

機関番号：15401

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ~ 2010

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

研究成果の概要（和文）：

結晶性高分子，タンパク質分子，有機分子を対象物質とし，微結晶集合体の非平衡構造形成機構について，ソフトマター粘弾性場が結晶化に伴い形成する自発的勾配場に着目し，固液界面不安定性，結晶分岐の時空パターン，ナノメートルオーダーの超薄膜における空間拘束，結晶成長界面近傍における分子拡散ダイナミクス，結晶配向・成長速度の自励振動等について，その物理的意味・役割を非線形非平衡力学の立場から明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Owing to the self-organized viscoelastic field, soft materials crystallize under conditions far from equilibrium, which leads to the evolution of various spatio-temporal patterns. On the basis of the recent developments in the field of non-linear and non-equilibrium dynamics, we examined the crystallization process of crystalline aggregates of such as semi-crystalline polymers, organic molecules, and proteins. In this project, the meaning and the role of the following processes and phenomena in the crystallization were clarified: morphological instability at the growth front, spatio-temporal patterns of branching and re-orientation of crystallites, confined geometry set by nm-size thickness in ultra-thin film, molecular diffusion dynamics at the growth front, self-excited oscillation of crystal orientation and growth rate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	22,100,000	0	22,100,000
2007年度	24,400,000	0	24,400,000
2008年度	14,000,000	0	14,000,000
2009年度	7,600,000	0	7,600,000
2010年度	7,800,000	0	7,800,000
総計	75,900,000	0	75,900,000

研究分野：ソフトマテリアル物理

科研費の分科・細目：

キーワード：結晶性高分子，タンパク質分子，有機結晶，非平衡パターン，球晶，超薄膜，勾配場，蛍光相関分光法

1. 研究開始当初の背景

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とされる。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。実際，粘性液体中の有機結晶成長に関する研究

から始まる 19 世紀以来の長い歴史の中で，数多くの多彩な時空構造が報告されているが，その成因が明らかにされた例は少ない。構造形成機構の解明には，自励振動，形態不安定性，複雑な時空パターンなど，いわゆる非線形非平衡系でみられる時空構造としての理解が重要となる。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た、ソフトマター結晶化の研究が待たれている状況にあった。

2. 研究の目的

上記背景のもと、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動力学の解明を目指す。実験手法としては、時空構造の観察・制御が可能なシステムを立ち上げ、光学顕微鏡法等によるダイナミクス「その場」観察に加えて、構造を瞬間凍結した後に電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡による観察を行う。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することを目的とする。

3. 研究の方法

(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

高粘度の溶融体から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、組成勾配、圧力勾配、温度勾配など、高分子溶融体・固体の粘弾性的性質と相関する場の勾配下での成長界面不安定性発現の機構を明らかにするために、以下のアプローチを行った。

結晶/非晶高分子ブレンドにおける分子量依存性を検討する。粘度と拡散係数の分子量依存性の違いを利用することで、組成勾配場と圧力勾配場の区別が可能となった。

ガラス転移点近傍での Einstein 関係式の破れを利用する。すなわち、温度依存性について、粘度と拡散係数の違い(decoupling)を用いた。

外場としての温度勾配の効果を検討する。温度勾配下で試料を定速移動させることで、成長速度を一定に保つ系が実現できる。このとき、結晶成長界面の不安定化が抑制される効果が期待された。

ホットステージを用いた静置場での等温結晶化や、温度勾配下での低速微動による結晶化では光学顕微鏡法による μm オーダーでの「その場」観察を行った。また、温度ジャンプ型急冷装置を用いて高時間分解能で成長途中の構造を凍結し、表面エッチングにより成長界面を浮き立たせ、走査型プローブ顕微鏡法による nm オーダーでの観察を行った。

(2) 高分子超薄膜からの結晶成長

高分子超薄膜結晶成長における分岐パターン形成メカニズムの解明のため、高分子薄膜の粘弾性特性が結晶分岐機構へ及ぼす効果を検証した。まず、結晶性ポリスチレン(iPS)

