第10回 高分子物理学研究会 (2022)



- 日時: 2022 年 8 月 27 日 (土) · 28 日 (日)
- 場所: KKR びわこ

主催: 京滋ソフトマター研究会

はじめに

プラスチックに代表される高分子材料は、その優れた機能性・成形性・経済性・エコロジー性のため 現代の日常生活において欠かせない材料であり続けている。一方で、約1世紀にわたり爆発的に増大し たプラスチックはその安定性ゆえ、環境に拡散、蓄積して海洋汚染に代表される環境問題を引き起こす ことが近年問題視されている。だからこそ、その材料開発・改良のための基礎となる高分子鎖の物理的な ふるまいについての理解が重要であることは依然として何ら変わりはない。物理学の一分野たる「高分 子物理学」が古くから存在し続けている意義はそこにある。高分子物理学は近年、液晶、コロイド、エマ ルジョン、粉体など広範な領域とともに"ソフトマター物理"という名前で一括りにされることが多い が、その中でも高分子物理学の重要性は抜きん出ていると言っても過言ではないだろう。

平成から令和へと時代を跨ぐ日本経済の低迷、コロナ禍の発生と長期政権の終焉、国際紛争の拡大、 学問への政治・経済界の介入等、大学の基礎研究・教育を取り巻く環境は近年ますます厳しさを増してい る。法人化以降の大学改革の名の下に、国立大学では運営費交付金の削減とそれを補うための外部資金 獲得競争に駆り立てられ、格差社会の縮図が大学内、大学間にも影を落とし、その弊害は社会に認知され るまでに至ってきた。

本研究会は、高分子物理学・ソフトマター物理学の諸問題を、競争的資金に代表される外的制約の下 で研究するのではなく、各研究者の関心に従って自由に研究、議論する場として始められた。第1回高 分子物理学研究会を滋賀で開催したのは、奇しくも3.11(東日本大震災と福島原発事故)の直後の2011 年9月であった。その後、第9回を2019年に愛知県豊田市を開催したのを最後にコロナ禍のために2年 間中止とした。

コロナウイルスは変異を続け、依然として、感染第7波が日本列島を襲っている。本年は、研究会を 長年リードしてきた戸田昭彦先生が高分子学会賞を受賞された。そこで我々も社会の変化に対応し区切 り付けて前に進むべく、第10回となる本研究会を第1回と同じ滋賀において3年ぶりに開催することと した。

本研究会は、達成するべきテーマを掲げたワークショップではなく、様々なバックグラウンドを持つ 研究者が自由に議論を行うことが目的である。参加者には、議論への積極的な参加を願いたい。

第10回高分子物理学研究会

主催 京滋ソフトマター研究会
 代表 深尾 浩次(立命館大学)
 幹事 小西 降士(京都大学)

事 小西 隆士(京都大学)
 田口 健 (広島大学)

共催 東洋紡株式会社(山田 浩司)

目次

はじめに2
第 10 回高分子物理学研究会 案内4 アクセスマップ
プログラム
第 10 回高分子物理学研究会(2022) 参加者リスト8
予稿集

第10回高分子物理学研究会 案内

- 日時: 令和4年8月27日(土)·28日(日)
- 会場: KKR びわこ

〒520-0105 滋賀県大津市下阪本 1-1-1 電話 077-578-2020

アクセス

- ■JR唐崎駅(湖西線)下車、徒歩12分。
- J R 大津駅(東海道本線)から江若バス「堅田」方面で20分、「四ッ谷」下車、徒歩1分。 ■浜大津駅(京阪電車)から江若バス浜大津駅より堅田方面で約12分、四ツ谷下車徒歩1分。

<日程>

8月27日(土)

- 12:30-13:15 受付(KKR びわこロビー)
 - * 昼食は各自で済ませてからご参集下さい。(KKR レストランでの昼食は 2000 円~)
 - * KKR 宿泊者には昼食が用意されています。12:10 に KKR レストランにご参集ください。
- 13:20-13:25 開会あいさつ
- 13:25-14:50 セッション1
- 14:50-15:00 Coffee Break
- 15:00-17:00 セッション2
- 18:00-20:00 夕食

8月28日(日)

- 7:00-8:30 朝食
- 9:00-10:20 セッション3
- 10:20-10:30 Coffee Break
- 10:30-12:00 セッション4
- 12:00-12:05 閉会のあいさつ

解散

アクセスマップ

JR 唐崎駅 → KKR びわこ

- ・ 徒歩 12 分(約1km)
- タクシー(約600円)

KKR びわこ 〒520-0105 滋賀県大津市下阪本 1-1-1 電話 077-578-2020



プログラム

- 8月27日 (土)
- 12:30 ~13:15 受付 (KKR ロビー)

会場:KKR びわこ・クラブハウス

- セッション1 (口頭) (13:30-14:50) 座長: 猿山 靖夫
- #1 13:30-14:15 戸田 昭彦(広島大学)「高分子結晶化における構造発現とその融解機構」
- #2 14:15-14:50 小西 隆士(京都大) 「シンジオタクチックポリプロピレンにおける 微結晶凝集体形成を伴う高分子結晶化のキネティクスについて」
 - 14:50-15:00 Coffee Break
- セッション2 (口頭) (15:00-17:00) 座長: 深尾 浩次
- #3 15:00-15:40 山田 浩司 (東洋紡・総合研究所) 「秩序性の異なるアイソタクチックポリプロピレンα型結晶の 融解・再結晶化挙動」
- #4 15:40-16:20 小山 暁 (久留米高専) 「非晶高分子系のダイナミクスの評価:分子動力学シミュレーション」
- #5 16:20-17:00 田口 健 (広島大学) 「ポリプロピレン・コポリマーの結晶成長と融解挙動」
- 18:00 20:00 夕食

