

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⁾、なぜかいはどのようにして折り畳まれて結晶化する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振れも引き起こし、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。結晶振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増大すると共に、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. Naturforsch.*, **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 $T_c = 5^\circ\text{C}$ 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 で融解させた後一旦 -30°C に急冷することでガラス状態を形成させ、その後 $T_c = 5^\circ\text{C}$ 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 $\lambda: 1.2 \text{ \AA}$ 、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 $T_c = 5^\circ\text{C}$ で等温結晶化させた際の SAXS の時間変化を示す。散乱強度 $I_{\text{sub}}(q)$ は $t_c = 0 \text{ sec}$ の散乱強度との差強度を示している。 $q = 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ 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 $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 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。

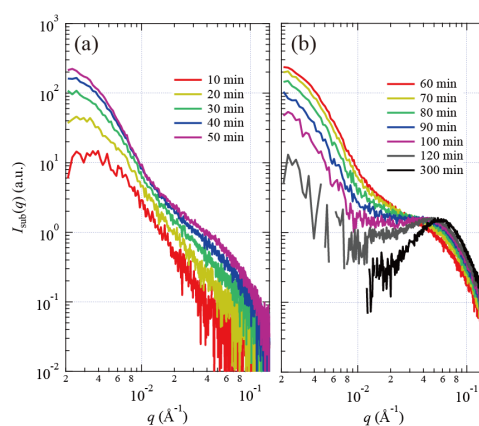


Figure 1. The time-dependence of $I_{\text{sub}}(q)$ in sPP isothermally crystallized at $T_c = 5^\circ\text{C}$ from the melt (a) until 50 min and (b) after 60 min.

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

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 $T_c = 5^\circ\text{C}$ 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 で融解させた後一旦 -30°C に急冷することでガラス状態を形成させ、その後 $T_c = 5^\circ\text{C}$ 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 $\lambda: 1.2 \text{ \AA}$ 、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 $T_c = 5^\circ\text{C}$ で等温結晶化させた際の SAXS の時間変化を示す。散乱強度 $I_{\text{sub}}(q)$ は $t_c = 0 \text{ sec}$ の散乱強度との差強度を示している。 $q = 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ 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 $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 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。

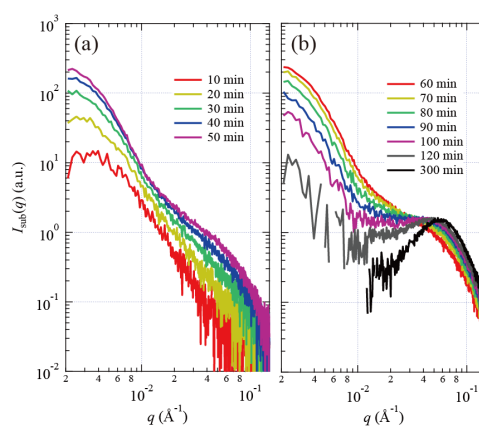


Figure 1. The time-dependence of $I_{\text{sub}}(q)$ in sPP isothermally crystallized at $T_c = 5^\circ\text{C}$ from the melt (a) until 50 min and (b) after 60 min.

[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.

[2] Konishi T. et al. Phys. Rev. Materials **2018**, 2, 105602.

[3] Konishi T. et al. Phys. Rev. Lett. **2022**, 128, 107801.

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 3_1 らせんのメチル基の上下の向きがランダムな $\alpha 1$ 相 ($C2/c$) と秩序性をもつ $\alpha 2$ 相 ($P2_1/c$) に区別される。特に b 軸サイズは、 $\alpha 1$ 相よりも $\alpha 2$ 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。 $\alpha 1$ 相は低い結晶化温度(T_c)で、高秩序性の $\alpha 2$ 相は高 T_c で生成し、中間の $T_c=120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 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反射的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存性、 T_c 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 $T_c=130^\circ\text{C}$ で等温結晶化した試料をそのまま $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 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 $\alpha 1$ 相、 $\alpha 2$ 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 $\alpha 2$ 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)
- 3) K. Nakamura, S. Shimizu, S. Umemoto, A. Therry, B. Lotz, N. Okui, *Polym. J.*, 40, 915 (2008)

