

(様式第 5 号)

小角 X 線散乱測定を用いた資源高分子の自発的構造変化の 解析およびその応用 (VI)

Analysis and application of spontaneous structural change for molecular chains of
biomacromolecular materials using small-angle X-ray scattering (VI)

巽 大輔

Daisuke Tatsumi

九州大学 大学院農学研究院
Faculty of Agriculture, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

微結晶セルロースおよび再生セルロースを試料とし、これを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた試料に電場印加を施すことにより光学異方性ゲルを調製してその構造を小角 X 線散乱（SAXS）測定により検討した。試料中のセルロース濃度、異方性ゲルの方向、電極の陰陽を問わず、いずれの試料もほぼ同様の SAXS プロファイルを示した。また、Kratky プロットではピークは見られず、試料中に明瞭な凝集はないことが示唆された。イオン交換樹脂を添加して得られたゲルでは同プロットで明瞭なピークを示したことから、電場印加によって調製されたゲルはイオン交換樹脂添加によって調製されたゲルとは異なる構造を持つことが示された。

(English)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were used to investigate the structure of the optically anisotropic cellulose gels made from cellulose/alkali solutions by the impression of an electric field. Regardless of the cellulose concentration, the direction of the anisotropic gel, and positive or negative of the electrode, the SAXS profiles of these gels were almost the same. The Kratky plots of the SAXS profiles for the gels showed no peaks, which indicates that there were no aggregations in the gels. This tendency differs from that the gels prepared by the addition of ion-exchange resin.

2. 背景と目的

本年度第 I 期の利用において、セルロース/水酸化ナトリウム水溶液にイオン交換樹脂を添加して作成したゲルを小角 X 線散乱測定した。その結果、イオン交換樹脂の添加により溶液中でセルロース分子の凝集が生じていることが示唆された。この凝集が架橋点となって系がゲル化することが予想されるが、その詳細は明らかにはなっていない。そこで今回は、セルロース溶液のゲル化をさらに詳細に検討するため、セルロース溶液にイオン交換樹脂を添加するかわりに電場を印加することを考えた。セルロース溶液に電場を印加することにより系がゲル化したので、そのゲルを小角 X 線散乱測定に供し、ゲル化のメカニズムについて検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

セルロース試料は、市販の微結晶セルロース (MCC: セオラス® UF-711, 旭化成ケミカルズ株) および再生セルロース (Cupro: ベンベルグ®, 旭化成せんい株) を用いた。セルロース試料は、それぞれ3 wt%の濃度で水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に溶解させた。NaOH水溶液への溶解法は磯貝らの手法¹⁾を参考にし、凍結解凍を繰り返すことで最終的に8 wt% NaOH水溶液中にセルロースが2ないし3 wt%溶けている溶液を調製した。

得られたセルロース溶液に電場を与え、系をゲル化させた。この試料を、カプトン膜を貼った自作の固体セルに封入し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長2,730 mm、検出にはPILATUSを用いてSAXS測定を行った。doseは約1,000 sとした (図1)。得られたデータはFit2dを用いて円環平均を施し、一次元像とした。

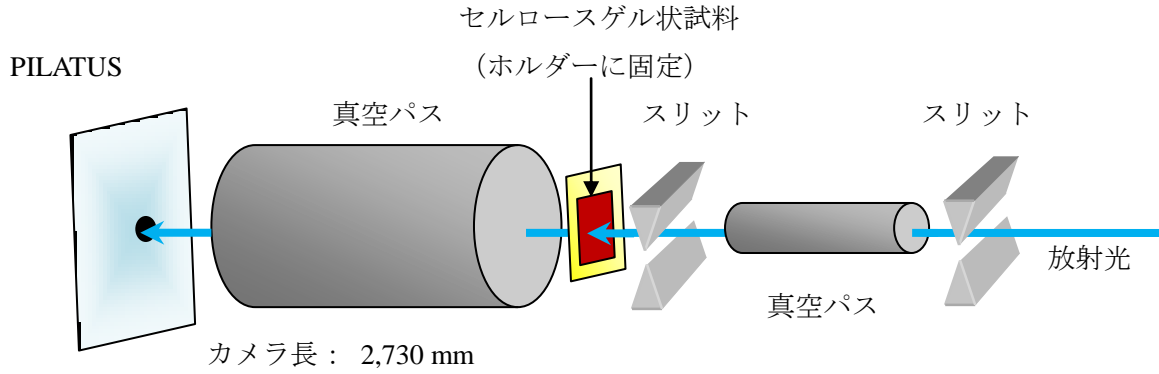


図1 実験レイアウト

4. 実験結果と考察

図2に、セルロース/NaOH水溶液に電場を与えて得られたゲルのSAXS像を示す。ゲルは、偏光顕微鏡下では光学異方性を示したが、SAXS像において異方性は見られなかった。なお、このSAXS像は3% Cupro溶液から得られたゲルのものであるが、他の試料においてもSAXS像はほぼ同様であった。