8月28日(日)

会場:KKR びわこ・クラブハウス

セッション3(口頭)(9:00-10:20) 座長:小西 隆士

- #6 9:00-9:40 横田 宏 (理研) 「熱的に駆動されるクロマチンループ生成の動力学とその妥当性」
- #7 9:40-10:20 武仲 能子 (産総研) 「高分子水溶液中で作製される液晶ネックレス構造」

10:20-10:30 Coffee Break

セッション4 (口頭) (10:30-12:00) 座長: 宮本 嘉久

- #8 10:30-11:00 伊藤 裕貴(立命館大理工) 「シアノビフェニル系液晶における温度勾配下でのマランゴニ対流」
- **#9** 11:00-11:30 登 弘樹 (立命館大理工) 「細孔内でのイオン液晶の相転移と構造変化」
- #10 11:30-12:00 深尾 浩次 (立命館大理工)「直流伝導成分に隠れた高分子誘電緩和過程の観測」

12:00-12:05 閉会の辞

12:05 解散

第10回高分子物理学研究会(2022) 参加者リスト

1	宮地 英紀	滋賀医大
2	宮本 嘉久	京都大学
3	猿山 靖夫	京都工芸繊維大学
4	戸田 昭彦	広島大学
5	深尾 浩次	立命館大学
6	橋本 雅人	京都工芸繊維大学
7	川口 昭夫	京都大学複合研
8	田口健	広島大学
9	小山 暁	久留米高専
10	小西 隆士	京都大学
11	武仲 能子	産業技術総合研究所
12	阪辻 和希	京都大学
13	横田 宏	理化学研究所
14	山田 浩司	東洋紡
15	古島 圭智	東レ
16	安田 周平	マツダ
17	伊藤 裕貴	立命館大学
18	登 弘樹	立命館大学

高分子結晶化における構造発現とその融解機構

広島大院先進理工 戸田昭彦

溶液やメルト中で糸毬状の形態をとる屈曲性の高分子が,規則正しく配列し直されて結晶化する際, 分子鎖長よりもはるかに短い10 nm程度の長さで折り畳まれて結晶化することで,独特の構造が単結晶 や微結晶の集合組織である球晶として発現する。折り畳み鎖結晶化がKellerらにより1957年に発見され て以来1-3,なぜ或いはどのようにして折り畳まれて結晶化するのかという問いに対しては,成長面上で の表面核形成律速に基づくLauritzen-Hoffmanモデル4)を端緒とした膨大な数の研究がなされてきた。折 りたたみ鎖単結晶 (FCC) の成長は表面核形成により生成された新たな層が成長すること(核形成-成 長)で進行し、瀬戸-Frankモデル⁵⁻⁷により記述される。また、折り畳み鎖部分間に生じうる立体障害に より、捻れ、巻き、球面などの様々な立体形状を取る高分子単結晶も多い。
⁸折り畳み鎖は非結晶学的 な方位への結晶捩れも引き起こし、結晶の枝分かれとカップルすることで、1つの単結晶が枝分かれ と再配向を繰り返すことになり、空間が微結晶集合体により球状に埋め尽くされた球晶と呼ばれる構 造が形成される。球晶は折り畳み鎖結晶が溶融体から成長する際に普遍的に見られる高次構造である。 結晶捩れの向きが一方向のとき、偏光顕微鏡下で同心円状の縞模様をもつバンド球晶が形成される。 一方,球晶形成に必要とされる結晶枝分かれ機構については,成長界面不安定性に基づくKeith-Padden の古典的モデル⁹がよく知られている。準安定なFCCの更なる特徴として、1次結晶化と呼ばれる試料 内が球晶で埋め尽くされる過程の後にも,再組織化と呼ばれる結晶の厚化や完全性の上昇による2次 的な結晶化が徐々に(log t 的に)進行する。

一方で、結晶化の逆過程となる融解に関しても、一般の結晶では、特殊な加熱法¹⁰により結晶内部から始まる融解を例外として、結晶の角から融け始めることで新たな表面を作らず進行できるので、結晶内の融解核形成のような活性化障壁は必要とされず、試料温度が融点に達すると、融点以上には過熱せず、結晶表面は融点に保たれたまま(熱拡散過程に律速されて)完了する過程であるとされている。この融解キネティクスに関しても、高分子結晶は融点以上に過熱しているのではないかという、Wunderlich¹¹ やKovacs¹²らによる指摘が古くからあった。10 nm程度の厚さの板状晶であるFCCは、Gibbs-Thomson効果により、熱力学的平衡融点以下で融ける準安定な状態にある。そのため、昇温によりFCCの融解過程を測定する際、より厚く安定な構造へと再組織化することで見かけの融点が上昇すると共に、融解-再結晶化-再融解サイクルが繰り返される非常に複雑な過程となる。すなわち、作成した結晶本来の融解キネティクスを計測するためには、十分安定な結晶の融解を見るか、再組織化や融解-再結晶化に時間的猶予を与えない高速昇温により計測する必要がある。近年開発されたチップセンサーによる高速熱測定法は、毎秒数千度程度の高速昇温で定量的に再現性よく融解過程を計測することができるため、融解キネティクス研究に適した手法となる。

以上のような高分子独自の折りたたみ鎖結晶化による構造発現に関する古典的モデルに基づく機構, あるいはその逆過程となる独特な融解キネティクスや融点近傍の高温状態における複雑な振る舞いに ついては、未解決のまま残されていた難題も数多い。今回、これらの話題への我々の取り組みについ て、以下の順番でその概略を紹介する。

