

(様式第4号)

## 小角 X 線散乱測定を用いた溶液中のセルロース分子鎖絡み合い および自己組織化構造解析

### Analysis of the Molecular Entanglements and Self-Assembly Structure of Cellulose in Solution Using Small-Angle X-ray Scattering

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

セルロースの固体構造と分子量がその溶液特性に及ぼす影響を検討するために、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。具体的には、アルカリ処理によるセルロースの結晶構造変化と酸加水分解による分子量の低下を、順序を変えて施し、得られた試料から溶液を調製して測定に供した。高濃度溶液については Debye-Bueche 式により相関長を得ることができた。また、同試料は断面の Guinier 近似式をフィッティングすることにより断面の回転半径  $R_g$  を得ることができた。これは、これらの溶液が異方相 (液晶) を形成することと矛盾しない。また、処理順序によって溶液中の分子の形状や絡み合いの構造に変化が現れることが示唆された。

The solutions of cellulose varied with its solid structure and molecular weight were investigated using small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. The solid structure was changed by mercerization (high concentration alkali treatment) and the molecular weight by acid hydrolysis. The SAXS profile for the cellulose solution having higher concentration can be fitted with Debye-Bueche equation, and that gave the correlation length corresponds to the length of anisotropic phase. Cross sectional Guinier approximation was also available for the solutions. This fitting gave a cross sectional radius of gyration,  $R_g$ . It is consistent with the fact that the solutions are anisotropic. It is suggested that the molecular shape and the entanglement structure of the cellulose in the solution were changed depending on the order of the alkali treatment and the acid hydrolysis.

#### 2. 背景と研究目的：

近年、環境への影響を配慮して、セルロースなど生物系高分子材料の利用に関心が高まっている。申請者らは、天然セルロースの溶液特性およびセルロース繊維分散系の構造と物性に関して検討を行ってきた<sup>1)</sup>。溶液系の小角 X 線散乱測定に関しては、液晶性を示す系の散乱曲線に Debye-Bueche の式をフィッティングし、分子が棒状であると仮定した場合の棒の直径を表すことができた<sup>2)</sup>。また、分子鎖の絡み合いの相関長を Ornstein-Zernike プロットにより求めた<sup>3)</sup>。

2010 年 I~II 期の利用においても、由来の異なるセルロースの溶液を小角 X 線散乱測定し、上記と同様のフィッティングにより絡み合いに起因する相関長および棒状分子の直径を見積もることができた。

これらの成果をふまえ、分子鎖絡み合いおよび自己組織化構造の相関長を求めるため、セルロース溶液およびそれから調製したゲルの構造解析を小角 X 線散乱測定により行った。これにより、溶液あるいはゲルの物性を大きく左右する数十 nm オーダーの構造を明らかにし、それぞれの物性との相関を検討することを目的とした。今回はとくに、セルロースの固体構造と分子量を変化させ、その処理順序が溶液中の分子構造および特性に与える影響について検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料はコットン由来の天然セルロース (CC) を用いた。CCを17.5%のNaOHaqに浸漬させ水洗することでマーセル化および酸加水分解を行った。処理順序による影響を見るためマーセル化後に加水分解した試料をCCmh、加水分解後にマーセル化を行った試料をCChmとした。また、マーセル化のみ行ったCCをCCmとした。これらの試料を塩化リチウム/ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) に溶解させ溶液試料とした。一方、セルロースゲル試料は、このCC溶液試料にイオン交換樹脂を添加することで調製した。

溶液試料はガラス製キャピラリ (1.5 mmφ) に封入し、ゲル試料はカプトンフィルムで挟んで、それぞれBL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長1,250 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。得られた二次元像はFIT2Dにて円環平均して1次元散乱像とした。doseは150~250 mA hとした (図1)。

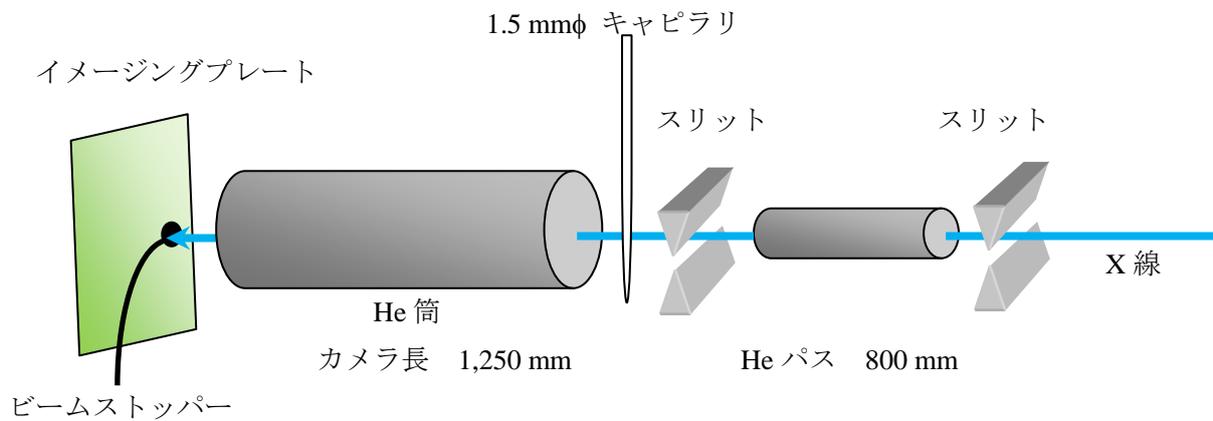


図1 実験レイアウト

### 4. 実験結果と考察

図2に、測定したセルロース溶液のSAXS 1次元像を示す。CCmh12%とCChm12%では良好なプロファイルが得られた。これらのデータはOrnstein-Zernike(OZ)式<sup>4)</sup>

