The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	放射光小角X線散乱法による線状・環状・分岐高分子の溶液中における分子形態および分子間相互作用の研究
Author(s)	寺尾, 憲; 蒋, 昕悦; 領木, 研之 他
Citation	高分子論文集. 2018, 75(3), p. 254-264
Version Type	AM
URL	https://hdl.handle.net/11094/77676
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

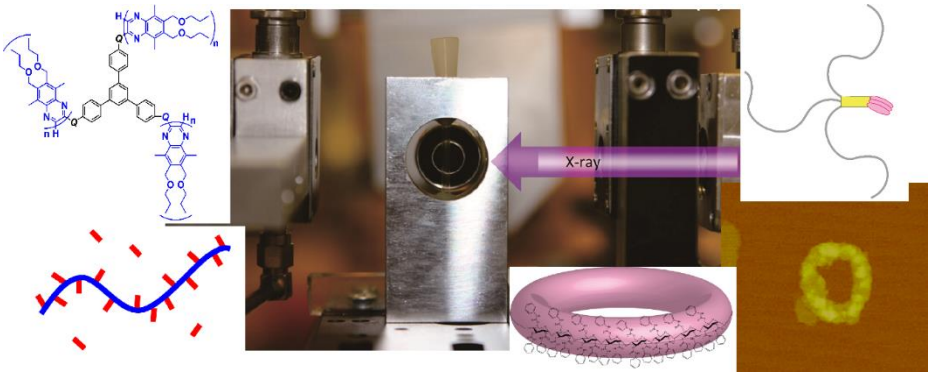
The University of Osaka

[総合論文]
放射光小角Ｘ線散乱法による線状・環状・分岐高分子の溶液中における分子形態および分子間相互作用の研究

寺尾 憲[*1], 蒋 昕悦[*1,†], 領木 研之[*1], 長谷川 博一[*1,*2]

*1 大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻
（〒５６０－００４３　大阪府豊中市待兼山町１－１）
*2（株）東レリサーチセンター材料物性研究部
（〒５２０－８５６７　滋賀県大津市園山３－３－７）
†現所属機関・所在地：星光ＰＭＣ（株）千葉研究所
（〒２９０－００５６　千葉県千葉市緑区大野台２－３－３７）
Running Title: 線状・環状・分岐高分子の分子形態と分子間相互作用

要旨
近年の放射光技術の進展に伴い、従来の光散乱法では測定が困難であった低温・高粘性率溶媒等の条件でも、小角Ｘ線散乱法により高分子希薄溶液物性を高精度に決定できるようになってきた。この手法は、高分子の剛直性が特に重要になる比較的分子量が低い領域における環状・分岐高分子の分子形態決定にも重要な役割を果たす。本稿では前者の特殊条件下での線状高分子の測定例として、広い温度範囲にわたるポリスチレンの特性比、低温でサーモクロミズム現象を示すポリシランの分子形態と分子間相互作用の温度変化、そしてレオロジー測定に適したイオン液体などの高粘性液体中における多糖類の分子形態の決定について、その手法と共に紹介する。さらに、後者の非線状鎖の例として剛直な環状多糖誘導体、星形鎖、そして櫛形構造を持つ高分子電解質－棒状ペプチド複合体の分子形態の決定についてまとめる。



1　はじめに

溶液中における高分子の分子形態や分子間相互作用を特性化する方法の一つとして電磁波による静的散乱法が挙げられる。特に高分子溶液学の発展に伴い、この手法が用いられたのは主に可視光線を光源とする光散乱法であった[1)]。ただし可視光の波長の 1/20 を越えなければ回転半径の測定ができないため、必然的に比較的サイズの大きな高分子、すなわち屈曲性高分子の排除体積効果や線状剛直鎖の分子形態が測定対象となった。

近年、様々な合成手法の発展に伴い、線状鎖以外にも環状鎖や分岐鎖などの高分子を精密に制御して合成することができるようになった。しかし、これらの高分子は同一分子量の線状鎖よりもコンパクトな形態を持つこと、そして、光散乱測定に適合するほど高い分子量の試料を合成することが困難であることが多い。また光散乱法は対象試料あるいはその溶剤、及びそれらに含まれる不純物由来の可視光の吸収、そして蛍光の影響を強く受ける。

放射光を光源とした高分子溶液の小角Ｘ線散乱（SAXS）法は、その高い輝度のため、光散乱法に匹敵またはそれを凌駕する精度が得られるほか、散乱ベクトルの絶対値 q の高い領域まで測定ができるため、高分子の分子サイズや分子間相互作用から局所構造に関する情報まで同時に得ることができる[2)]。また、先に述べた蛍光の影響は受けない。さらには屈折の寄与が小さいため、光散乱測定には用いることのできない直径 1 – 2　mm のキャピラリーをセルに選択することも可能となり、少量での測定、そして温度変化測定が容易になる。ここでは、これらの利点を活かして行った、光散乱測定が難しい低温や高粘性溶剤中における線状高分子の分子形態・分子間相互作用の研究について紹介し、希薄溶液中における高分子の特性決定法としての放射光小角Ｘ線散乱法の利点について解説すると共に、剛直な環状・分岐構造を持つ高分子、そして、高分子複合体の溶液中における構造決定について報告する。

2　広い温度範囲における溶液中の線状高分子の分子形態と分子間相互作用

高分子の希薄溶液物性の多くは水や汎用有機溶剤を用いて行われてきた[3)]。溶剤にもよるがこれらの融点は−100 °C 以下のものも珍しくない。溶液中における高分子の分子形態は溶媒の熱運動の影響を強く受けるため、一般に温度によって変化する。光散乱法を用いた高分子のコンホメーションの研究は室温付近以上では多く行われているものの、低温では高分子の会合挙動[4)]やゲル化[5-8)]の研究が散見されるのにとどまる。高精度な温度調節が必要となる固有粘度法も低温での測定には限界があり、我々のグループの測定例でも−27 °C までである[9)]。ここでは、高分子のコンホメーション研究に最もよく用いられてきたポリスチレン、そして主鎖のσ共役に基づく紫外吸収をもち、その主鎖のコンホメーションを反映していると考えられている紫外吸収挙動に顕著なサーモクロミズムがあるジアルキルポリシラン類の分子形態および分子間相互作用の温度変化について調べた結果についてまとめる。

2-1　広い温度にわたるトルエン、２－ブタノン中のポリスチレンの分子形態と分子間相互作用[10)]

ポリスチレンは高分子希薄溶液物性の確立に最も寄与した高分子の一つであり、回転異性体近似モデル[11,12)]やらせんみみず鎖[13)]を用いたコンホメーション解析、二定数理論の確立のための排除体積効果の研究[14)]を含めて多くの研究例がある。比較的局所的な分子形態と剛直性を反映する特性比 C_∞の温度依存性については、排除体積効果を避けるために、様々なシータ温度を持つシータ溶媒中における固有粘度を用いて、その温度依存性が議論されている[15)]。分子内排除体積効果が定量的に議論できる準二定数理論[13)]が確立されてからは、良溶媒中においても C_∞の温度依存性を良溶媒中でもかなり正確に見積もることができるようになり、単一の溶剤中における特性比の温度変化についても報告されている[16)]。ただしその温度範囲は、先に述べたように室温、及びそれ以上に限られていた。そこで、本研究では分子内排除体積効果の寄与が少なく、その非摂動広がり、すなわち C_∞を正確に見積もるために、比較的分子量が低く、分子量分布も狭いポリスチレン 2 試料（PS22K、PS39K、重量平均モル質量 $M_w = 21.8$ kg mol^{-1}、38.8 kg mol^{-1}、$Đ = 1.02$）のトルエン（融点−95 °C）溶液、そして 2-ブタノン（MEK、融点−86 °C）溶液について−77 °C から 70 °C の広い温度範囲にわたって、いくつかの異なる高分子質量濃度 c を持つ溶液について SAXS 測定を行った。ただし、$Đ$ は M_w と数平均モル質量 M_n との比である。これらの内、分子量の低い PS22K のトルエン中−77 °C における平方根型 Zimm プロット（Berry プロット）を Figure 1 に示す。図中、$\Delta I(q)$は高分子成分の過剰散乱強度を表す。高分子濃度によらず、十分に広い直線領域がみられ、正確に角度 0 に外挿できており、z-平均二乗回転半径$\langle S^2\rangle_z$が正確に決定できること、そして、得られた二重外挿値と M_w から装置定数を見積ることによって第二ビリアル係数 A_2 が決まることがわかる。Figure 2b に示すように A_2 の温度依存性がほとんど見られないことから、室温付近で決定されている分子内排除体積効果の寄与（回転半径膨張因子）をすべての温度にそのまま適用して、非摂動の回転半径を決め、さらにそれをみみず鎖に対する Benoit-Doty の式[17)]

$$\left\langle S^2\right\rangle = \frac{L}{6\lambda} - \frac{1}{4\lambda^2} + \frac{1}{4\lambda^3 L} - \frac{1}{8\lambda^4 L^2}\left[1-\exp\left(-2\lambda L\right)\right] \tag{1}$$

