総 説

中性子小角散乱は生きたままを見る分析技術 －重合反応を追跡する－

小 泉 智

Neutron is a Marvelous Probe to See the Living Things as it is Alive.
-Real Time & in-situ Observation on Living Polymerization-

Satoshi KOIZUMI (Dr. & Group Leader) Strongly Correlated Supermolecule Group, Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency (JAEA) Tokai-mura, Ibaraki-ken 319-1195, Japan)

Small-angle neutron scattering was employed in order to perform a real time & in-situ observation on a polymerization-induced self-assembly process in *in-vivo* or *in-vitro* systems ; precise living anionic polymerization of polystyrene-*b*-polyisoprene, pre-irradiation radical polymerization of polystyrene onto a polytetrafluoroethylene film, and microbial or enzymatic polymerization of cellulose. The aim of these studies is to clarify self-organizations of macromolecular assemblies appeared in open non-equilibrium systems, which are exposed to external energy and mass flows induced by chemical reactions. The open non-equilibrium systems are believed to be important for understanding pattern formations not only in materials processing in industry but also in living things. Small-angle scattering observed for the systems was investigated according to the methods established for condensed matter physics (fractal and computational analyses), bridging with synthetic chemistry and molecular biology.

Key Words : Polymerization-induced Self-assembly, Small-angle Neutron Scattering, Living Anionic Polymerization, Pre-irradiation, Mass Fractal, Surface Fractal, Microbial Cellulose

は じ め に

セルロースは対称な分子構造を持ち、水素結合を分子内外に介して優れた結晶性を示す。このため一般には水などの溶媒に不溶として知られている。ところが微生物（酢酸菌）が作るセルロースフィルム（ペリクルと呼ぶ¹⁾）は事情が違い、全体の99%が水という高い含水率を示す（図1）。すなわちこの微生物はセルロースを結晶化させず非晶のままに留め、その中に莫大な水を蓄える術を知っていると言える。その意味でペリクルは微生物が織り上げた超分子系である。この超分子形成の過程は、セルロースの生合成に続き、菌外へのセルロースの排出、結晶化、凝集という自己組織化に連続的に移行する。生合成がきっかけとなりその産生物が自己組織化するという化学と物理の連携プレーである。さらにこの過程で主役を演じるのは菌体表面に直線上に配列したセルロース合成酵素複合体（ターミナルコンプレックス）であり¹⁾、微生物由来の生物学的条件が加味されていえよう。物質科学の視点に立ち再度言い換えれば「ターミナルコンプレックスという特異な化学反応場での高分子合成（酵素重合反応）と反応に誘起された反応生成物の自己組織化」と言える。このような重合誘起自己組織化は非平衡ソフトマターの新しい研究題

材としても興味深い。

図1 酢酸菌が作ったマイクロバイアルセルロース（ペリクル）。全体の99%が水が占めるが押しつぶすと簡単に水を吐き出す

小泉 智；（独）日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 強相関超分子研究グループ研究主幹&グループリーダー（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4）1993年京都大学大学院工学研究科博士後期課程 単位取得認定退学。1995年京都大学工学博士号取得。1993年日本原子力研究所入所。ソフトマター物性、中性子散乱。高分子学会、日本中性子学会会員。

セルロースの例でみるように自然界で営まれる秩序構造形成を考えると、合成反応のすぐ隣で連続して起きる自己組織化が重要であろう。このような興味のもと私たちは中性子小角散乱法 (Small-Angle Neutron Scattering 略してSANS) を利用して反応溶液のその場観察を行う事を試みてきた³⁻⁵⁾。本稿ではそのなかでリビングアニオン重合^{6,7)}、放射線プロセスによる固相ラジカル重合⁸⁾、セルロースの生合成^{9,10)}、酵素触媒によるセルロースの人工合成^{11,12)} の例を紹介する。