- 1. 結晶成長様式とモルフォロジー¹³⁻¹⁵⁾
- 2. 球晶形成機構 (PE^{16,17)}, PVDF¹⁸⁾, iPB1^{19,20)}, iPS²¹⁾, PCL²²⁾)
- 3. 融解キネティクス23-28)
- 4. 融解・再結晶化・再組織化, Thermal Gibbs-Thomsonプロット²⁹⁻³⁸⁾

1 A. Keller: Phil. Mag., 2 (1957) 1171. 2) P. H. Till Jr.: J. Polym. Sci., 24 (1957) 301. 3) E. W. Fischer: Z. Naturforch., 12a (1957) 753. 4) J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen Jr., Treatise on Solid State Chemistry Vol. 3, N.B. Hannay Ed., pp. 497-614, Plenum Press (1976). 5) T. Seto, N. Mori, Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn. 12 (1969) 157. 6) F. C. Frank, J. Cryst. Growth 22 (1974) 233. 7) A. Toda, H. Kiho, H. Miyaji, K. Asai, J. Phys. Soc. Japan, 54 (1985) 1411. 8) B. Lotz, S.Z.D. Cheng, Polymer 46 (2005) 577. 9) H.D. Keith, F.J. Padden Jr., J. Appl. Phys. 34 (1963) 2409. 10) J. Chikawa, S. Shirai: J Cryst. Growth, 39 (1977) 328. 11) E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3039. 12) A.J. Kovacs, A. Gonthier, C. Straupe, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 50 (1975) 283. 13) A. Toda, Colloid Polym. Sci., 270 (1992) 667. 14) A. Toda, M. Okamura, M. Hikosaka, Y. Nakagawa, Polymer 44 (2003) 6135. 15) A. Toda, M. Okamura, M. Hikosaka, Y. Nakagawa, Polymer 46 (2005) 8708. 16) A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka, Macromolecules 41 (2008) 7505. 17) A. Toda, M. Okamura, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, Macromolecules 41 (2008) 2484. 18) A. Toda, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, Polymer J. 40 (2008) 905. 19) H. Kajioka, M. Hikosaka, K. Taguchi, A. Toda, Polymer 49 (2008) 1685. 20) H. Kajioka, K. Taguchi, A. Toda, Macromolecules 44 (2011) 9239. 21) H. Kajioka, S. Yoshimoto, K. Taguchi, A. Toda, Macromolecules 43 (2010) 3837. 22) A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka, Polymer 53 (2012) 1765. 23) A. Toda, K. Yamada, M. Hikosaka, Polymer 43 (2002) 1667. 24) A. Toda, J. Therm. Anal. Calor. 123 (2016) 1795. 25) A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, T. Fukushima, H. Kaji, Cryst. Growth Des. 18 (2018) 3637. 26) A. Toda, I. Kojima, M. Hikosaka, Macromolecules 41 (2008) 120. 27) A. Toda, R. Androsch, C. Schick, Polymer 91 (2016) 239. 28) A. Toda, R. Androsch, C. Schick, Macromolecules 54 (2021) 8770. 29) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Saruyama, Polymer, 39 (1998) 5093. 30) A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, J. Therm. Anal., 54 (1998) 623. 31) A. Toda, Thermochim. Acta 682 (2019) 178404. 32) A. Toda, Polymers 13 (2021) 152. 33) Y. Furushima, S. Kumazawa, H. Umetsu, A. Toda, E. Zhuravlev, C. Schick, Polymer 109 (2017) 307. 34) Y. Furushima, C. Schick, A. Toda, Polym. Cryst. 1 (2018) e10005. 35) Y. Furushima, A. Toda, C. Schick, Polymer 202 (2020) 122712. 36) A. Toda, K. Taguchi, G. Kono, K. Nozaki, Polymer 169 (2019) 11. 37) A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, Cryst. Growth Des. 19 (2019) 2493. 38) A. Toda, K. Taguchi,

シンジオタクチックポリプロピレンにおける 微結晶凝集体形成を伴う高分子結晶化のキネティクスについて

京大院人·環 小西隆士

【緒言】 高分子の結晶成長機構はこれまで様々な研究が行われている [1]。最近、我々はポリトリメチ レンテレフタレート (PTT) のガラス転移温度 (*T*g) 付近での結晶化過程で密度ゆらぎが起こることを SAXS 測定によって明らかにした [2,3]。この結晶化過程では数 nm の微結晶 (ノジュール結晶) が凝 集体 (クラスター) を形成し、そのクラスター領域を広げることで進行する[2,3]。ゆらぎの原因はクラ スターによる相関であり[2]、そのクラスター形成機構は均一核生成・成長機構である[3]。

本研究ではシンジオタクチックポリプロピレン (sPP)の *T*g付近でのメルトおよびガラス結晶化過程 について小角/広角 X 線散乱測定(SAXS/WAXD)測定を行うことで、クラスター形成のキネティクスを 明らかにし、その形成メカニズムについて検討する。

[実験] 本実験では、融点 (T_m) が 126 °C、 T_g が 0 °C (DSC 測定) の sPP (Sigma-Aldrich 社より購入) を用いた。メルト結晶化として、sPP を 200 °C で融解させた後、結晶化温度 $T_c = 5$ °C へ急冷させ、そ の結晶化過程について SAXS/WAXD 同時測定を行った。ガラス結晶化として、200 °C で融解させた後 ー旦-30 °C に急冷することでガラス状態を形成させ、その後 $T_c = 5$ °C での結晶化過程の測定を行った。 これらの急冷は二段ブロック型の温調 (Linkam LK300) を用いて行った。X 線実験は SPring-8 BL40B2 で行った。WAXD は波長 λ : 1.2 Å,カメラ距離:約 100 mm で行い、SAXS は約 4000 mm のカメラ長を 用いた。散乱ベクトルの大きさは $q = 4\pi \sin\theta\lambda^{-1}$ (θ は散乱角) とした。