に代入することによって Kuhn の統計セグメント長λ^{-1}を見積った。ただし分子量と鎖の経路長 L の比例定数には既報の値をそのまま用いた。得られたλ^{-1}より計算される C_∞を Figure 2c に示す。ちなみに図中のデータ点の傾き $\mathrm{d}\ln C_\infty / \mathrm{d}T$ は $\mathrm{d}\ln \lambda^{-1} / \mathrm{d}T$ に等しい。トルエン中の $\ln C_\infty$が温度低下に伴って直線的に増加し、その傾き（$\mathrm{d}\ln C_\infty / \mathrm{d}T = -1.0 \times 10^{-3}$ K^{-1}）が高温領域について報告されている値に近い[15,16)]のに対し、MEK 中では 0 ℃以上では温度に対して正の傾きを持つことがわかる。Munk ら[18)]は酢酸エチル中における C_∞が他の溶剤中に比べて小さいことは溶剤中のカルボニル基とベンゼン環の間の相互作用に起因することを予想し、Mays ら[15)]のシータ点における固有

粘度データもこれに矛盾しないが、本研究の結果はその相互作用が温度によって変化することを示している。

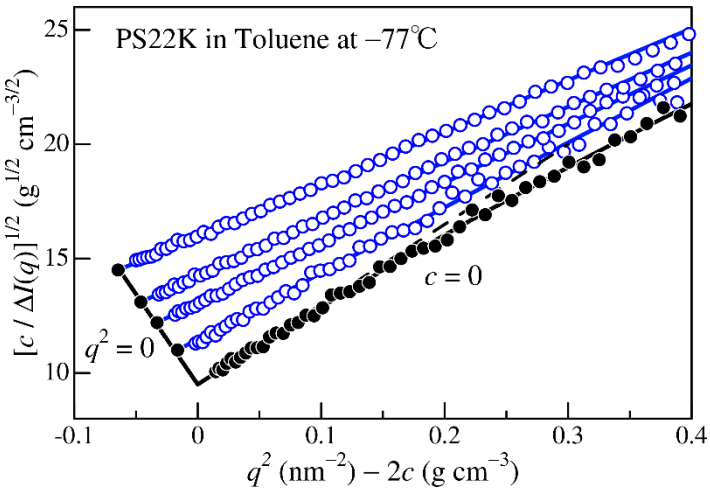


Figure 1. An example of SAXS data at low temperature: Berry plots for a polystyrene sample **PS22K** (M_w = 21.8 kg mol^{-1}) in toluene at −77 °C.[10)]

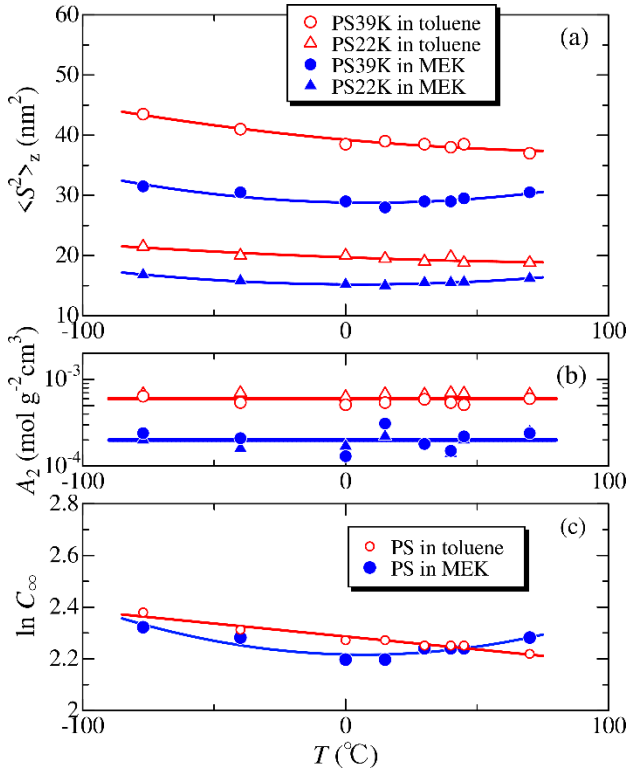


Figure 2. Temperature dependence of (a) the z-average mean-square radius of gyration $<S^2>_z$ and (b) the second virial coefficient A_2 for two polystyrene samples, **PS39K** (M_w = 38.8 kg mol^{-1}, circles) and **PS22K** (triangles) in toluene (unfilled symbols) and in 2-butanone (MEK, filled symbols). (c) Temperature dependence of the natural logarithms of the characteristic ratio C_∞ for PS in toluene (unfilled circles) and in MEK (filled circles).[10)]

2-2　低温でサーモクロミズムを示すジアルキルポリシランの分子形態と分子間相互作用の温度変化[19)]

ポリシランはその主鎖の σ 共役に伴う吸収が近紫外領域にみられる。この共役構造は主鎖を構成するケイ素原子の配置に依存する。実際、主鎖のコンホメーションと紫外吸収スペクトルに強い相関があることが知られている[20,21)]。我々は最近様々な側鎖をもつポリシランのλ^{-1} と吸収極大波長におけるモル吸光計数ε_{max} の間の関係は室温付近で以下の式でかなりよく再現できることを明らかにした[22)]。

$$\lambda^{-1} = \left(2000\varepsilon_{\max}{}^{-1} - 0.0432\right)^{-0.813} \qquad \text{(nm 単位)} \qquad (2)$$

他方、いくつかのジアルキルポリシランには−30°C 以下の低温で紫外吸収のサーモクロミズムが観測され、そのε_{max} も温度変化と共に急激に変化するものが報告されている[23,24)]。比較的 M_w の高い（~ 10^6 g mol^{-1}）ポリシランについての散乱実験より、サーモクロミズム温度付近で会合または相分離に伴う散乱強度の上昇がみられることが報告された[4,25)]。一般に上方臨界相溶温度（UCST）をもつ系では、高分子の M_w 低下に伴って相分離温度が低下することに着目し、M_w の比較的小さな 3 種のポリシラン試料（**PSi-1-31k**、**PSi-2-64k**、**PSi-3-84k**）の希薄溶液について SAXS 測定を行った（Figure 3 に化学構造を示す）。測定した温度範囲で巨視的な相分離や顕著な会合は観測されなかった。試料名の最後の 2 桁の数値は M_w（kg mol^{-1} 単位）に対応する。Figure 3a に ε_{max}、Figure 3b に A_2 の温度依存性を示す。UV スペクトルがあまり顕著に温度によらない **PSi-1-31k** の A_2 が測定温度範囲内でほぼ一定であるのに対し、−60 °C 付近で吸収極大波長が赤方偏移するがε_{max} には顕著な変化のみられない **PSi-2-64k**、そして−40 °C 以下でε_{max} が急激に増大する **PSi-3-84k** については、その転移点付近で温度の低下に伴い A_2 が急激に減少して負の値になることがわかる。また M_w が 200 kg mol^{-1} と 1200 kg mol^{-1} の PSi-3 試料については低温における相分離が超小角 X 線散乱測定より確認された。他方、Figure 3c に示す$\langle S^2\rangle_z$ には顕著な温度変化は観測されない。図中の破線は式 2 を用いてε_{max} から計算されるλ^{-1} を式 1 に代入して得られる$\langle S^2\rangle$を、そして実線は実験的に得られた A_2 と準二定数理論[13)]を用いて分子内排除体積効果の寄与を考慮した$\langle S^2\rangle$の計算値を表す。高温側の計算値が実験値をほぼ定量的に再現するのに対し、UV スペクトルの転移温度以下では実験値は計算値と大きく乖離していることがわかる。１つの原因として A_2 が負の領域での回転半径膨張因子α_s を見積ることができないことが挙げられるが、PSi-2 の$\langle S^2\rangle$の実測値が低温側で計算値よりも小さいことを考慮すると、サーモクロミズム転移温度以下でのポリシランのコンホメーションと UV 吸収との関係は必ずしも式 2 には従わないことがわかる。

