied by a homogenization of the physical properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子物性

キーワード：光ピンセット、粒子追跡法、マイクロレオロジー

1. 研究開始当初の背景

(1) エネルギーランドスケープ描像によれば、融液の自由エネルギー (G) は揺らぎながらも最極少にあるが、過冷却液体の G は最極少ではない極少点に存在する。その結果、高分子ガラスではセグメントレベルでエネ

ルギー状態が異なり、動的な不均一性が発現する。Adam と Gibbs はセグメントが協動的に動くことによってガラス転移が起こると考えた。この協同運動の特性長さは多くの研究者がさまざまな数値を提唱しているが、京大金谷ら、ウィスコンシン大 Ediger らの報告

によると 1~3 nm 程度と思われる。

(2) 我々は界面や薄膜状態における高分子のガラス転移について検討してきた。界面や薄膜状態におけるセグメント運動は試料内部（バルク）と比較して著しく異なることを明らかにしたが、界面の存在によって摂動を受ける長さスケールは数 10 から数 100 nm にもおよぶ。また、慶應大小池らは、高分子光ファイバーの光損失を低減するには、材料における可視波長スケールの密度揺らぎを低減すべきと結論付けている。ここで述べた二つの例における長さスケールは 1~3 nm よりもはるかに大きい。このような背景の下、申請者は、高分子材料の物性にはさまざまな空間スケールの不均一性が存在し、それらには階層性があると考えられるようになった。

2. 研究の目的

不均一性の発展は材料の固化プロセスに依存する。固化プロセスには、融液からの冷却、溶液からの溶媒の蒸発、重合過程等が考えられるが、本研究では、実験が比較的容易な重合過程に焦点を絞る。光ピンセットを用いて、重合過程における局所領域の粘弾性関数を座標および時間の関数として評価し、4次元マッピングを行う。ここで、測定する領域の空間スケールを数 μm から 100 nm 程度まで変化させることで、異なる長さスケールの不均一性を明らかにする。得られた結果を、固体中の nm レベルの動的不均一性、および、波長スケールの密度揺らぎに関する情報と比較・検討し、総括する。

3. 研究の方法

ピンセットは光の放射圧を利用して微小物体をその焦点位置近傍で捕捉し、マニピュレートする技術である。本研究では、同手法に基づき、メタクリル酸メチル (MMA) の塊状重合系における局所粘弾特性を座標および時間の関数として評価することで、動的貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の 4次元マッピングを行う。また、プローブ領域のサイズを変えて G' および G'' の 4次元マッピングを行うことで、異なる長さスケールの不均一性を可視化する。以上の結果より、高分子の固化プロセスにおける不均一物性とその階層性が明らかとなる。これらの情報をポリメタクリル酸メチル (PMMA) の階層的分子運動性、さらには、PMMA 固体中での可視波長スケールの密度揺らぎと比較検討することで、高分子材料物性における階層的不均一性の描像を明確にする。

4. 研究成果

(1) 光ピンセット装置を新たにセットアップし、ソフトマテリアルの局所粘弾性解析法

を確立した。図 1 は光ピンセット装置の概略図である。本手法を用いて、超分子ヒドロゲル、リオトロピック液晶の局所粘弾性を評価した。その結果、それらの粘弾特性は空間的に不均一であることを明らかにした。また、プローブ粒子のサイズを変えることによって、不均一性の空間スケールはマイクロスケールであることを明らかにした。

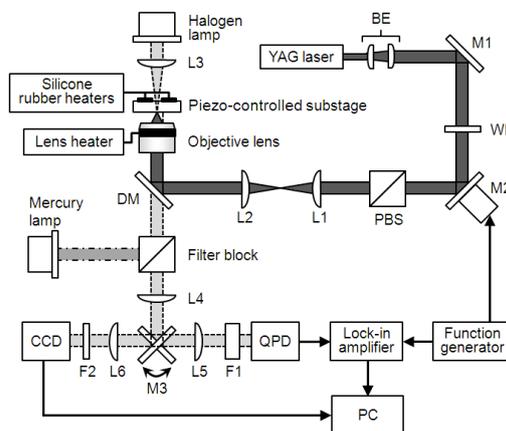


図 1 光ピンセット装置の概略図

(2) レーザーの振動周波数および測定温度を制御するため、光ピンセット装置をさらに改良した。紐状ミセル水溶液における空間不均一性を評価した結果、不均一性の程度が測定周波数に依存することを明らかにした。また、超分子ポリマー水溶液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た。図 2 は、ゾルーゲル転移過程における超分子ポリマー水溶液の外観を示した写真である。ゲルを物理的に崩壊させると流動性の高いゾル状態となったが、室温下にて 72 時間静置するとゲル状態に戻ることが確認された。図 3 は、不均一性の程度