[結果・考察] Figure 1 に sPP をメルト結晶化 $T_c = 5 \circ C$ で等温結晶化させた際の SAXS の時間変化を示す。散乱 強度 $I_{sub}(q)$ は $t_c = 0$ sec の散乱強度との差強度を示して いる。q = 0.005Å⁻¹付近にショルダーをもった揺らぎが観 測され、時間がたつにつれ、低角側の強度 $I_L(q)$ が増大し、 50 min 付近で極大を迎え、その後減少する。一方、広角 側の q = 0.05Å⁻¹付近にもショルダーピークが現れ、その 強度 $I_H(q)$ は時間と共に単調増大する。これらの結果は PTT で見られた微結晶クラスターを伴う結晶化と同じ現 象であるが、成長キネティクスは通常の均一核生成では 説明できない。そこで急冷時に核生成を考慮した均一核 生成モデルを検討し、実験結果との比較を行う。



Figure 1. The time-dependence of $I_{sub}(q)$ in sPP isothermally crystallized at $T_c = 5$ °C from the melt (a) until 50 min and (b) after 60 min.

- [2] Konishi T. et al. Phys. Rev. Materials 2018, 2, 105602.
- [3] Konishi T. et al. Phys. Rev. Lett. 2022, 128, 107801.

^[1] Hoffman, J. D. et al. The rate of crystallization of linear polymers with chain folding. In *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay, N. B., Ed.; Plenum: New York, 1976; Vol. 3, Chapter 7, pp 497.

秩序性の異なるアイソタクチックポリプロピレンα型結晶の融解・再結晶化挙動

東洋紡¹·山口大院創成科学²·広島大院先進理工³ 山田浩司¹·三好崇太²·野崎浩二²·戸田昭彦³

【緒言】 アイソタクチックポリプロピレン(iPP)には多形が存在し、このうちα相(単斜晶)が最 も多く発現する。α相は、単斜晶の結晶格子中の31らせんのメチル基の上下の向きがランダムなα1相 (C2/c)と秩序性をもつα2相(P21/c)に区別される。特にb軸サイズは、α1相よりもα2相のほうが やや小さい(約0.02nm)ことが報告されており¹⁾、分子鎖のパッキングの影響を受けやすいことが推測さ れる。α1相は低い結晶化温度(Tc)で、高秩序性のα2相は高Tcで生成し、中間のTc=120℃~150℃程度 の範囲では共存する^{2,3)}。最近、シンクロトロン放射光を用いた高分解能のX線回折実験で、040反射 が多重ピークとなることが明らかになった。本研究の目的は、α相の040反射の多重ピークの由来を 明らかにすることと、融解、再結晶化挙動の検討から構造形成メカニズムを明らかにすることである。 本報告では、α相040反射プロファイルの温度依

本報告では、α相040 反射ノロノアイルの温度 存性、T。依存性を検討した結果を示す。

【実験】 試料には iPP ($M_w=240 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n=4.4$ 、 [mmmm]=97.8%)を用いた。X 線測定は、SPring-8 FSBL ビームライン BL03XU[透過法]、および、九 州シンクロトロン光研究センター(Saga-LS) BL15[ディフラクトメータ法]にて行った。温度制 御には、温度ジャンプ装置(日新精器製)[BL03XU]、 または、ホットステージ(Anton Paar 製)[BL15] を用いた。

【結果と考察】 Fig.1 に異なる T_c でオイルバス中 で等温結晶化した試料の 50°Cでの 040 プロファイ ルを示す (Saga-LS)。040 反射はダブルピークとな り、 T_c が高いと低角側ピークは小さくなり、広角 側ピークが大きくなった。

Fig.2 に T_c =130°Cで等温結晶化した試料をその まま10°C/分で昇温し、164°Cで保持したときの 040 プロファイルの変化を示す (SPring-8)。昇温に ともなって、低角側ピークは小さくなり消失した。 低角側、広角側ピークはそれぞれ α 1 相、 α 2 相に由 来すると推測される。164°C保持中には再結晶化に よる強度の増大が見られるが、同時により広角側に テールが出現し、より b 軸サイズが小さい α 2 相の生 成が推測される。

[References]

- 1) M. Hikosaka and T. Seto, *Polym. J.*, 5, 111 (1973)
- 2) M. Inagaki, T. Miyoshi, K. Nozaki, K. Yamada, *Polym. Prep. Jpn.*, Vol. 70, No. 2, 1G12 (2021)
- K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Therry, B. Lotz, N. Okui, *Polym. J.*, 40, 915 (2008)



Fig.2 WAXD profile of α -iPP crystallized at T_c =130°C (SPring-8, λ =1.0Å)

