

ソフトマター粘弾性場からの結晶化における非平衡構造形成

広島大学大学院総合科学研究科・助教授 戸田 昭彦
広島大学大学院総合科学研究科・助教授 田中 晋平
早稲田大学理工学術院・助教授 山崎 義弘

概要 高機能・高性能化が要求されるソフトマター材料の構造制御には、結晶化機構の理解が重要である。ソフトマターの結晶化では、ソフトマター自身のつくる粘弾性ネットワーク場により、容易に平衡から遠く離れた系が実現されるため、自励振動、形態不安定性、複雑な時空パターンなど、非線形非平衡系でみられる多彩な時空構造が重要な現象となる。そこで、近年発展の著しい非線形非平衡動力学の立場を機軸として、ソフトマター結晶化にアプローチした。特に本年度の研究では、結晶性高分子、有機分子、タンパク質分子を対象物質として、微結晶集合体の固液界面不安定性など、高次構造非平衡パターンについて検討した。

1. 高分子結晶化における非平衡構造形成

溶融体や粘性液体から高分子を結晶化させると、新たな核から発生した微結晶¹⁾が分岐を繰り返しながら空間を充填した高次構造(球晶)が形成される(図1上)。超薄膜からの結晶化では拡散律速のパターンが現れる²⁾一方で、多くの高分子・有機物の球晶に同心円状の美しいパターンが現れることが知られており(図1中・下)、リング球晶と呼ばれている。有機結晶でも、同様に粘性液体から結晶化させると球晶が形成され、リング状縞模様が現れることが、既に19世紀末に報告されている。本研究では、球晶の高次構造形成機構を明らかにすることを最終目標として、リング球晶の形成機構にアプローチする。特に成長の場である溶融体などの粘弾性液体の役割に着目する。

多くの高分子のリング球晶では、板状微結晶が動径方向に捻れ相関をもちながら成長することが、根本的な成因であることが分かっている。そこで、高分子リング球晶の形成機構を理解するためには、ラメラ晶の捻れ相関について、1) 捻れ歪みの起源、2) 球晶動径方向の捻れピッチの決定機構、3) 球晶接線方向の捻れ位相の整合機構、について明らかにする必要がある。このうち捻れ歪みの起源については、キラルな高分子では分子のキラリティ、非キラルな高分子では結晶の立体構造にその起源があることを我々は指摘してきた³⁾。

第二の捻れピッチの決定機構については、従来提案されてきたモデルは実際の変化を説明できず、我々は成長界面不安定性と結晶に内在する歪みのカップリングによるモデルを提

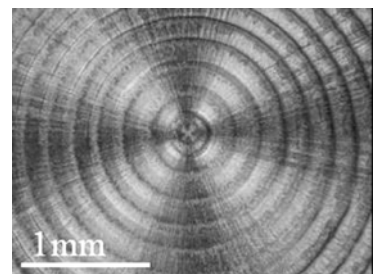
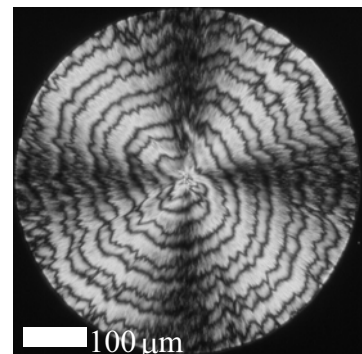
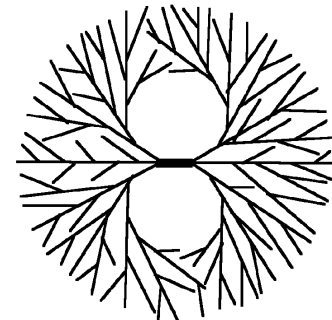


Fig. 1 Ringed Spherulites of Polyhydroxybutyrate and Ascorbic acid.

案している。このとき、結晶の臨界幅 λ とピッチ P の間には $P \propto \lambda$ の関係が期待される一方で、不安定性がFingeringによるものであるとき、 λ は成長速度 V 、拡散係数 D （あるいは粘度 η ）および界面張力 γ と $\lambda \propto (\gamma D/V)^{1/2}$ の関係にあるはずである。ポリエチレンやPVDFでは、この関係が確かに成立していることを我々は実験的に示した。そこで、さらにリング縞がブレンドすることで大きく変化することが知られている脂肪族ポリエステルについて上記の関係について検討した

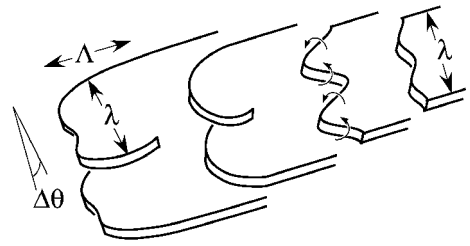


Fig. 2 Branching by the coupling of the instability and intrinsic strain.

結果、styrene acrylonitrile copolymer (SAN) とのブレンドで、SAN の分率が低ければ、拡散係数 D に関して WLF 型の温度依存性を仮定するとき、縞周期 P が十分大きいところで $P^2(V/D)=(\text{定数})$ となり、上記の関係が確認された。この(定数)は PCL の分子量に強く依存し、高分子量で小さな値となった。この変化は拡散係数（あるいは粘度）の分子量依存性から期待される傾向と一致している。すなわち、SAN とのブレンドで現れる PCL のリング球晶でも Fingering 不安定性が重要な因子であることが分子量依存性も含めて明らかになった。

2. 脂質膜とタンパク質溶液混合系における構造形成

脂質膜の形成する液晶性高次構造は、内部にタンパク質分子を拘束する微小空間を持つ。この微小空間に拘束されたタンパク質溶液およびその結晶化が、脂質高次構造にどのような影響を与えるのか、X 線小角散乱法および蛍光顕微鏡法を用いて調べた。その結果、脂質高次構造はタンパク質濃度のみでなく、タンパク質分子間相互作用や、溶液の相挙動に敏感に反応して構造を変化させていることが判った。また、高次構造中の微小空間のサイズを見積もることで、高次構造の変化は、主に内部のタンパク質分子のエントロピーを最大にする方向に起きていることも判った⁴⁾。今後はさらに微小空間中のタンパク質分子の動的な挙動についても調べていく予定である。

3. アスコルビン酸の結晶成長で観られるパターン形成

アスコルビン酸水溶液の入ったシャーレを、定温下で湿度がコントロールされた実験セルに入れ、水溶液が乾燥することによって析出するアスコルビン酸の結晶が示す種々のパターンについて、その形成過程を顕微鏡等で観察し、形成メカニズムの特徴づけを行った。準備的な段階として、湿度に応じて同心円状パターン・樹枝状パターンを含む種々のパターンが現れることを確認し、湿度をコントロール・パラメータとする相図を作成した。また、我々は、顕微鏡観察で得た結晶成長の時間発展に関する動画を解析することにより、それぞれのパターンにおける成長速度の測定を行った。現在、相図・成長速度に関して更に詳細な解析を行っている。

<参考文献>

1. K. Okada, K. Watanabe, A. Toda, S. Sasaki, K. Inoue, M. Hikosaka: Polymer (2007) 48, 1116.
2. K. Taguchi, A. Toda, Y. Miyamoto: J Macromol Sci Phys (2006) B45, 1141.
3. A Toda, M Okamura, M Hikosaka, Y Nakagawa: Polymer 44 (2003) 6135, ibid. 46 (2005) 8708.
4. S. Tanaka, S. Maki, and M. Ataka, Phys. Rev. E. 73 (2006) 061510.