

(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 (III)

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

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。さらに、分子鎖配向方向について検討するために、X 線の照射方向を直交する三方向からとした。その結果、セルロース溶液から調製したゲルでは各部位および照射方向による構造の差異は明瞭ではなかった。一方、カードラン溶液から調製したゲルでは、Through view と Edge view では構造の違いが示された。カードランゲルの SAXS profile から Kratky プロットを得たところ、凝集の存在が示唆され、プロットのピーク位置から求めた凝集体の大きさは 7.0 nm であった。

It was found that optical anisotropic cellulose gels can be prepared from cellulose in LiCl/DMAc solution by the addition of ion-exchange resins. The gel was sectioned to three parts: a near-resin, a middle, and a far-resin layer. In order to clarify the difference in the molecular orientation in each layer of the gel, small-angle x-ray scattering (SAXS) measurements were performed with changing the beam radiation direction. The cellulose gel, however, had no obvious differences in the SAXS profiles. On the other hand, curdlan gel prepared from the same procedure as the cellulose gel showed different SAXS profiles between through and edge view. Kratky plots obtained from the SAXS profiles of the curdlan gel showed the evidence of an aggregate structure in the gel. The scale length of the structure calculated from the peak of the Kratky plot was 7.0 nm.

#### 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。

これらの成果をふまえ、前回の申請課題“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)”で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 オーダーの構造を検討した。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およびその方向について検討するため、ゲルの各部位に異なる方向から X 線を照射した。得られた二次元パターンから、ゲル内部における分子鎖配向方向の異方性について検討した。

### 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、底にイオン交換樹脂を配置した容器に注入してゲル試料を調製した。得られたゲルを、イオン交換樹脂に近い部位から順に、下、中、上として切り分け、それぞれを測定試料とした。各試料におけるセルロース分子鎖の配向を調べるために、図1に示すZ (through view),  $\Theta$ , R (edge view) の各断面からX線を照射することとした。

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 (各ゲルの厚みは1 mm程度)、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長1,170 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。doseは200 mA hとした (図2)。

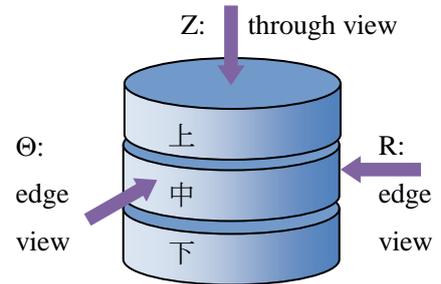


図1 ゲルと測定部位.

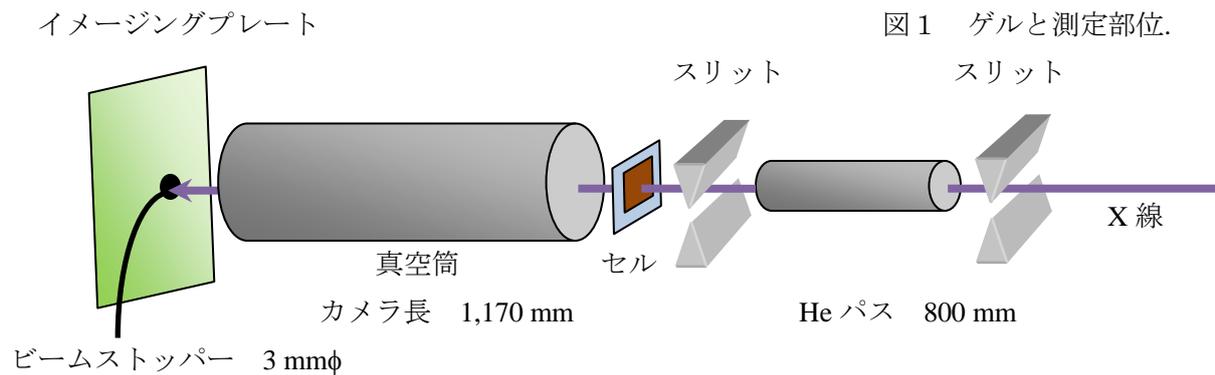


図2 実験レイアウト.

### 4. 実験結果と考察

図3に測定したゲルの SAXS 二次元像を示した。三断面における SAXS 像は、いずれも大きな差異はなく、SAXS のオーダー (空間スケール: 10~100 nm) では分子鎖配向の差異を明らかにするには至らなかった。この傾向は、「中」あるいは「上」の部位でも同様であった。

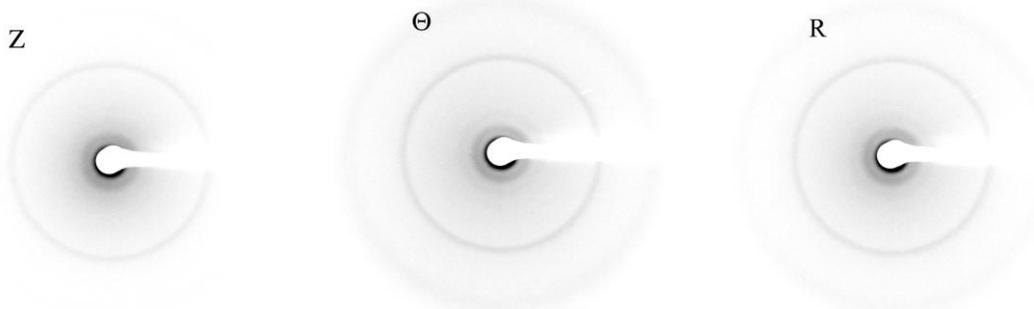


図3 セルロースゲル (下) の三断面における SAXS 像。  
(リング状の散乱は、真空筒のカプトンに由来)

