

(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(III)

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

セルロースナノファイバー分散系を試料として小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、系のネットワーク構造について検討した。SAXS 測定の結果、セルロースナノファイバー分散系の散乱強度 $I(q)$ と散乱ベクトルの大きさ q の間にべき乗則がみられた。実空間において 10 ~ 100 nm の範囲におけるべき数は、ファイバーの微細化処理に伴って減少する傾向を示した。べき数の絶対値は系の質量フラクタル次元を表しており、その値は中性子散乱を用いて酢酸菌産生セルロースペリクルに対して得られた値 (文献値: 2.35) とほぼ同等であった。

Cellulose nano-fiber suspensions were investigated with small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. The SAXS profiles of the suspensions showed power law relationships between scattering intensity, $I(q)$, and the absolute value of scattering vector, q . The absolute exponent values of the power law became smaller with refining treatment times in the real space range of 10 ~ 100 nm. The exponent values indicate the mass fractal dimensions of the suspension structures, and they were consistent with that obtained by the neutron scattering measurements for microbial cellulose pellicles.

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、セルロースの高次構造制御による新規材料の創製を念頭において、その分子特性について研究することを目的とした。すなわち、セルロース溶液を試料として小角 X 線散乱測定を行い、セルロース分子鎖の絡み合いに関する検討を行ってきた。

これらの成果をふまえ、今回はセルロース溶液に加え、近年注目されているセルロースナノファイバー¹⁾の分散系を試料とした。これは、分子オーダーとナノファーオーダーでの構造と物性の相関を比較することで、天然セルロースがもつ階層構造の解明を目的とするものである。今回は、セルロースナノファイバー分散系について小角 X 線散乱測定を行い、系のネットワーク構造に関する検討を行った。

3. 実験内容:

酢酸菌産生のペリクル (ナタデココ) を試料とし、高速ホモジナイザーを用いて懸濁液に調製した。さらに、これに対して微細化処理を施し、セルロースナノファイバー分散系を得た。繊維濃度は0.87%であった。

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1,230 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100 mA hとした。

4. 結果、および、考察:

繊維分散系のネットワーク構造は、繊維形状、系の温度および濃度、さらには調製してからの時間等、さなまざな因子により影響を受ける^{2,3)}。今回は、系の濃度および温度を一定とし、

微細化処理の程度、すなわち繊維形状の変化による系の構造変化を主として検討した。

図1は、調製後24時間以内に測定したセルロースナノファイバー分散系の小角X線散乱プロファイルである。散乱強度 $I(q)$ の散乱ベクトルの大きさ q 依存性を両対数表示している。 q の範囲は実空間では10~100 nmに対応しているが、この範囲で散乱曲線はおおむね直線近似できる。すなわち、 $I(q)$ と q の間に、次式で示すようなべき乗則がみられることがわかる。

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad \dots(1)$$

ここで、べき数 α は系の構造の質量フラクタル次元を表しており⁴⁾、この値が処理回数に伴って小さくなること示された(ただし処理回数0回は除く)。系の構造とフラクタル次元の間に明瞭な関係を見出すことは難しいが、一般にフラクタル次元が大きい方がより複雑な構造をもっているといえる⁵⁻⁷⁾。したがって、今回測定に供したセルロースナノファイバー分散系は、処理回数が少ないものほど複雑な構造をもつ可能性があることが示唆された。

また、系の経時変化をみるために、調製後約2年を経過した分散系(原料は上記と同じ)について、同様に小角X線散乱測定を行った。結果を図2に示す。長期保存した試料についても、やはり $I(q)$ と q の間にべき乗則がみられた。また、べき数の値は、調製後24時間以内に測定した系と同様、処理回数に伴って小さくなること示された。すなわち、長期保存した試料でも、系のネットワーク構造が処理回数が少ないものほど複雑であるということに変わりはない。なお、これらのべき数の値は、中性子散乱を用いて酢酸菌産生セルロースペリクルに対して得られた値(文献値: 2.35⁸⁾) とほぼ同等であった。

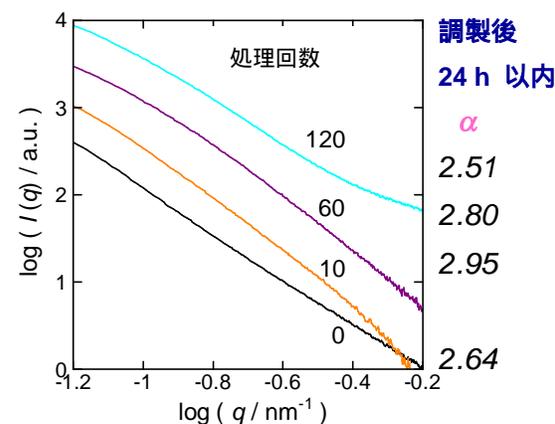


図1 微細化処理後24時間以内のセルロースナノファイバー分散系の小角X線散乱プロファイル。

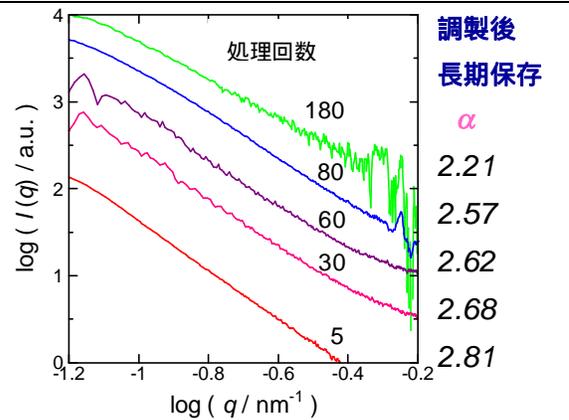


図2 長期保存したセルロースナノファイバー分散系の小角X線散乱プロファイル。

5. 今後の課題:

今回用いたナノファイバーは酢酸菌産生ペリクル由来であったが、今後はセルロース溶液系と同様、由来の異なるセルロースを用いてナノファイバー分散系を調製したい。

6. 論文発表状況・特許状況

第57回レオロジー討論会(宇部) 2009年10月5日~7日において発表予定。

7. 参考文献

- 1) 近藤哲男, 木材学会誌, **54**, 107 (2008).
- 2) D. Tatsumi, S. Ishioka, T. Matsumoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **27**, 243 (1999).
- 3) D. Tatsumi, S. Ishioka, T. Matsumoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **30**, 27 (2002).
- 4) P. W. Schmidt, in "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry", D. Avnir Ed., pp. 67-79 (1989), John Wiley & Sons.
- 5) D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, *Biomacromolecules*, **4**, 1238 (2003).
- 6) D. Ishii, Y. Kanazawa, D. Tatsumi, T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3976 (2007).
- 7) D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, *Carbohydrate Research*, **343**, 919 (2008).
- 8) S. Koizumi, Z. Yue, Y. Tomita, T. Kondo, H. Iwase, D. Yamaguchi, T. Hashimoto, *Eur. Phys. J. E*, **26**, 137 (2008).

8. キーワード

・フラクタル

特徴的な長さをもたない構造の総称で部分と全体が自己相似になっている。X線等のコヒーレントな光をフラクタルな構造をもつ物質に照射したとき、散乱強度は物質の自己相似性を反映するので、小角X線散乱像からフラクタル次元が求められる。

