

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

ソフトマターの結晶化では、ソフトマター自身のつくる自発的な場により、容易に平衡から遠く離れた系が実現される。昨年度までに引き続き、結晶性高分子、コロイド、有機結晶を対象として、微結晶集合体の自発的勾配場下での固液界面不安定性、超薄膜における結晶成長、結晶成長表面近傍のダイナミクス、有機結晶集合体のパターン形成について検討した。

1. 高分子微結晶集合体における自発的勾配場による非平衡構造形成

結晶性高分子がつくる集合体である高分子球晶の時空パターン形成機構について、場の勾配下での成長界面不安定性機構を明らかにするための検討を引き続き行い、(A) 球晶内部構造が斑模様となる非リング球晶であるポリブテン1について結晶/非晶高分子ブレンドにおける分子量依存性、(B) 同じく非リング球晶のポリスチレンでガラス転移点近傍での結晶化における粘度と拡散係数の温度依存性の違い(decoupling)の結晶化・形態への影響、(C) 外場としての温度勾配の効果を検討し、加えてマイクロビームX線回折による非リング球晶内の微結晶配向の決定[1]、*it* ポリプロピレン結晶の成長機構の検討[2]および新たな熱測定法による相図決定法の提案を行った[3]。

2. 高分子ブレンド超薄膜における結晶成長パターン形成に及ぼす分子量効果

超薄膜状態から成長する高分子結晶の成長速度の低下や、多様な分岐パターン形成機構に関与する高分子超薄膜の拡散現象、粘弾性場の物理的詳細を明らかにすることを目的とし、結晶性高分子 (iPS) と非晶成分 (aPS) とのブレンド超薄膜試料を用いた実験を行った。

絡み合い分子量を挟んだ広範な分子量のブレンド試料を用いて、結晶成長速度や分岐パターンの膜厚依存性のブレンド分子量に対する依存性を検討した。その結果、超薄膜における分岐パターンの特性長 (分岐幅) の分子量依存性は、試料の絡み合い分子量付近を境界として大きく変化することが明らかになった。また同時に、絡み合い分子量以上の非晶成分とのブレンド試料 (図1) と以下とのブレンド試料 (図2) では、成長速度の膜厚依存性の特徴が異なることも初めて実験的に示された。薄膜中での絡み合い状態の変化が成長速度の膜厚依存性の変化をもたらしていると考えられる。

3. タンパク質結晶成長過程における表面近傍のダイナミクス測定

タンパク質分子のX線結晶構造解析には、良質で大型のタンパク質単結晶が必要不可欠である。しかし、タンパク質は一般に、針状結晶の集合体など、多結晶として析出することが多