中性子はその名のとおりに電気的に中性である。そのため電子雲を突き抜けた原子核近傍において核力を介して物質と相互作用し、その結果、散乱や吸収が生じることになる。中性子が核力で散乱することは、同位体同士で優れたコントラストを持つことを意味する。つまり重水素置換した試料を準備すれば、化学的性質を変えることなく特別なコントラストを得ることができる。また優れた物質透過性も特筆に値する。例えば数センチのアルミニウムやクォーツ板に対してはほぼ100%の中性子が透過する。さらに中性子が質量をもつことを反映して低エネルギー (数meV程度) という特徴がある。そのため試料に中性子を照射することで化学結合を破壊してラジカルを誘発することはない。すなわち物質や生物が存在するありのままの環境で、ユニークなコントラストを使い、物質の構造のその場観察が可能である。故に「生きたままを見る分析技術」と言えるわけだ¹³⁾。また近年開発されたさまざまな中性子光学素子を利用して中性子小角散乱法の発展が目覚ましい。研究用原子炉 (JRR3) ではフッ化マグネシウム製の集光レンズを利用して集光型偏極中性子超小角散乱装置 (SANS-JII) を完成させた^{14,15)}。この装置を用いると数マイクロメートルのサイズに相当する超小角散乱まで観測できる。これと完全結晶によるボンゼハート型超小角散乱装置 (PNO)^{16,17)} を組み合わせると1 Åから10 μmにわたる空間スケールで階層構造を横断的・連続的に解析することが可能となった。またSANS-JIIではさらに偏極素子を搭載し、動的核スピン偏極コントラスト変調法などの偏極中性子の利用が可能となった¹⁸⁾。

リビングアニオン重合の活性末端の会合そしてマイクロ相分離

リビングアニオン重合の歴史は1956年のSzwarcの発見に始まる⁹⁾。重合反応が100%進んだ後も成長アニオンは活性を保ち「生きつづける」ことからこの名が付いた。ここではジブロック共重合体のアニオン重合を中性子小角散乱で観測してみよう。重合反応中の活性末端の会合状態⁶⁾とマイクロ相分離形成⁷⁾に着目してみる。スチレンとイソプレンを同時に容器に入れ重合を開始すると、反応性の違いからイソプレンが先行し、その後スチレンが重合すると知られている²⁰⁾。このときこの生きた高分子は重合反応溶液の内部でどのように振る舞うのであろうか。ブチルリチウム (*sec*-BuLi) を重合開始剤として、溶媒はベンゼンとして希薄系と準濃厚系 ($C/C^* < 1$ および $C/C^* > 1$) の2つを実施しよう。

重合過程を中性子小角散乱でその場観測するため図2のような重合容器をクォーツで作製した。重合開始と同時に中性子線を照射してアニオン重合過程の時間分割測定を行った。さらにUV分光を同一の試料容器に導入し活性アニオン種の時間変化を決定した。重合途中で容器より採取した試料についてゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法、NMR法による分析を実施して分子量、モノマー転嫁率を決定した。これら中性子以外のマイクロプローブは中性子小角散乱を補足する情報として後の解析で示すように重要な役割を担う。

希薄系では重水素化ベンゼンを溶媒とし、それぞれのモノマーはH体 (非重水素化物) を用いる。この組み合わせのもとでは、ベンゼン溶媒がスチレンとイソプレンに対して大きなコントラストを生じ、その結果中性子はスチレンとイソプレンを識別できない。そのため、重合反応の結果できあがったブロックコポリマーをホモポリマーとして観測することになり会合状態を評価するのに好都合である。

重合時間200 minと440 minの結果を図3に示した⁶⁾。重合の進行に伴い散乱強度と波数 (q) 依存性が大きく変化してジブロック共重合体の成長を示している。ここで波数 q は波長 λ と散乱角 2θ を用いて $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$ と定義される。またそれぞれの時間でメタノールを添加して重合反応を停止すると散乱強度が大きく減少する。これは重合反応中の活性末端が失活して会合状態が変化したことを示している。またUVによる観察では重合時間200 minではポリイソプレンが、また440 minではポリスチレンが反応中である。

次に活性末端が会合している状態をスターポリマーと見たてて解析してみよう。高分子濃厚溶液で確立された乱雑位相近似 (高分子場の理論) を用いてスターポリマーの形

図2 中性子小角散乱による重合反応その場観察のための試料容器。中性子ビーム (直径8ミリ) が通過する部分をクォーツで作製し、中性子とUVを同時計測する。一方、GPCとNMRは各反応時間ごとに採集した試料を別に分析する。

