

(様式第5号)

小角 X 線散乱測定を用いた資源高分子の自発的構造変化の解析 およびその応用 (V)

Analysis and application of spontaneous structural change for molecular chains of
biomacromolecular materials using small-angle X-ray scattering (V)

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)

微結晶セルロース(MCC)および再生セルロース(Cupro)を試料とし、これを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた試料の構造を小角 X 線散乱(SAXS)測定により検討した。Kratky プロットより、凍結解凍の回数に伴って溶液中の分子鎖の取りうる形状が変化していく様子が示された。すなわち、凍結解凍回数が少ないと Rod 状の分子が凝集を形成しており、凍結解凍回数の増加に伴って凝集が解け分子分散となることがわかった。この溶液にイオン交換樹脂を添加すると系はゲル化するが、ゲル化とともに顕著な凝集も生じることが示された。

(English)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were used to investigate the structure change of cellulose/alkali solutions. Celluloses (microcrystalline cellulose and Cupro rayon) were dissolved in sodium hydroxide solution with freeze-unfreeze treatments. The Kratky plots of the SAXS profiles for the solutions revealed that the cellulose chains in the solution changed their form depending on the times of freeze-unfreeze cycles. When the cycles were few, the chains were rod like and aggregated each other. The chains became in Gaussian structures with increasing cycles. The cellulose solutions formed gels by the addition of ion-exchange resins into the solutions. The SAXS data showed that the aggregation of the cellulose chains also occurred in the gelation process.

2. 背景と目的

セルロースをアルカリで処理する“マーセル化”を用いると、簡単に結晶構造を転移させることができ、その結果、風合いの異なる繊維を製造することができる。これは、膨潤によって結晶が緩み、その結果分子鎖がらせんを形成することと無関係ではないと考えられるが、その分子論的な転移のメカニズムは明らかにはなっていない。

仮に分子がらせん構造を形成すると、それを核として分子が凝集しやすいことが予想される。溶液状態では、この凝集は架橋点としてふるまうため、系はゲル状を呈することが予想される。そこで本課題では、セルロースを溶媒に溶解させ、系がゲル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する。予想される高次構造の大きさは数nm~数十nmのオーダーであり、これは小角X線散乱によって測定できるオーダーである。また、放射光のように強い光源を用いるこ

とで測定時間を短縮することができ、構造変化を経時時間とともに追跡することができる。このような構造変化の追跡により、分子の高次構造形成のメカニズムを解明することが狙いである。

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)）および再生セルロース（Cupro: ベンベルグ®, 旭化成せんい(株)）を用いた。セルロース試料は、それぞれ3 wt%の濃度で水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に溶解させた。NaOH水溶液への溶解法は磯貝らの手法¹⁾を参考にし、凍結解凍を繰り返すことで最終的に8 wt% NaOH水溶液中にセルロースが3 wt%解けている溶液を調製した。

得られたセルロース溶液およびそれにイオン交換樹脂（IR120B H, オルガノ）を添加してゲル化²⁾させた試料を、ガラス製キャピラリーに封入し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長2,605 mm、検出にはPILATUSを用いてSAXS測定を行った。doseは約2,000 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。

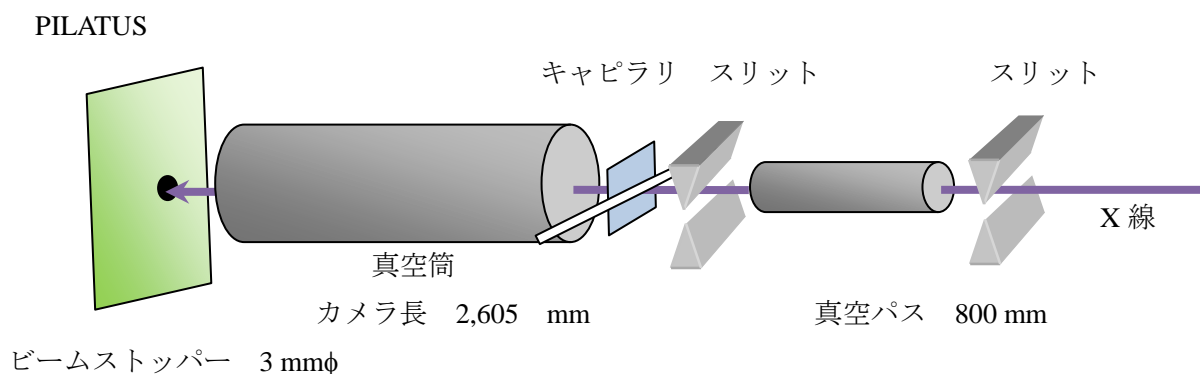


図1 実験レイアウト.