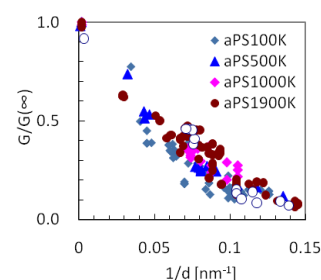


図1 aPS 分子量 10 万以上のブレンド薄膜での結晶成長速度 (G) の膜厚逆数 ($1/d$) 依存性

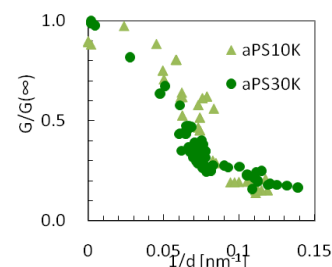


図2 aPS 分子量 10 万以下のブレンド薄膜での結晶成長速度 (G) の膜厚逆数 ($1/d$) 依存性

い(図3)。この多結晶化の要因を探るため、結晶表面近傍におけるタンパク質分子ダイナミクスを、蛍光相関分光法を用いて調べた。蛍光相関分光法は、レーザー光焦点における分子数密度のゆらぎ測定から、分子の拡散係数を求める手法で、レーザー波長と同程度の空間分解能を持つ。図4は、図3の針状球晶内部で測定された緩和時間の時間変化である。測定開始直後に観察された約0.1msが、バルクの溶液中でのリゾチーム分子による緩和時間である。球晶内部での観察は $t_m=1h$ から開始している。球晶内部では、約20時間にわたって、バルク溶液中での緩和時間の100倍近い大きさの緩和時間が観察された。その後球晶が成熟するにつれ、この遅い緩和は急速に消失し、もとのバルクの緩和時間に戻った。この遅い緩和は、結晶成長に伴って針状結晶表面付近に蓄積されたタンパク質凝集体によるものと考えられる。さらに、このような凝集体の存在が結晶の分岐を促進し、多結晶化を促していることも考えられる。今後は、結晶表面付近での濃度分布の測定などによって、多結晶化のメカニズムを探る予定である。

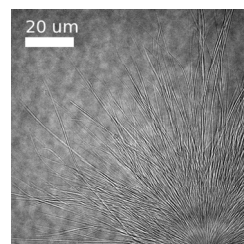


図3 卵白リゾチームの針状球晶

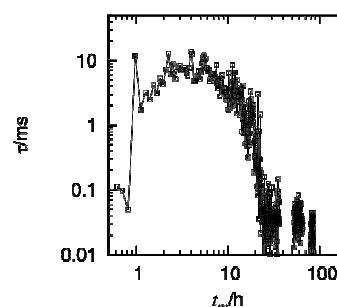


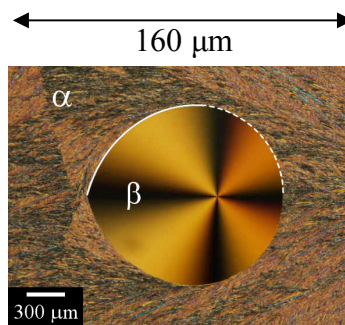
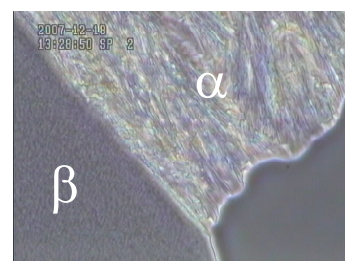
図4 針状球晶内部で測定された緩和時間

4. 有機結晶集合体のパターン形成

アスコルビン酸水溶液がガラス面などに薄く広がって存在している場合、溶媒の蒸発により析出した結晶がその面を占めることで、2次元的なパターンが形成される。そして、結晶成長時の環境温度・湿度に依存して、結晶の成長モードが2種共存・均一・周期・分岐と変化し、それに伴い多様なパターンが形成される。低湿度で得られる共存パターンについて以下の結果を得た[4]。

(A) 低湿度領域で観られる共存パターンの形成過程(結晶の成長界面)が右図上に示されている。観察により、領域 α の成長速度が領域 β よりも速く、約2~4倍程度あることが確認できた。

(B) 種類の異なる領域の成長により、右図下のような特徴的な境界線が形成されることが確認できた。この境界線は、簡単な幾何学的考察により、2つの形成メカニズムから得られる事が分かり、極座標形式で具体的に表現することができた。境界線を決定するパラメータとして、特に重要なのは2つの領域の成長速度比であり、得られた境界線から成長速度比を見積もることが可能である。



<参考文献>

1. H. Kajioka, S. Yoshimoto, R.C. Gosh, K. Taguchi, S. Tanaka, and A. Toda: Microbeam X-ray diffraction of non-banded polymer spherulites of it-polystyrene and it-poly(butene-1), 2010, *Polymer.*, in press.
2. K. Yamada, H. Kajioka, K. Nozaki, and A. Toda: Morphology and growth of single crystals of isotactic polypropylene from the melt, 2010, *J. Macromol. Sci. Phys.*, in press.
3. R.C. Gosh, S. Tanaka, A. Toda: Application of a deconvolution method to construct aqueous phase diagram, 2010, *2010, Thermochimica Acta*, in press.
4. Y. Yamazaki, H. Yoshino, M. Izui, Y. Sato, M. Matsushita: Humidity-temperature dependence of domain growth of ascorbic acid crystal, 2009, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 074001 (6 pages).