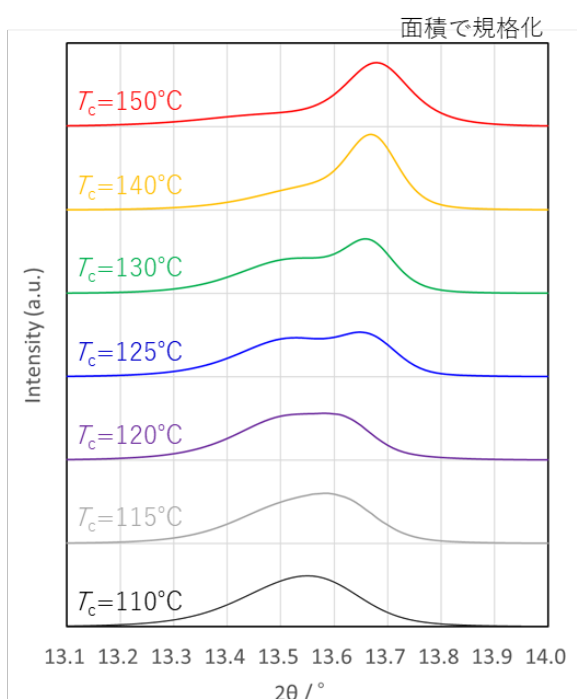


Fig.1 WAXD profiles of isothermally crystallized iPP at $T_c=110\sim 150^\circ\text{C}$. (Saga-LS, $\lambda=1.24\text{\AA}$)

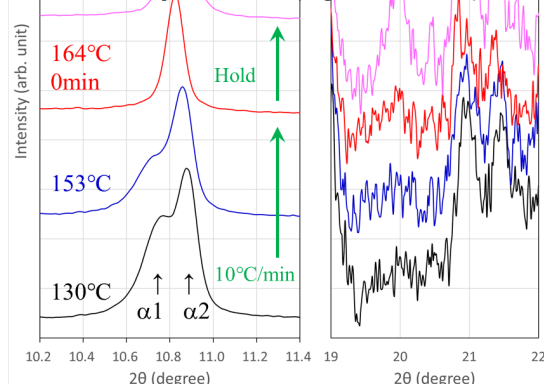


Fig.2 WAXD profile of α -iPP crystallized at $T_c=130^\circ\text{C}$. (SPRING-8, $\lambda=1.0\text{\AA}$)

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、熔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。

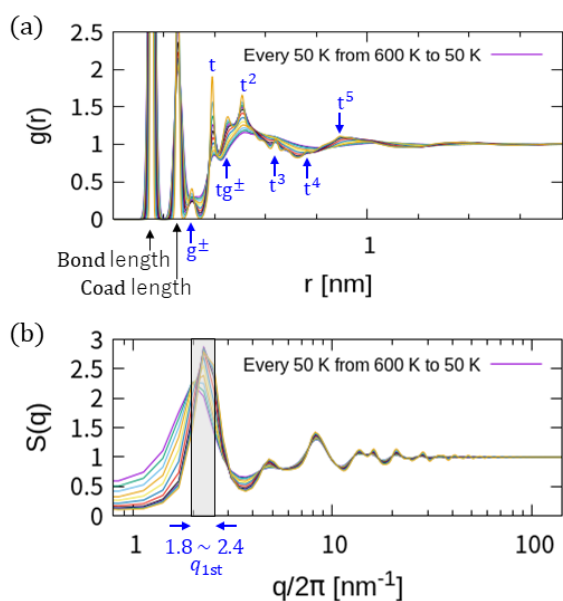


図1: 静的構造の温度変化:(a) 動径分布関数 $g(r)$, (b) 静的構造因子 $S(q)$ 。温度降下と共に $g(r)$ 上に trans (t), $\pm$ gauche ($g^\pm$), および、それらの連鎖からくるピークが目立ってくる。また、 $S(q)$ の第一ピークが高 q 側にシフトする。