図4には、セルロースゲルの比較対象として、同じくグルコースを構成単位とする多糖であるカードランを用いて調製したゲルの三断面における SAXS 像を示す。Z 方向は、他の二方向 ( $\Theta$ およびR) に比べると中心付近の散乱強度がやや小さい。すなわち、Z 方向と他の二方向では構造が異なることが示唆された。しかしながら、セルロースゲルと同様、分子鎖配向の差異を明らかにするには至らなかった。カードラン溶液から調製したゲルは、セルロース溶液から調製したゲルとは違い白濁を呈する。これは分子凝集を示唆し、図3および4でカードランゲルの散乱強度がセルロースゲルのそれよりも大きいのはそのことにも起因する。

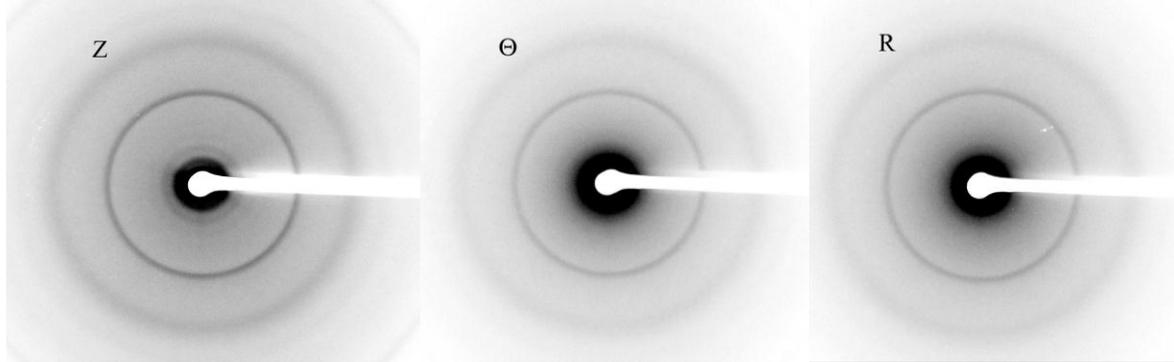


図4 カードランゲルの三断面における SAXS 像.  
(リング状の散乱は、真空筒のカプトンに由来)

図4を円環平均し一次元像(図5)としたのち、これをKratkyプロットで表した(図6)。ただし、 $I(q)$ は散乱強度、 $q$ は散乱ベクトルの大きさである。カプトンの散乱が見られるが、ピーク位置はいずれも $q = 0.896 \text{ nm}^{-1}$ であった。空間スケール $d$ は $d = 2\pi/q$ であることから、 $d = 7.0 \text{ nm}$ と見積もられた。すなわち、カードランゲルでは7.0 nm程度の凝集体が生じていることが示唆された。

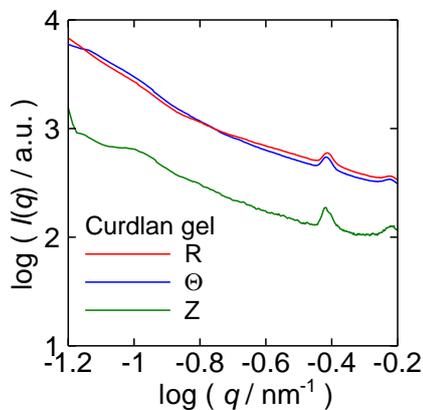


図5 カードランゲルの SAXS profile.

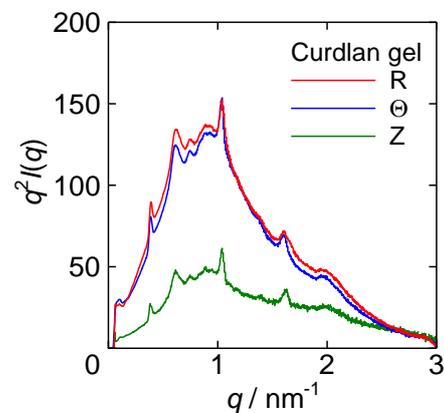


図6 左図の Kratky プロット.

## 5. 今後の課題

今回の測定では、セルロースゲルに関しては散乱強度が小さく、ゲルの構造に関する解析を行うことは難しかった。これは、ゲルのサイズ(大きさおよび厚さ)が小さかったことに加え、カプトンのピークをブランクとの差引きで完全に除去することが難しかったことも理由の一つに挙げられる。今後は、ゲルのサンプリングに工夫をするなどして良好な SAXS profile を得られるようにしたい。

## 6. 論文発表状況・特許状況

平成24年度繊維学会年次大会(東京)、2012年6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).

## 8. キーワード

・Kratkyプロット

散乱強度 $I(q)$ に散乱ベクトルの大きさ $q$ の2乗を掛けた値 $q^2 I(q)$ を $q$ に対してプロットする方法。プロットの形から、ランダムコイル状あるいは棒状などといった分子形状を見積もることができる。また、半屈曲性高分子の持続長を求めることができる。分子の凝集が系中に存在するとプロットはピークを持つことから、分子凝集の有無についても評価することができ、今回はその方法を用いた。