非晶高分子系のダイナミクスの評価: 分子動力学シミュレーション

久留米高専 小山暁

等方的な非晶状態にあるポリエチレン系の動的性質の温度変化を調べるために、6.25 K~ 600 K の温度範囲で分子動力学シミュレーションを行った。温度が下がるにつれて、分子 鎖が部分的に伸長する一方で、原子のパッキングが密になる様子が、それぞれ、動径分布 関数 g(r) と静的構造因子 S(q) の結果から確認された(図1)。これより、系内でフラス トレーションが生じ、ガラス転移が起こっていると考えられる。続いて、片側フーリエ変 換に拡張した離散 Wiener-Khinchin 定理を用い、広範囲の波数・振動数に対して、波数に依 存した複素密度応答関数 $\chi^+(q,\omega)$ を計算した(図2)。その結果、高温では $\chi^+(q,\omega)$ の実 部と虚部で、S(q) の第一ピーク位置 (q_{1st}) に強いストリークとピークが、それぞれ、観測 された。温度が低くなるにつれて、ストリークとピークは形を変えながら低 ω 側にシフト し、200 K 以下のガラス状態では $q = q_{1st}$ の直線上に強度が殆ど観測されなかった。これ より、溶融状態では最近接原子間の協同的な運動が存在し、ガラス状態ではこれが殆ど起 こらず運動が局在化していることが分かった。



図1:静的構造の温度変化:(a) 動径分布関数 g(r), (b)静的構造因子 S(q)。温度降下と共に g(r)上に trans (t), ±gauche (g[±]),および,それらの 連鎖からくるピークが目立ってくる。また, S(q)の 第一ピークが高 q 側にシフトする。



図 2: 複素密度応答関数 χ⁺(q,ω) の実 部。500 K で, S(q) の第一ピーク位置 (q_{1st}) に強いストリークが見える。一方, 200 K では強度が殆ど観測されなくなる。

ポリプロピレン・コポリマーの結晶成長と融解挙動

広島大学 田口健

ポリプロピレン(PP)には主として、 α 、 β 、 γ 型と呼ばれる結晶多形が存在する。 α や β では分子鎖軸が平行にパッキングした通常の高分子ラメラ晶を形成する。一方、 γ 型では分子鎖軸が約 80°傾いてパッキングした特殊な結晶構造をとる¹⁾。 γ 型は高圧結晶下や低分子試料、少量の欠陥が導入された試料で形成され、分子鎖側面の CH₃側鎖の凹凸が交互嵌合して安定化した構造と考えられているが、この構造を伴った γ 型ラメラ晶形成機構の詳細は未だ十分には理解されていない。

これまで、 γ 型を最大 90%近くの高分率で形成するポリプロピレン共重合体 ($M_w = 260 \times 10^3$, $M_w/M_n = 3.8$, エチレン分率 = 4.7 mol%) を用い、超薄膜からの単結晶成長やバルク試料の球晶成 長機構について調べた。その結果、 α 型針状晶の成長とその(010)側面からの γ 型針状晶のエピタ キシャル成長という素過程によって結晶化機構が理解できることが分かった²⁾。

次に、 α型と γ型の多形が混在する試料の融解・再組織化過程を調べた。等温結晶化後の昇温 過程における α、 γ各相の融解過程を、放射光時分割 X線回折測定(SPring-8; BL40B2,)による 広角(WAXD)・小角(SAXS)同時測定によって調べた。95 ℃で等温成長させた後の昇温過程に おける SAXS 強度プロファイル(q²I(q))と WAXD 強度プロファイルの温度変化を Figure 1 にそ れぞれ示す。 αと γに固有な反射の強度変化から各多形の融解挙動が区別できる。 γは αより低 温域から広い温度範囲で融解し、αは高温域で急速に融解する。融解ピーク温度は αの方が高い。 一方、Hoffman-Weeks プロットからは両者の平衡融点は約 140℃で一致した。一方、SAXS プロフ ァイル変化から、低温域における γの融解にともない長周期が徐々に増大し、 α が融解開始する とさらに長周期が増大して全結晶の融解が完了することが観測された。 ラメラ晶・非晶二相モデ ルによる SAXS 解析から、昇温中のラメラ晶の厚さは 5 nm 弱でほぼ一定であり、長周期の変化は 昇温過程における γ ラメラ晶の部分先行融解によって生じると考えられる。多形による融解挙動 の違いについて考察する。



Figure 1. Temperature change of SAXS (left) and WAXD profiles of PP copolymer during heating process at 10 °C /min after isothermal crystallization at 95 °C for 20 min.

【参考文献】

1) Brückner, S.; Meille, S. V. Nature 340, 455-457 (1989)

2) Taguchi, K et.al, Polymer Preprints, Japan 65, 2 (2016) 1Pa023; 68, 2 (2019) 1D04.

熱的に駆動されるクロマチンループ生成の動力学とその妥当性

理研 iTHEMS¹, 横浜市立大学 学術院 国際総合科学群² 横田 宏¹, 立川 正志²

真核生物の DNA (全長 2 m 程度) は, ヒスト ンというタンパク質と結合した高分子 (クロマ チン)として直径 10 μ m 程度の細胞核に, 折り たたまれて存在する. 細胞分裂時に, クロマチ ンはさらに凝縮し, 太さ 1 μ m 程度, 長さ 5 μ m 程度の棒状となる. この棒状物質は染色体と 呼ばれ, 連続したクロマチンループによって構 成される(図 1). このループの形成・安定化には, コンデンシンと呼ばれる 50 nm 程度のタンパク 質複合体が不可欠である.

染色体のクロマチンループ形成では、どのよ うにコンデンシンがループを作っているのだろ うか? 近年,熱ゆらぎを駆動力として,ループ を成長させる説が提案された[1]. この機構にお いては, コンデンシンとクロマチンセグメント との結合・脱落を繰り返すことでループを成長 させる.これは、コンデンシンの大きさを無視 できる空間スケールにおいては, 図 2 のような 描像となる. 点粒子と見なせるコンデンシンが 小さいループを安定化させている状況を考える (図 2 左上). この状況の下, 熱ゆらぎによって, あらたなクロマチンセグメントがコンデンシン 付近に近づく(図2上の真ん中). このときコン デンシンから一つクロマチンセグメントを脱落 させ(図2右上),新たに来たクロマチンセグメン トと結合する(図2下). このプロセスを繰り返す ことで、ループが成長すると思われるが、その ループの長さは、今まで議論されてこなかった.