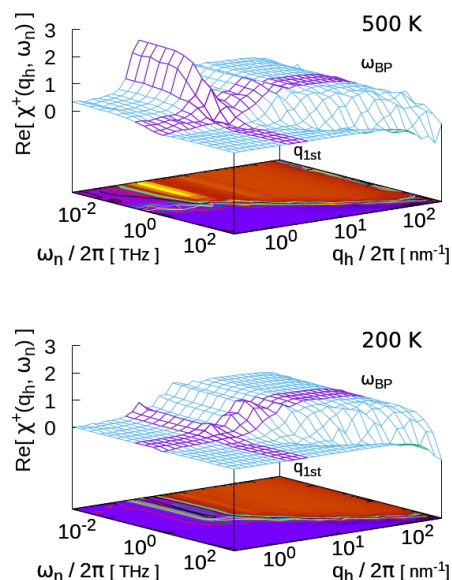


図 2: 複素密度応答関数 $\chi^+(q, \omega)$ の実部。500 K で、 $S(q)$ の第一ピーク位置 (q_{1st}) に強いストリークが見える。一方、200 K では強度が殆ど観測されなくなる。

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 CH_3 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 $^\circ\text{C}$ 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 ($q^2 I(q)$) 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 $^\circ\text{C}$ 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 弱ではほぼ一定であり、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。

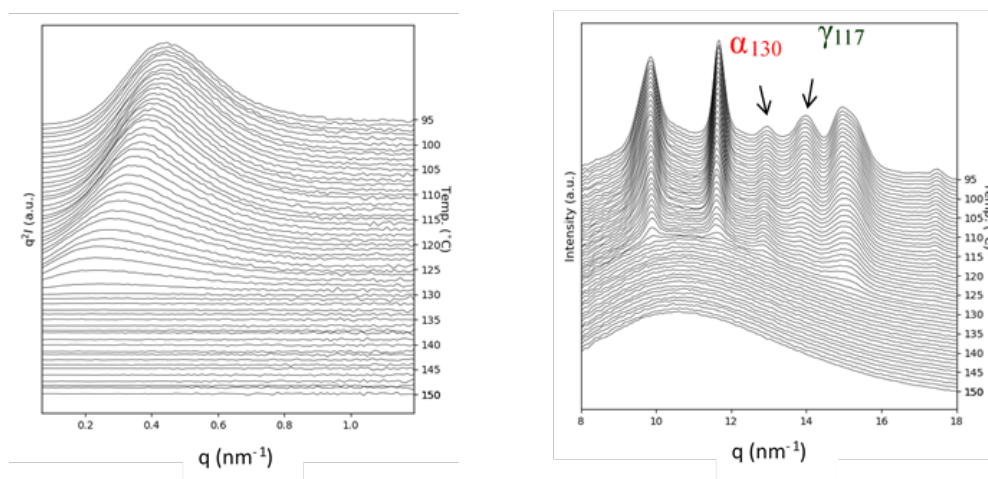


Figure 1. Temperature change of SAXS (left) and WAXD profiles of PP copolymer during heating process at 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ after isothermal crystallization at 95 $^\circ\text{C}$ for 20 min.

【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 μm 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 μm 程度、長さ5 μm 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。

