

平成 21 年 4 月 25 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：18068014

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Non-Equilibrium Structural Evolution in Crystallization from Viscoelastic Soft Matter

研究代表者

戸田 昭彦 (TODA AKIHIKO)

広島大学・大学院総合科学研究科・教授

研究者番号：70201655

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマター，高分子，タンパク質，結晶化，パターン形成

1. 研究計画の概要

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力学の立場を機軸とした、ソフトマター結晶化の研究が待たれていた。本研究では、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、結晶配向や成長速度の自励振動、固液界面不安定性、結晶分岐の時空パターン、粘弾性時空構造内での結晶化など、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力学に焦点を当て、多くのソフトマター材料の基本構成要素である結晶集合体の形成過程を、ソフトマター粘弾性に立脚した機構によって解明している。

2. 研究の進捗状況

(1) 合成高分子は分子鎖が折り畳まれたラメラ晶として結晶化し、ラメラ晶が分枝と再配向を繰り返しながら三次元空間を充填することで、球晶と呼ばれる高次構造が形成される。高分子球晶形成機構に関する新たな提案として、成長界面不安定性が高分子鎖の折り畳み歪みと動的に連携しておこる機構を取り上げた。これまで成長界面不安定性に関する肯定的な検証はなされていなかったが、顕

微鏡法を駆使して、球晶成長界面におけるラメラ晶の直接観察を系統的に行うことに初めて成功し、不安定性の定量的な実験的検証が得られた。不安定性を引き起こす要因が、結晶-非晶の密度差に由来する圧力勾配場であることも新たに発見された。

また、特徴的なパターンをもたないために理解が進んでいなかった一般の球晶の内部構造について、斑模様配向相関の特性長による定量化に初めて成功した。

さらに高分子球晶内部構造が、構成要素である微結晶のサイズで決定されるとするモデルの実験的検証に成功した。

一方で、結晶性/非晶性高分子ブレンドの nm 超薄膜で、非晶性高分子の分子量増加に伴う結晶分岐構造の微細化を明らかにした。この効果は、物質流動の不安定性に由来する分岐構造形成を意味する。

(2) ゲル状水溶液からのアスコルビン酸の結晶成長において、成長先端における溶液流れのその場観察により、溶液流動と結晶成長との結合が成長速度の周期的変動を引き起こす原因であることを見いだした。また、2種の異なる結晶集合体の共存が見いだされ、幾何学的考察による相境界の特徴付けに成功した。

(3) ソフトマターによって形成された微小空間中におけるタンパク質結晶化の例として、ゲルに拘束された溶液からの結晶成長、コロイド結晶によって形成された微小空間中に分散したタンパク質粒子のダイナミクス、水溶性高分子溶液中に分散したタンパク質の結晶化挙動について、粘弾性環境から受ける影響を検討した。結晶化挙動が場に強く影響されることを、共焦点レーザー顕微鏡による

測定で明らかにした。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に進展している

(理由)

(1) 結晶性高分子による球晶形成機構に関して以下の大きな成果があった。

①結晶化に伴う自発的勾配場による界面不安定性と高分子鎖の折り畳み歪みが動的に結合する機構を新たに提案し、球晶成長先端における高分子結晶の直接観察により、その機構を初めて検証することに成功した。

②特徴的なパターンをもたない球晶の内部構造を定量的に特徴付けることに成功した。

③球晶内部構造が構成要素である高分子微結晶のサイズにより決定されることとして、統一的に説明できることを実験的に検証した。

以上は、高分子球晶の研究が始まって以来、数十年來の課題とされてきた難問に対する説明と実験的検証に成功したという点において、非常に大きな成果である。

また、結晶性/非晶性高分子ブレンドの超薄膜からの結晶化、ゲル状水溶液からのアスコルビン酸結晶成長や、ソフトマターで形成された微小空間中におけるタンパク質結晶化についても、上記2の進捗状況で記した成果が得られており、全体としておおむね順調に進展していると判断できる。

4. 今後の研究の推進方策

基本的には当初の計画通り、平成20年度までの実験的・理論的研究を継続して行い、ソフトマター自身のつくる粘弾性ネットワーク場の影響下における結晶化について、対象を結晶性高分子、有機分子、タンパク質分子とした研究を引き続き行う。結晶性高分子の実験的研究は戸田、田口および現在研究支援者として活躍中の梶岡寛が担当する。特に、超薄膜からの結晶化については田口が担当する。有機分子の結晶化実験は山崎が担当する。タンパク質分子の結晶化実験は田中が担当する。全ての実験は既設の装置を用いる。理論的モデルの構築、数値計算実験は山崎、梶岡、田中、田口、戸田が担当する。

(1) 結晶性高分子の結晶化に伴う時空パターン形成における組成勾配、圧力勾配、温度勾配、超薄膜内での流動など、高分子溶融体・固体の粘弾性的性質と相関する場の効果について、実験的な検証を進め、総括する数理モデルを構築する。

(2) ゲル状水溶液からのアスコルビン酸結晶成長ダイナミクスについて、成長速度や溶液の流速等をその場観察することにより定量的な特徴付けを行い、結晶化と流動の動的結合を考慮した結晶成長理論を構築する。

(3) 複雑な系としての高分子溶液-コロイド

混合系における、結晶化などの相挙動と拘束されたコロイドのダイナミクスの関係を詳細に考察する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計4件)

R. C. Gosh, A. Toda, S. Tanaka: The effect of NaCl on the eutectic phase behavior of aqueous poly(ethylene glycol) solutions, *POLYMER* **50**, 1304-1310, 2009, 査読有

A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka: Instability-Driven Branching of Lamellar Crystals in Polyethylene Spherulites, *Macromolecules* **41**, 7505-7512, 2008, 査読有

A. Toda, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka: Branching and Higher Order Structure in Banded Polyethylene Spherulites, *Macromolecules* **41**, 2484-2493, 2008, 査読有

H. Kajioka, M. Hikosaka, K. Taguchi, A. Toda: Branching and Re-orientation of Lamellar Crystals in Non-Banded Poly(butene-1) Spherulites, *POLYMER* **49**, 1685-1692, 2008, 査読有

[学会発表] (計4件)

山崎義弘, アスコルビン酸の結晶成長における温度-湿度依存性と共存パターンについて, 日本物理学会第64回年次大会, 2009年3月30日, 東京都

田口 健, 高分子ブレンド超薄膜からの結晶成長, 日本物理学会 第64回年次大会, 2009年3月28日, 東京都

田中晋平, コロイド結晶内に閉じこめられた小コロイドの拡散挙動, 特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成」第3回領域研究会, 2009年1月8日, 福岡市

A. Toda, Branching and Re-orientation of Lamellar Crystals in Polymer Spherulites, The 42nd IUPAC World Polymer Congress, MACRO 2008, 2008年7月1日, Taipei (台湾)