

## 【はじめに】

ソフトマテリアルの分子レベルでの相互作用が、温度勾配下における濃度勾配形成現象の大きさと向きを決定しているメカニズムを非平衡系の実験研究として系統的に調べることで、ソフトマテリアル研究および非平衡熱力学の発展へ寄与することを目的とする。混合流体において、温度勾配をドライビングフォースとする濃度勾配形成現象（ルードヴィッヒ・ソレー効果、図 1）を、レーザー干渉法 (TDFRS 法) を用いて並進の拡散係数  $D$  と熱（物質）拡散係数  $D_T$  および溶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、ルードヴィッヒ・ソレー効果の普遍的な側面および系に固有な特性の両者をデータ取得から解釈していく。2 成分系のルードヴィッヒ・ソレー効果は、成分 1 の流束  $\mathbf{J}_1$  を用いると現象論的に  $\mathbf{J}_1 = -\rho D \nabla c_1 - \rho c_1 D_T \nabla T$  と記述される。ここで  $\rho$  は密度である。定常状態では安定な濃度勾配が形成され、みかけ上流束がゼロとなり ( $\mathbf{J}_1 = 0$ )、ソレー係数  $S_T$  は  $S_T \equiv D_T / D = -(1/c_1)(\nabla c_1 / \nabla T)$  と定義される。本研究では、大別すると以下の 5 項目についてデータ取得した。(1) 高分子物性を考える上で基礎となる分子量依存性と分子量分布の影響を明らかにする。(2) 臨界点近傍、ゲル化、ガラス転移現象などとのカップリングに着目した条件にてルードヴィッヒ・ソレー効果を調べ、これら現象との相関を明らかにする。(3) 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) 高分子物性理論と非平衡系輸送現象論の両者を軸とするモデル構築と理論的考察を行い、取得した実験データと比較・解析することで現象の普遍性を明らかにする。(5) これまで水溶性高分子で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。

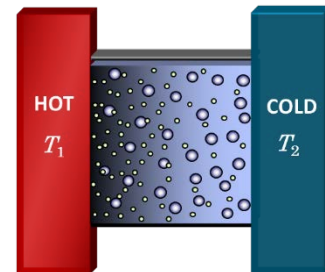


Fig. 1. Schematic image of the Ludwig-Soret effect.

## 【研究成果】

分子量依存性は、エチレングリコール類[1]、糖類（グルコース、直鎖オリゴ糖、環状オリゴ糖、プルラン、デキストラン）[2]、そしてポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) を用いて調べた。図 2 は分子量が異なる PNIPAM 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。その一例としてソレー係数  $S_T$  の分子量を示す。実線はフィッティング結果であり、分子量依存性は  $S_T = B M_w^{0.4 \pm 0.2}$  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。PNIPAM は水溶液ではすべての温度で正のソレー係数を

有するが、図2に示したようにエタノール中では昇温によりソレー係数の符号が正から負へ変化した。負のソレー係数はPNIPAMが高温側へ拡散することを意味する。溶媒によってソレー係数の符号が異なるのは、この現象を説明するモデル[3]との比較により、高分子セグメントと溶媒分子との相互作用の変化が主な原因であることが示唆される。これをさらに明らかにするために立体規則性を制御したPNIPAMにおいてデータ取得に成功したことから、分子レベルでの相互作用がルードヴィッヒ・ソレー効果に与える効果の詳細が明らかになりつつある。

水素結合および親水・疎水性の相互作用についての系統的な研究は、上述の環状オリゴ糖(シクロデキストリン)およびPNIPAMにおいて様々な溶媒を用いることで調べられた[2, 4]。一方、ガラス転移点近傍でのソレー係数取得はその実験の困難さにより完了に至っていないが、本研究にて用いる系のガラス転移点近傍における誘電分光法を用いた特徴づけは報告した[5]。また、ポリメチルメタクリレート溶液において臨界点近傍における臨界減速とソレー係数との相関が明らかになった。

高分子系では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、 $S_T$ 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な解釈では説明できない。本研究で調べたPNIPAMと糖類の他にタンパク質やDNA水溶液でも負のソレー係数が観察されるが、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。我々はFlory-Huggins格子モデルを用いて混合自由エネルギーを算出し輸送係数の決定を試みており、ルードヴィッヒ・ソレー効果の普遍的な側面が明らかになりつつある。上記(1)~(5)について研究成果を概説したが、ソフトマテリアルの非平衡物性のさらなる理解に向けた研究を継続中である。

- (1) K. Maeda, N. Shinyashiki, S. Yagihara, S. Wiegand, and R. Kita, *J. Chem. Phys.* **143**, 124504/1-7 (2015).
- (2) D. Niether, T. Kawaguchi, J. Hovancová, K. Eguchi, J. K. G. Dhont, R. Kita, and S. Wiegand, *Langmuir* **33**, 8483-8492 (2017). K. Eguchi, D. Niether, S. Wiegand, and R. Kita, *Eur. Phys. J. E* **39**, 86-1 – 86-8 (2016). Y. Kishikawa, H. Shinohara, K. Maeda, Y. Nakamura, S. Wiegand, and R. Kita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10147-10153 (2012).
- (3) A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1078302 (2009).
- (4) R. Kita and T. Dobashi, Eds. *Nano/Micro Science and Technology in Biorheology: Principles, Methods, and Applications*, Chapter 5, Springer (2015).
- (5) K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *J. Phys. Chem. B* **120**, 6882-6889 (2016).

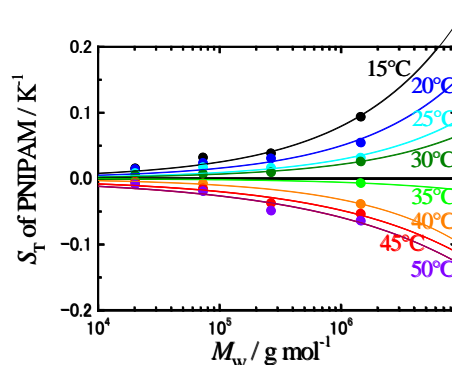


Fig. 2. Soret coefficient of 5.0 g/L PNIPAM in ethanol obtained in a broad molecular weight and temperature ranges.