

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

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

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場により、容易に平衡から遠く離れた系が実現される。そのため、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の理解が重要となる。本研究では、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、粘弾性場に強く支配されたソフトマター結晶化の非線形非平衡動力学の解明を目指した。

実際の研究推進では、結晶性高分子、脂質・タンパク質分子複合体、有機分子を対象物質として、微結晶集合体の自発的勾配場下での固液界面不安定性、結晶分岐の時空パターン、nm オーダーの超薄膜に拘束された粘弾性時空構造内での結晶化、結晶配向や成長速度の自励振動、微結晶集合体構造内におけるタンパク質分子の拡散などに焦点を当てた研究を行い、以下に挙げる成果をあげた。

2. 研究成果

2-1. 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

結晶性高分子の熔融体からの結晶化において、最も一般的に生じる構造でありながら数十年来不明であった球晶の形成機構に関し、機構の提案と実験的検証を成功裏に行った。球晶とは微結晶が枝分かれと非結晶学的な方位への再配向を繰り返しながら、空間を充填してできた微結晶集合体であり（図 1 a），高分子熔融体など高粘性媒質からの結晶化で普遍的にみられる構造である。結晶性高分子材料の基本構造であることから、その形成機構の解明は応用上も非常に重要であった。

我々は、高分子微結晶の枝分かれと再配向の機構に焦点を絞り、成長界面近傍の媒質内に自発的に形成される勾配場の役割を検証した。勾配場としては、成長界面から排除された不純物の組成場、結晶-非晶密度差に由来する物質輸送勾配場（図 1 b）が想定されていた。そこで、勾配場下における **Fingering** 不安定性による枝分かれと、高分子鎖折り畳み面の内在歪みによる自発的再配向の動的結合を前提として、図 1 c のような枝分かれ-再配向が継続する機構を提案した。

不安定性による枝分かれでは、結晶臨界幅 λ と成長速度 V の間に以下の関係が成立する。

この関係の検証を以下の系で行った。

$$\lambda \propto (\gamma k/V)^{1/2}$$

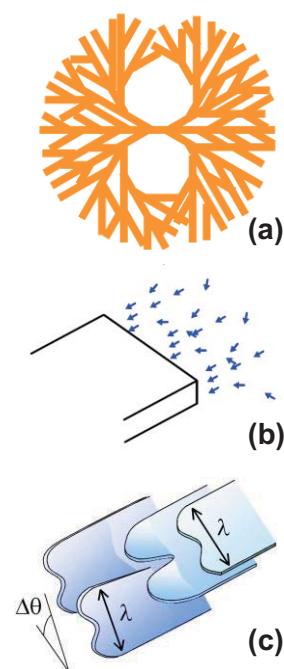


Fig. 1 (a) Spherulite with branching & re-orientation of crystallites. (b) Mechanical gradient field ahead of the growth front. (c) Dynamical coupling of fingering instability and self-induced twisting.

ただし、 γ は界面張力、 k は媒質の易動度。

また、球晶には図 2 a のような同心円状のリング縞や斑模様の内部構造が現れる。上記の動的結合モデルは、これら内部構造の特徴的な長さが、その構成単位であるラメラの大きさで決められるとするモデルである。この関係についても同様に検証した。

1. 図 2 a のリング球晶 (Polyethylene PE [1,2], Polyvinylidene fluoride PVDF [3], Polyoxymethylene POM, Polycaprolactone PCL) および非リング球晶 (it-Polybutene1 iPB1 [4,5], it-Polystyrene iPS [5,6]) におけるラメラ幅 (図 2 b) と成長速度の、温度と分子量に対する依存性の評価を行い、上式の予想を成功裏に検証し、物質輸送勾配場が強く作用していると結論した。これは数十年来不明であった球晶形成機構に関する決定的な実験的検証であり、非常に重要な成果である。また一方で、球晶内部構造の特徴的な長さが、実際に構成単位の大きさで決まることも見いだした。すなわち、従来別個に議論されてきた球晶形成機構と (リング縞幅等の) 内部構造形成機構が実は強く関連しており、両機構を同時に説明する我々のモデルが非常に有効であることが本成果により明らかにされた。さらに、高分子鎖折りたたみ表面の内在歪みに由来する弾性変形による再配向機構について、