/非晶性ポリスチレン(aPS)のブレンド薄膜試料からの結晶成長を研究した。ブレンド試料のaPS分子量を広範囲にわたって変化させることで薄膜の粘弾性が成長キネティクス、分岐構造に及ぼす効果について調べた。次に、ポリスチレン高分子薄膜の融点近傍におけるアニール処理とその処理時間がその後の薄膜結晶成長パターン形成に及ぼす効果を調べた。

(3) タンパク質結晶成長界面における動的過程

水溶液中で進行するタンパク質の結晶成長過程を追跡するために、蛍光相関分光法を用いたタンパク質分子の拡散係数測定を行った。タンパク質分子の拡散係数は、分子の集合状態や分子間の相互作用に敏感に反応するため、拡散係数から溶液中の分子状態を推定することができる。さらに蛍光相関分光法は、集光したレーザー焦点における蛍光強度揺らぎを測定するものであり、その空間分解能はレーザー焦点サイズである。このため、溶液中の分子状態をサブマイクロメートルの高空間分解能でスキャンすることが可能である。特に結晶表面近傍における分子状態と、結晶成長の関係について詳細な実験を行った。

(4) 有機結晶の成長における非平衡パターン形成

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。また、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。さらに、水溶液からの結晶成長に対して温度と湿度を軸にした形態相図を作成し、低湿度の際に得られる共存パターンについての特徴を調べた。

4. 研究成果

(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

結晶性高分子の溶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1a)、高分子溶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

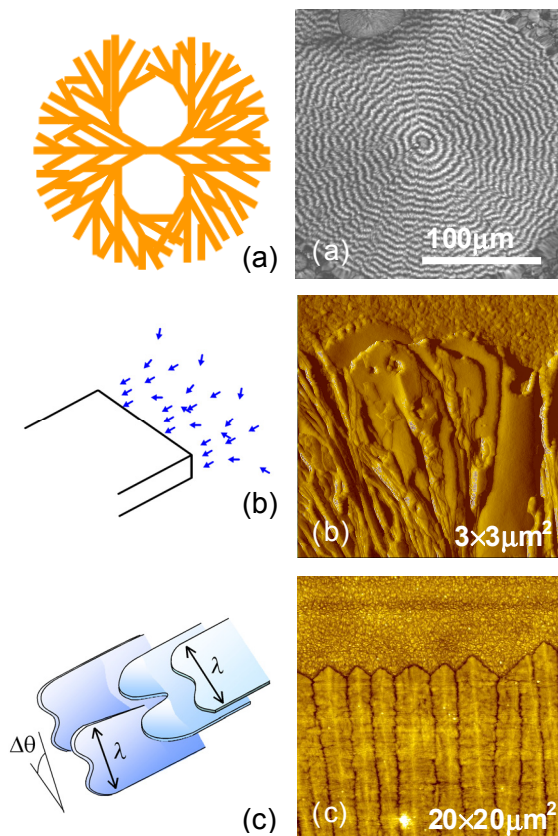


図1 (a) 微結晶の枝分かれと再配向による球晶形成の概念図, (b) 結晶成長先端における媒質補給(矢印)を駆動する圧力勾配場, (c) フィンガリング不安定性と自発的の微結晶擦れの動的結合による枝分かれと再配向

図2 (a) ポリフッ化ビニリデンのリング球晶の偏光顕微鏡像, (b) ポリエチレン球晶成長先端におけるラメラ結晶の AFM 像, (c) it-ポリブテン1 薄膜 (~60nm 厚)からのセル構造結晶化

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1b)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1c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。

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

この関係の検証を以下の系で行った。ただし、 γ は界面張力、 k は媒質の易動度で決

まる係数である。

また、球晶には図2a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。

図2aのリング球晶(ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリオキシメチレン、ポリプロラクトン)および非リング球晶(it-ポリブテン1, it-ポリスチレン)におけるラメラ幅(図2b)と成長速度の(ガラス転移温度近傍を含む)温度依存性と(ブレンドによる)分子量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、ポリプロラクトンの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。

