

(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(VI) Analysis of the structures and molecular properties of cellulose for high functionalization of bio-polymeric materials (VI)

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

生物学的な由来および分子量の異なるセルロースの溶液について、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、セルロースの由来の違いおよび分子量が溶液中の分子鎖からみ合い構造にどう影響するのかを検討した。分子量の大きな動物由来セルロース (ホヤセルロース(TC)) の高濃度溶液については 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た。それよりも低い濃度および低分子量化した TC 溶液および植物由来のセルロース溶液については 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た。その結果、TC 溶液は溶液濃度が比較的低くても、より高濃度の低分子量化 TC および植物セルロースの溶液よりも相関長が小さく、分子鎖が近接していることが分かった。

The solutions of cellulose derived from different origins and lowered its molecular weight were investigated with small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. The SAXS profile for the tunicate cellulose (TC) solution having higher concentration can be fitted with Ornstein-Zernike equation, and that gave the correlation length corresponds to the length between entanglement points. On the other hands, the SAXS profiles for the solutions of TC having lower concentrations or molecular weight and also plant cellulose can be fitted with Debye-Bueche equation, and this also gave correlation length. The correlation length of TC solution was shorter than that of the other solutions. This indicates that molecular chains of TC exist closely even in the lower concentration because of its large molecular weight.

### 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 (SAXS) 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 SAXS 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 SAXS 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。なお、本研究課題(V) (課題番号：100318N) では、同様に SAXS 測定により、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、絹フィブロインを比較対照として検討を行った。

このように、本研究課題はセルロース溶液および繊維分散系についてその物性を SAXS 測定により検討するものであるが、溶液系については溶媒の X 線吸収が大きいため、溶液中分子鎖からみ合いについて議論できる精緻なデータはこれまでに得られていなかった。そこで今回は、セルロース溶液に関して SAXS 測定により分子鎖からみ合いの相関長等を求め、セルロースの生物学的由来および分子量の観点から検討した。

### 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、DP)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。また、TCについては分子量低下が分子鎖からみ合いに与える影響を検討するため、TCを酸加水分解し、分子量をもとの8%にまで低下させた試料 (TCh<sub>8</sub>) も上記と同様に溶媒LiCl/DMIに溶解させた。

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 keV、カメラ長1,220 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250~400 mA hとした (図1)。

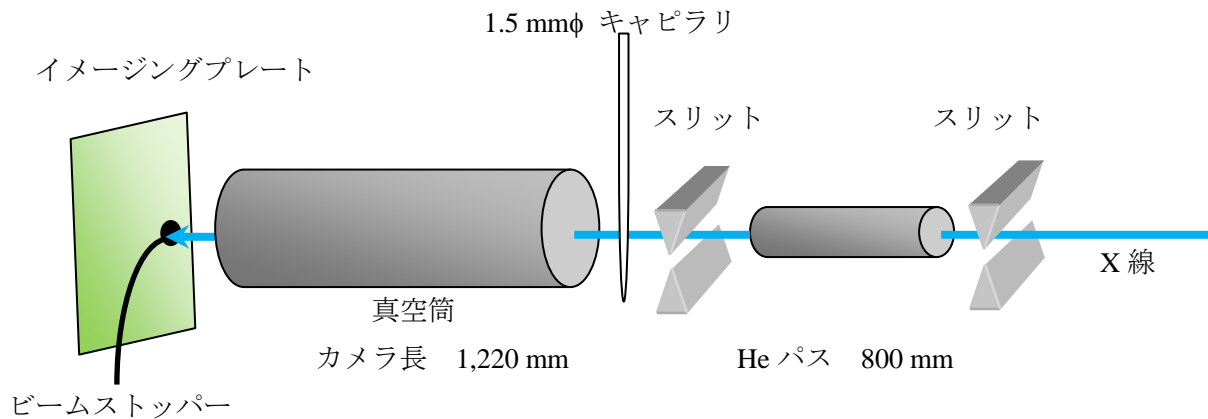


図1 実験レイアウト

### 4. 実験結果と考察

図2に測定した各種セルロース溶液の SAXS 一次元像を示した ((a)TC および TCh<sub>8</sub> 溶液、(b)CC および DP 溶液)。分子量の小さい TCh<sub>8</sub> は、散乱ベクトル  $q$  の十分に小さな範囲で TC 溶液とは明らかに異なる特徴を示し、分子量によって溶液中の分子鎖が取りうる構造が異なっていることを示唆した。また、CC(4%)については、 $q$  の十分に小さな範囲を除いて十分な散乱強度が得られていないが、これは溶液濃度が低かったことが原因と思われる。しかしながら、これまでは dose 不足で良好な SAXS 像が得られなかったサンプルについてもこのような散乱データが得られたことは、今回は良好に測定が行われたことを示すものであり、本研究における意義が大きい。