PCL リング球晶への微量添加高分子の強い影響の実験的評価、および弾性変形の古典モデルと我々のイス型モデルの数値モデリングによる評価を行った。

2. 成長界面不安定性の抑制効果が期待される外場 (温度)

勾配下における定常成長を行い、内部構造が外場勾配に強く影響されることを見いだした。この成果は、成長界面近傍に形成される勾配場が、球晶構造形成に決定的な役割を果たしていることを示す結果である。

3. $0.1\mu\text{m}$ 以下の膜厚の薄膜媒質からの結晶化では、高分子供給のために形成される物質輸送勾配場が構造形成に決定的な役割を果たしていることは自明である。また一方で、薄膜であるための空間拘束により、微結晶再配向が抑制され、枝分かれした結晶が隣り合って成長するセル構造が発達する (図 2 c)。我々は、セル幅がバルク溶融体からの結晶化における微結晶幅と同じ変化を示すことを確認した。これは、薄膜からの結晶化と同様な物質輸送勾配場がバルク溶融体内でも作用していることを確認する成果である。

2-2. 高分子超薄膜からの結晶成長

結晶性・非晶性ポリスチレンブレンド超薄膜からの結晶成長を検証した。結晶成長に伴い非晶成分が脱濡れ的に相分離し、結晶周囲にリム状バンクを形成するなどのモルフォロジーの特徴が明らかになった (図 3)。また、分岐特性長や成長速度の分子量依存性は非晶成分の絡み合い臨界分子量を境に大きく変化することが明らかになった。高分子量領域においては粘性流動支配で予想される単純な分子量依存性を示さなかったが、これは超薄膜化による粘性挙動の特異性が観察されたと推定した。また臨界分子量以下では非晶成分の相互拡散が

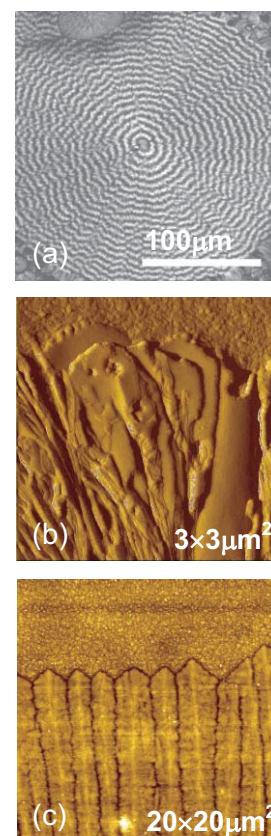


Fig. 2 (a) Ringed spherulite of PVDF, (b) Lamellar crystals at the growth front of PE, (c) Cellular structure in a thin film (~60nm) of iPB1.

パターン形成に支配的な効果を有することが示唆された。

次に、高分子超薄膜での物性異常や遅い構造緩和と関係して、融点以上での薄膜アニール処理が、その後の結晶成長に及ぼす効果を検証した。真空下でのアニール時間が10時間程度を超えると、約50 nm以下の超薄膜領域において結晶分岐特性長と成長速度が増大することを明らかにし、アニール処理による高分子超薄膜の構造緩和について議論した。アニール薄膜では膜厚50~300 nmにおいて成長振動を伴った同心円状モルフォロジー (図4) が出現することを見いだした。リングを形成するラメラ積層の増減周期、成長速度等の膜厚変化などを詳細に検討し、膜厚に伴う成長速度変化に極大が存在する場面があることを明らかにした。このような結晶成長様式の変化、時空パターンの形成は、アニール処理による分子鎖切断と低分子量成分の増加が引き起こす薄膜粘弾性挙動の変化がもたらすと結論した。