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。

0.1 μm 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、枝分かれた結晶が隣り合って成長するセル構造が発達する(図2c)。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) 高分子超薄膜からの結晶成長

it-ポリスチレン(iPS)/at-ポリスチレン(aPS)のブレンド超薄膜からの結晶成長では、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の盛り上がりを形成するなどモルフォロジー的特徴を示すことが明

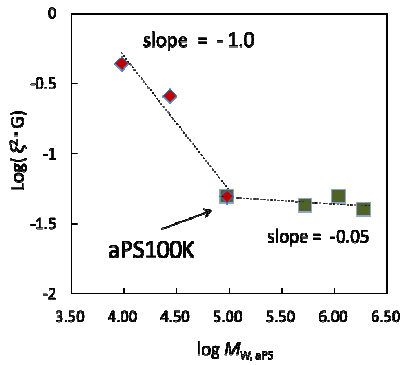


図3 . iPS/aPS ブレンド薄膜における分岐特性長の分子量 M_w 依存性。 2G vs. M_w (G ; 成長速度) 両対数プロット

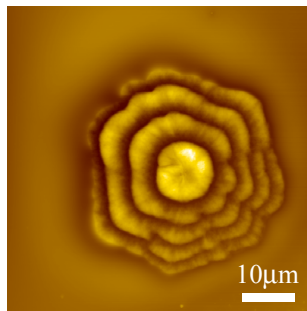


図4 . iPS リング状結晶の AFM 像 (250 でのアニール 40 時間、膜厚 60nm、成長温度 180)

らかになった。それらの特徴はブレンド分子量や膜厚に依存して系統的に変化し、膜の粘弾特性が成長パターンに影響を及ぼすことを示した。ブレンド薄膜における結晶分岐構造の特性長や成長速度の分子量依存性が、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を初めて見出した(図3)。高分子量側領域においては粘性流動に支配された場合の単純な分子量依存性を示さず、相分離挙動の影響もしくは超薄膜における粘性挙動の特異性が出現したものと推定された。一方、臨界分子量以下の領域での分子量依存性は非晶成分の相互拡散がパターン形成に支配的であることを示唆した。

融点近傍での *it*-ポリスチレン超薄膜アニール処理による結晶成長への影響を調べた結果、真空下でのアニール時間が 10 時間を超えると、超薄膜領域においては結晶分岐特性長と成長速度が増大することが明らかになった。この結果はアニール処理による高分子超薄膜の粘弾性変化を意味する。さらにアニール薄膜では膜厚 50~300 nm の領域において成長の振動を伴った同心リング状モルフロジーが出現することを見いだした(図4)。このリングはラメラ結晶積層の増減によって形成され、そのリング周期は膜厚にもなって増大していくことも明らかにした。

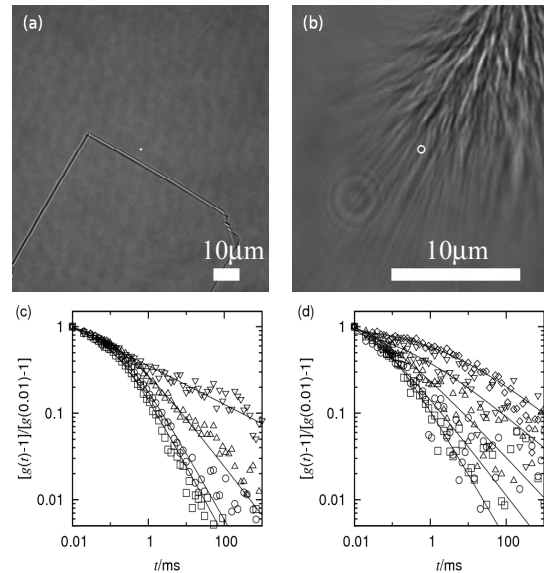


図5 . リンゲ状結晶成長過程に対する FCS。(a) 単結晶, (b) 針状球晶。白丸はビームサイズ。(c) 単結晶近傍の自己相関関数。結晶までの距離は, 3.7, 0.8, 0.5, 0.1 μ m。(d) 針状球晶先端および内部の自己相関関数。固定レーザーによる同位置測定結果。測定タイミングは, (結晶先端)を 0h として 0.1, 0.2, 0.5, 6.9h。 以外は針状球晶の内部。