図3 中性子小角散乱によるスチレン-*b*-イソプレンジブロック共重合体のリビング重合その場観察。反応時間200分, 400分はそれぞれイソブレン, スチレンの重合時間に対応する。

状因子を導くと式1を得る²¹⁾。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_t = \left(\frac{\Delta\rho_v(t)}{N_A} \right) (\phi(t)[1-\phi(t)]) \left(\frac{1}{\rho M_{w,star} P_{star}(q)} + 2A_2\phi(t) \right) \quad (1)$$

式1ではデバイ関数 $P(q)$ を用いて非摂動状態で高分子鎖の形状を近似して記述している。スターポリマーの分子量 M_w は、枝分子（一本のリビング鎖）の分子量 M_w と会合数 n とで与えられる。またその他の分子パラメータとしてポリマー濃度 ϕ 、コントラスト（干渉性散乱長の差） $\Delta\rho_v$ が必要である。 A_2 は第2ビリアル係数（ χ パラメータ）を示している。解析では実験で得られた小角散乱の波数依存性（横軸）と散乱強度（縦軸）を再現するようにこれらの各パラメータの組み合わせを決定する。このように多くのパラメータが必要なのは、中性子小角散乱の特殊事情のためではない。すなわち顕微鏡など他の手法を用いたとしても溶液場を詳細に記述するために同様なパラメータ数は必要となる。中性子小角散乱が解析に多くのパラメータを要求するのは、それだけ構造決定に関して感度の良い実験手法と理解すべきである。

一意的に各パラメータを決定するために以下のような手順を採用した。(i) モノマーはH体を用いてホモポリマーとして見なし単純化を図った。(ii) ミクロプローブ（UV, NMR, GPC）を併用して各重合時間における高分子濃度と重合度を決定した。またモノマー転化率をGPC, NMRから評価してコントラストの時間変化も決定した。その結果、式1において会合数 n および χ が唯一のフィッティングパラメータとなり散乱カーブを再現することができた（図の実線）。イソブレンからスチレンへ移行する過程で会合数が $n=4$ から $n=2$ へ変化することが明らかになった⁶⁾。分子パラメータの決定はミクロプローブが担当して、中性子小角散乱はこれを用いて会合数という自己組織化に関する情報を決定した事になる。

濃厚系ではスチレンに重水素化モノマーを用いた。スチレンブロック鎖とイソブレンブロック鎖の間にコントラストが生じる。中性子小角散乱によればポリスチレンプロッ

ク鎖の重合が進行するに伴いミクロ相分離が出現しそのモルフォルジーがラメラ, シリンダー, 球と変化した⁷⁾。ミクロドメイン形成のタイミングは, UVで決定した活性末端がイソブレンからスチレンに移行するタイミングとほぼ一致していた。従ってポリスチレンブロック鎖の活性末端はポリスチレンミクロドメインに局在する状態でリビング反応は継続して進行していることになる。

ミクロ相分離が出現したあとの重合溶液をモデル化するために、高分子場の理論を局所濃度揺らぎ（ $\delta\phi(t)$ ）の時間発展を定量的に予測する時間依存ギンズブルクランダウ（time-dependent Ginzburg-Landau, TDGL）方程式の拡張を行った²²⁾。重合を伴わない高分子溶液に対する従来のTDGL方程式では高分子鎖の重合度（ N ）と総数（またはバルク濃度 ϕ ）は固定されたパラメータである。一方で、重合反応溶液ではこの両者が重合反応速度に従って時間変化するパラメータとなる。拡張されたTDGL方程式は、重合反応速度に従って変化する N および ϕ のもとで重合反応溶液内部の $\delta\phi(t)$ の時間発展を予測するものである。言い換えれば重合反応速度と拡散速度の競争の結果、出現する自己組織化構造（ミクロ相分離構造）を予測するものであり実験との比較検証を行っている。重合反応溶液を「溶質（分子）の種類と総量が時々刻々と変化する複雑液体」ととらえ物性理論の題材とするわけだ。中性子小角散乱という実験手法による知見が合成化学と物性物理を仲立ちし、その境界分野の発展を切り開く試みと言える。