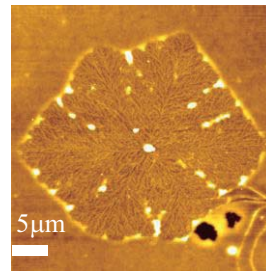


Fig. 3 iPS/aPS ブレンド超薄膜 (15nm) から成長した iPS 結晶の AFM 像。分岐構造と結晶周囲のバンク形成。

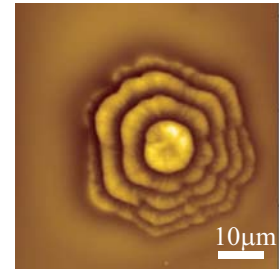


Fig. 4 iPS リング結晶の AFM 像：融解アニール40時間膜厚 60nm 成長温度 180°C。

2-3. タンパク質の結晶成長過程における凝集体形成と結晶形

良質で大型のタンパク質の結晶は、タンパク質分子の立体構造を X線結晶構造解析法によって解明する際に必要不可欠なものである。しかし、タンパク質分子の複雑な構造と相互作用を反映して、その作成は容易ではない。例えば、タンパク質結晶化の際の大きな問題として、多結晶化がある。タンパク質はしばしば、針状や板状の微結晶の集合体として結晶化するが、このような多結晶は構造解析には使用できない。また、多結晶が析出する結晶化条件のごく近傍に単結晶の析出する結晶化条件も存在することが経験的に知られているが、具体的にどのような要因が単結晶化と多結晶化を分けるのか、そのメカニズムについてはほとんど分かっていない。本研究では、共焦点顕微鏡に組み込んだ蛍光相関分光法(FCS)を用いて、結晶表面付近のタンパク質分子の拡散係数を測定し、その情報から溶液の分散状態と多結晶化の関係を明らかにすることを目指した[7]。図5は、二種類の結晶に対してFCSを適用した結果である。まず単結晶の結晶表面近傍では、レーザーが結晶と重なるまで通常溶液と変わらない自己相関関数が得られた [図5 a,c]。これは、単結晶の表面のごく近

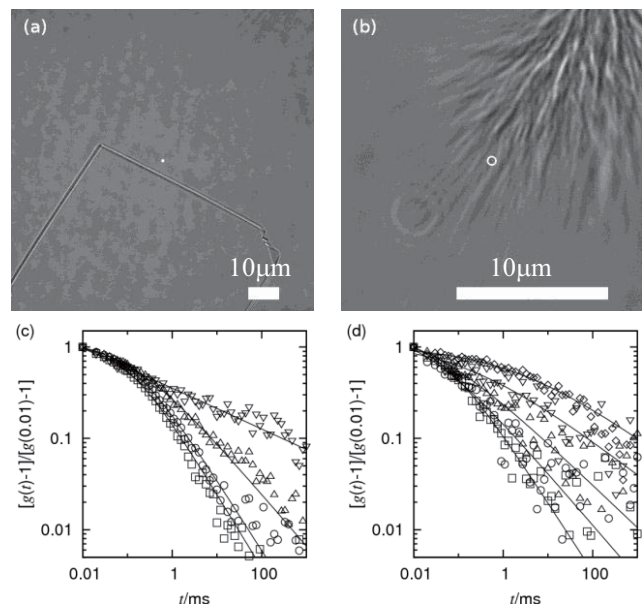


Fig. 5 リゾチーム結晶成長過程に対する FCS。(a) 単結晶、(b) 針状球晶。白丸はビームサイズ。(c) 単結晶近傍の自己相関関数。結晶までの距離は、□3.7、○0.8、△0.5、▽0.1μm。(d) 針状球晶先端および内部の自己相関関数。固定レーザーによる同位置測定結果。測定タイミングは、□ (結晶先端) を 0h として ○0.1、△0.2、▽0.5、◇6.9h。□以外は針状球晶の内部。

図5は、二種類の結晶に対してFCSを適用した結果である。まず単結晶の結晶表面近傍では、レーザーが結晶と重なるまで通常溶液と変わらない自己相関関数が得られた [図5 a,c]。これは、単結晶の表面のごく近