アニール試料の分子量分析結果から、高温処理の熱分解による分子鎖切断と低分子量成分の増加による薄膜粘性の低下が、結晶成長様式の変化、時空間パターンの変化をもたらしていることを明らかにした。

以上、ブレンドやアニール処理がもたらす分子量変化は超薄膜の相分離や粘性流動の変化を引き起こすことで高分子薄膜の結晶成長に複雑に寄与し、分子量の低下は分岐構造の増大と薄膜特有のパターン形成をもたらすことが明らかになった。

以上の成果は国内外における初めての報告であり、高分子薄膜のナノテクノロジーにおける応用においても重要な意義を有する。今後、本研究で得られた知見の利用とその結果を説明する詳細なモデルの構築を通じて、高分子超薄膜の構造形成に及ぼす粘弾性挙動の理解と、時空間構造パターン制御技術の発展が期待される。

(3) タンパク質結晶成長界面における動的過程

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。そこで、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旨とした。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ー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。

(4) 有機結晶の成長における非平衡パターン形成

アスコルビン酸水溶液からの結晶化において、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た。図6は水溶液から成長した場合の相図であり、相図の低湿度領域(図の)で観られる共存パターンの形成過程(結晶の成長界面)が図7に示されている。観察により、領域 の成長速度の方が領域 よりも速く、領域 では結晶が溶液内で成長した後に結晶表面が乾燥するのに対し、領域 では成長と乾燥が同時に起こることが確認できた。また、相図の低湿度領域で観られる特徴的な共存パターンが図8に示されている。このようなパターンは2つの異なる領域(・)の

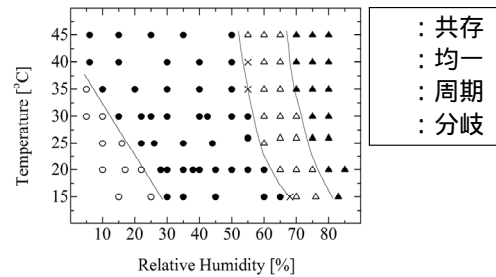


図6. アスコルビン酸の水溶液成長形態図

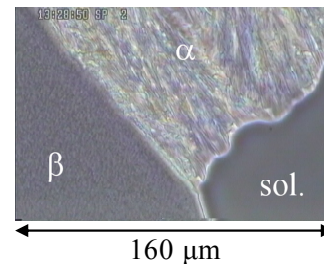


図7. 低湿度領域(図6の)で観られる共存パターンの形成過程

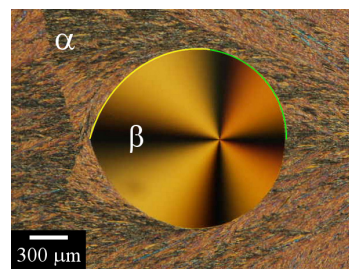


図8. 低湿度領域で観られる特徴的な共存パターン

境界により特徴付けられ、初等幾何的な議論により数学的に特定することができる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計32件)

1. H. Kajioka, K. Yamada, K. Taguchi, A. Toda, "Molecular weight dependence of growth and morphology of it-poly(butene-1) spherulites", *Polymer*, **52** (2011) 2051-2058 査読有.
2. K. Yamada, H. Kajioka, K. Nozaki, A. Toda, "Morphology and growth of single crystals of isotactic polypropylene from the melt", *J. Macromol. Sci. Phys.*, **50** (2011) 236-247 査読有.
3. H. Kajioka, S. Yoshimoto, K. Taguchi, A. Toda, "Morphology and Crystallization Kinetics of it-Polystyrene Spherulites", *Macromolecules*, **43** (2010) 3837-3843 査読有.

