

(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 (IV)

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

巽 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。溶液調製の際の凍結解凍の回数および凍結時間は、溶液の構造にはほとんど影響しなかった。Ornstein-Zernikeプロットより得られる分子鎖絡み合いの相関長は、20~55 nmであった。溶液にイオン交換樹脂を添加することで系をゲル化させることができ、ゲル化後の相関長はゲル化前のそれとは大きくは変化しなかった。ゲル化は速やかに起こり、今回の測定ではその変化を追跡するには至らなかった。

(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 times of freeze-unfreeze cycles and the freezing time were almost no effect on the solution structures. The correlation lengths of the cellulose chain-entanglement obtained with Ornstein-Zernike plots were in the order of 20 ~ 55 nm. The cellulose solutions formed gels by the addition of ion-exchange resins into the solutions. The correlation lengths of the gel were almost the same as those of the solutions. The gelation process was too fast to be followed by the SAXS measurements.

2. 背景と目的

多糖をはじめとする天然高分子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これらの高分子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。この高次構造形成のメカニズムは学術的にも興味深い課題であるにもかかわらず、現在も未知の部分が多い。たとえば、セルロースに限って見ても、セルロース繊維を膨潤させるによってその結晶が緩み、結晶内の個々の分子鎖がらせんを形成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。

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2 wt%および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2 ~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2,626 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。

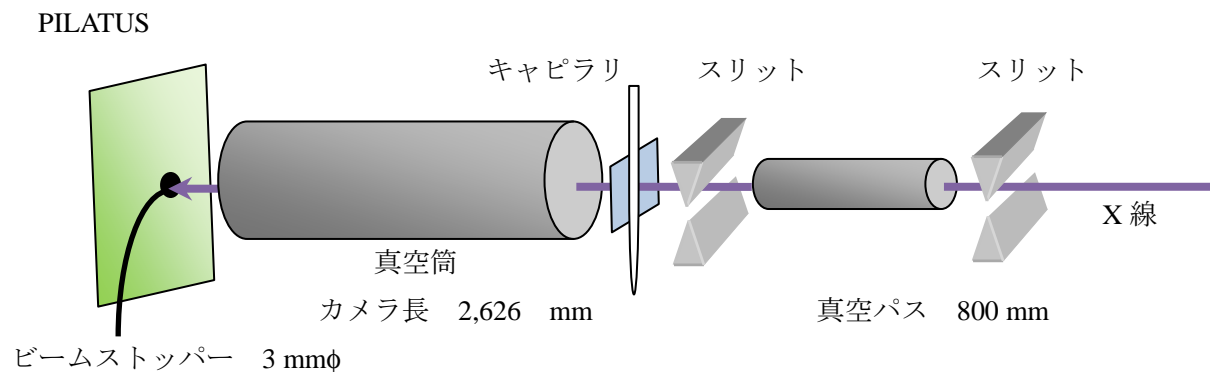


図1 実験レイアウト.

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。

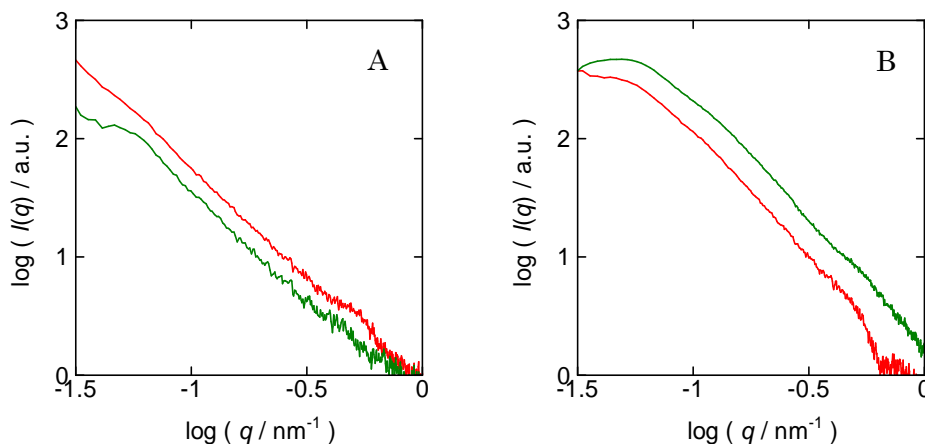


図2 セルロース/NaOH水溶液のSAXS像。
A: MCC, B: Cupro; 赤: 凍結解凍1回、緑: 凍結解凍8回。

図2より、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、 $I \propto q^{-\alpha}$ 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。

図3は、図2をOrnstein-Zernikeプロットに変換した図を示す。ここで、Ornstein-Zernikeプロットは、
$$I(q) = I(0)/(1+q^2\xi^2)$$
でSAXSプロファイルをフィッティングすることにより、分子鎖絡み合いの相関長 ξ を求めることが

できる手法である。得られた相関長は、MCC に対しては凍結解凍 1 回の試料で 45 nm、凍結解凍 8 で 55 nm であった。一方、Cupro に対しては凍結解凍 1 回の試料で 46 nm、凍結解凍 8 で 20 nm であり、Cupro では凍結解凍とともに分子鎖絡み合いがやや密になる傾向が示唆された。

また、凍結の時間を変化させて調製した試料に対しては、SAXS プロファイルに顕著な差異はなく、凍結の時間がセルロース/NaOH 水溶液の構造に与える影響は無視できることが示された。

セルロース/NaOH 水溶液にイオン交換樹脂を添加してゲル化した試料においては、相関長の大きさはゲル化前の溶液のそれとほぼ同じであった。このことから、ゲル化した試料においても、溶液中の分子鎖絡み合い構造がある程度維持されていることがうかがえる。なお、ゲル化はイオン交換樹脂を添加した後に速やかに起こるため、今回の測定ではゲル化のプロセスを追うことができなかった。

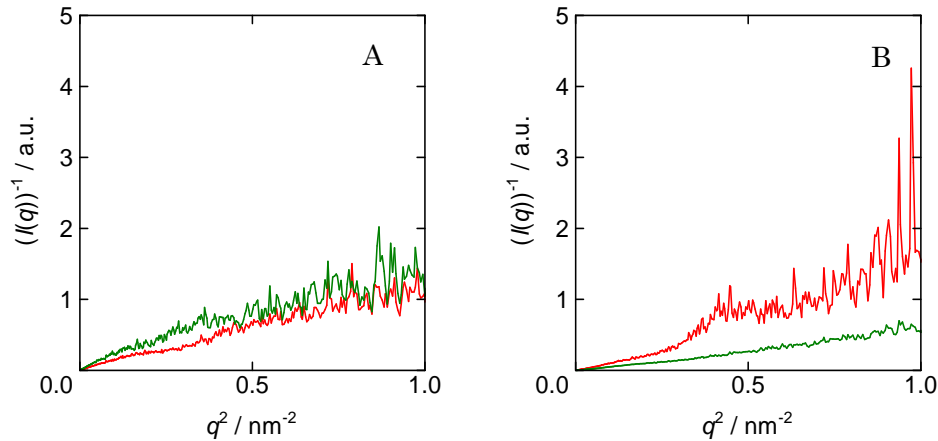


図3 セルロース/NaOH 水溶液の Ornstein-Zernike プロット。
A: MCC, B: Cupro; 赤: 凍結解凍 1 回、緑: 凍結解凍 8 回。

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)