さて、得られた散乱データのうち、TC(4%)にのみ Ornstein-Zernike(OZ)式<sup>1)</sup>

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

によるプロット ( $I(0)^{-1}$  vs  $q^2$ ) を当てはめることができた。これにより分子鎖からみ合い点間距離に相当する相関長  $\xi$  を得ることができ、その値は 17.7 nm と見積もられた。

その他のデータについては、OZ 式 (式 1) をフィッティングさせることが難しかったため、二相系に適用できる Debye-Bueche (DB) 式<sup>2)</sup>

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

を当てはめ、相関長  $a$  を見積もった。求めた相関長  $a$  は表 1 にまとめた。DB 式は分子を棒状とみなした系にも適用できる。<sup>3)</sup>したがって、低分子量化により分子鎖が棒状に近くなっていることが予想される TCh<sub>8</sub> にこの式が適用できたことは、実験的にも矛盾がない。一方で、その他の溶液についても DB 式が適用できたことについては、溶液中で局所

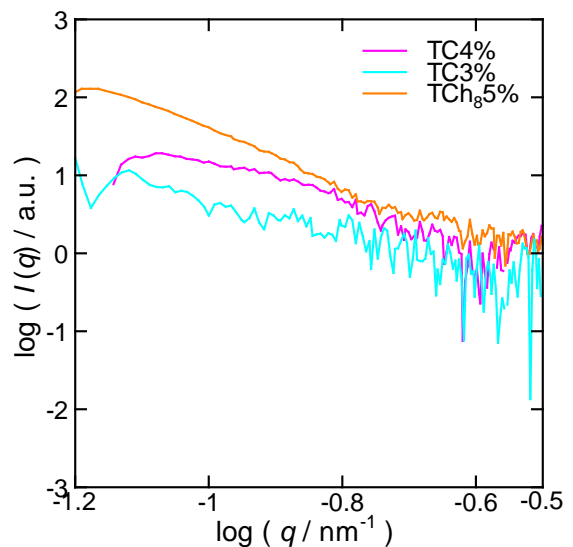


図2 (a) ホヤセルロース溶液の SAXS profile

的に分子鎖密度が高い部分と低い部分があるというモデルで説明できる。これは、溶液中で分子が緩く集合している状態を示唆するもので、したがってこれらのサンプルの散乱データから得られる相関長  $a$  は、棒状分子を見積もった場合<sup>3)</sup>に比べて一桁大きい。TC (3%) は他由来の溶液よりも濃度が低いにも関わらず相関長は小さかった。このことはTC 溶液中では低濃度でも分子鎖が近接していることを示している。また、TCh<sub>8</sub>の相関長は溶液濃度が高くてTC 溶液よりも大きく、分子量低下による分子鎖間相互作用の減少を示唆している。

### 5. 今後の課題

TC およびその他の由来の溶液について、他の溶液濃度における相関長を得る必要がある。しかし、今回の測定でもそうであったように、セルロース溶液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い。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

第 38 回レオロジー一年会 (京都)、2011 年 5 月 19 ~20 日にて発表予定。

### 7. 参考文献

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

### 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。

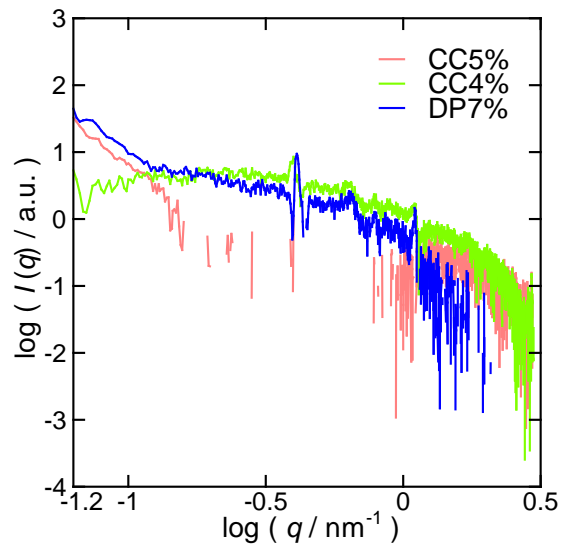


図 2 (b) 植物セルロース溶液の SAXS profile

表 1 DB プロットにより求めた相関長  $a$

Sample	$a$ / nm
TC 3%	19.7
DP 7%	21.1
CC 5%	23.1
TCh <sub>8</sub> 5%	25.4