4. H. Kajioka, S. Yoshimoto, R.C. Gosh, K. Taguchi, S. Tanaka, A. Toda, "Microbeam X-ray diffraction of Non-Banded Polymer Spherulites of it-Polystyrene and it-Poly(butene-1)", *Polymer*, **51** (2010) 1837-1844 査読有.
5. S. Tanaka, "Slow molecular dynamics close to crystal surfaces during crystallization of a protein lysozyme studied by fluorescence correlation spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, **133** (2010) 095103-1-9 査読有.
6. Y. Yamazaki, H. Yoshino, M. Izui, Y. Sato, M. Matsushita, "Humidity-temperature dependence of domain growth of ascorbic acid crystal", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2009) 074001 (6 pages) 査読有.
7. R.C. Gosh, A. Toda, S. Tanaka, "The effect of NaCl on the eutectic phase behavior of aqueous poly(ethylene glycol) solutions", *Polymer*, **50** (2009) 1304-1310 査読有.
8. A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka, "Instability-Driven Branching of Lamellar Crystals in Polyethylene Spherulites", *Macromolecules*, **41** (2008) 7505-7512 査読有.
9. H. Kajioka, M. Hikosaka, K. Taguchi, A. Toda, "Branching and Re-orientation of Lamellar Crystals in Non-Banded Poly(butene-1) Spherulites", *Polymer*, **49** (2008) 1685-1692 査読有.
10. A. Toda, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, "Branching and Higher Order Structure in Banded Poly(vinylidene fluoride) Spherulites", *Polymer J.*, **40** (2008) 905-909 査読有.
11. A. Toda, M. Okamura, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, "Branching and Higher Order Structure in Banded Polyethylene Spherulites", *Macromolecules*, **41** (2008) 2484-2493 査読有.

[学会発表](計 89 件)

1. 戸田昭彦, 勾配場からの高分子結晶化, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 16 日, 札幌市
2. A. Toda, "Formation of polymer spherulites by a gradient field", International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, 2010 年 8 月 18 日, 奈良市
3. 田中晋平, タンパク質溶液の相挙動と結晶成長, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 28 日, 熊本市
4. A. Toda, "Formation Mechanism of Polymer Spherulites: Morphology", 2009 International Discussion Meeting on Polymer Crystallization, 2009 年 8 月 14 日 上海 (中華人民共和国)
5. 山崎義弘, 出井真知子, 佐藤有希子, 吉野弘記, 松下貢, 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

6. 戸田昭彦, 高分子球晶の形成機構: 自発的勾配場の役割, 第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 24 日, 大阪市
7. 戸田昭彦, 結晶性高分子の高次構造形成, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 盛岡市
8. 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, 台北 (台湾)
9. 田中晋平, タンパク質溶液の液体-液体相分離と結晶化, 計算機センター特別研究プロジェクト『結晶成長の数理』第二回研究会, 2007 年 12 月 27 日, 東京都
10. A. Toda, "Branching in spherulites of chain folded polymer crystals: Periodic rings and correlation length", American Chemical Society 234th National Meeting, 2007 年 8 月 19 日, Boston (米国)
11. A. Toda, "Growth Kinetics and Morphology of Polymer Crystals", 2007 APS March Meeting, "Polymer Crystallization: 50 years of Chain Folding", 2007 年 3 月 5 日, Denver (米国)

[図書](計 3 件)

1. 戸田昭彦, 田口健, 山崎義弘, NTS, 自己組織化ハンドブック, 2009, 244-248.

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

田中 晋平 (TANAKA SHINPEI)
 広島大学・大学院総合科学研究科・
 准教授
 研究者番号: 40379897

田口 健 (TAGUCHI KEN)
 広島大学・大学院総合科学研究科・
 准教授
 研究者番号: 60346046
 (H20)

山崎 義弘 (YAMAZAKI YOSHIHIRO)
 早稲田大学・理工学術院・准教授
 研究者番号: 10349227

(3) 連携研究者

()

研究者番号: