

(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

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

異 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)

ラミー繊維を試料とし、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。ラミー繊維の SAXS 像は、繊維軸に垂直方向にのみ繊維の内部構造に起因する長周期構造が見られたが、マーセル化後の繊維は、繊維軸方向にも長周期構造が現れた。これは、湿潤繊維において、より顕著であった。今回の測定では、この長周期構造の成因はわからなかったが、分子鎖の自発的ならせん形成がその可能性のひとつとして考えられる。

(English)

Small-angle X-ray scattering measurements were used to investigate the structure of a cellulosic fiber. Ramie fiber was used as a sample. High concentration alkaline treatment, i.e., mercelization, was applied to the fiber, and the structural change before and after the treatment was investigated. The mercelized ramie fiber has a long periodic structure along the fiber axis, whereas the untreated ramie fiber has no periodic structure. This tendency was more apparent in the case of wet ramie fiber. The mechanism of the formation of the long periodic structure is still unclear at the present time. However, one possibility is a twisted structure of cellulose molecular chain.

2. 背景と目的

近年、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。多糖はらせんなどの高次構造を自発的に形成し、このことが生体内において多糖が生理活性などの機能を担うことができる理由の一つとなっているが、らせん形成のメカニズムは現在も未知の部分が多い。本課題では、多糖を固体状態から膨潤させ、分子鎖がらせんを形成する際の構造変化を小角X線散乱測定実験によって追うことを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

多糖試料については、これまでの研究経緯から今回はセルロースを用いた。セルロース試料には、高結晶性のラミー繊維を用いた。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、酢酸にて中和し、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ラミー繊維に対して小角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。

マーセル化前および後のラミー繊維を、セル（スライドマウント）に固定し、BL11において $E = 8.0$ keV、カメラ長1,180 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20 mA hとした（図1）。

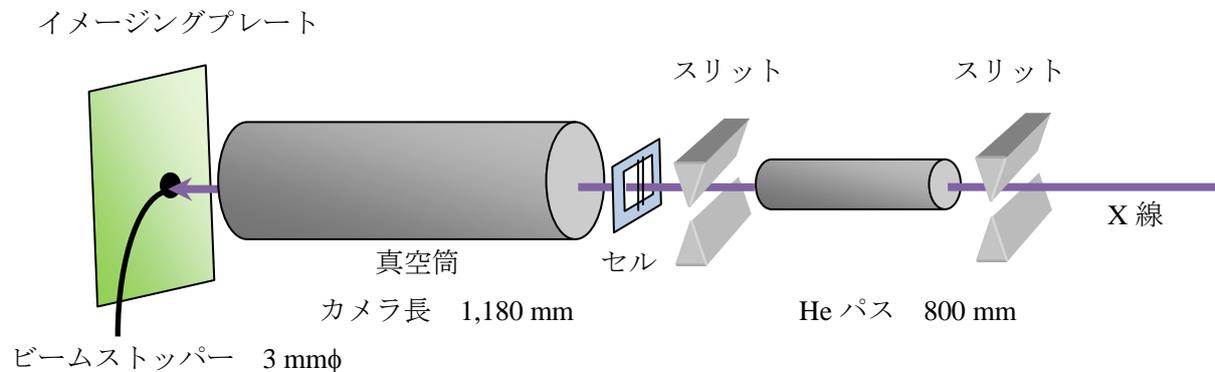


図1 実験レイアウト.

4. 実験結果と考察

図2に、マーセル化前後のラミー繊維に対して得られたSAXS像を示す。最左がマーセル化を施していないラミー繊維、その他はマーセル化後のラミー繊維のプロファイルである。上下方向が繊維方向であるので、それと垂直方向に繊維の内部構造（マイクロフィブリル幅）に起因する散乱が見られる。

マーセル化の際に繊維に緊張を与えた試料の散乱像は、マーセル化を施す前の繊維のそれとほぼ同等であった。しかし、緊張の程度が小さい場合あるいは緊張させずにマーセル化した場合は、繊維軸方向に数十 nm の長周期を示す散乱が現れた。しかし、これがらせんによるものであるという証拠を示すようなX状のパターンは見られなかった。



図2 マーセル化前後におけるラミー繊維のSAXS像.

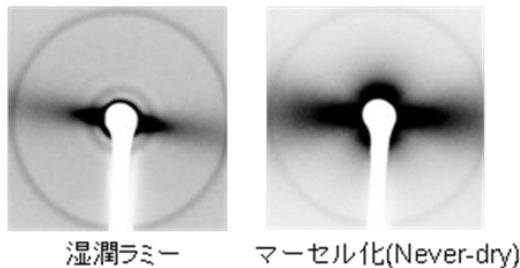
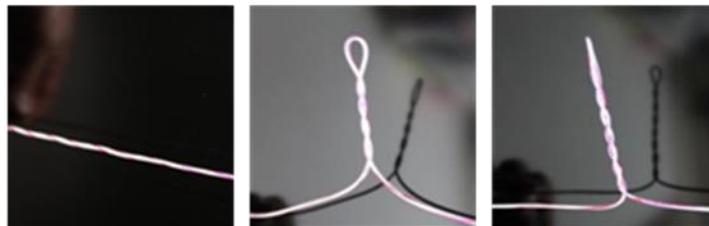


図3 湿潤ラミー繊維の SAXS 像. マーセル化前 (左) およびマーセル化後 (右) .

図3は、湿潤繊維の SAXS 像である。乾燥試料 (図2) のそれに比べて、繊維軸に垂直方向の散乱が顕著である。マーセル化後の試料に関しては、乾燥試料に見られた長周期構造が、繊維軸方向のみならず、繊維に垂直方向にも現れていることがわかる。

今回の測定では、長周期構造がらせんであるという証拠はつかめなかったが、仮にこの長周期構造が自発的ならせん形成によるものであると仮定すると、下図4のような変化が考えられる。すなわち、分子鎖に内在する内部ひずみが膨潤により解放され、分子鎖の両末端間が近づくことによって分子鎖はエネルギー的に安定ならせん状態へと変化することが示唆される。繊維軸方向に長周期が現れる理由としては、乾燥によりらせんが繊維上にコラプスしたことが予想される。今後は、その可能性を検討していく予定である。



※写真はイメージです。

図4 らせん形成のイメージ.

5. 今後の課題

今回の SAXS 像では、長周期構造がらせんによるものかどうかは判別できなかった。今後、より小角領域を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)

セルロース学会第19回年次大会 (2012年7月12日~13日、名古屋) にて発表した。

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)