II. 前照射法による固相重合

ガンマ線などの電離性放射線を照射したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のフィルムをスチレンモノマー溶液に浸すとモノマーを吸い続けて膨潤する²³⁾。テフロンは化学物質を寄せ付けず耐性に優れるという常識に反して興味深い現象である。これは前照射によって発生したラジカルがフィルム内部に長時間にわたり存在して、ラジカル重合が継続することが理由である。この例のような放射線プロセスによる固相重合（放射線グラフト重合法）の歴史は古く²⁴⁻²⁶⁾、近年では工業的な利用が盛んである。たとえば固体高分子形燃料電池用の電解質膜の製造ではテフロンなどのフィルム基材にイオン伝導性グラフト鎖を簡便かつ均一に導入できる²⁷⁾。

ここでは時分割中性子小角散乱法によりPTFE 基材膜へのスチレンのグラフト重合過程をその場観察してみよう⁸⁾。340℃において電子線照射（100 kGy）を行い、すでに架橋を導入した架橋PTFE膜（日立電線製）を基材として用いた。架橋の効果は微結晶化として現れる。原子力機構高崎量子応用研究所のコバルト60照射施設においてアルゴンガス雰囲気下の室温で15 kGyの γ 線を照射してこの架橋PTFE膜にラジカルを生成した。その後、この基材を冷凍保存（-70℃）し、同機構東海研究所の研究用原子炉（JRR3）に移動した。

この冷凍保存した基材を用いて以下の実験を行った。γ線照射から約12時間後に、室温でスチレン/トルエン溶液（体積比1/1）を基材に入れた石英セルに注入してグラフト重合を開始した。重合は60℃で行った。重合開始後、約36時間にわたって10分間隔で時分割中性子小角散乱測定を行った。

グラフト重合過程のその場観察の結果を図4に示した。さらにスチレン/トルエン溶液注入する前の架橋PTFE膜のプロファイル（白丸）を示した。重合前の架橋PTFE膜では波数 $q = 0.014 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークが観測されたが、これは架橋PTFE膜に存在する微結晶粒の空間分布を反映している（平均距離は450 Å）。重合開始から約13時間の誘導期を経て小角散乱強度が増加を始めた。得られた散乱プロファイルから、グラフト反応が2段階過程で進行することが明らかとなった。（1）散乱強度が増加の初期（13時間～175時間）では、全波数領域にわたって散乱強度が増加した。（2）散乱強度が増加の後期（175時間～36時間）では微結晶によるピーク位置、およびピークより小角側（ $q \sim 10^3 \text{ \AA}^{-1}$ ）の散乱強度が増加を続けた。ピークより小角側の散乱を

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \quad (2)$$

と近似して指数（ α ）を評価してみた（図6（a））。一方、ピークより広角側の散乱強度の増加は停止した。初期の増加はスチレンモノマーが架橋PTFE膜に浸透し、PTFEの微結晶粒の界面付近より重合が開始したことに起因する。後期の増加はグラフト重合の進行に伴い基材にあらかじめ存在した微結晶構造を変化させることに起因すると考える。

放射線プロセスによる結晶性基材へのグラフト重合では、ラジカルが室温でも数日～数週間と長寿命であること、

図4 テフロン基材への前照射法によるスチレングラフト重合のその場観察。

反応前後の小角散乱（白丸）は基材内部にグラフト鎖の分布を反映して大きく変化する。実曲線は各重合時間（30分刻み）における小角散乱を示し連続的に増大する。

また重合も数時間から数日かけてゆっくり進行するという特徴が知られてきた²⁸⁾。また結晶性の高い基材ほど重合が進行しやすいことが知られている。これらの現象は、（1）結晶相によるラジカル安定化と（2）非晶相へのモノマーの選択的拡散を前提として、結晶相のラジカルが非晶界面に移動したときモノマーと遭遇し非晶／結晶界面でグラフト鎖が成長するというモデルで説明されている。結晶性の固相では高分子末端の成長ラジカルの運動性が極めて低く重合反応が停止しないためである（ゲル効果と類似）。

