

(様式第5号)

小角 X 線散乱測定を用いた多糖分子鎖の自発的構造変化の解析 およびその応用 (II)

Analysis and application of spontaneous structural change for molecular chains of polysaccharides using small-angle X-ray scattering (II)

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)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※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。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

微結晶セルロース繊維(MCC)を試料とし、これを高濃度のアルカリで処理すること(マーセル化)による構造変化を小角 X 線散乱(SAXS)測定により検討した。マーセル化後のMCC(MCCm)のSAXS像は、高 q レンジ(実空間で10 nm以下の範囲)でPorod則が適用され、MCCmはこの範囲において表面が平滑であることが示唆された。これは、MCCmが凝集を生じやすいことと矛盾しない。一方、アオサ由来の多糖ulvanに塩を添加して得られたゲルのSAXS像においては、添加塩の種類および濃度による試料ごとの相違が見られなかった。

(English)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were used to investigate the structure change of microcrystalline cellulose, MCC, fibers during alkali treatment, i.e. mercerization. The Porod's law was applied to the SAXS profile of the mercerized MCC in the high q range (around 10 nm in the real space). It indicates that the mercerized MCC has a smooth surface. That corresponds to the fact that the mercerized MCC is facilitated to make flocs. A polysaccharide called ulvan, extracted from a kind of seaweed *Ulva*, makes gels by the addition of salts. However, no difference was found among their SAXS profiles.

2. 背景と目的

環境への影響を配慮して、セルロースをはじめとする多糖など生体由来高分子の利用に関心が高まっている。多糖を材料として利用するには、その成型加工性についての研究が不可欠であり、そのため申請者らは、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¹⁾。

2010年I~III期の利用においては、由来の異なるセルロースの溶液を小角 X 線散乱測定し、Ornstein-Zernike式によるフィッティングにより分子鎖の絡み合いに起因する相関長を見積もることができた。また、2011年I~III期の利用では、材料への応用展開を念頭においてセルロース溶液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い、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た。

これらの成果をふまえ、本申請では対象を多糖に広げることにより、多糖が一般的にもつ「らせん」

などの自発的構造形成を材料創製へ応用することを目的とする。本課題では、微結晶セルロース繊維に高濃度アルカリ処理を施した試料について、その構造を小角X線散乱測定により検討した。さらに、海藻の一種アオサから抽出される多糖ulvanに着目し、これに塩を添加して得られるゲルの構造を同様の観点から小角X線散乱測定実験に供した。

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）を用いた。これをマーセル化することにより結晶構造を変化させた試料（MCCm）を調製した。ここでマーセル化とは、セルロース試料を高濃度（今回は17.5%）の水酸化ナトリウムに浸漬して膨潤させた後、酸にて中和し、乾燥させる手法のことである。マーセル化により、セルロースの結晶構造はセルロース I からセルロース II に変化することが知られているが、そのメカニズムの詳細は明らかにはなっていない。そこで、今回の実験では、マーセル化前後における微結晶セルロースに対して小角X線散乱（SAXS）測定を行い、マーセル化により「らせん」をはじめとする長周期構造が現れるかどうかを検討した。

その他の多糖試料については、アオサ（博多湾にて採取）を熱水抽出した多糖ulvanを用いた。ulvanの5~7 wt%水溶液に塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウムをそれぞれ加えることによってゲルを調製した。塩の濃度は、7 wt%のulvan水溶液に対しては0.75 Mであり、ulvanの濃度が変化しても対ulvanあたりの塩の当量は同じになるように調製した。

マーセル化前および後の微結晶セルロースおよびulvanから得られたゲルを、自作の固体用セル（カプトン窓）に固定し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長1,165 mm、検出にはイメージングプレートを用いてSAXS測定を行った。doseは試料に応じて300~3000 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。