4. 実験結果と考察

図2に、凍結解凍の回数を変えて調製したセルロース/NaOH水溶液のSAXS像を示す。

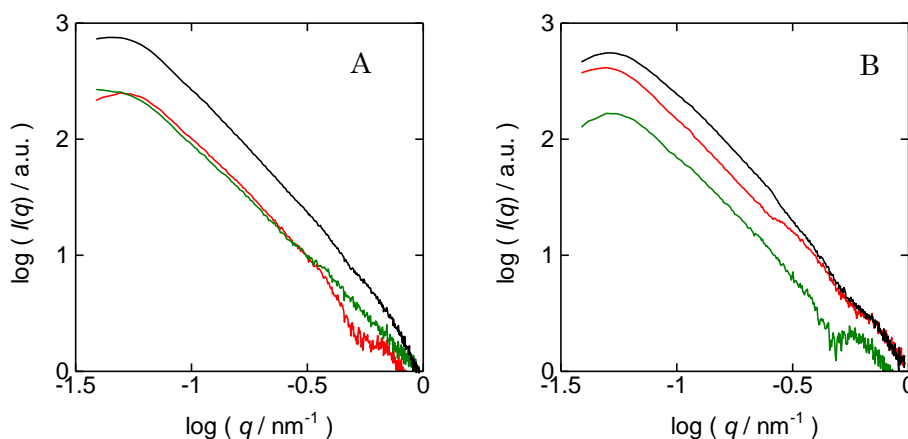


図2 セルロース/NaOH水溶液のSAXS像.

A: MCC; 赤: 凍結解凍1回、緑: 凍結解凍9回、黒: 樹脂あり.

B: Cupro; 凍結解凍2回、緑: 凍結解凍10回、黒: 樹脂あり.

図2より、MCC、Cuproともに凍結解凍の回数によるSAXSプロファイルの変化は、あまり見受けられなかった。試料間ではプロファイルは異なったが、散乱強度 $I(q)$ と散乱ベクトル q の関係が $I(q) \propto q^{-\alpha}$ となる領域においては α の値はほぼ2であり、既往の研究²⁾における α の値と一致した。一方、これらの系に樹脂を添加した場合は、SAXSプロファイルは大きく変化した。

図3は、3% MCC/NaOH水溶液のSAXSプロファイルを変換したKratkyプロットを示す。ここで、Kratkyプロットは、散乱ベクトル q に対して $q^2 I(q)$ の値をプロットすることにより、溶液中の分子形状を見積もることができる手法である。また、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る。凍結解凍回数 1 回の試料では、低 q 領域でグラフにブロードなピークが見られ、高 q 領域では $q^2 I(q)$ が q に対してほぼ直線的に増加する様子が見られた。前者は、分子鎖が凝集を生じていることを示し、後者では分子鎖が Rod like な構造をとっていることを示す。すなわち、凍結解凍回数 1 回では、セルロース分子は Rod 状の分子が凝集していることを示唆する。凍結解凍回数 4 回では、ブロードなピークは平坦になっている。これは、分子の凝集が解けて Gaussian chain が分子分散している状態に近づいていることを示す。凍結解凍回数 9 回ではグラフは平坦となり、分子分散が示唆される。ところが、この系にイオン交換樹脂を添加すると、Kratky プロットで明らかなピークが見られた。ピーク位置は $q = 0.117 \text{ nm}^{-1}$ であった。空間スケール d は $d = 2\pi/q$ であることから、 $d = 54 \text{ nm}$ と見積もられた。すなわち、イオン交換樹脂を添加すると 54 nm 程度の凝集体が生じることが示唆された。

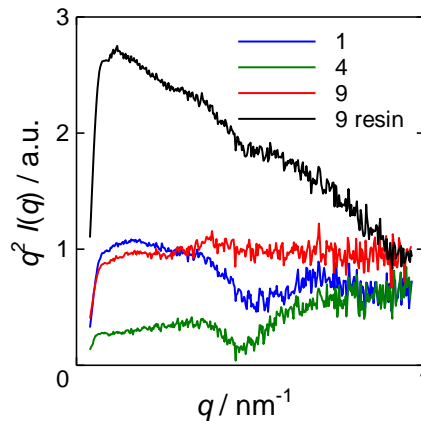


図3 MCC/NaOH 水溶液の Kratky プロット。
図中の数字は凍結解凍の回数を表す。

5. 今後の課題

今回の測定では、ゲル形成の変化を追うことができなかった。今後、試料濃度やイオン交換樹脂の添加量などを変えてゲル化時間をコントロールし、そのプロセスを追うことを検討していきたい。

6. 参考文献

- 1) Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions, A. Isogai, R. H. Atalla, *Cellulose* **5**, 309-319 (1998).
- 2) Investigation of the Structure of Cellulose in LiCl/DMAc Solution and Its Gelation Behavior by Small-Angle X-Ray Scattering Measurements, D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, K. Murata, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol. Biosci.*, **6**, 293 (2006).

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 62 回レオロジー討論会 (2014 年 10 月 15 日～17 日、福井) 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、ゲル

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 (2013 年度実施課題は 2015 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： 2015 年 3 月)