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

によるプロット ( $I(0)^{-1}$  vs  $q^2$ ) にフィッティングさせることが難しかったため、二相系に当てはめられるDebye-Bueche (DB) 式<sup>5)</sup>

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

にフィッティングし、相関長  $a$  を見積もった (図3)。CCmh12%とCChm12%は異方相を示すためDB式にフィッティングでき、相関長  $a$  はCCmh12%が7.7 nm、CChm12%が6.6 nmであった。CChm8%およびCCmではノイズのためうまくフィッティングできず、これは濃度が低く十分な散乱強度が得られなかったことなどが考えられる。

さらに異方相をもつ試料は断面のGuinier近似式<sup>6)</sup>

$$\ln qI(q) = \ln qI(0) - R_c^2 q^2 / 2 \quad \dots(3)$$

にフィッティングできた。この式は散乱体を棒状とみなしており、 $R_c$  は断面の回転半径である。両試料は(3)式に適

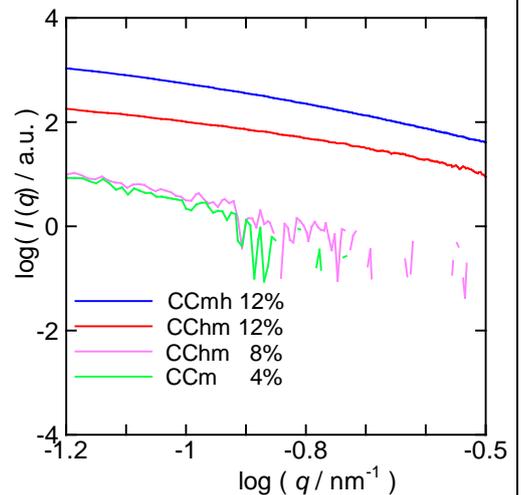


図2 各試料のSAXSプロファイル。

応できることや、加水分解によって分子量を低下させていることから、溶液中で棒状体に近づいたと考えられる。求めた断面回転半径  $R_c$  は CCmh12% が 7.9 nm、CChm は 5.7 nm であり、CCmh の  $R_c$  が大きい。これは処理順序によって溶液中の分子の形状やからみ合いの構造に変化が現れることを示唆している。

## 5. 今後の課題

ゲル試料については高濃度の溶液が調製できないことおよび溶媒の X 線吸収が大きいことに起因して、相関長の濃度依存性を議論できるほどのデータを得ることが難しかった。そのため、照射時間を長くとることを含めて、より効率的な測定手法を検討する必要がある。

## 6. 論文発表状況・特許状況

セルロース学会第 18 回年次大会（長野）、2011 年 7 月 14～15 日にて発表予定。

## 7. 参考文献

- 1) 巽 大輔、日本レオロジー学会誌 **35**, 251 (2007).
- 2) N. Tamai, H. Aono, D. Tatsumi, T. Matsumoto, *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **31**, 119 (2003).
- 3) D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, K. Murata, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol. Biosci.*, **6**, 293 (2006).
- 4) P.-G. de Gennes, “*Scaling Concepts in Polymer Physics*”, (1979), Cornell University Press, Itacha.
- 5) P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 518 (1949).
- 6) A. Guinier, G. Fournet, “*Small-angle Scattering of X-rays*”, (1955), Wiley, New York.

## 8. キーワード

- Ornstein-Zernike(OZ)式  
文中式 (1) の通り。散乱データにフィッティングすることにより、相関長  $\xi$  を見積もることができる。
- Debye-Bueche(DB)式  
文中式 (2) の通り。二相からなる試料の散乱データにフィッティングすることにより、相関長  $a$  を見積もることができる。
- 断面の Guinier 近似式  
文中式 (3) の通り。散乱体を棒状とみなしたときの断面の回転半径  $R_c$  を求めることができる。

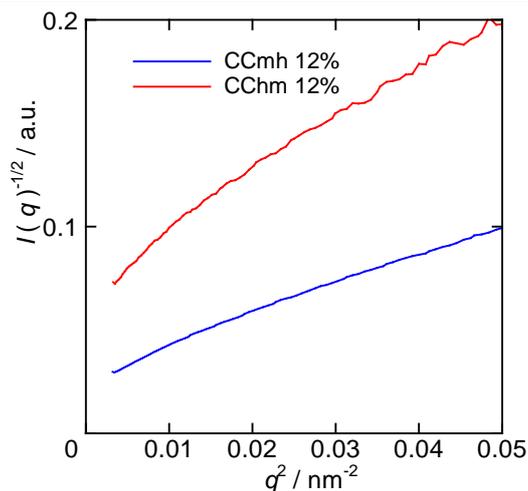


図 3 CCmh12%および CChm12%溶液の DB 式フィッティング。

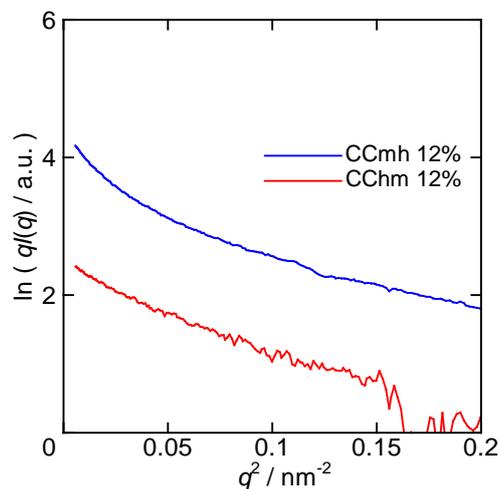


図 4 CCmh12%および CChm12%溶液の断面 Guinier フィッティング。