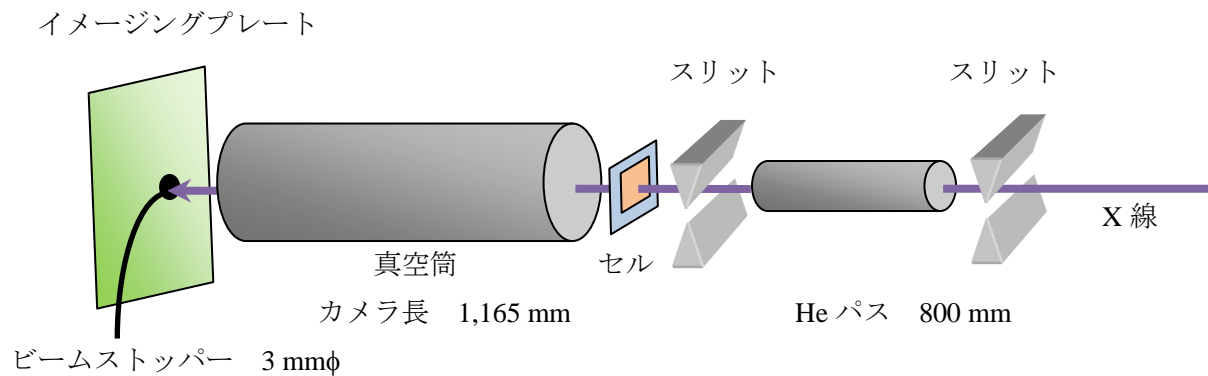


図1 実験レイアウト。

4. 実験結果と考察

図2に、マーセル化前後のMCCに対して得られたSAXS像を示す。

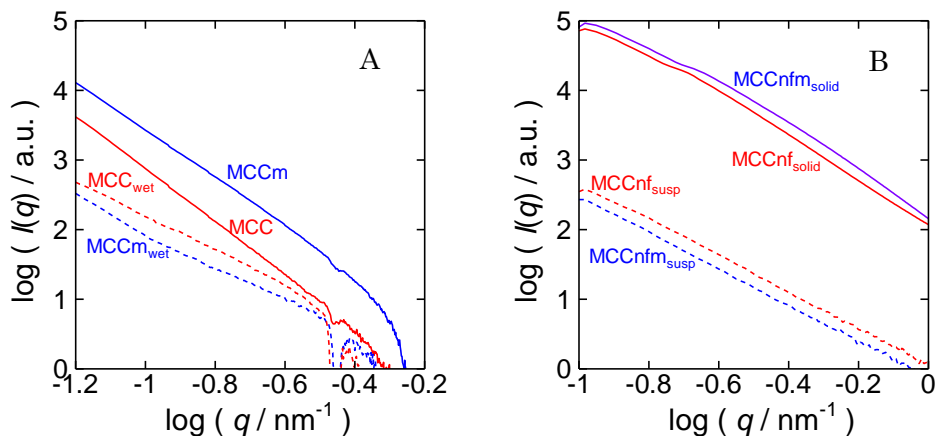


図2 マーセル化前後における微結晶セルロース（MCC）のSAXS像。

A: 乾燥および湿潤状態でのMCCとMCCmの比較。

B: 同様の比較を微細化した繊維（MCCnf）に対して行った。固体と懸濁液状態での比較。

図2Aより、MCCとMCCmのプロファイルはほぼ同じように見えるが、散乱ベクトル q が大きいレンジでMCCmではPorod則に由来する $I \propto q^{-4}$ となる領域が見られた。この傾向は、MCCを微細化してMCCnfとした場合(図2B)も同じであって、MCCnf(マーセル化後)は高 q レンジでPorod則が適用できた。この q レンジは実空間でおおよそ10 nmに相当する。これらのことより、マーセル化を施したMCCは10 nm程度のスケールにおいて表面が平滑であることが示された。これは、マーセル化を施したMCCが凝集を生じやすいことと矛盾しない。しかし、本実験においては「らせん」の存在を示すような特徴的な散乱は見られなかった。

図3は、ulvanの水溶液に塩を添加して得られたゲルのSAXS像である。ulvanの濃度を変化させても、また塩の種類を変化させても、プロファイルに大きな変化はなかった。このことから、今回測定に供したサンプルはいずれも濃度が低すぎて明瞭な散乱が得られなかった可能性がある。今後は、濃度を高くして測定する、あるいは照射時間を長くして測定をする必要がある。

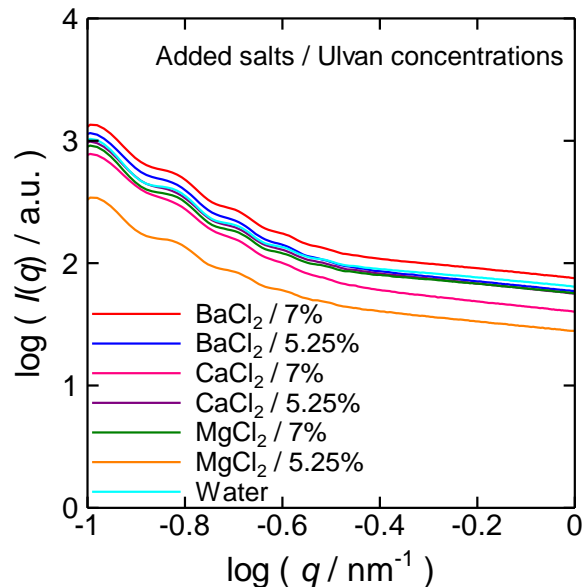


図3 アオサ由来多糖ulvanに種々の塩を添加して調製したゲルのSAXS像。

5. 今後の課題

今回のSAXS像では、ulvanから得られたゲルについて、その構造を明らかにすることができなかった。今後、試料濃度を高めるあるいは照射時間を長くして測定することにより、その構造の詳細を検討していきたい。

6. 参考文献

1) セルロース繊維分散系及びセルロース均一溶液のレオロジーに関する研究、巽 大輔、日本レオロジー学会誌, **35**, 251 (2007).

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)

第61回レオロジー討論会(2013年9月25日~27日、米沢)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、マーセル化

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下さい。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下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2014年 3月)