

(様式第4号)

生物系高分子材料の高機能化を目的とした セルロースの構造と分子特性の解析(V) Analysis of the structures and molecular properties of cellulose for high functionalization of bio-polymeric materials (V)

巽 大輔
Daisuke Tatsumi

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

1. 概要

絹フィブロインおよび由来の異なるセルロースについて、常法通りに溶媒に溶解させた後、貧溶媒に再凝集させ（再生処理）、再び溶解させたものを試料として小角 X 線散乱（SAXS）測定を行った。この再凝集処理履歴が系の構造にどのように影響を及ぼすのかを検討した。再生処理したホヤおよびコットンセルロースの溶液では、いずれについても異方相を形成する高濃度の系について Debye-Bueche の式をフィティングすることで相関長を得ることができ、両者に大きな差異は見られなかった。また、それよりも低濃度の溶液については、Ornstein-Zernike の式により分子鎖からみ合い相関長を得ることができ、絹フィブロイン溶液の相関長は、再生処理により小さくなることが示された。これはこの処理が溶解後の分子凝集を誘発するという事実と相関があると思われる。

Silk fibroin and cellulose solutions derived from different origins were investigated with small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. These samples were once regenerated in a poor solvent after dissolution, and then dissolved again. The SAXS profiles for the regenerated tunicate and cotton cellulose solutions having higher concentrations and showing anisotropic phases can be fitted with Debye-Bueche equation, and it gave the correlation length. No significant difference for the correlation length was found between these two solutions. On the other hands, the SAXS profiles for the solutions having much lower concentrations can be fitted with Ornstein-Zernike equation, and it also gave correlation length correspond to length between entanglement points. The correlation length of regenerated silk fibroin solution was shorter than that of the non-regenerated solution. This is consistent with the fact that the regenerated samples tend to aggregate.

2. 背景と研究目的：

本研究課題(I)（課題番号：081147N）および(II)（課題番号：090312N）では、セルロースの分子特性について研究することを目的とし、セルロース溶液を試料として小角 X 線散乱測定を行った。また本研究課題(III)（課題番号：090424N）では、測定対象をナノファイバーにまで広げ、セルロースナノファイバーの分散系について小角 X 線散乱測定を行い、系のネットワーク構造に関する検討を行った。さらに、本研究課題(IV)（課題番号：090655N）では、由来の異なるセルロースの溶液および繊維分散系を試料として、これらの小角 X 線散乱測定を行い、セルロースの由来による物性の相違を構造の観点から検討した。

以上の結果を踏まえ、今回は、セルロースに対する処理履歴が溶液中の分子の構造に与える影響について検討を行った。これは、上述の由来による相違が、元の固体状態における構造を反映している可能性があったためである。そこで、セルロースをいったん完全に溶解させ、非溶媒を用いて再凝集（以下、これを再生処理とよぶ）させたのちに再び溶解させるという工程を経た溶液試料について小角 X 線散乱測定を行い、分子鎖からみ合いの相関長等を求めた。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

セルロース試料は、天然セルロース (植物由来(CC)および動物由来(TC)) を塩化リチウム/ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) あるいは塩化リチウム/ジメチルイミダゾリジノン (LiCl/DMI) に溶解させて溶液試料とした。さらに、この溶液試料をメタノール中に滴下することでセルロースを再生させた。この再生セルロースをそれぞれCCrおよびTCrとする。これらを真空乾燥の後、再びLiCl/DMAcに溶解させて溶液試料とした。

また、比較のために、絹糸を溶解させて得た絹フィブロイン (SF) 溶液およびその再生試料 (SFr) の溶液についても同様に調製した。

以上の溶液試料をガラス製キャピラリ (1.5 mmφ) に封入し、BL15において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長 1,230 mm、検出にはイメージングプレートを用いて小角X線散乱 (SAXS) 測定を行った。得られた2次元像はFIT2Dにて円環平均して1次元散乱像とした。doseは200~300 mA hとした。カプトンによる回折が結果に影響することを考え、今回は真空筒を設置せずに実験を行った (図1)。