そこで,我々は,この熱的な機構に基づいた染色体凝縮の理論モデルを構築し,ループ の長さを見積もった[2].このモデルでは、コンデンシンのサイズを無視できるほど大きい 空間スケールにおいて,ループ成長の動力学を記述する繰り返し写像を与える.この繰り 返し写像は,密度と排除体積との関係,ループの自由エネルギー,密度とループの長さと の関係によって構成される.密度と排除体積との関係は,高濃度液体においても妥当とさ れる Carnahan-Starling の状態方程式から導き,ループの自由エネルギーは剛直性のある モデル高分子と平均場近似を用いて計算した.さらに,ループの長さと排除体積との関係 は、単調増加を仮定した.

本発表では、このモデルの詳細とその計算結果について報告する.また、計算結果から 導かれるクロマチンループ形成のダイナミクスの描像についても議論する予定である.

[1] J. F. Marko, et al., NAR 47, 6956 (2019).

[2] H. Yokota and M. Tachikawa, Prog. Theor. Exp. Phys. 2022, 053J01 (2022).

高分子水溶液中で作製される液晶ネックレス構造 (¹産総研機能化学,²Jožef Stefan Institute) 武仲 能子¹, Miha ŠKARABOT², Igor MUŠEVIČ²

最近、液晶の自己集合体が示す機械的、光学的性質に注目が集まっている。これらは、液晶を マイクロメートルスケールの微小空間に閉じ込めることで発現する。たとえば、ネマチック液晶 を直径数µm~100 µm 程度の液滴内に閉じ込めると、Whispering Gallery mode (WGM) と呼ばれる特 異な光共振現象を示す[1]。この共振モードは、液滴の外的環境変化や液滴内の分子配向などに 敏感に反応するため、センサーとして利用することができる。また、スメクチック液晶を直径 100 µm 程度のシェル構造に閉じ込めたものは、全方位レーザーへの応用が期待されている[2]。先行 研究では、これらの液滴同士はつながっておらず、隣の液滴に情報を伝えることができなかった。 そこで、本研究では連結されたネマチック液滴構造(液晶ネックレス構造)を作製し、その機械 特性と光学特性を調べる[3]。

液晶ネックレス構造は、マイクロ流路デバイスを用いて作製した。Utada らのマイクロ流路デバ イス[4]を改変し、直径十数µmの液晶液滴を微小量の液晶で作製できるようにした。マイクロ流 路の2つの挿入口のうち、一つからポリビニルアルコール水溶液 72000 (PVA, 5 wt%)、もう片方 から4-cyano-4'-pentylbipheny (5CB、ネマチック相)を流す。PVA が流れる流路中に 5CB を吐出 すると、液体の粘性、流速、界面張力等が一定の条件を満たすとき、ネックレス構造が作製され る。このネックレス構造は、5CB から成る液滴部分と、5CB と PVA の混合物から成る tether 部分 がつながったものである。PVA と 5CB の流速をそれぞれ 15µL/min、5.0µL/min としたときのネ

マチック液滴構造の直径は約135 μ m であった (Fig. 1)。 ネマチック液滴構造の直径は、5CB を吐出するキャピラ リ径に依存し、キャピラリ径を変化させることで、十数 μ m~数百 μ m まで変化させることができた。次にレーザー ピンセットを用いて、tether 部分の弾性率を推定したと ころ、PVA ハイドロゲルのそれと同程度であることが分 かった。最後に、液晶に色素を混合してネックレス構造 を作製し、得られたネックレス構造の光特性を調べた。 Ar+ レーザー(514.5 nm)を照射したところ、液滴内では



Fig. 1 Liquid crystal necklace structure.

WGM が観察されたが、隣接する液滴には光伝達されなかった。これは、tether 部分が細すぎたことや 5CB と PVA 水溶液との屈折率差が十分でなかったことが起因していると考えらえる。

本研究は、スロベニア留学時に行いました。発表では、スロベニアでの研究の様子についても 触れたいと思います。

[1] M. Humar, Nat. Photonics, 2009, 3, 595.
[2] Y. Uchida, Adv. Mater., 2013, 25, 3234.
[3] Y. Takenaka et al., Langmuir, 2020, 36, 3234.
[4] A. S. Utada et al., Science, 2005, 308, 537.

シアノビフェニル系液晶における温度勾配下でのマランゴニ対流

(立命館大) 伊藤裕貴・吉岡潤・深尾浩次

【はじめに】シアノビフェニル系液晶は、表面張力が相転 移温度近傍において急激に変化することが報告されてい る[1]。一方で、表面張力勾配によってマランゴニ対流と 呼ばれる対流現象が発生することが知られている。これら のことより我々は、相転移温度近傍において、温度勾配下 のシアノビフェニル系液晶では、強いマランゴニ対流が発 生するであろうと期待した。そこで本研究ではシアノビフ ェニル系液晶に温度勾配を印加し、空気界面近傍の流動場 を測定した。

【実験】 図1に示したガラスサンドイッチセルを用いて、 5、6、7CB(LCC社)および 8CB(Wako社)に温度勾配を印加し た。流動場の測定に関しては蛍光退色法を用いた。この方 法では、蛍光色素が分散した試料に、フォトマスクを通し て強い光を照射することで色素を局所的に退色させ、退色 パターンの時間発展を解析することで流動場を測定する。