傍まで分子は溶液内を自由に拡散していることを示している。一方、針状球晶の内部にレーザ一位置を固定して測定した自己相関関数は、時間の経過とともに長いテイルを持つようになった。しかもこのテイルは結晶が成長を続ける約 1 日の間だけ存在し、その後、針状球晶内部の同じ点を測定しているのにも関わらず、通常溶液からの自己相関関数に戻った。自己相関関数がテイルをもつことは、遅い拡散係数をもつ粒子の存在を示している。これは、リゾチーム分子が緩やかに結合した凝集体を形成している状態であると考えられる。この凝集体は一時的に形成されるもので、結晶の成長に伴って最終的には分解される。この段階で、針状晶は分岐を停止し、単結晶として成長する。このことから、この凝集体の存在と針状球晶の形成には深い関係があることが示唆される。これらの結果を元に、凝集体の存在が結晶成長を不安定化させ、結晶の分岐を促すモデルを提案した。我々のモデルが正しければ、凝集体の形成を制御することで球晶成長を防ぎ、単結晶を作成することが可能となり、新しい結晶化手法としての利用が期待できる。

2-4. アスコルビン酸の結晶成長界面で観られるフラクタル的な衝突について

アスコルビン酸水溶液（またはメタノール溶液）からの、溶媒の蒸発による（2 + 1）次元的結晶成長では、環境湿度を変えることによって、結晶成長モードが変化し、多彩な結晶形態の形成が引き起こされる[8]。例えば、等温条件下で湿度をコントロール・パラメータとして上げていくと、結晶成長界面の進行が、定速進行の状態から、進行と停止を周期的に繰り返す状態へと転移する。このような条件下での、成長界面同士の正面衝突時に起こるパターン形成について詳細に検討した結果、形態転移湿度近傍で定速進行している界面同士が近づくと、両界面が同期して進行と停止を繰り返す状態へと遷移することを見いだした。このとき形成される結晶サイズは、図 6 のように界面同士が近づくと小さくなるのがわかった。界面が境界となった閉領域内にある溶液からの結晶成長であるため、結晶化に伴う溶質の消費や溶媒の蒸発と共に、溶液の高さが徐々に低くなる。そこで、進行・停止の繰り返される周期が、溶液高さに依存することに由来するパターン形成であると結論した（図 6 b）。

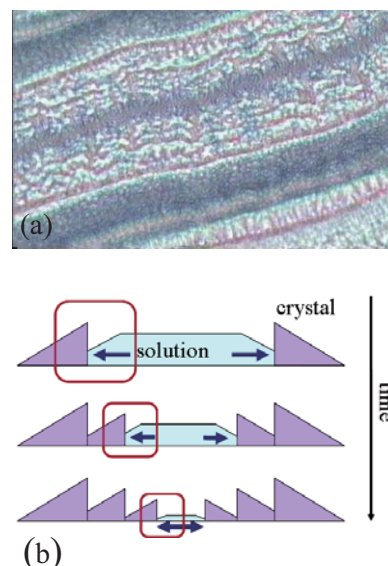


Fig. 6 (a) フラクタル成長の光学顕微鏡像（幅 160 μ m）。
(b) 界面衝突の模式図。

<参考文献>

- [1] Toda A, Okamura M, Taguchi K, Hikosaka M, Kajioka H: *Macromolecules*, 2008 **41** 2484.
- [2] Toda A, Taguchi K, Kajioka H: *Macromolecules*, 2008 **41** 7505.
- [3] Toda A, Taguchi K, Hikosaka M, Kajioka H: *Polymer J*, 2008 **40** 905.
- [4] Kajioka H, Hikosaka M, Taguchi K, Toda A: *Polymer*, 2008 **49** 1685.
- [5] Kajioka H, Yoshimoto S, Gosh RC, Taguchi K, Tanaka S, Toda A: *Polymer*, 2010 **51** 1837.
- [6] Kajioka H, Yoshimoto S, Taguchi K, Toda A: *Macromolecules*, 2010 **43** 3837.
- [7] Tanaka S: *J. Chem. Phys.*, 2010 **133** 095103.
- [8] Yamazaki Y, Yoshino H, Izui M, Sato Y, Matsushita M: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009 **78** 074001.