図2の像を円環平均し、二次元プロファイルとした (図3)。図中の+および-はそれぞれ電極の陽極側および陰極側を示す。また、vおよびhはそれぞれ電場に対して垂直および水平にゲルを切り出したことを意味する。溶液のセルロース濃度、ゲルを切り出した方向、電極の陰陽を問わず、いずれの試料もほぼ同様のプロファイルを示した (2%ゲルの+vのプロファイルで低 q 領域のプロファイルが異なっているように見えるのは、エッジ散乱のストリークによるものである)。以上のことから、電場印加によって得られたゲルは、試料濃度や電場条件によらず同様の構造を示すことが示唆された。なお、プロファイルの傾き ($I(q) \propto q^{-\alpha}$ の α) は、ほぼ2であった。これは、散乱体が薄い円板で近似できることを意味するが、その理由については現時点では明らかではない。

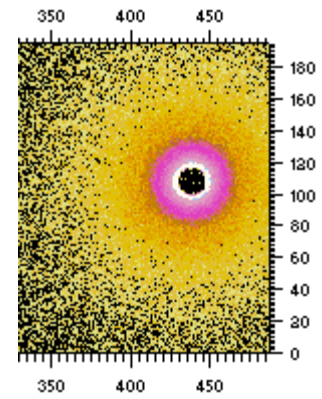


図2 3% Cupro 溶液から得たゲルのSAXSプロファイル。

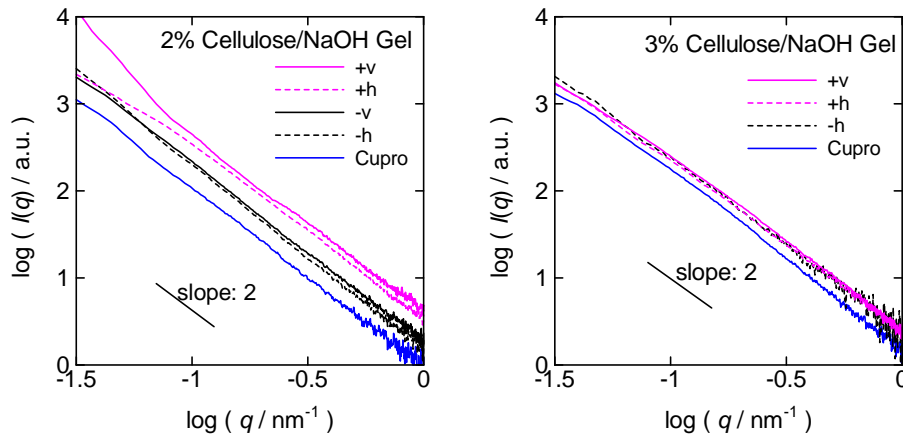


図3 Cellulose/NaOH水溶液から電場印加によって得たゲルのSAXSプロファイル。
+: 陽極, -: 陰極 ; v: 電場に対して垂直, h: 電場に対して水平, をそれぞれ表す。

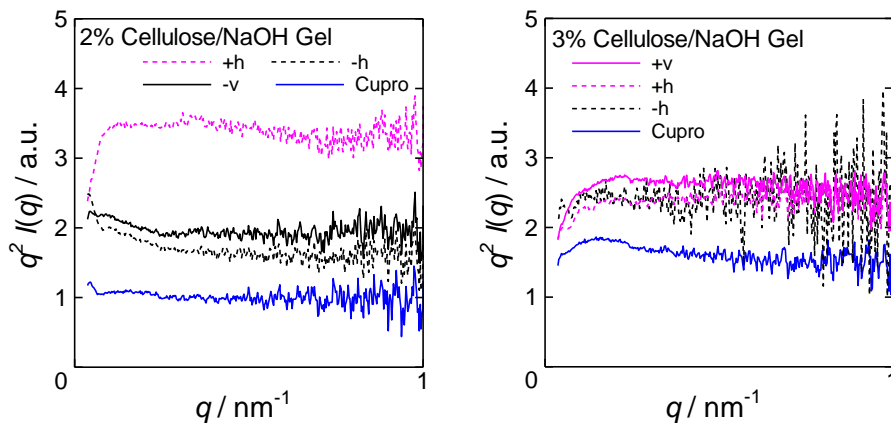


図4 図3の Kratky プロット.

図4は、図3のプロファイルを Kratky プロットに変換したグラフである。散乱強度 $I(q)$ に散乱ベクトル q の自乗を掛けた値をプロットしているが、凝集などの構造体が系内に存在するとこのプロットはピークを持つことが知られている²⁾。実際、第I期の利用(課題番号:1404018R)では、イオン交換樹脂を添加することによって得られたゲルでは明瞭なピークが見られた。図4のような Kratky プロットは、系中の分子鎖がランダムコイルであることを示唆している。

5. 今後の課題

今回の測定では、ゲル形成の変化を追うことができなかった。今後、試料濃度や電場強度などを変えてゲル化時間をコントロールし、そのプロセスを追うことを検討していきたい。

6. 参考文献

- 1) Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions, A. Isogai, R. H. Atalla, *Cellulose* **5**, 309-319 (1998).
- 2) Investigation of the Structure of Cellulose in LiCl/DMAc Solution and Its Gelation Behavior by Small-Angle X-Ray Scattering Measurements, D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, K. Murata, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol. Biosci.*, **6**, 293 (2006).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

セルロース学会第22回年次大会(2015年7月9日~10日、札幌)にて発表予定。

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

セルロース、小角X線散乱、ゲル

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告(印刷物の提出) (報告時期: 2017年 3月)