【結果と考察】 50B および 80B のネマチック(N)相-等方液体(I)相共存状態における実験結果例 を Fig.2 として示した。AL1254 塗布の基板処理を施したセルを用いた場合、50B においては、N 相では表面から離れる方向に、反対に I 相では表面に近づく方向に流動が発生していることが読 み取れる(a)。従って、表面で I 相から N 相への流動が発生していると考えられる。しかし、これ とは反対に、80B の場合においては、表面上の流動方向が N 相から I 相へ向かっていることが確 認された(b)。また、試料によっては、基板に塗布する配向剤を変更することで、流動方向が反転 するという現象も確認されている。このように、マランゴニ効果によって形成される流動場は、 液晶試料や配向剤の影響を強く受けることが示された。



(a)5CB, AL1254

(b)8CB, AL1254

Fig.2. 流動場測定結果。赤矢印は実際の流動方向を示している。(a)5CB。ガラス基板に塗布した配向剤はAL1254。銅箔間の平均温度34℃、温度勾配 41K/mm。 (b)8CB。配向剤はAL1254。銅箔間の平均温度39℃、温度勾配21K/mm。

【参考文献】 [1] L. S. Gomes and N. R. Demarquette, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 437, 181, 2005.

細孔内でのイオン液晶の相転移と構造変化

立命館大理工 登 弘樹・藤本 大輔・深尾浩次

イオン性液晶は、例えば長いアルキル鎖のような特徴的な配向能力を持つ液晶性分子を含むイオン液体(IL)であり、ILの電気的性質と液晶が示す様々な相転移を有する系として知られており、これまでにも盛んに研究が行われてきた. Nozaki らは、1・メチル・3 アルキルイミダゾリウムとテトラフルオロホウ酸の塩であるイオン液晶に対して、示差走査熱量測定、X 線回折法、誘電緩和測定により、その相転移挙動を明らかにした[1].ここでは、炭素数nのアルキル鎖を含むこのイオン液晶[C_n mim]BF₄と表す.また、Y. Yao らによれば、アルミナ細孔のような1 方向の管状構造を持つ物質は、多くの材料特性の巨視的な異方性をもたらすことが知られており、これが相転移に深く関わっていることを明らかにした[2].しかし、イオン液晶が細孔内で示す相転移挙動については十分な研究が未だなされていない.

本研究では、細孔径 10~200 nm の細孔内のイオン液晶が示す様々な相転移挙動を明らかにすること を目的とし、径の異なるアルミナ細孔中の[*C*₁₂ *mim*]*BF*₄および[*C*₁₄ *mim*]*BF*₄の相転移温度を示差走査熱 量測定により求める実験を行なった. [*C*₁₂ *mim*]*BF*₄および[*C*₁₄ *mim*]*BF*₄に対する示差走査熱量測定での 測定温度範囲は、-50℃~70℃、-20℃~150℃、昇降温速度は 10 K/min とし、測定には TA-Instrument 社製 Q200 を用いた.

図1に等方相から低温までの冷却後の昇温過程における細孔内の全熱流束に対する温度変化を示す. -50℃では、スメクチック相と結晶相の中間的な秩序を持つ'低温スメクチック相'をとるが、その後

の昇温過程において,細孔径 80 nm 以上では,0℃ 付近で低温スメクチック相が一旦融解したのちに 結晶化し,その後,別の結晶相に移行し,30℃付 近でスメクチック相への転移を起こしていると考 えられる.しかし,細孔径が40 nm 以下になると 30℃付近でのスメクチック相への転移は消え, 0℃付近での相転移点は明らかに下がっているこ とが読み取れる.これは,固相-固相転移の挙動が 細孔径に依存していることを示すと考えられる. また,昇温過程において,転移温度は細孔径が小 さくなるにつれて下がることが分かった.

以上の結果は, [*C*₁₂ *mim*]*BF*₄が細孔径に分子配列 等が影響を受けていることを示唆している.

[1] Y. Nozaki et al., J. Phys. Chem. B, 2016, 120, 5291–5300.

[2] Y. Yao et al., Macromolecules, 2018, 51, 3059–3065.



図 1.異なる細孔径(10,20,40,80,160,200 nm) 内の[*C*₁₂ *mim*]*BF*₄の全熱流束の温度変化(等 方相から冷却後の昇温過程)

直流伝導成分に隠れた高分子誘電緩和過程の観測

立命館大理工 深尾 浩次

【緒言】高分子固体の誘電緩和測定を行うと、高分子鎖のセグメント運動に対応した α 過程、主鎖の局所的な運動、 あるいは、副鎖の運動に対応した β 、 γ 過程などが観測される。これらに加えて、いくつかの高分子系では、高分子鎖 の全体の運動に関係した運動 (ノーマルモードなど) が α 過程よりも低周波数側で観測されることが知られている。一 方で、ガラス転移温度以上の高温では、 α 過程、高分子鎖のセグメント運動が励起されているのに伴って、電場下では 試料内部に存在する電荷担体 (space charge) が試料内部を移動し、両電極間にオームの法則に対応した電流が流れる。 それに伴って、誘電損失 ε'' に交流電場の角振動数 ω に反比例した成分– 直流 (DC) 伝導成分– が生じることが知られ ている。この寄与は、高分子の分子運動に由来した誘電損失ピークよりも十分に大きく、結果として、 α 過程、さらに は、遅い過程のシグナルがしばしば覆い隠されてしまう。