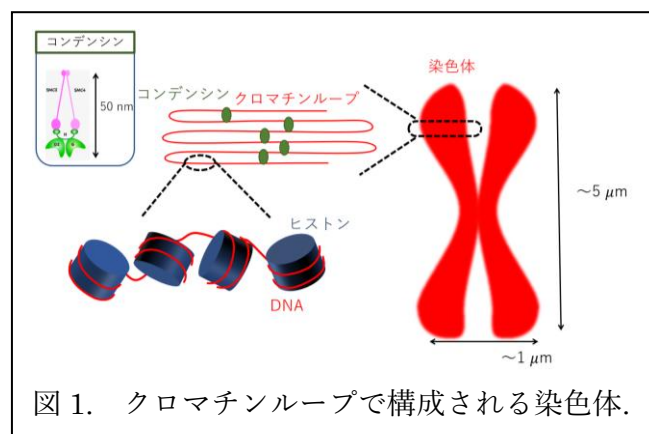


図1. クロマチンループで構成される染色体。

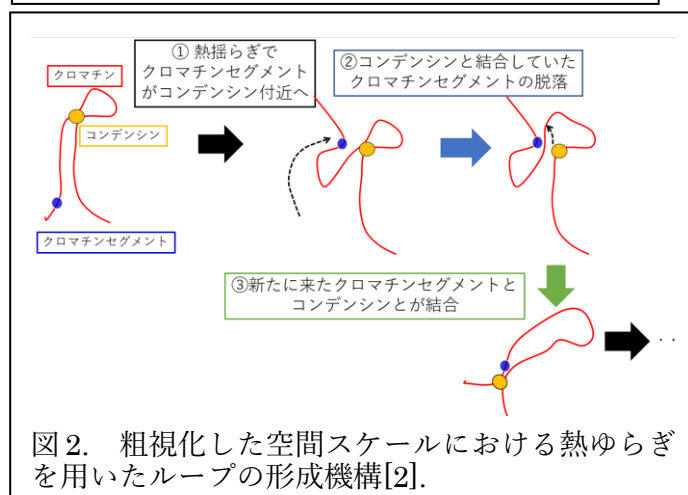


図2. 粗視化した空間スケールにおける熱ゆらぎを用いたループの形成機構[2].

[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, 2 Jožef 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'-pentylbiphenyl (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 15 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、5.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ としたときのネマチック液滴構造の直径は約 135 μm 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ー径に依存し、キャピラリー径を変化させることで、十数 μm ~数百 μm 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

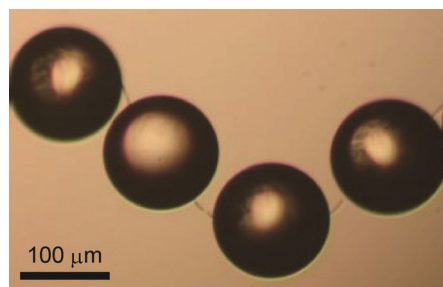


Fig. 1 Liquid crystal necklace structure.

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れる。

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】 5CB および 8CB 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、5CB 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、8CB 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。

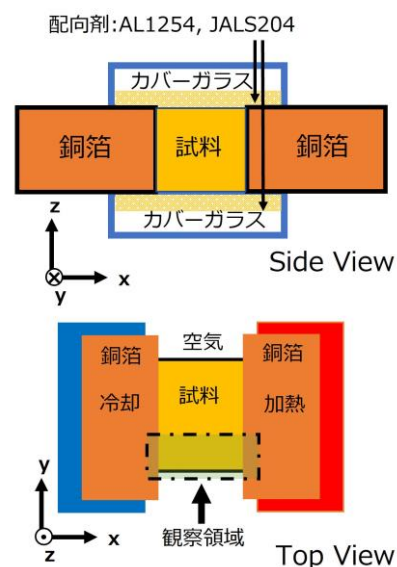


Fig.1 実験系の概略図

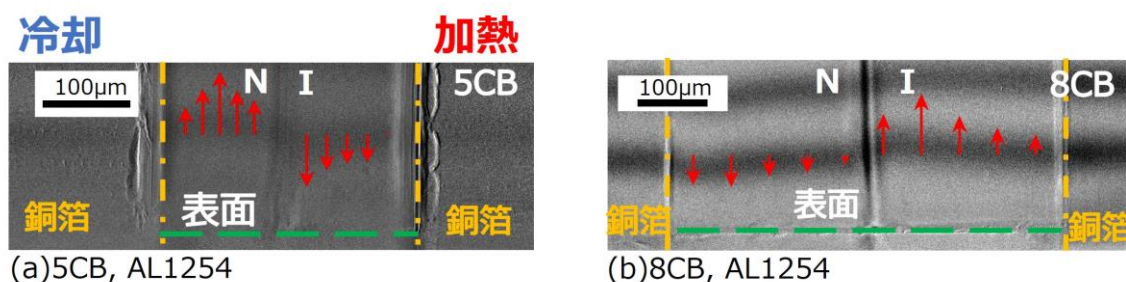


Fig.2. 流動場測定結果。赤矢印は実際の流動方向を示している。(a)5CB。ガラス基板に塗布した配向剤はAL1254。銅箔間の平均温度34℃、温度勾配 41K/mm。(b)8CB。配向剤はAL1254。銅箔間の平均温度39℃、温度勾配21K/mm。