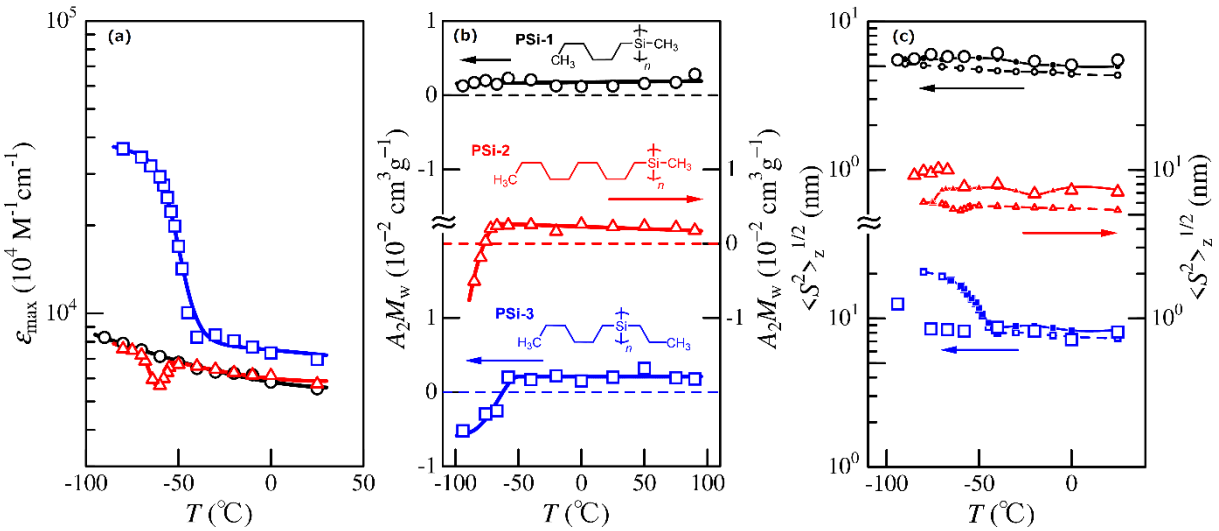


Figure 3. (a) Temperature dependence of the molar extinction coefficient ε_{max} at the peak for **PSi-1-31k** (M_w = 31 kg mol^{-1}, circles), **PSi-2-64k** (M_w = 64 kg mol^{-1}, triangles), and **PSi-3-84k** (M_w = 84 kg mol^{-1}, squares) in isooctane. (b) Temperature dependence of A_2. Their chemical structures are illustrated in the figure. (c) Comparison between experimental (large symbols) and calculated (small symbols) radius of gyration. Small filled and unfilled circles denote the calculated values with or without the intramolecular excluded volume effects by means of the QTP theory. Reprinted from ref 19), Copyright (2015), with permission from Elsevier.

3　高粘性溶剤中における多糖とその誘導体 [26,27]

ここまで紹介した例も含め、溶液中における高分子の分子形態や分子間相互作用の決定を目的とした希薄溶液物性の測定には水や汎用有機溶剤などの揮発性で比較的粘性率の低い溶剤が用いられることが多い。溶剤自体の精製や高分子溶液の光学精製に有利なためである。他方、高分子溶液の粘弾性測定や高分子のダイナミクスの観測には、不揮発性で、また必要に応じて高い粘性率を持つ液体を溶媒として用いることが有利になる。ポリスチレンについては溶液の粘弾性やダイナミクス [28]、そして希薄溶液中における分子形態 [29]まで同じ溶剤中において精密に決定された研究があるのに対し、多糖誘導体をはじめとする非屈曲性高分子に関する研究はほとんどない。セルロースに代表される多糖誘導体の分子形態は溶媒の種類によってかなり変化するため [26,30]、コンホメーションとダイナミクスの関係を明らかにするためには同一の条件でそれらを比較する必要がある。ここではセルロースの溶剤として最近注目されているイオン性液体中の多糖を中心に、高粘性溶剤中における高分子の分子形態の決定について紹介する。

Figure 4 にセルロース、酵素合成アミロース、そしてアミロストリス（エチルカルバメート）（ATEC）の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（BmimCl）中で

測定した粒子散乱関数 $P(q)$を示す。試料名の数値はそれぞれの試料の M_w（kg mol^{-1} 単位）に対応する。線状みみず鎖の $P(q)$は、その太さの寄与を直径 d の接触小球モデルで考慮する場合、以下の式で与えられる [31,32]。

$$P(q) = 9\left(\frac{2}{qd}\right)^6 \left(\sin\frac{qd}{2} - \frac{qd}{2}\cos\frac{qd}{2}\right)^2 P_0(q) \tag{3}$$

式中、$P_0(q)$は中心鎖の散乱関数で特性関数 $I(\lambda^{-1}q;\ \lambda t)$を用いて次式で与えられる。

$$P_0(q) = \frac{2}{L^2}\int_0^L \lambda(L-t)\, I\left(\lambda^{-1}q;\lambda t\right) dt \tag{4}$$

$I(\lambda^{-1}q;\ \lambda t)$は、経路長 t のみみず鎖についての両末端間距離の分布関数のフーリエ変換である。$I(\lambda^{-1}q;\ \lambda t)$に対する中村ら [33,34]の数値解を用いることにより $P_0(q)$が計算できる。この鎖の $q\ P_0(q)$は q の大きい領域で $2\pi/L$ に漸近する。測定した q の範囲で広角側の $qP(q)$が q にほとんどよらなくなることから、高分子の太さの寄与があまり影響しないことがわかる。したがって図中破線で示される剛直極限の理論値の水平部分の高さより L が、低角側の破線とみみず鎖に対する理論値（実線）の差が十分に大きいことからλ^{-1} がかなり正確に決まる。得られた剛直性はセルロース（λ^{-1} = 7 nm、分子量分布を考慮した場合）、アミロース（λ^{-1} = 3.5 nm）、ATEC（λ^{-1} = 7.5 nm）となり、それぞれ、様々な溶媒中で決定されている値のうち、最も小さいものに近いことが分かった。イオン性液体の高い極性により、高分子内の水素結合の多くが切断されているためと推察している。尚、セルロースは BmimCl への溶解の際に幾分その分子鎖が切断されるが、M_w に対する指数で議論される$\langle S^2\rangle$や$[\eta]$と比較して $P(q)$より得られるλ^{-1} には大きな影響はない。また、最近我々はセルローストリス（フェニルカルバメート）（CTPC）が古くから高分子の可塑剤や粘弾性測定に利用されているリン酸トリクレジル（TCP）によく溶けることを見出した [27]。この系についても上記と同様の方法で分子形態を決定し、λ^{-1} = 11.5 nm とテトラヒドロフラン中で報告されている 21 nm[35]の約半分の値になることを明らかにした。

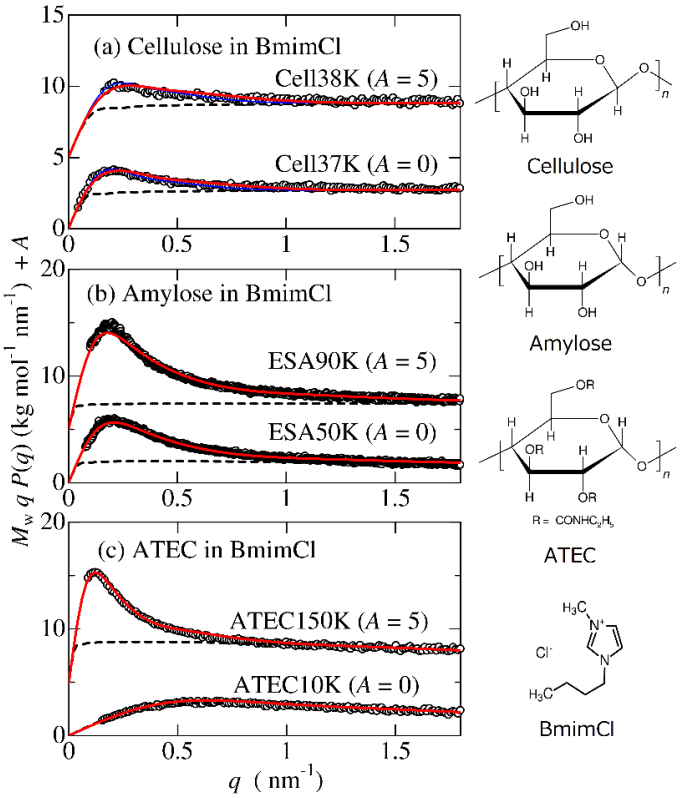


Figure 4. Reduced Holtzer plots for (a) cellulose (Cell38K and Cell37K) in BmimCl, (b) amylose (ESA90K and ESA50K) in BmimCl, and (c) ATEC (ATEC150K and ATEC10K) in BmimCl at 25 °C. Solid and dashed curves indicate the theoretical values for the touched bead wormlike chain and the touched bead rigid rod, respectively. Red and blue curves in panel (a) correspond to $Đ$ = 1.6 and $Đ$ = 1, respectively. Reprinted with permission from ref 26). Copyright (2017) American Chemical Society.

4　剛直・半屈曲性鎖からなる環状・分岐高分子の溶液中における分子形態

冒頭でも述べたように、環状高分子や分岐高分子の合成法の発展に伴い、屈曲鎖だけでなく剛直鎖についても高度に制御された非線状高分子の合成が可能になってきた。ただし、これらについては必ずしも十分に高い分子量の試料が得られるとは限らず、その広がりは線状鎖のものと比較して小さい。このため、その分子形態の議論には静的光散乱測定よりも SAXS 法や小角中性子散乱法が適している場合が多い。固有粘度や拡散係数等の流体力学的な量は低い分子量の試料でも測定可能ではあるが、高分子の流体力学的な太さの寄与のため、高分子鎖のコンホメーション決定には必ずしも十分な情報が得られない場合もある。これに対し SAXS 法の場合には先に述べた多糖－イオン性液体系でも述べたように適切な溶剤を選択することにより高分子の太さの寄与の影響が小さくなり、主鎖中心線の挙動がはっきりと観測されるようになる。以下に環状鎖、星形鎖、そして櫛形構造をもつ高分子複合体の解析例を示し、剛直鎖

からなる分岐・環状高分子の分子形態について得られる知見を概説する。

4-1　環状高分子の溶液中における剛直性とらせん構造 [36-38]

系中に残った線状鎖を選択的に分解する酵素を利用して、環状高分子の一つである環状アミロースは高い純度で合成できる [39,40]。この環状アミロースの水酸基に適切な修飾を施すことによってさまざまな誘導体が合成できる。近年我々は様々な線状アミロース誘導体について分子形態を決定しており [41]、適切な置換基と溶剤の選択により λ^{-1} が 9 nm から 75 nm の広い範囲にわたる高分子が得られること [42]、そして、その剛直性の起源が置換基のサイズが小さい場合には、分子内の水素結合によって支配されているのに対し、置換基が嵩高くなると高分子の極性基に水素結合した溶媒分子によって分子形態が変化すること [43,44]を報告している（Figure 5）。これらのうち、アミロースストリス（フェニルカルバメート）（ATPC）[43,45]、アミロースストリス（3,5-ジメチルフェニルカルバメート）（ADMPC）[44]、アミロースストリス（*n*-ブチルカルバメート）（ATBC）[46,47]、アミロースストリス（*n*-オクタデシルカルバメート）（ATODC）[38]についてその環状鎖（それぞれ cATPC[48,49]、cADMPC[37]、cATBC[50]、cATODC[38]とする）を調製し、その分子形態および分子間相互作用を主に SAXS 法によって調べた。なお得られた試料が環状であることは AFM で観察することもできる(Figure 5b)[37]。

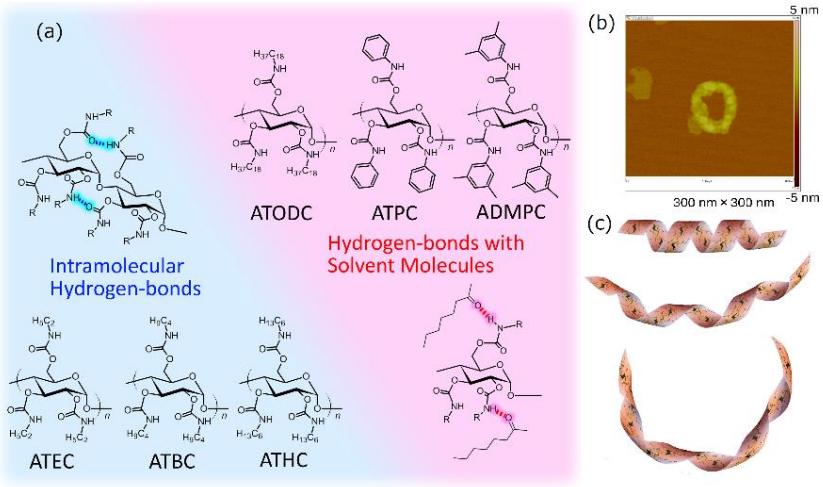


Figure 5.　(a) Schematic representation of the origin of the chain stiffness of amylose carbamates investigated. Reprinted from ref 38), Copyright (2018), with permission from Elsevier . (b) AFM images for a cADMPC sample on a mica surface. Reprinted with permission from ref. 37).　Copyright (2017) American Chemical Society. (c) Schematic representation of bending helical structure. Reprinted from ref 38), Copyright (2018), with permission from Elsevier.

島田ら[51]によれば環状みみず鎖の$\langle S^2\rangle$は以下の式で与えられる。

$$\left\langle S^2\right\rangle = \frac{L^2}{4\pi^2}\begin{bmatrix} 1-0.1140\lambda L-0.0055258(\lambda L)^2 \\ +0.0022471(\lambda L)^3-0.00013155(\lambda L)^4 \end{bmatrix} \quad for \quad \lambda L \le 6$$
$$= \frac{L}{12\lambda}\left\{1-\frac{7}{6\lambda L}-0.025\exp\left[-0.01(\lambda L)^2\right]\right\} \quad for \quad \lambda L \ge 6 \qquad (5)$$

式中に含まれるパラメータは線状のみみず鎖と同じである。測定より得られた$\langle S^2\rangle_z$と線状鎖について決定されたパラメータを式 5 に代入して計算された値と比較すると一部の系については、実験値が計算値よりもかなり小さくなることがあることが判明した[30,36,37]。剛直な環状鎖ではその局所のらせん構造が線状鎖と比較して無理に曲げられているために、線状鎖とは異なる局所らせん構造を持つためであると考えられる（Figure 5c）。またその寄与は分子量の低下に伴い顕著になることが推察されるため、線状鎖についてよく用いられる、$\langle S^2\rangle$の鎖長依存性から分子形態の解析をすべきではないこともわかる。

そこで、それぞれの試料のデータから分子形態を見積ることが可能な$P(q)$を解析した。最近、井田ら[52,53]によって報告された環状みみず鎖のシミュレーションプログラムを用いて、分子量分布と鎖の太さを考慮した環状みみず鎖の$P(q)$を計算し、実験値と比較することで分子パラメータを決定した。一例として Figure 6a に 2-プロパノール（2PrOH）中における cATBC の散乱関数を示す。低分子量側 6 試料の$P(q)$は剛直環状鎖でほぼ定量的に再現されるため、L、すなわち繰り返しあたりの経路長 h は決まるが、λ^{-1} の評価はできない。高分子量の試料については低角側に見られるピークの領域で実験値のピークが剛直極限の理論値よりも有意に高く、この差よりλ^{-1} を決めた。環状鎖に対して得られた h (h_{ring})と同じモル質量の線状鎖に対する h (h_{linear})の比($h_{\mathrm{ring}}/h_{\mathrm{linear}}$)を Kuhn の統計セグメント数 $N_{\mathrm{K,linear}}$ ($\equiv \lambda L$) に対してプロットしたのが Figure 6b である。後に述べる黒丸のデータを除いて、$N_{\mathrm{K,linear}} > 2$ の領域で線状鎖と環状鎖の h はあまり変わらないのに対して、線状みみず鎖の両末端の接触確率が非常に小さくなり、鎖の剛直性の効果が顕著になることが推察される $N_{\mathrm{K,linear}} < 1$ の領域では[13]環状鎖の h_{ring} は線状鎖のそれ h_{linear} よりも有意に長い。すなわち環状鎖の局所らせん構造は線状鎖よりも引き伸ばされており、Figure 6c に示すような局所構造の違いが観測されたと推察される。線状鎖と環状鎖の N_{K} の比較（Figure 6c）においても $N_{\mathrm{K,linear}} < 1$ の領域で環状鎖の N_{K}（$N_{\mathrm{K,ring}}$）は $N_{\mathrm{K,linear}}$ よりもかなり大きな値となる。すなわち、環状鎖が線状鎖と比べてかなり柔らかい鎖として振る舞うことがわかる。なお、この差は $N_{\mathrm{K,linear}}$ が 5 程度まで大きくなっても完全には消失しないことも読み取れる。

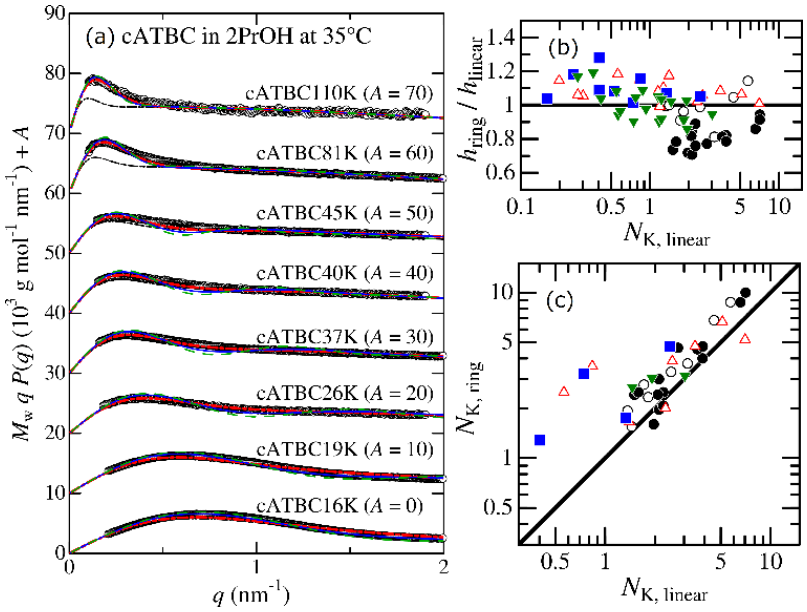


Figure 6. (a) Comparison between the experimental $P(q)$ data (unfilled circles) and the theoretical values for the indicated cATBC samples in 2-propanol (2PrOH) at 35 °C. Dashed, solid, and dot-dashed curves are the simulation values for the wormlike ring model with the dispersity index $Đ$ = 1.00, 1.05, and 1.20, respectively. The double-dot-dashed black curve represents the theoretical values for the rigid ring ($Đ$ = 1.2). The ordinate values are shifted by A for clarity.[36] (b) Plots of h_{ring}/h_{linear} against $N_{K,linear}$ for cATPC (circles), cATBC (triangles), cADMPC (squares), and cATODC (inverted triangles). Unfilled circles (in 1,4-dixane and 2-ethoxyethanol) and filled circles (in methyl acetate, ethyl acetate, and 4-methyl-2-pentanone). (c) Double logarithmic plots of $N_{K,ring}$ against $N_{K,linear}$ for cATPC (circles), cATBC (triangles), cADMPC (squares), and cATODC (inverted triangles).[36-38] A solid line, $N_{K,ring} = N_{K,linear}$.

他方、図中黒丸で示した cATPC のケトン、エステル系については $N_{Klinear}$ がかなり大きい領域でも h_{ring} が h_{linear} よりも小さく、その他のものとは逆の傾向を持つことがわかる。線状 ATPC はこれらの溶媒中で溶媒分子との水素結合に伴い、引き伸ばされた局所らせん構造を持つが、環状化することによって高分子鎖が歪むことによってその分子間水素結合の状態が変化し（恐らく減少し）、結果として、線状鎖とは異なるらせん構造を取るためと考えられている。溶媒分子のとの相互作用の違いは、A_2 にも顕著に現れており、ケトン、エステル中における cATPC 鎖間の分子間相互作用は同種の線状鎖間に比べて顕著に引力的になることが分かっている [49]。この高分子はその極性基周りがかなり狭く、光学活性な主鎖の構造を反映して光学分割カラムとして高い性能を示すことが知られているが [54]、この溶媒分子との相互作用の違いが、その分離能（あるいは分子認識能）にどのような影響を与えるのかは興味深い研究テーマである。

4-2　棒状－星型への構造転移を起こすペプチド[55)]

合成高分子からなる星型高分子には、合成の際にそれぞれの腕鎖の鎖長分布を生じ、精製してもその鎖長分布を狭くすることは難しいことが多い。他方、大腸菌などを用いた蛋白質の発現を用いると、均一な試料が得られる。本研究では比較的安定な三量化ドメイン（XIX 型コラーゲンの NC2 ドメイン）[56)]と、低温で三重らせんを形成する II 型コラーゲン配列からなるペプチド鎖を生合成した。得られたペプチド鎖は Figure 7b に示すコンホメーション変化を示すことが予想される。適切な緩衝溶液を溶媒として、溶液の円二色性を測定して、II 型コラーゲン部分のらせん分率 $F(T)$を決定すると共に、SAXS 測定を行って、分子形態に関する情報を得た。後者の実験から得られた角度 0 濃度 0 での散乱強度は温度にほとんど依存せず、測定温度範囲で 3 量体を保っていることが確認された。Figure 7a に示す $F(T)$と$\langle S^2\rangle$の温度依存性より、II 型コラーゲン部分は 20－25℃でほどけ、ほとんど同じ温度領域で$\langle S^2\rangle$も急激に減少して 10 nm から 6.8 nm に減少することがわかる。３本腕星型みみず鎖の回転半径は、その結節点を自由連結とした場合、次式で表される[57)]。

$$\lambda^2\left\langle S^2\right\rangle=\frac{7\lambda L_{\mathrm{s}}}{18}-\frac{5}{12}+\frac{3-2e^{-2\lambda L_{\mathrm{s}}}}{12\lambda L_{\mathrm{s}}}-\frac{1-e^{-2\lambda L_{\mathrm{s}}}}{24\lambda^2 {L_{\mathrm{s}}}^2} \tag{6}$$

以前のコラーゲンモデルペプチドの研究より、１本鎖コラーゲンモデルペプチドの h は 0.33 nm、λ^{-1} は変性ペプチドに近い約 2 nm となることが分かっている[58)]が、星形のペプチドについて実験的に得られた$\langle S^2\rangle$を再現するには $h = 0.33$ nm とした場合、$\lambda^{-1} = 4.5$ nm とする必要がある。ここには示さないが、$P(q)$も同様の星形みみず鎖モデルでほぼ定量的に説明できる。３量化ドメインを長さ 11 nm の剛直な４本目の腕鎖と考えた場合にも、$P(q)$及び$\langle S^2\rangle$は星形みみず鎖で定量的に説明できるが、そのλ^{-1}は幾分大きくなる（5 nm）。この高い剛直性は、比較的嵩高い三量化ドメインと腕鎖間の斥力的相互作用によってペプチド鎖が広がり、それがλ^{-1}に繰り込まれたためであると考えられる。

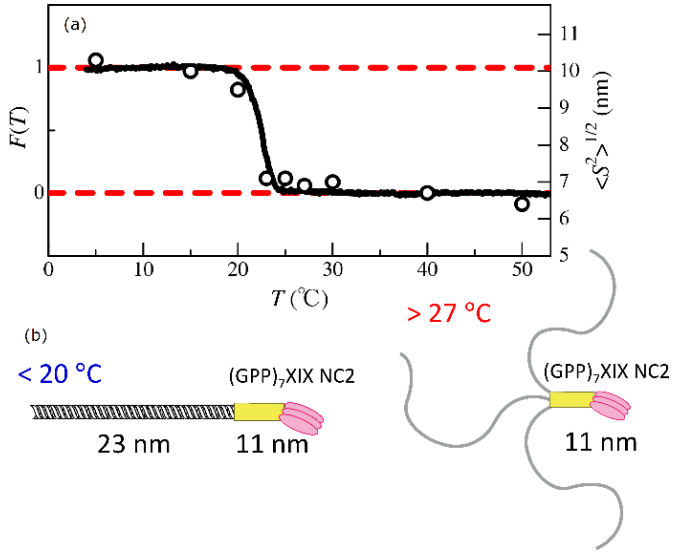


Figure 7. (a) Temperature dependence of the helix content F (solid line) and the radius of gyration $\langle S^2\rangle^{1/2}$ (circles) in 200 mM NaCl, 20 mM Tris-HCl pH 7.0 (b) Schematic representation of the two conformations. Reprinted with permission from ref 55). Copyright (2015) American Chemical Society.

4-3　剛直な星型鎖の分子形態 [59)]

ここでは、比較的小さな中心基を持つ剛直な星形鎖について紹介する。先に述べたペプチドのように中心基が嵩高い場合、その寄与が高分子全体の広がりに顕著な影響を与えるためである。ポリ[5,8-ジメチル-6,7-ビス(プロポキシメチル)キノキサリン-2,3-ジイル]（LPQX）は適切な金属触媒下でリビング重合できる高分子であり [60)]、比較的剛直ならせん構造を溶液中でも保持し、そのλ^{-1}は THF 中で 43 nm となる [61)]。この研究では三官能性の開始剤を用いて三本腕星型高分子（A3PQX）の合成に成功した。Figure 8 にその化学構造と $P(q)$を示す。一見、Figure 4 に示した多糖の $P(q)$に似ているが、この分子量領域の線状鎖（LPQX）の N_K は十分に小さく、小角側のピークは観測されず、星形鎖に特徴的なものである。線状鎖に対する研究から、**A3PQ-10** から **A3PQ-80** の試料については腕鎖の屈曲性が $P(q)$に影響しないことがわかるため、剛直な星形鎖と比較を行った。なお、広角側はほとんど水平であり、鎖の太さの寄与はほとんど考えなくてよいこともわかる。まず、この星形高分子の最も安定なコンホメーションは 3 本の鎖が互いに 120° の結合角を持っていると考えよう。この場合の散乱関数を $P_{FIX}(q)$とすると、それぞれの腕鎖の経路長を L_s とした場合、以下の式で計算が可能である。

$$P_{\mathrm{FIX}}(q)=\frac{2\left[qL_{\mathrm{s}}\mathrm{Si}(qL_{\mathrm{s}})+\cos(qL_{\mathrm{s}})-1\right]}{3q^2L_{\mathrm{s}}^2}+\frac{2}{3L_{\mathrm{s}}^2}\int_0^{L_{\mathrm{s}}}\mathrm{d}s_0\int_0^{L_{\mathrm{s}}}\mathrm{d}s_1\frac{\sin q\sqrt{s_0^2+s_1^2+s_0s_1}}{q\sqrt{s_0^2+s_1^2+s_0s_1}} \qquad (7)$$

線状鎖について報告されている h = 0.19 nm をそのまま用い、高分子鎖の太さを式 3 で考慮して計算した理論値（赤の一点鎖線）は **A3PQ-20** – **A3PQ-80** の低角側の実験値を再現しないことがわかる。他方、結節部を自由連結とした場合の散乱関数 $P_{BR}(q)$ は正弦積分 Si(z)を用いて以下の式で表される [62]。

$$P_{\mathrm{BR}}(q)=\frac{2}{3q^2L_{\mathrm{s}}^{\,2}}\left\{qL_{\mathrm{s}}\mathrm{Si}(qL_{\mathrm{s}})+\cos(qL_{\mathrm{s}})-1+\left[\mathrm{Si}(qL_{\mathrm{s}})\right]^2\right\} \tag{8}$$

この式より計算される理論値（青の実線、ただし太さは式 3 で考慮）はこれらの 3 試料の実験値をほぼ定量的に再現する。さらに鎖の屈曲性の効果を考慮した星形みみず鎖（結節点は自由連結）の散乱関数 $P_{BW}(q)$は 2-3 節に示した特性関数 $I(\lambda^{-1}q;\lambda t)$を用いて以下の式で表される [62]。

$$P_{\mathrm{BW}}(q)=\frac{2\left[\int_0^{L_{\mathrm{s}}}(L_{\mathrm{s}}-t)I(\lambda^{-1}q;\lambda t)dt+\left(\int_0^{L_{\mathrm{s}}}I(\lambda^{-1}q;\lambda t)dt\right)^2\right]}{3L_{\mathrm{s}}^{\,2}} \tag{9}$$

λ^{-1} = 43 nm とした場合、図中青の破線で示す、この式より計算される $P_{BW}(q)$は高分子量側 4 試料の実験値をほぼ定量的に説明する。側鎖長に分布があった場合、$\langle S^2\rangle_z$ が大きくなることに鑑みると最低分子量試料の実験値が赤の一点鎖線に近いのは側鎖長分布の影響であり、この星形高分子の結節点では鎖はある程度揺らいでいることが示唆される。このように、精密に定義された剛直な星形高分子を用いた場合には、鎖の剛直性の他に結節点の寄与に関する情報も得られることがわかる。

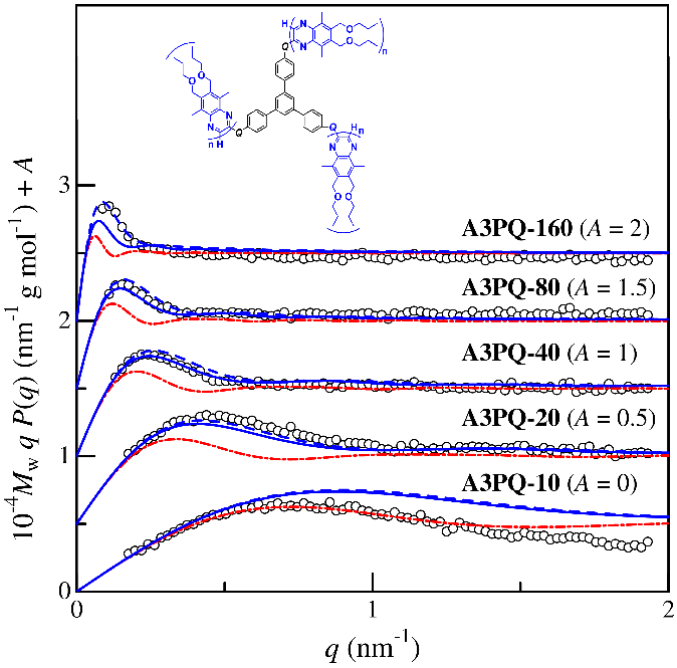


Figure 8. Reduced Holtzer plots for the indicated A3PQX samples in THF at 25 °C. Solid and dashed blue curves denote the theoretical values for the rigid $P_{BR}(q)$ and wormlike $P_{BW}(q)$

broken star, respectively, with the parameters written in the text. The dot-dashed red curves represent the theoretical values of the fixed star $P_{\mathrm{FIX}}(q)$. The ordinate values are shifted by A for clarity. Reprinted with permission from ref 59) Copyright (2017) American Chemical Society.

4-4　櫛型構造をもつ高分子電解質－ペプチド複合体 [63,64]

ミセルをはじめとした溶液中における低分子集合体が、広義の静電的相互作用により様々な形態をとるのに対し、高分子間の相互作用によって様々な集合体が形成されるのはよく知られた実験事実である。ここでは、ペプチド鎖末端と高分子電解質間の静電的相互作用により形成する櫛形の集合体の形態に関する解析例を紹介する。

Figure 9 中にその化学構造を示す 3 重らせんペプチドはコラーゲンの一部に含まれる Gly-Pro-Pro あるいは Gly-Hyp-Pro 配列をもつペプチドであり、水溶液中で熱可逆的な 1 本鎖—3 重らせんの転移を起こす [65,66]。この 3 重らせんはパラレルであり、3 つの N 末端が 1 残基ずつずれて 3 重らせんを形成することが、単結晶の構造解析よりわかる [67,68]。3 重らせん構造が溶液中でも保たれていることは、SAXS[58]および誘電分散 [69]より確認されている。最近我々は、このペプチドを水、またはメタノール中で高分子電解質水溶液と混合すると、その 3 重らせん構造が顕著に安定化されることを見出した [63,70]。混合溶液の SAXS 測定より、ペプチドが 3 重らせん構造をとるときのみ複合体を形成することが、その散乱強度より明らかにされた。Figure 9 にナトリウム塩型カルボキシメチルセルロースと 3 重らせんペプチド（PPG10、図中に化学構造を示す）の混合溶液の Holtzer プロットを示す。温度の低下に伴い、$q = 0.5\ \mathrm{nm}^{-1}$ 以上の領域の $q\,P(q)$が著しく減少すること、低温側で高角側に水平領域が見られることがわかる。ペプチド鎖が高分子電解質鎖に対して平行に会合した場合、得られた会合体は、高分子鎖と同じ経路長とより太い主鎖を持つみみず鎖でモデル化できるはずであり、$P(q)$の実験値を説明できない。他方、3 重らせんペプチド末端と高分子電解質が複合化した場合、得られた集合体を主鎖と自由連結された櫛形みみず鎖とみなすと、その散乱関数 $P_0(q)$は、2-3 節で導入した $I(\lambda^{-1}q;\ \lambda t)$を用いて以下の式で与えられる。

$$P_0(q) = \frac{2\left[\left(\Delta z_{\mathrm{m}} M_{\mathrm{L,m}}\right)^2 J_1 + \left(\Delta z_{\mathrm{s}} M_{\mathrm{L,s}}\right)^2 J_2 + \Delta z_{\mathrm{s}} \Delta z_{\mathrm{m}} M_{\mathrm{L,s}} M_{\mathrm{L,m}} J_3 + \left(\Delta z_{\mathrm{s}} M_{\mathrm{L,s}}\right)^2 J_4\right]}{\left(\Delta z_{\mathrm{m}} M_{\mathrm{m}} + N_{\mathrm{s}} \Delta z_{\mathrm{s}} M_{\mathrm{s}}\right)^2} \qquad (10)$$

ただし

$$
\begin{aligned}
J_1 &= \int_0^{L_\mathrm{m}} (L_\mathrm{m} - t) I\left(\lambda^{-1} q; \lambda t\right) dt \\
J_2 &= \frac{N_\mathrm{s}\left[qL_\mathrm{s}\mathrm{Si}(qL_\mathrm{s}) + \cos(qL_\mathrm{s}) - 1\right]}{q^2} \\
J_3 &= \frac{\mathrm{Si}(qL_\mathrm{s})}{q} \sum_{i=1}^{N_\mathrm{s}} \int_0^{L_\mathrm{m}} I\left(\lambda^{-1} q; \lambda \left|s_{i0} - s\right|\right) ds \\
J_4 &= \left[\frac{\mathrm{Si}(qL_\mathrm{s})}{q}\right]^2 \sum_{i=1}^{N_\mathrm{s}-1} \sum_{j=i+1}^{N_\mathrm{s}} I\left[\lambda^{-1} q; \lambda\left(s_{j0} - s_{i0}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{11}
$$

それぞれの温度における複合化度と式 3 で太さを勘案して計算した散乱関数を図中青線で表す。ただし遊離のペプチドの寄与は式 3、4 に 1 本鎖ペプチドについて知られる分子パラメータを適用して計算した。この寄与を考慮に入れずに計算した赤の破線からわかるように、ペプチド鎖の分子量は高分子電解質に比べてずっと小さく、ほぼすべてのペプチド鎖が遊離する 55 °C を除いてあまり $q\,P(q)$には寄与しない。すべての温度で実験値をほぼ定量的に再現することから、この複合体が溶液中で櫛形構造を持つことが分かる。なお、より柔軟な主鎖を持つポリアクリル酸ナトリウムを高分子電解質に用いた場合、複合化度の上昇と共に、幾分主鎖の剛直性が高くなることも分かった。

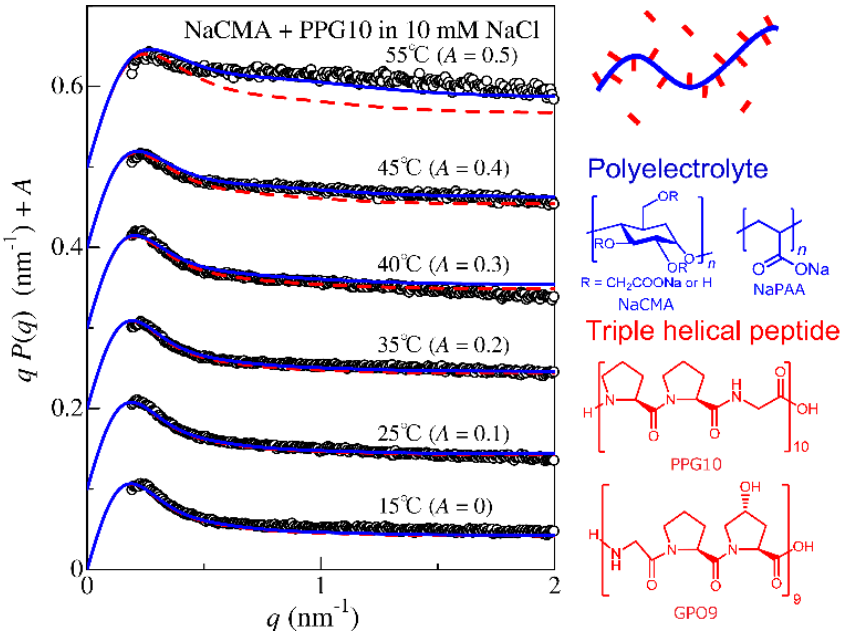


Figure 9. Holtzer plots for NaCMA + PPG10 (α = 6) in 10 mM aqueous NaCl at indicated temperatures. Solid curves, calculated from eq 10 (see text). Dashed curves, not considering isolated PPG10 chains. The ordinate values are shifted by A. Reprinted from ref 64), Copyright (2015), with permission from Elsevier.

5　まとめ

本報では、放射光小角Ｘ線散乱法の高い輝度を利用して散乱コントラストが必ずしも十分でない系や、従来法で測定が困難であった系を中心にして、線状・環状・星型・櫛形高分子についての解析例について紹介し、特に非線状高分子の測定から高分子の分子形態についてどのような情報が得られるのかについてまとめた。もちろん古くから多くの研究者によって指摘されているように、必ずしも SAXS 測定のみから、分子形態について正しい結論が得られない場合もあり、正確な分子形態の決定には、他の測定法（静的・動的光散乱、超遠心・粘度など）を組み合わせることが重要である。しかしながら多糖や共役高分子などの局所らせん構造を反映する繰り返し単位当たりの経路長（らせんのピッチ）や、溶解の際に分子鎖切断が起こるような場合など SAXS から得られる情報が最も有意となる場合も少なくない。本研究の成果が新規の機能性高分子や高性能高分子の構造－物性相関の調査の一環として溶液中における高分子鎖の分子形態を必要とする場合などの参考となれば幸いである。

謝　辞　本稿は文献[10,19,26,27,36-38,55,59,63,64]を元に小角Ｘ線散乱法を用いた溶液中における高分子の及びその集合体の分子形態についてまとめたものである。これらは京都大学の杉野目道記教授、長田裕也博士、井田大地博士、シュライナーズこども病院の Hans Peter Bachinger 博士、株式会社ニッピの水野一乗博士、NIMS の内藤昌信博士、大阪府立大学の北村進一教授、大阪大学の佐藤尚弘教授、そしてこれら文献の著者となっている数名の大学院生と共に行われた。これらの研究の一部は JSPS 科研費 JP23750128、JP25410130、そして JP17K05884 の助成を受けたものである。また放射光小角Ｘ線散乱測定は JASRI 課題番号 2010B1126, 2011A1049, 2011B1068, 2012A1059, 2012B1050, 2012B1452, 2013A1046, 2013B1515, 2013B1647, 2014B1087, 2014B1715, 2015A1179, 2015B1100, 2015B1674, 2016A1053, 2016B1088、KEK-PF 課題番号 2010G080, 2011G557, 2013G516, 2015G543 で実施したものである。

文　献

1) 柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之, *光散乱法の基礎と応用*. 講談社サイエンティフィク, (2014).

2) 寺尾憲. *SPring-8 利用者情報*, **15**, 247-251 (2010).

3) 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志, *高分子の構造と物性*. 講談社サイエンティフィク, (2013).

4) P. Shukla, P. M. Cotts, R. D. Miller, T. P. Russell, B. A. Smith, G. M. Wallraff, M. Baier, P. Thiyagarajan. *Macromolecules*, **24**, 5606-5613 (1991).

5) Y. Izumi, S. Katano, S. Funahashi, M. Furusaka, M. Arai. *Physica B: Condensed Matter*, **180–181, Part 1**, 539-

541 (1992).
6) Y. Izumi, S. Katano, S. Funahashi, M. Furusaka, M. Arai. *Physica B: Condensed Matter*, **180–181, Part 1**, 545-548 (1992).
7) Y. Izumi. *Kobunshi Ronbunshu*, **55**, 749-759 (1998).
8) Y. Tsunashima, M. Ikuno, F. Horii. *Biopolymers*, **82**, 222-233 (2006).
9) K. Terao, Y. Terao, A. Teramoto, N. Nakamura, M. Fujiki, T. Sato. *Macromolecules*, **34**, 6519-6525 (2001).
10) K. Terao, N. Morihana, H. Ichikawa. *Polym. J.*, **46**, 155-159 (2014).
11) P. J. Flory, *Statistical mechanics of chain molecule*. Interscience, (1969).
12) D. Y. Yoon, P. R. Sundararajan, P. J. Flory. *Macromolecules*, **8**, 776-783 (1975).
13) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, *Helical wormlike chains in polymer solutions, 2nd ed.*, Springer, (2016).
14) H. Yamakawa, *Modern theory of polymer solutions*. Harper & Row, (1971).
15) J. W. Mays, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters. *Macromolecules*, **18**, 2231-2236 (1985).
16) M. Osa, H. Kanda, T. Yoshizaki, H. Yamakawa. *Polym. J.*, **39**, 423-427 (2007).
17) H. Benoit, P. Doty. *J. Phys. Chem.*, **57**, 958-963 (1953).
18) P. Munk, M. T. Abijaoude, M. E. Halbrook. *J. Polym. Sci.,, Polym. Phys. Ed.*, **16**, 105-115 (1978).
19) X. Y. Jiang, K. Terao, W. J. Chung, M. Naito. *Polymer*, **68**, 221-226 (2015).
20) M. Fujiki. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7424-7425 (1996).
21) M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe. *Polym. J.*, **35**, 297-344 (2003).
22) W. J. Chung, H. Shibaguchi, K. Terao, M. Fujiki, M. Naito. *Macromolecules*, **44**, 6568-6573 (2011).
23) L. A. Harrah, J. M. Zeigler. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **23**, 209-211 (1985).
24) P. Trefonas, J. R. Damewood, R. West, R. D. Miller. *Organometallics*, **4**, 1318-1319 (1985).
25) R. D. Miller, G. M. Wallraff, M. Baier, P. M. Cotts, P. Shukla, T. P. Russell, F. C. De Schryver, D. Declercq. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **1**, 505-530 (1991).
26) X. Y. Jiang, S. Kitamura, T. Sato, K. Terao. *Macromolecules*, **50**, 3980-3985 (2017).
27) X. Y. Jiang, T. Sato, K. Terao. *Polym. Bull.*, in press (2017).
28) T. Inoue, T. Uematsu, K. Osaki. *Macromolecules*, **35**, 820-826 (2002).
29) T. P. Lodge, K. C. Hermann, M. R. Landry. *Macromolecules*, **19**, 1996-2002 (1986).
30) 寺尾憲, 領木研之. *高分子論文集*, **73**, 505-513 (2016).
31) W. Burchard, K. Kajiwara. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **316**, 185-199 (1970).
32) K. Nagasaka, T. Yoshizaki, J. Shimada, H. Yamakawa. *Macromolecules*, **24**, 924-931 (1991).
33) Y. Nakamura, T. Norisuye. in *Soft matter characterization* (eds Redouane Borsali and Robert Pecora) Ch. 5, 235-286 Springer Netherlands, (2008).
34) Y. Nakamura, T. Norisuye. *J. Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys.*, **42**, 1398-1407 (2004).
35) F. Kasabo, T. Kanematsu, T. Nakagawa, T. Sato, A. Teramoto. *Macromolecules*, **33**, 2748-2756 (2000).
36) A. Ryoki, D. Ida, K. Terao. *Polym. J.*, **49**, 633-637 (2017).
37) A. Ryoki, H. Yokobatake, H. Hasegawa, A. Takenaka, D. Ida, S. Kitamura, K. Terao. *Macromolecules*, **50**,

4000-4006 (2017).
38) A. Ryoki, D. C. Kim, S. Kitamura, K. Terao. *Polymer*, in press.
39) T. Takaha, M. Yanase, H. Takata, S. Okada, S. M. Smith. *J. Biol. Chem.*, **271**, 2902-2908 (1996).
40) Y. Nakata, K. Amitani, T. Norisuye, S. Kitamura. *Biopolymers*, **69**, 508-516 (2003).
41) 寺尾憲. *熱測定*, **42**, 69-75 (2015).
42) K. Terao, F. Maeda, K. Oyamada, T. Ochiai, S. Kitamura, T. Sato. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12714-12720 (2012).
43) T. Fujii, K. Terao, M. Tsuda, S. Kitamura, T. Norisuye. *Biopolymers*, **91**, 729-736 (2009).
44) M. Tsuda, K. Terao, Y. Nakamura, Y. Kita, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **43**, 5779-5784 (2010).
45) K. Terao, T. Fujii, M. Tsuda, S. Kitamura, T. Norisuye. *Polym. J.*, **41**, 201-207 (2009).
46) K. Terao, M. Murashima, Y. Sano, S. Arakawa, S. Kitamura, T. Norisuye. *Macromolecules*, **43**, 1061-1068 (2010).
47) Y. Sano, K. Terao, S. Arakawa, M. Ohtoh, S. Kitamura, T. Norisuye. *Polymer*, **51**, 4243-4248 (2010).
48) K. Terao, N. Asano, S. Kitamura, T. Sato. *ACS Macro Lett.*, **1**, 1291-1294 (2012).
49) N. Asano, S. Kitamura, K. Terao. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 9576-9583 (2013).
50) K. Oyamada, K. Terao, M. Suwa, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **46**, 4589-4595 (2013).
51) J. Shimada, H. Yamakawa. *Biopolymers*, **27**, 657-673 (1988).
52) R. Tsubouchi, D. Ida, T. Yoshizaki, H. Yamakawa. *Macromolecules*, **47**, 1449-1454 (2014).
53) 井田大地. *高分子論文集*, **72**, 529-538 (2015).
54) Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5357-5359 (1984).
55) K. Terao, K. Mizuno, H. P. Bächinger. *J. Phys. Chem. B.*, **119**, 3714-3719 (2015).
56) S. P. Boudko, J. Engel, H. P. Bächinger. *J. Biol. Chem.*, **283**, 34345-34351 (2008).
57) M. L. Mansfield, W. H. Stockmayer. *Macromolecules*, **13**, 1713-1715 (1980).
58) K. Terao, K. Mizuno, M. Murashima, Y. Kita, C. Hongo, K. Okuyama, T. Norisuye, H. P. Bächinger. *Macromolecules*, **41**, 7203-7210 (2008).
59) H. Hasegawa, Y. Nagata, K. Terao, M. Suginome. *Macromolecules*, **50**, 7491-7497 (2017).
60) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, M. Shiro. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6446-6447 (1990).
61) Y. Nagata, H. Hasegawa, K. Terao, M. Suginome. *Macromolecules*, **48**, 7983-7989 (2015).
62) K. Huber, W. Burchard. *Macromolecules*, **22**, 3332-3336 (1989).
63) K. Terao, R. Kanenaga, T. Sato, K. Mizuno, H. P. Bächinger. *Macromolecules*, **45**, 392-400 (2012).
64) K. Terao, R. Kanenaga, T. Yoshida, K. Mizuno, H. P. Bächinger. *Polymer*, **64**, 8-13 (2015).
65) Y. Kobayashi, R. Sakai, K. Kakiuchi, T. Isemura. *Biopolymers*, **9**, 415-425 (1970).
66) 西義則, 内山進, 小林祐次. *熱測定*, **34**, 152-158 (2007).
67) 奥山健二, 川口辰也. *高分子論文集*, **67**, 229-247 (2010).
68) J. Bella, M. Eaton, B. Brodsky, H. M. Berman. *Science*, **266**, 75-81 (1994).
69) T. Shikata, A. Minakawa, K. Okuyama. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14504-14512 (2009).
70) 喜田裕介, 寺尾憲, 佐藤尚弘. *高分子論文集*, **67**, 686-689 (2010).

[Comprehensive Papers]

Molecular Conformation and Intermolecular Interactions of Linear, Cyclic, and Branched Polymers in Solution by Means of Synchrotron-Radiation Small-Angle X-ray Scattering

Ken TERAO,[*1] XinYue JIANG,[*1, †] Akiyuki RYOKI[*1], and Hirokazu HASEGAWA[*1,*2]

*1 Department of Macromolecular Science, Osaka University (1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan)

*2 Materials Characterization Laboratories, Toray Research Center, Inc. (3-3-7, Sonoyama, Otsu, Shiga 520-8567, Japan)

† Present Address: Chiba Laboratory, Seiko PMC, Inc. (3-37, Ohnodai 2-chome, Midori-Ku, Chiba 267-0056, Japan)

Recent developments of synchrotron-radiation small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements for dilute polymer solution make it possible to determine dimensional properties and intermolecular interactions quantitatively even in common organic solvents at very low temperatures, and in viscous solvents. This paper reports these characteristics for polystyrene in two solvents at a wide temperature range, molecular conformation and intermolecular interactions for thermochromic polysilanes, and conformational properties of polysaccharides in high viscous solvents including an ionic liquid. This method can also be applied to solutions of cyclic and branched polymers with relatively low molar mass, and we describe dilute solution properties of rigid cyclic polysaccharide derivatives, semiflexible and rigid star polymers, and comb-like complexes of polyelectrolytes, and rigid helical polypeptides.

KEY WORDS: Small-angle X-ray Scattering / Wormlike Chains / Low Temperature / Thermochromism / Viscous Solvents / Ring / Star / Comb