本研究では、高分子膜の表面と上部電極間に、air gap を作り、その層の厚みをコントロールすることにより、DC 成分 に隠されていた遅い緩和過程の誘電緩和測定による観測を試みた。その結果について報告を行う。なお、対象とした系は、 1) poly(2-vinlyprydine)(P2VP)、2VP とスチレンの共重合体 P(S-2VP), および、P2VP とナノ粒子 (OAPS) のナノ コンポジット、2) PA6I と PA6LiSIPA の共重合体である。なお、OAPS は octa(aminophenyl) polyhedral oligometric silsesquioxane) の略称である。

【実験】 真鍮電極の上に、溶液からのキャストにより高分子膜を作製する。厚さは数 µm 程度である。適当なアニー ル後、厚さをコントロールしたカプトン膜を部分的に高分子膜表面と上部電極間に挟み込むことにより、試料表面と上 部電極間に厚さのコントロールされた air gap を導入し、誘電緩和測定を行う。測定には、Novocontrol 社製の誘電測 定装置 アルファアナライザーとプリアンプ ZG4 を組みあわせ、温度コントロールは同社の Quatro システムを用いた。

【結果 · 考察】Fig.1(a) には、P2VP に対して、スペーサであるカプトン 膜の厚さを変化させた場合の誘電損失の周波数依存性を示す。12.5µm 厚の 場合、 α 過程のピークが 3×10^4 Hz あたりに存在するが、それより低周波数 側には DC 成分の立ち上がりが存在している。しかし、カプトンの厚さを $25\mu m$ とすると、 $10^2 Hz$ あたりにショルダーが見えはじめ、膜厚 37.5 μm で は、明確な損失ピークが観測された。P2VP で観測されたこの遅い過程は、 Papadopoulos らによって、誘電率実部の周波数微分を用いて近似された"誘 電損失"で観測された遅い過程と一致すると考えられる。彼らは、この遅い過 程は、NMR で観測されている高分子鎖骨格の conformational isotropization に対応した分子運動であると主張している。この遅い過程は、P(S-2VP) 共 重合体、および、ナノ粒子 OAPS とのナノコンポジットにおいても共通して 観測され、分率の変化によって特徴的な変化が観測されている。2VP 分率が 高い場合には、遅い過程の緩和時間の温度依存性は、α 過程の緩和時間の温 度依存性と、ガラス転移領域の低周波数域でよく一致し、遅い過程と α 過程 の強いカップリングが示唆される。それに対して、2VP 分率の低い、PS ホ モポリマーに近い領域では、遅い緩和過程は、α 過程が凍結されるよりも十 分に高温で凍結されるような振る舞いをする。このことは、PS に近い領域で は、遅い過程は α 過程とは相関のない独立な運動であることが示唆される。

Fig.1(b) は、カプトンの厚みを変化させた場合のポリアミド PA6I の誘電 損失の周波数依存性である。カプトン厚が 12.5μm の場合、DC 成分の高周波 数側に、α 過程の寄与が観測されるが、DC 成分のために、α 過程でさえもき れいなピークとはなっていない。カプトン厚を 37.5μm、75μm と増加させる と、明確なα 過程のピークとより低周波数側に遅い過程が観測される。この温 度ではわかりにくいが、より低周波数側で、MWS(Maxwell-Wagner-Sillar) 過程と思われるシグナルも観測される。真空蒸着で作製したアルミニウム電 極間の PA6I 膜を用いた通常の誘電測定によると、α 過程に加えて、低周波 数域で電極分極 (EP) 過程が観測される。電極でブロックされた電荷担体に より試料厚に比例した大きさのマクロな分極が形成されることがある。この 分極により生じる誘電緩和過程が EP 過程である。air gap が存在する場合



Fig. 1: カプトン厚を変化させた 場合の誘電損失の周波数依存性 (a) 408K, P2VP、(b) 423 K, PA6I。 α 過程、遅い過程、直流伝導成分、 MWS 過程が観測されている。

には、高分子試料と空気の界面 (表面) に発生する界面分極による MWS 緩和過程が存在する可能性がある。air gap 層の厚みが高分子試料の厚みに比べて十分に小さい場合には、MWS 過程が EP 過程であるとみなすことができる。

PA6I で観測される遅い過程は、これまでに類似の報告は知られていない。その起源についての詳細な議論はこれか らであるが、ポリアミド系に固有の水素結合のネットワーク構造に由来するセグメント運動よりも大きなスケールの運 動の存在が期待される。あるいは、最近、Napolitano らにより、提唱されている液体状態で平衡化に対応した遅いア レニウス過程 (SAP) であるのかもしれない。もっと、今回の測定では、PA6I での遅い過程は VFT 型の緩和時間の温 度依存性を示しているので、アレニウス型である SAP に帰属を求めるのは難しいかもしれない。

なお、本研究のうち、1)の P2VP 系の測定に関しては、W.Young,田渕寛武、井口諒、小西隆士, R.Katsumata との共同研究であり、2)の PA 系の測定に関しては、岩井勇樹、宮田海里、吉岡潤、P.Sotta, D.Long との共同研究である。ここに記して、感謝したい。

W.Young, H.Tabuhi, R.Iguchi, T.Konishi, K.Fukao, R.Katsumata, Macromolecules, 55, 6590-6597 (2022).
 Y.Iwai, K.Miyata, J.Yoshioka, K.Fukao, P.Sotta, D.Long, in preparation.

A hidden relaxation process under DC conductivity for P2VP and Polyamide.

Koji Fukao (Dept. of Physics, Ritsumeikan Univ., 1-1-1 Noji Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan) Tel & Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp