

論文の内容の要旨

Nano-Structure Study of Soft Materials with Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering (放射光X線小角散乱法によるソフトマテリアルのナノ構造研究)

野末 佳伸

X線小角散乱法による研究は、物質のナノスケール構造情報を得るために今日まで盛んに行われてきたが、1980年代の放射光の出現によりその応用は従来の静的な構造解析から、相転移中の動的な構造解析、外場下などにおけるナノ構造の時間変化観察の方面で発展しつつつけてきている。また最近では、X線広角散乱との同時時分割測定が最先端の構造変化観察法として脚光を浴びており、その応用例としては油脂の結晶多形転移、金属アロイでの析出過程、高分子の結晶化などをあげることができる。このようにX線小角散乱法は、ある一定のレベルで有用な情報を引き出すことが可能な、確立した実験技術として評価されている。しかしながら、他の実験手法に比べて得られる情報が少なく、X線小角散乱の結果だけでインパクトのある決定的な実験結果を生み出すことは必ずしも多くないのが現状である。その理由のひとつとして、X線小角散乱に用いるX線のビームサイズが約数100ミクロン～数ミリ程度であり、ミクロンスケールの構造の空間分布を持つ系に対しても系全体の平均的な構造情報しか得られないことがあげられる。その他の理由としては、X線小角散乱という実験手法に最適な試料の系が、必ずしも応用されてきていなかったという点があげられる。そこで、我々は(1)時分割X線小角-広角散乱同時測定で得られる情報を最大限に活用できる興味深い試料系の探索、(2)次世代X線小角散乱法の開拓の一環としてのマイクロビームX線小角散乱の技術開発とその応用、をテーマとして研究を進めてきた。(1)については、具体的には脂質-ペプチド相互作用観察と高分子の再結晶化観察への応用を行った。(2)については、放射光を用いて生成した低発散角マイクロビームを、高分子ブレンド系が示すモルフォロジーのミクロンスケール構造空間分布観察へ適用した。ペプチド-脂質系に関しては、蜂毒の主成分であるメリチンというヘリックス構造をとる両親媒性ペプチドが、脂質膜 dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC), dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC), distearoylphosphatidylcholine (DSPC), dioleoyl-

phosphatidylcholine (DOPC)に対してどのような相互作用をしているかについて、特に脂質膜中でのメリチンの配向状態に焦点を絞って行った。脂質膜中でのメリチンの配向状態は、CD スペクトルや、FT-IR などの様々な実験手法によって調べられてきたが、脂質膜の状態（例えば、水和量、多層性）によって配向状態が変化するため結論がいまだに出ていないという問題があった。ここで、特記すべきことは、天然の系に近い 1 枚膜でメリチンがどのように配向しているかが知りたいのに対し、現状では、実験手法上の制限から配向していない 1 枚膜ではメリチンの膜内配向状態を調べられなかったということである。そこで、われわれは、様々なペプチド/脂質比の試料を一枚膜リポソームの条件で生成し、その X 線小角散乱像からペプチドが膜に侵入することによる脂質膜の厚さの変化を観察して、その変化に対し膜弾性体理論を適用することで、ペプチドが脂質膜に対してどのように配向しているかについての重要な知見を得る手法を採用し、配向状態に関する知見を得ることに成功した。図 1 は、実験結果から得られた各脂質膜でのメリチンの配向状態である。この図から $DSPC > DPPC > DMPC$ の順番でメリチンが脂質膜に対して貫通したチャンネル構造を作る割合が高いことが分かる。この不等号の関係は、脂質膜の疎水性領域の厚さとメリチンヘリックス長のマッチングの程度と同じであることから、従来から指摘されてきたマツレスモデルで脂質膜とメリチンの相互作用の安定性を決定できることを示唆している。また、興味深いのは、DOPC では、膜の厚さ自身は DPPC と同程度であるにも関わらず、メリチンの膜貫通性が DPPC よりもずっと低いことである。このことは、不飽和鎖を含むことで膜の炭素鎖の秩序が低くなり、炭素鎖の低秩序化を引き起こすメリチンの横たわり配向がエネルギー的に安定化するためであると予想される。

もう一つの応用例は高分子結晶の再結晶化現象に関する研究である。温度ジャンプ結晶融解法と X 線小角一広角同時測定法を利用することで、これまで明らかにできなかった DSC で観測される PBSU(poly(butylene succinate))結晶の多重融解ピークの起源についての重要な情報を得ることに成功した。DSC などで測定する緩やかな速度での融解では、仮