図 2 ゾルーゲル転移過程における超分子ポリマー水溶液の外観

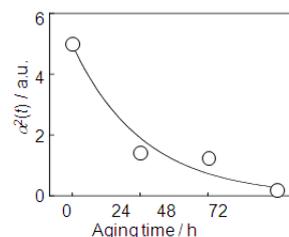


図 3 ノンガウシアンパラメーターと静置時間との関係

指標であるノンガウシアンパラメータ ($\alpha^2(t)$) と静置時間の関係である。静置時間の増加に伴い $\alpha^2(t)$ 値が減少し、0 に近づくことが確認された。したがって、ゲルへの転移過程はマイクロスケールにおける物性、ひいては集合構造の均一化を伴って進行することは明らかである。

(3) このような不均一性は、限られた測定手法のためにこれまで議論されておらず、高分子材料に限らず様々な材料の階層的ダイナミクスの理解と制御に対する新たな指針といえる。高分子の重合過程における不均一性のマッピングが今後の課題である。

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 6 件)

(1) D. P. Penaloza Jr., A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in the Sol-gel Transition of a Supramolecular System, *Soft Matter*, 査読有, Vol. 9, 2013, pp. 5127-5306
DOI: 10.1039/C3SM50225B

(2) A. Shundo, K. Hori, D. P. Penaloza Jr., K. Tanaka, Optical Tweezers with Fluorescence Detection for Temperature-dependent Microrheological Measurements, *Review of Scientific Instruments*, 査読有, Vol. 84, 2013, pp. 014103-1-5
DOI: 10.1063/1.4789429

(3) A. Shundo, D. P. Penaloza Jr., K. Tanaka, Microscopic Heterogeneity in Viscoelastic Properties of Molecular Assembled Systems, *Chinese Journal of Polymer Science*, 査読有, Vol. 31, 2013, pp. 1-11
DOI: 10.1007/s10118-013-1193-z

(4) K. Hori, D. P. Penaloza Jr., A. Shundo, K. Tanaka, Time-Dependent Heterogeneity in Viscoelastic Properties of Worm-Like Micelle Solution, *Soft Matter*, 査読有, Vol. 8, 2012, pp. 7361-7364
DOI: 10.1039/c2sm25549a

(5) D. P. Penaloza Jr., K. Hori, A. Shundo, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in A Lyotropic Liquid Crystal with Hexagonal Phase, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, Vol. 14, 2012, pp. 5247-5250
DOI: 10.1039/c2cp40284j

(6) A. Shundo, K. Mizuguchi, M. Miyamoto, M. Goto, K. Tanaka, Controllable Heterogeneity in Supramolecular Hydrogel, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 47, 2011, pp. 8844-8846
DOI: 10.1039/c1cc12733k

[学会発表] (計 28 件)

① A. Shundo, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in Rheological Properties of Soft Materials, Soft-interfaces Mini-symposium 2013, 2013. 3. 14-15, Fukuoka

② Y. Matsumoto, A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity and Sol-gel Transition of Supramolecular Hydrogel by Particle Tracking, Soft-interfaces Mini-symposium 2013, 2013. 3. 14-15, Fukuoka

③ 春藤淳臣、堀耕一郎、David P. Penaloza Jr.、田中敬二、温度制御型光ピンセットを用いたソフトマテリアルの局所物性解析、電子情報通信学会・有機エレクトロニクス研究会、2013年3月5日、佐賀

④ 春藤淳臣、ソフトマテリアルの粘弾特性におけるメゾスコピックな空間不均一性、高分子学会九州支部・支部フォーラム、2013年2月23日、福岡

⑤ A. Shundo, K. Mizuguchi, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Tunable Viscoelastic Properties and Heterogeneity in Supramolecular Hydrogel, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012. 12. 12, Kobe

⑥ D. P. Penaloza Jr., A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K. Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Direct Observation of Heterogeneity During Sol-to-Gel Transition of Supramolecular Hydrogel, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), 2012. 12. 12, Kobe

⑦ 春藤淳臣、David P. Penaloza、水口景子、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、超分子ゲルのメゾスコピック不均一性とその制御、第24回エラストマー討論会、2012年11月29日、東京

⑧ A. Shundo, K. Hori, D. P. Penaloza Jr., K. Tanaka, Microscopic Rheological Properties in Supramolecular Systems, Polymer Symposium, 2012. 11. 4, Vietnam

⑨ A. Shundo, K. Matsumoto, M. Ohno, K.

Miyaji, M. Goto, K. Tanaka, Mesoscopic Heterogeneity in Supramolecular Hydrogel by Optical Tweezers, The 6th International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, 2012. 11.1, Vietnam

⑩D. P. Penaloza Jr., K. Hori, A. Shundo, K. Tanaka, Analysis of Local Rheological Properties in Self-Assembled Molecular Systems, Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium, 2012. 10. 7, Fukuoka

⑪春藤淳臣、David P. Penaloza、水口景子、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、粒子追跡法による超分子ゲルの不均一性評価、第 60 回レオロジー討論会、2012 年 9 月 27 日、名古屋

⑫春藤淳臣、David P. Penaloza、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、超分子ヒドロゲルの形成過程における空間不均一性、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、名古屋

⑬David P. Penaloza、春藤淳臣、堀耕一郎、田中敬二、Heterogeneity Based on Supramolecular Nanospace、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、名古屋

⑭春藤淳臣、局所粘弾特性から見た自己組織化材料の空間不均一性、第 49 回化学関連支部合同九州大会、2012 年 6 月 30 日、福岡

⑮ A. Shundo, K. Tanaka, Mesoscopic Heterogeneity in Supramolecular Systems, IUPAC World Polymer Congress, 2012. 6. 24-29, USA

⑯K. Hori, D. P. Penaloza, A. Shundo, K. Tanaka, Analysis of Mesoscopic Heterogeneity in Polymer and Supramolecular Solutions by Optical Tweezers、第 61 回高分子学会年次大会、2012 年 5 月 29-31 日、神奈川

⑰堀耕一郎、David P. Penaloza、春藤淳臣、田中敬二、光ピンセットによる紐状ミセルの動的不均一性の評価、日本ゴム協会 2012 年年次大会、2012 年 5 月 24, 25 日、京都

⑱春藤淳臣、堀耕一郎、David P. Penaloza、田中敬二、光ピンセットを用いたソフトマテリアルの局所粘弾特性評価、レオロジー学会第 39 年会、2012 年 5 月 10, 11 日、東京

⑲春藤淳臣、水口景子、宇野弘基、松本圭吾、大野正司、宮地克明、後藤雅宏、田中敬二、

超分子ゲルの局所粘弾性における不均一性とその制御、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25-28 日、東京

⑳堀耕一郎、春藤淳臣、田中敬二、紐状ミセルの局所粘弾性における時空間不均一性、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25-28 日、東京

㉑David P. Penaloza Jr、春藤淳臣、田中敬二、Structure-induced Dynamic Heterogeneity in Lyotropic Liquid Crystal、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25-28 日、東京

㉒D. P. Penaloza Jr., A. Shundo, K. Tanaka, Spatial Heterogeneity in Lyotropic Liquid Crystal Solutions, The 12th International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2012. 1. 24-27, Nagoya

㉓A. Shundo, Local Viscoelastic Properties in Molecular Assembled Systems by Optical Tweezers, The 17th International Workshop on Future Molecular Systems, 2012. 2. 6, Fukuoka

㉔A. Shundo, M. Miyamoto, M. Goto, K. Tanaka, Heterogeneity in Supramolecular Hydrogel, The 12th Pacific Polymer Conference, 2011. 11. 13-17, Korea

㉕K. Hori, A. Shundo, K. Tanaka, Dynamic Heterogeneity of Local Viscoelastic Properties in Worm-like Micelle Solution by Optical Tweezers, Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers (15th) and Fibers (13th), 2011. 10. 27-29, Korea

㉖堀耕一郎、春藤淳臣、田中敬二、紐状ミセルの動的挙動とその空間不均一性、第 59 回レオロジー討論会、2011 年 10 月 6-8 日、群馬

㉗A. Shundo, K. Mizuguchi, K. Hori, D. P. Penaloza Jr, K. Tanaka, Heterogeneity in Molecular Systems by Optical Tweezers, Mini-Symposium on Soft Interfaces, 2011. 9. 23, Fukuoka

㉘K. Hori, A. Shundo, K. Tanaka, Microscopic Heterogeneity in Local Viscoelastic Properties of Aqueous Solution of Worm-like Micelles by Optical Tweezers, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, 2011. 9. 19-22, Fukuoka

[図書] (計 2 件)

(1) 春藤淳臣、堀耕一郎、David P. Penaloza Jr、田中敬二、電気情報通信学会技術研究報告、

温度制御型光ピンセットを用いたソフトマ
テリアルの局所物性解析、2013、51

(2) 春藤淳臣、田中敬二、フレグランスジャ
ーナル、超分子ヒドロゲルの物性制御による
素材開発-光ピンセットによる局所粘弾性の
評価-、2013、23

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~tanaka-lab/cgi-bi
n/research/index.html](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

田中 敬二 (TANAKA KEIJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20325509

(2) 研究分担者

春藤 淳臣 (SHUNDO ATSUOMI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：40585915