このような一般的な理解のもとに、反応中のフィルム内部の模様をイラストにしてみよう（図5）。モノマーは常にフィルム表面から浸透して供給される。従って表面に近い部分よりグラフト反応が進行し反応フロンティアが内部に前進する。反応途中では表面近傍が反応し内部が未反応という不均一が生じているであろう。一方、中性子はこのフィルムの前面より照射され透過する小角散乱を背面で検出する。反応済み部分と未反応部分の両者の平均を計測する事になる。微結晶の界面付近にグラフト鎖が重合されるとすれば、フィルム表面から内部に向かってグラフト鎖で被膜された微結晶と被膜されていない微結晶が共存する事になる。テフロンの場合、微結晶は針状になる²⁹⁾。

以上を踏まえて中性子小角散乱の結果を解釈してみる。散乱ピークより高波数側のポロッド領域の時間変化を以下のようにモデル化してみよう。小角散乱は結晶ドメインの界面領域（ポロッド領域）を観測している。微結晶ドメイン間の干渉効果はこの領域には寄与しないとする。グラフト重合による微結晶の被膜率の時間変化 $\phi(t)$ とする。また S_C は比界面積（＝総界面積／散乱体積）、 $\Delta\rho_1$ は非晶テフロンと結晶テフロンの散乱長密度の差、 $\Delta\rho_2$ は非晶テフロンとポリスチレングラフト鎖と散乱長密度の差とすると、小角散乱の時間変化は以下の式に従う⁸⁾。

図5 テフロン基材への前照射法スチレングラフト重合の概念図。

- (a) 厚み50μmのフィルム表面よりモノマーが浸透してグラフト重合が進行する。中性子（直径8mm）はフィルム法線方向から入射してフィルム背面で小角散乱を計測する。従って散乱ベクトル（ $\vec{q}$ ）はフィルム面方向に平行である。反応途中では反応後（暗部）および反応前（明部）の平均を観察する。
- (b) 微結晶およびその表界面におけるグラフト層の概念図に干渉性散乱長密度（ ρ ）および微結晶サイズ（ R ）を示した。

図6 時分割中性子散乱で得られた構造パラメータの時間変化. (a) 指数 α , (b) 散乱極大の波数 $q_{\max}$, (c) 比界面積 $S_c(t)$, (d) グラフト層による微結晶被膜率 $\phi(t)$.

$$I(q, t) \propto [(\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2)^2 - \Delta\rho_1^2] S_c(t) q^{-4} \{ \phi(t) + \left[\frac{(\Delta\rho_1 - \Delta\rho_2)^2}{\Delta\rho_1^2} - 1 \right]^{-1} \} \quad (3)$$

微結晶ドメインの断面サイズを R_1 とすればグラフト鎖の層の厚みは $(R_2 - R_1)$ で与えられる. 式3では $\Delta\rho_1 < \Delta\rho_2$ のもとで $R_1 \approx R_2$ と近似した. 高波数側のポロッド領域を式3を用いて評価すると被膜率の時間変化 $S_c(t)$ と $\phi(t)$ を得る事が出来た (図6 (c), (d)). $S_c(t)$ と $\phi(t)$ は重合の初期から増大する. 一方で, α および $q_{\max}$ は 200 min から増大を始める. すなわち重合の初期 (時間領域 (I)) では, 微結晶の表界面をグラフト鎖が覆う過程, また後期 (時間領域 (II)) ではさらにグラフト鎖層が微結晶間を連結する過程と解釈できるのではないか. このような立場に立てば評価された α は, グラフト鎖層の空間分布に由来するマスマフラタル次元 D_m ($D_m = \alpha$, $1 < D_m < 3$) ととらえることができる³⁰⁾. 重合初期では微結晶表面を覆うことで一次元の針状の微結晶に由来して $D_m = 1$ が得られた. グラフト重合が進行するのに伴って, グラフト鎖からなるドメインが微結晶間を連結する事に伴い, D_m が増大して

$D_m = 2.5$ となった. 一次元の針状微結晶の連結性を示している. テフロンフィルムにモノマーが浸透するためにはモノマーが占有する自由体積が必要である. 一般にテフロンでは γ 線照射に伴い分子切断起こり³¹⁾, これが自由体積形成に寄与しているように考える.