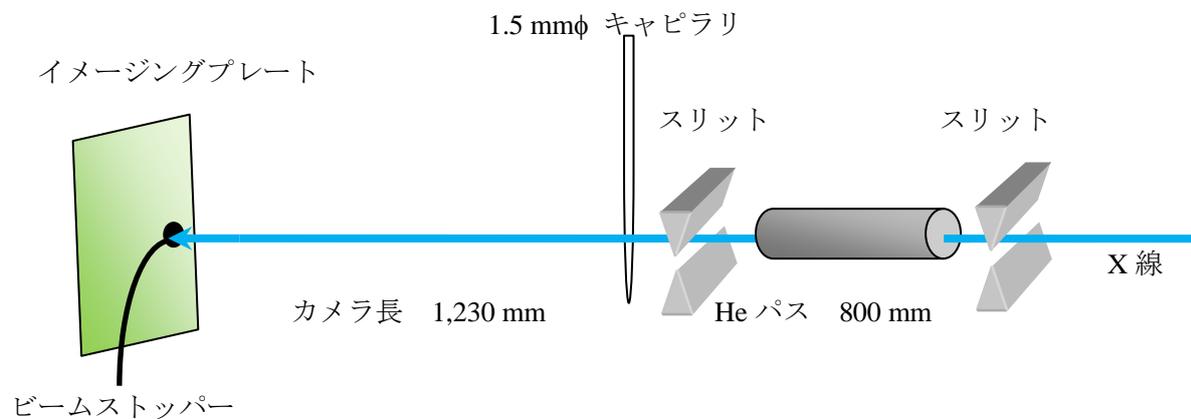


図1 実験レイアウト

4. 実験結果と考察

図2は、今回測定を行った種々の溶液の SAXS 一次元像である。試料の後に付記された数字は、試料溶液の濃度を表している。CCr 13wt%およびTCr 13wt%は、散乱強度が大きく、良好な SAXS profile を示している。これら2つの溶液はともに異方相をもつ溶液であり、とくに小角の領域においては他の測定試料とは異なる profile を呈した。それゆえ、溶液中の分子鎖のからみ合い相関長を求めるためにフィッティングする式は、二相系に当てはめられる Debye-Bueche (DB) 式¹⁾

$$I(q) = K/(1+c^2q^2)^2 \quad \dots(1)$$

を当てはめた (図3)。これは分子を棒状とみなした系にも適応できる²⁾。フィッティングにより求められた相関長 a は、13%TCr で 11.2 nm、13%CCr で 14.2 nm であった。これらの値は、棒とみなした分子鎖の直径であると考えられ、そのような集合状態のスケールにおいて、TCr と CCr に大きな差はないことが示唆された。

図4には上記高濃度異方相溶液以外のTCrとCCrおよびSFとSFr溶液の5試料について得られた Ornstein-Zernike プロットを示す。OZ 式は、

$$I(q) = I(0)/(1+\xi^2q^2) \quad \dots(2)$$

であり³⁾、OZ プロット ($I(0)^{-1}$ vs q^2) により相関長 ξ が求められる。ただし、今回の測定結果より得た OZ プロットは、 q の範囲が十分に小さく、得られる相関長はからみ合い点のように局所的に小さなスケールにおける相関長 ξ よりも大きなスケールの相関長 ξ であり、分子鎖間におけるからみ合い点間距離を求めることができる。各試料について得

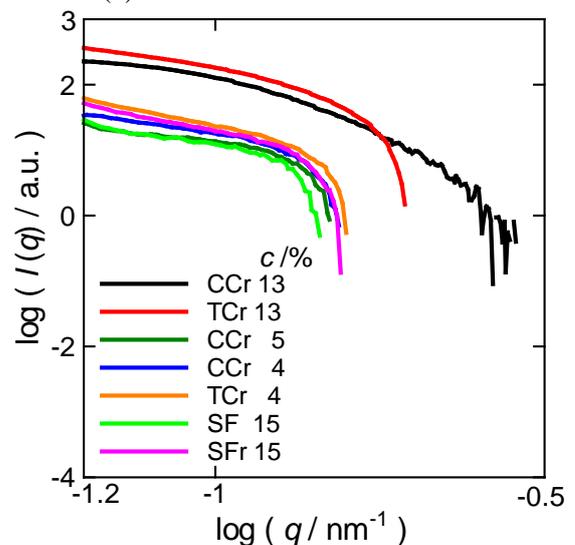


図2 測定試料の SAXS profile

られた ξ の値を表1にまとめた。

CCr系において、5%と4%の系を比較すると、4%における ξ は5%のそれに対して約2倍の値である。この大きな差異について、CCr溶液では、5%が異方相形成における何らかの臨界濃度であることが粘弾性測定から明らかにされており、この観点からの考察に興味を持たれる。そのため、今後は他の濃度の溶液について測定することも必要である。

また、同濃度におけるSFおよびSFr溶液について、再生させた試料であるSFr溶液の ξ はSF溶液のそれより小さかった。これは再生処理により、分子凝集しやすくなるという実験的事実を支持する結果であり、同様のことはTCrおよびCCr系についても言える。

5. 今後の課題

TCrおよびCCr溶液について、他の溶液濃度における相関長を得る必要がある。その上で、リオトロピック液晶的性質を示すこれらの系が、異方相形成によって分子鎖のからみ合い相関長にどのような差異が表れるのかを詳細に検討する予定である。また、再生処理を経ない溶液(TCおよびCC溶液)と、これらの系についての比較についても興味を持たれる。

6. 論文発表状況・特許状況

2010 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem2010)、2010年12月15~20日 (Hawaii) にて発表予定。

7. 参考文献

- 1) P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 518 (1949).
- 2) N. Tamai, H. Aono, D. Tatsumi, T. Matsumoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi* **31**, 119 (2003).
- 3) P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", (1979), Cornell University Press, Itacha.

8. キーワード

- Debye-Bueche(DB)式
文中式 (1) の通り。
- Ornstein-Zernike(OZ)式
文中式 (2) の通り。

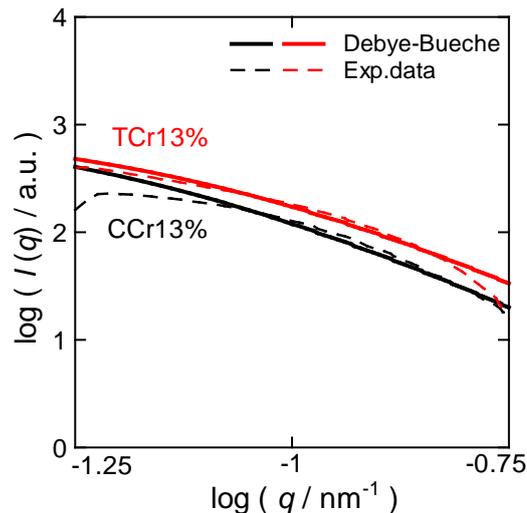


図3 異方相の試料に対するDB式フィッティング

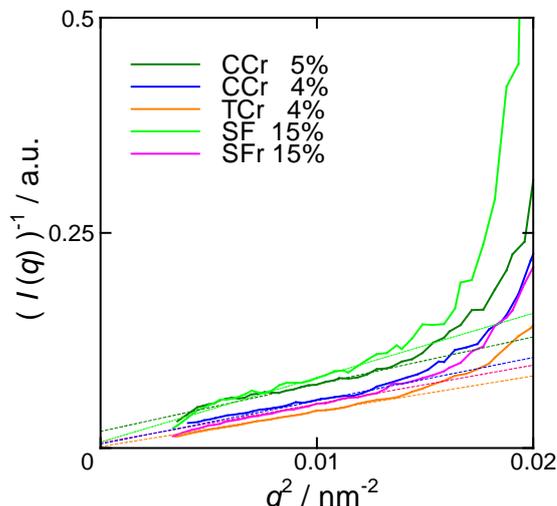


図4 等方相試料のSAXS散乱のOZプロット

表1 等方相試料の大きな相関長 ξ

Sample	ξ / nm
CCr 5%	16.9
CCr 4%	32.9
TCr 4%	51.1
SF 15%	33.0
SFr 15%	27.3