

(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 (II)

### Analysis of the Molecular Entanglements and Self-Assembly Structure of Cellulose in Solution 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. 概要

セルロース/塩化リチウム・ジメチルアセトアミド溶液にイオン交換樹脂を添加し、光学異方性ゲルを調製した。このゲルをイオン交換樹脂に近い部分、遠い部分、およびその中間の部分に切り分け、部位による構造の違いをみるために小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。イオン交換樹脂との接触の仕方が異なる 2 種類のゲルを調製したが、両者の散乱曲線に明瞭な違いは見られなかった。散乱曲線の傾きから、いずれの試料も質量フラクタル次元を持つことが示された。各部位による構造の違いについては、Ornstein-Zernike 式のフィッティングにより相関長を求めたところ、両ゲルとも中間部分が他の部分よりも密な構造であることがわかった。また、溶液段階の塩濃度が異なるゲルの profile にはほとんど違いが見られなかった。すなわち、塩濃度が低い溶液は高い溶液に比べ、ゲル化や光学異方性発現の速度は速いものの、初期の塩濃度はゲルの構造に影響を与えないことを示唆している。

It was found that optical anisotropic cellulose gels can be prepared from cellulose in LiCl/DMAc solution by the addition of ion-exchange resin. The gels prepared with changing the ion-exchange direction had no differences in the SAXS profiles and had mass fractal dimension. The correlation length calculated from Ornstein-Zernike fitting to the SAXS profiles indicated that the middle layer of the gels had denser structure than the other parts of the gels. The initial salt concentration of the cellulose solution had no effect on the structure of the gels.

#### 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ことから、前申請課題“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 (I~VI)”において天然セルロースの材料としての適性について検討を行ってきた。具体的には、種々のセルロース溶液および分散系について小角 X 線散乱測定を行い、散乱曲線から系のフラクタル解析を行った。また、異方性を示す系の散乱曲線に Debye-Bueche の式をフィッティングすることで分子が棒状であると仮定した場合の棒の直径を求め、濃厚系に関しては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。

2010 年度第 III 期より開始した本申請課題においても、前処理を変えた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、今回は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った。これにより、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、セルロースゲルの部位による自己組織化構造の相違について検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

セルロース試料は、コットンセルロース (CC) を塩化リチウム/ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) に溶解させて溶液とした後、2種類の容器に流し込んでゲルを調製した。一つは、容器の底にイオン交換樹脂を配置し (これから得られたゲルをB-Gelとする)、もう一つは、容器の側面にイオン交換樹脂を配置した (これから得られたゲルをL-Gelとする)。得られたゲルを、イオン交換樹脂に近い部位から順に、B1, B2, B3およびL1, L2, L3として切り分け、それぞれを測定試料とした。また、溶液段階の塩濃度がゲルの構造に与える影響を調べるため、溶媒の塩濃度4.8%と8%のCC 3%溶液を調製し、それぞれからゲルを得た。

以上のゲル試料を、カプトンフィルムを窓材とした自作のサンドイッチ型セルに封入し、BL11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 mA hとした (図1)。

イメージングプレート

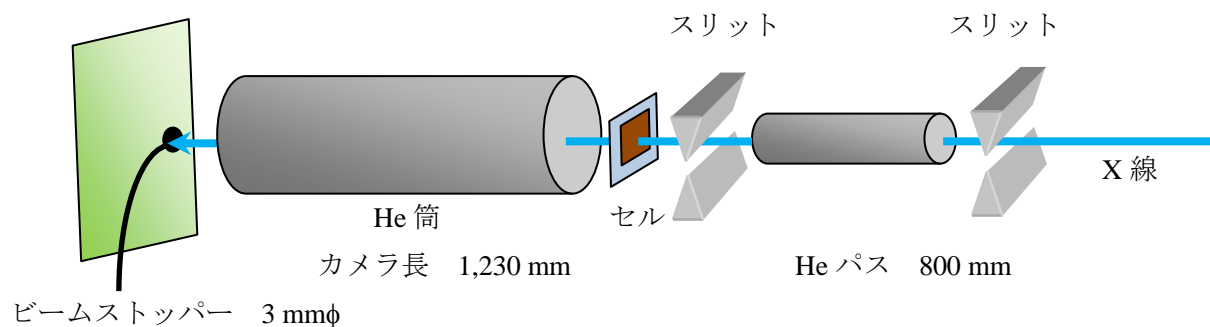


図1 実験レイアウト

### 4. 実験結果と考察

図2に測定したゲルのSAXS 1次元像を示した ((a)B-gel, (b)L-Gel)。これまではキャピラリを使用して測定を行ったものの良好なSAXS像が得られなかったゲルについても、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している。

どの試料も質量フラクタル次元  $D_m$  を持ち、さらにその値は既往の研究結果と一致した<sup>1)</sup>。また、B-GelおよびL-Gelのprofileにはほとんど大きな違いは見られなかった。

さて、得られた散乱データから、ゲル中の分子鎖絡み合いに関する相関長  $\xi$  を求めるため、

Ornstein-Zernike(OZ)式<sup>2)</sup>

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

によるプロット ( $I(0)^{-1}$  vs  $q^2$ ) を当てはめた。これにより相関長  $\xi$  を得ることができた。相関長の大きさは、B-GelではB1: 9.1 nm, B2: 2.5 nm, B3: 5.5 nm、L-GelではL1: 5.4 nm, L2: 3.6 nm, L3: 5.4 nm となっており、どちらも中央部分が他の部位に比べ密な構造をとっていることが明らかとなった。また、二相系に適応できるDebye-Bueche (DB) 式<sup>3)</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。相関長  $a$  はゲルを構成するエレメントのサイズを示している。求め

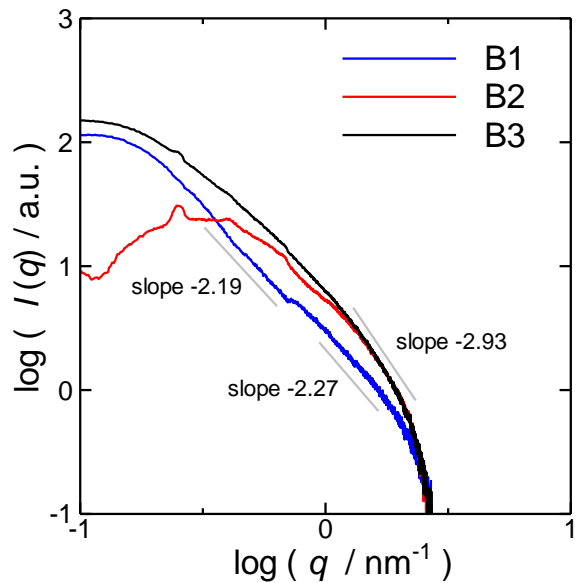


図2 (a) B-Gelの各部位におけるSAXS profile

た  $a$  はどのゲル、どの部位であってもほぼ同じ値となった。以上の結果から、調製されたゲルは等しい大きさの構成単位が、各部位によって異なった構造をとっていることが示唆された。

ゲルが異なった構造をとることは、部位によって塩濃度に違いが生じることに起因する可能性が高いため、溶液段階の塩濃度が異なるゲルを調製し、測定を行った。散乱データを OZ 式でフィッティングした結果を図 3 に示す。塩濃度が低い溶液は高い溶液に比べ、ゲル化や光学異方性発現の速度は速いが、得られたゲルの SAXS profile にはほとんど違いが見られなかった。つまり、初期の塩濃度は、ゲルの構造に影響を与えないことを示唆している。よって、ゲルの構造は、脱塩過程における塩濃度が影響を与えている可能性が高いと推測された。

### 5. 今後の課題

CC だけでなく、その他の由来の溶液から調製したゲルについても、分子鎖絡み合いに関する相関長  $\xi$  を求める必要がある。また、さまざまな濃度の溶液から調製したゲルでの相関長についても検討し、粘弾性測定結果と照らし合わせたいと考えている。

### 6. 論文発表状況・特許状況

第 59 回レオロジー討論会 (桐生)、2011 年 10 月 6~8 日にて発表予定。

### 7. 参考文献

- 1) D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol Biosci*, **6**, 293-300 (2006).
- 2) P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", (1979), Cornell University Press, Itacha.
- 3) P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 518 (1949).

### 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。

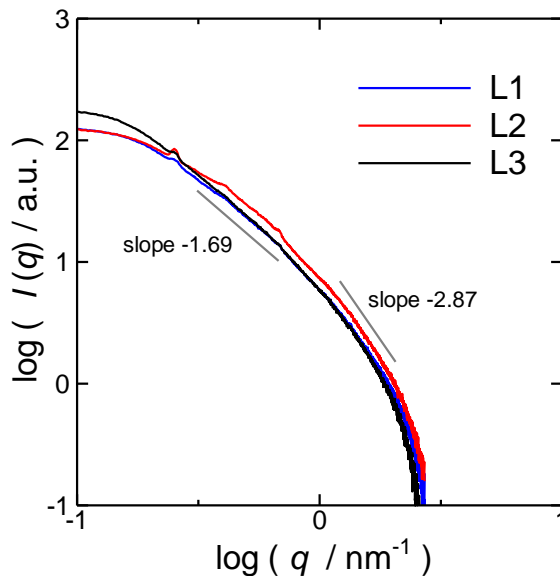


図 2 (b) L-Gel の各部位における SAXS profile

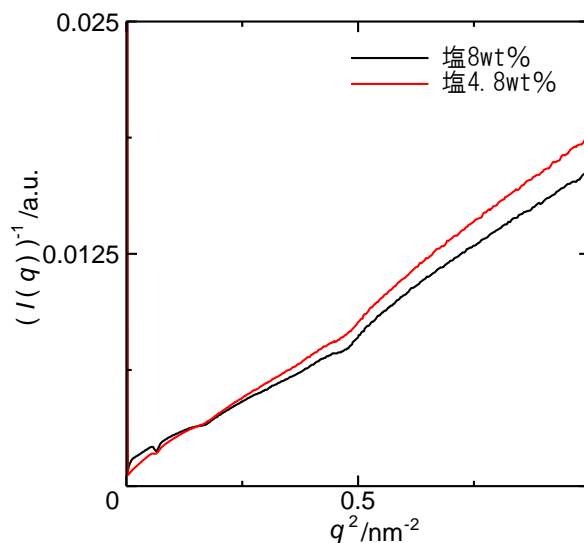


図 3 異なる塩濃度の溶液から調製したゲルの Zimm plot