III. セルロースの人工合成 (酵素触媒重合) と 生合成 (微生物)

水で膨潤したペリクル (図1) を中性子超小角散乱で観測してみよう. SANS-J-II と PNO の2台の超小角散乱装置を用いて得られた散乱カーブをつないだ (図7). 特に SANS-J-II では中性子集光レンズをもちいた集光型超小角散乱法と, 従来のピンホール型小角散乱法 (カメラ距離 2m と 10m) を組み合わせて一本の散乱カーブを得た. 水で膨潤したペリクル (図7の白印) では中性子超小角散乱は式2に従って3つの指数 ($\alpha = 2.5, 1, 2.35$) で減衰することが明らかになった^{9,10)}. 各指数則が成り立つ上限, 下限の波数 (q_i) より空間サイズ $R_i (= 2\pi/q_i)$ を評価した (図8と図9). また乾燥させたペリクル (図7の黒印) は指数側が大きく変化した.

α をマスマフラタル次元 D_m ($1 < D_m < 3$) と解釈してみよう. マスマフラタル次元 D_m は小角散乱で決定した指数 α と等価である. その起源はペリクル内の階層構造の中の水の分布である. 階層構造 (ゲル網目, バンドル, 微結晶) に対応して D_m が変化している. バンドル内部の水の分布の指数則 ($\alpha = 2.35$) は空間サイズ 7 nm から始まるが, これはマイクロフィブリル (準安定 II 型の微結晶単位) の直径に相当する. すなわち観測された散乱の指数則 α ($1 < \alpha < 3$) は微結晶分布に関するマスマフラタルと解釈する事が出来る. この結果を用いて次式を用いて散乱結果をセルロース微結晶の体積分率 $\phi(R)$ に換算することを試みた.

図7 ペリクル (未乾燥 (白印) と乾燥 (黒印)) の中性子超小角散乱. 2台の装置と3つの光学系による散乱をつなぎ合わせて広範なダイナミックレンジ (強度9桁, 波数4桁) を実現した.

$$\phi(R) = \left(\frac{R}{R_L} \right)^{-(3-D_m)} \quad (R_L < R < R_U). \quad (5)$$

R_L と R_U はマスマフラタルが見出される下限, 上限のサイズである. 結果は図8に示した.

膨潤ペリクルの $\phi(R)$ はマイクロフィブリル (直径約7 nm) を起点に指数則に従い減衰し約 $10 \mu\text{m}$ の観測サイズでバルク濃度 (約1%) に到達する. この解析によって膨潤ペリクルでは約90%の水がバンドル中に存在することが明らかとなった. 言い換えればバンドルを構成要素とするゲル網目間にはわずか10%程度の水しか存在しない. マイクロバイアルセルロースの保水メカニズムは階層的に形成された非晶空間での毛管現象が重要のように, 分子鎖周囲での水和で保水する水溶性高分子ゲルとは好対照である. この違いを受けてマイ

図8 中性子超小角散乱によるフラクタル解析で決定した微結晶 (マイクロフィブリル) の体積分率 $\phi(R)$. 観測サイズ R に依存して変化し $R = 10 \mu\text{m}$ でバルク濃度に到達する. 各サイズ R_i は, 図7の散乱の波数位置 $q_i (= 2\pi/R_i)$ より決定した.

図9 (a) 菌体の構造 (ターミナルコンプレックスのサイズと距離 (L_1, L_2), 菌体半径と長軸長さ (L_3, L_4)) を示した. (b) 中性子超小角散乱で決定した指数 (α) と空間サイズ領域.

クロバイアルセルロースは押しつぶすと簡単に水を吐き出す (図1). 他方, 分子鎖周囲での水和で保水する水溶性高分子ゲルは押しつぶしても容易に水をはき出さない.

比較としてセルロースの酵素触媒を用いた人工合成による生合成の合成過程・自己組織化構造のその場観察を行った. セルロースの人工合成は1991年に小林らによってはじめて成功した³²⁾. モノマーとして二糖類 (β -cellobiosyl fluoride) を酢酸塩緩衝溶液に溶解させ用いる. また触媒としてセルロース分解酵素 (cellulase) を用いる. 本研究では中性子に対するコントラストを考慮して重水で準備した. 図10 (a) には酵素触媒粒と反応終了後のセルロース試料の中性子小角散乱を, 図10 (b) にはSEM像を示した. 酵素触媒粒の小角散乱は $\alpha = 4$ (ポロッド則) を示し酵素粒の表面がシャープな界面で構成されている事がわかる. 他方, 合成されたセルロースは酵素粒の表面に析出して, その小角散乱は広い波数範囲で $\alpha = 3.7$ のベキ状散乱に従うことがわかる. さきのペリクルの場合とは異なり, これらの指数 α は表面フラクタル次元 (D_S) と関連する³⁰⁾. すなわち $\alpha = 6 - D_S$ ($2 < D_S < 4$) の関係が成り立つことを考慮すると酵素粒では $D_S = 2$ を, 合成セルロースでは $D_S = 2.3$ を得る. この知見をもとに合成セルロースのSEM像をみてみよう. 図10は塊状に相分離したセルロース粒の表面構造を異なる3つの倍率で観察している. それぞれの視野で見える表面構造は自己相似的であり, これを小角散乱で $D_S = 2.3$ と定量化したことになる³³⁾. セルロースの人工合成でみられた表面構造の自己相似性は, 拡散に支配された凝集モデル (Diffusion Limited Model) を背景にしたモンテカルロ計算で検証された³⁴⁾.

さらに広角X線散乱による解析によれば人工合成によるセルロースは安定構造であるI型結晶を形成している事がわかる. 同時に親水性をほとんど示さない. これは合成されたセルロース分子が溶液中に放出され結晶に成長するとき, 分子の繊維軸を反転させて安定なI型結晶を形成するためであろう. これに対して先の酢酸菌による生合成ではターミナルコンプレックスから放出されるセルロース分子の極性は揃ったまま準安定なII型結晶となる. 準安定構造で留める理由はセルロース分子を生分解して再びエネルギーとして活用する時に容易であるという生命の知恵であろう.

謝辞:

この総説は平成17年度から21年度にかけて原子力機構先端基礎研究センター 強相関超分子研究グループで得られた研究成果を記述したものである. リビングアニオン重合は, 山内和宏 (現キャノン株), 長谷川博一先生 (京大), 宮元展義 (現福岡工業大学), ザオユエとの共同研究である. 前照射法による固相ラジカル重合は, 原子力機構量子ビーム応用研究部門 (高崎) の前川康成, 八巻徹也, 澤田真一, また岩瀬裕希 (現東大物性研) らとの共同研究である. 酢酸菌によるセルロースの生合成の研究は九州大学バ

図10 (a) 素酵素と人工合成で得られたセルロース粒の中性子超小角散乱。
(b) - (d) 人工合成で得られたセルロース粒の走査型電子顕微鏡像。

イオアーキテクチャーセンター 近藤哲男先生，富田陽子さんとの共同研究である。セルロースの人工合成の研究では小林四郎先生（京大名誉教授）および田中宏和（現三井化学）との共同研究である。中性子超小角散乱法は山口大輔の協力を得た。川勝年洋先生，飯田優羽君（東北大理学研究科）には計算機によるモデル計算でご協力いただいた。また本研究を展開するにあたり橋本竹治先生（京大名誉教授）には多大なご指導をいただいた。各共同研究者に心より感謝申し上げる次第である。

References

- 1) Haigler, C.H.; Weimer, P.J.; (Editors), "Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose", Marcel Dekker, New York (1991)
- 2) Yamauchi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Motokawa, R.; Koizumi, S.; *Macromolecules*, **39**, 4531-4539 (2006)
- 3) Terashima, T.; Motokawa, R.; Koizumi, S.; Sawamoto, M.; Kamigaito, M.; Ando, T.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **43**, 8218-8232 (2010)
- 4) Motokawa, R.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; Annaka, M.; Nakahira, T.; *Macromolecules*, **43**, 752-764 (2010)
- 5) Tanaka, H.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; Itoh, H.; Satoh, M.; Naka, K.; Chujo, Y.; *Macromolecules*, **40**, 4327-4337 (2007)
- 6) Zhao, Y.; Tanaka, H.; Miyamoto, N.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **42**, 1739-1748 (2009)
- 7) Zhao, Y.; Miyamoto, N.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **43**, 2948-2959 (2010)