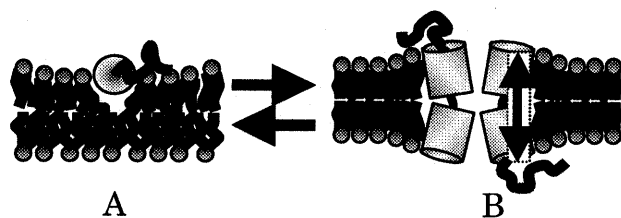
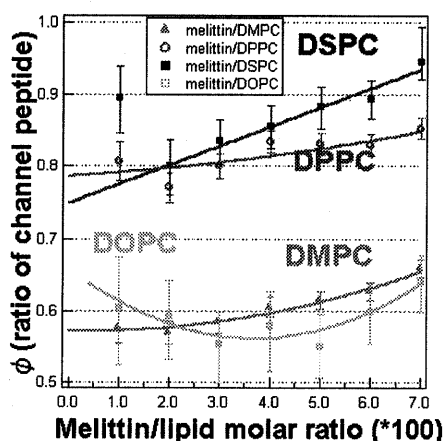


図 1 (左図) 脂質膜中でメリチンがチャンネルを形成している割合、(上図) メリチンの配向状態の模式図：(A) 横たわり配向状態、(B) チャンネル状態

に再結晶化現象が起こっていても融解現象との重ねあわせになるため、再結晶化で生じる構造変化などについての有益な情報はほとんど得られない。そこで、我々は、温度ジャンプを行って融解を一瞬で起こさせれば、融解と再結晶化を分離することができるだろう、と考え時分割 X 線小角-広角散乱同時測定を行い、純粋な再結晶化現象のみを観察することに成功した(図 2)。再結晶化中のアブラミ指数が結晶化のときに比べて次元が 1 程度低くなっていることを観察することができた。また、2 段階温度ジャンプなど再結晶化の熱履歴を操作することで、生成されるモルフォロジーが大きく変化することが分かった。

マイクロビーム X 線散乱の実験は、古くは 1955 年から実験室 X 線管で行われており歴史のある実験手法であるが、X 線強度を得るために X 線を集光しなければならず、実験室の X 線では発散角の大きいマイクロビームしか生成できなかったが、近年の放射光と集光光学系の発展に伴い、発散角の小さいマイクロビームを生成することが可能になった。それに伴い、多くのマイクロビーム X 線広角散乱の実験結果が報告されてきたが、マイクロビーム小角散乱に関しては、まだその長所を生かした研究成果の報告がほとんどされていないのが現状である。そこで、我々はマイクロビーム集光光学系の下流にピンホールを挿入することで、小角散乱測定が可能な低発散角のマイクロビームを生成しマイクロビーム小角散乱実験を行った。

マイクロビーム X 線小角散乱法の応用は、バンド球晶を形成する PCL(poly-(caprolacton))/PVB(poly(vinyl butyral))と、ある条件下で一方の球晶が他方の球晶に侵入する Interpenetrated Spherulite を形成する PBSU/PVDCVC(poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)系)に対して行った。マイクロビーム X 線小角散乱法の応用方法は、大きく分けて(1)ビーム照射位置を固定してある場所での構造変化を観察する時分割測定、(2)ビームを走査して構造の空間分布を測定する方法、の 2 つの方法で行った。

PCL/PVB 系では、従来の X 線小角散乱法の結果から、球晶内に、少なくとも 2 種類のラメラ構造が存在することが示唆されていたがその空間分布についての知見は全く得られてなかった。しかし、今回のマイクロビーム X 線小角散乱の結果から、2 種類のラメラ構造のうち長い長周期のラメラが先に生成し、短い周期のラメラが後に形成することが時分割測定から明らかになった。さらに、走査 X 線小角散乱の実験から 2 種類の長周期構造は、

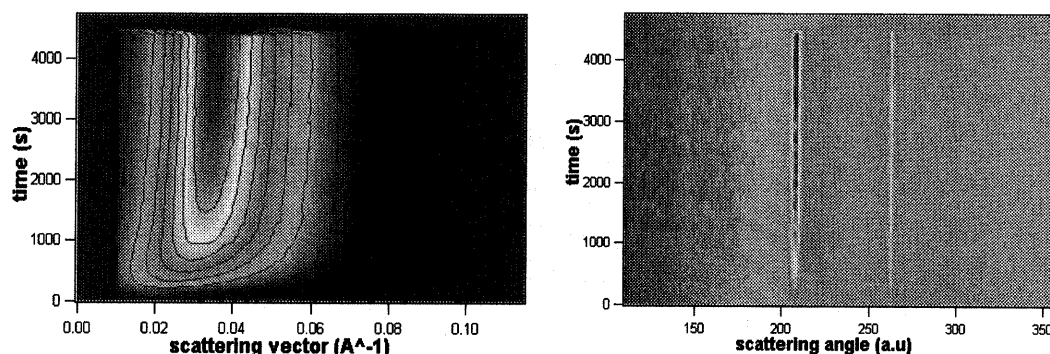


図 2 X 線小角(左)、広角散乱(右)同時測定による PBSU の再結晶化過程の様子

平行な位置関係ではなく、互いにある角度をなしていることも明らかになった。これらの実験結果とこれまでに振れ球晶に関して一般的に知られているラメラ面の S 字状歪みモデルを合わせて、我々は、S 字型空間分布モデルを構築した(図 3)。このモデルは、S 字の中心部分に長いラメラ構造が、S 字の端に短いラメラ構造が分布しているとするモデルで、得られた時分割及び空間分割マイクロビーム X 線小角散乱の結果、および結晶の融解過程の観測結果を満足する。

PBSU/PVDCVC 系では、Interpenetrated Spherulite の形成過程観察を中心に実験を行い、Interpenetration がラメラレベルで起こっているのかフィブリルレベルで起こっているのかの検証を、マイクロビーム X 線小角散乱技術を用いて行ってきた。Interpenetration については、光学顕微鏡観察および AFM 観察から、少なくとも PBSU ラメラが PVDCVC のフィブリル間には侵入していることが示唆されていたが、ラメラレベルでの構造情報はこれらの手法では得ることができないため、結論を得ることができない状況にあった。しかし、時分割及び空間分割マイクロビーム X 線小角散乱法と従来の X 線小角散乱を併用することで、Interpenetrated Spherulite 形成過程でのラメラ構造の時間変化を観察することに成功した。従来の小角散乱の結果からは、PBSU のラメラ間に PVDCVC は含まれていないことが分かり、時分割マイクロビーム小角散乱からは、Interpenetrated Spherulite の形成時に PBSU ラメラの成長と共にフィブリル間干渉に起因する散乱強度が減少することが分かった。このことは、Interpenetration を起こして侵入していった PBSU ラメラは PVDCVC のフィブリル間で成長するが、PBSU のラメラ間には PVDCVC のラメラは挿入されていない、ということを示し、Interpenetration がラメラレベルでは起こっていないことを決定付けるものである。

以上に示した X 線小角散乱の実験結果は、「X 線小角散乱」という実験手法が、実験系自体やマイクロビーム技術の応用などといった工夫次第で、決定的な実験プローブとなることを主張するのに十分なものであると考えている。特に、マイクロビーム小角散乱の空間分割測定は、現在のトレンドである時分割測定に対して、将来の実験手法のトレンドとなるものと期待され、本研究はその先駆けとして位置付けることができると思われる。

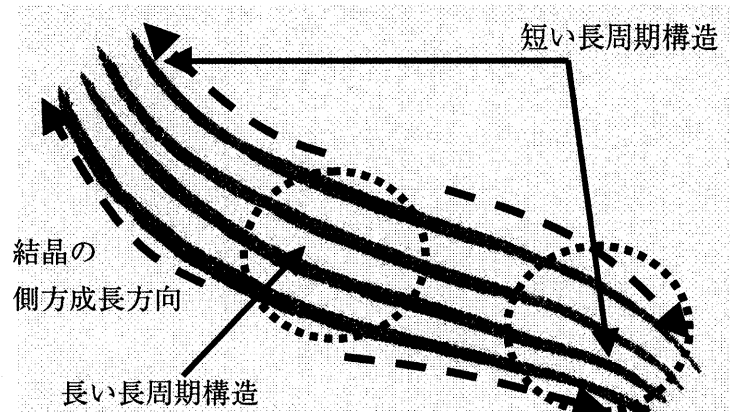


図 3 マイクロビーム実験から得られた PCL/PVB ラメラ構造の空間分布モデル