【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 $[C_n \text{ mim}]BF_4$ 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 $[C_{12} \text{ mim}]BF_4$ および $[C_{14} \text{ mim}]BF_4$ 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。 $[C_{12} \text{ mim}]BF_4$ および $[C_{14} \text{ mim}]BF_4$ に対する示差走査熱量測定での測定温度範囲は、 $-50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、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°C では、スメクチック相と結晶相の間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°C 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°C 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°C 付近でのスメクチック相への転移は消え、 0°C 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、 $[C_{12} \text{ mim}]BF_4$ 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.

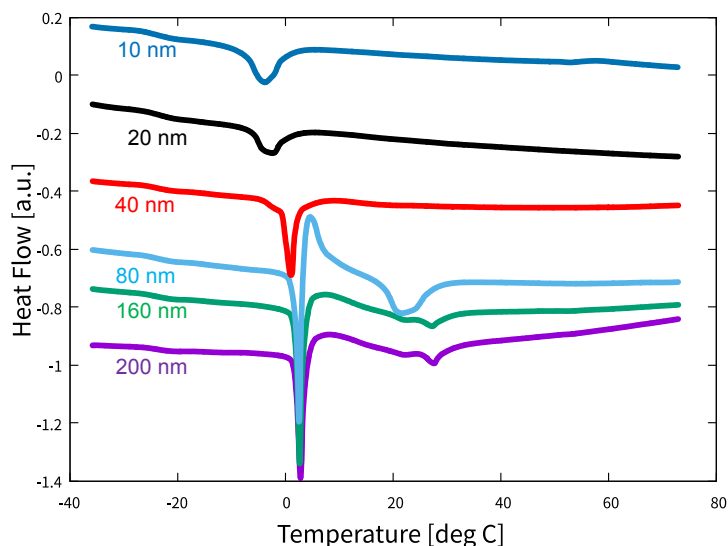


図 1.異なる細孔径(10,20,40,80,160,200 nm)内の $[C_{12} \text{ mim}]BF_4$ の全熱流束の温度変化(等方相から冷却後の昇温過程)

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-vinylpyridine)(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 oligomeric 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变化させた場合の誘電損失の周波数依存性を示す。12.5 μm 厚の場合、 α 過程のピークが $3 \times 10^4 \text{ Hz}$ 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見え、しかし、カプトンの厚さを 25 μm 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、カプトンの厚みを变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 12.5 μm 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 37.5 μm 、75 μm 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、より低周波数側で、MWS(Maxwell-Wagner-Sillars) 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、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, 田淵寛武、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。

[1] W.Young, H.Tabuhi, R.Iguchi, T.Konishi, K.Fukao, R.Katsumata, *Macromolecules*, **55**, 6590-6597 (2022).

[2] 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

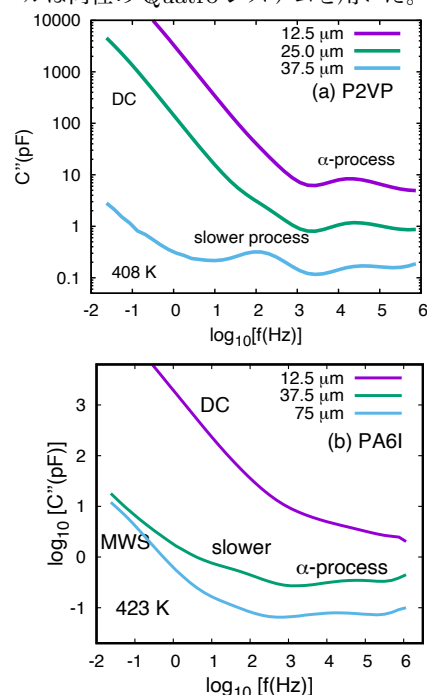


Fig. 1: カプトン厚を変化させた場合の誘電損失の周波数依存性 (a) 408 K, P2VP, (b) 423 K, PA6I. α 過程、遅い過程、直流伝導成分、MWS 過程が観測されている。