- 8) Iwase, H.; Sawada, S.; Yamaki, T.; Maekawa, Y.; Koizumi, S.; submitted to *J. Polym. Sci.*
- 9) Koizumi, S.; Zhao, Y.; Tomita, Y.; Kondo, T.; Iwase, H.; Yamaguchi, D.; Hashimoto, T.; *Eur. Phys. J. E*, **26**, 137-142 (2008)
- 10) Koizumi, S.; Tomita, Y.; Kondo, T.; Hashimoto, T.; *Macromolecular Symposia* Volume 279, Issue 1, 110-118 (2009)
- 11) Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Koizumi, S.; Kurosaki, K.; Ohmae, M.; Kobayashi, S.; *Biomacromolecules*, **7**, 2479-2482 (2006)
- 12) Tanaka, H.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; Kurosaki, K.; Kobayashi, S.; *Macromolecules*, **40**, 6304-6315 (2007)
- 13) Kobunshi Gakkai Ed. "Kobunshi Sentan One Point, Kobunshi Bunsekigijutsu Saizensen", Kyoritushuppan, Tokyo (2007)
- 14) "Neutron in Soft Matter" Wiley in press
- 15) Koizumi, S.; Iwase, H.; Suzuki, J.; Oku, T.; Motokawa, R.; Sasao, H.; Tanaka, H.; Yamaguchi, D.; Shimizu, H. M.; Hashimoto, T.; *J. Appl. Cryst.*, **40**, s474-s479 (2007)
- 16) Aizawa, K.; Tomimatsu, H.; *Physica B*, **21**, 3214 (1995)
- 17) Yamaguchi, D.; Koizumi, S.; Motokawa, R.; Kumada, T.; Aizawa, K.; Hashimoto, T.; *Phys. B*, **385-386**, 1190-1193 (2006)
- 18) Noda, Y.; Kumada, T.; Hashimoto, T.; Koizumi, S.; submitted to *J. Appl. Cryst.*
- 19) Szwarc, M.; *Nature* **178**, 1168 (1956)
- 20) Szwarc, M.; Beylen, M. V.; "Ionic Polymerization and Living Polymers" Chapman & Hall, New York · London (1993)
- 21) Teraoka, I.; "Polymer Solutions", Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons, Inc., Publication (2002)
- 22) Iida, Y.; Kawakatsu, T.; Motokawa, R.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **41**, 9722-9726 (2008)
- 23) Chapiro, A.; *J. Polym. Sci.*, **34**, 481 (1959)
- 24) Chapiro, A.; "Radiation Chemistry of Polymeric Systems." Interscience Publishers, New York, London (1962)
- 25) Sakurada, I.; "Senni, Hoshasen, Kobunshi", Kobunshikagakukankokai, Kyoto (1961)
- 26) Tabata, Y.; Hayashi, K.; "Kogyokagaku Zensho 58, Hoshasenkobushikagaku", Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo (1963)
- 27) Asano, M.; Chen, J.; Maekawa, Y.; *J. Polym. Sci. Part A*, **45**, 2624 (2007)
- 28) Makuuchi, K.; "Shin Polymer Sensho 2, Polymer no Hoshasen Kako", Rubber Digestsha (2000)
- 29) Symons, N. K. J.; *J. Polym. Sci., Part A* **1**, 2843-2856 (1963)
- 30) Avnir, D.; (Editor), "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry" (John Wiley & Sons, 1989)
- 31) Shimada, S.; Yamamoto, K.; *Macromolecules*, **36**, 5661-5665 (2003)
- 32) Kobayashi, S.; Kashiwa, K.; Kawasaki, T.; Shoda, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3079-3084 (1991)
- 33) Tanaka, H.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; Kurosaki, K.; Kobayashi, S.; *Macromolecules*, **40**, 6304 (2007)
- 34) Kawakatsu, T.; Tanaka, H.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, S2499-S2512 (2006)

日本語表記参考文献

- 13) 高分子先端技術 One Point 「高分子分析技術最前線」2007 年高分子学会編集（共立出版）
- 25) 繊維・放射線・高分子 桜田一郎著；高分子化学刊行会（1961）
- 26) 田畑米穂，林晃一郎：「工業化学全書58 放射線高分子化学 -重合反応-」1963年 日刊工業新聞社。
- 28) 新ポリマー選書2，ポリマーの放射線加工，幕内恵三著 2000年 ラバーダイジェスト社。