

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

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あるいは架橋点間距離（相関長）に関する情報を得た。ホヤセルロース溶液では同濃度の綿セルロース溶液よりも相関長が短かった。また、シクロデキストリン添加によってゲル化したセルロース溶液では、ゲル化していない系に比べて相関長が短かった。以上のように、小角 X 線散乱測定はセルロース溶液の構造解析に有用であることがわかったが、一方で溶媒の X 線吸収率が高く、詳細な検討をするにはより照射時間を長くとる必要があることが示された。

We have performed small-angle x-ray scattering (SAXS) measurements for various cellulose solutions to obtain the correlation length,  $\xi$ , of the cellulose chains, which is related to the entanglement of the cellulose molecules. The tunicate cellulose solution has shorter correlation length than the cotton cellulose solution having the same concentration. The cellulose gel has also shorter correlation length than the cellulose solutions. The SAXS measurements are thus useful to analyze the structure of cellulose solutions. The solvents absorb x-ray so that the irradiation time should be longer to obtain noiseless SAXS profiles.

**2. 背景と研究目的：**

近年、環境への影響を配慮して、セルロースなど天然高分子材料の利用に関心が高まっている。我々は、天然セルロースの溶液特性に関して検討を行ってきた<sup>1,2)</sup>。その結果、由来の異なる種々の天然セルロース（植物由来、微生物由来、動物由来）の溶液が異なる特性を有し、これはそれぞれの分子間相互作用の差異に起因することが明らかとなった。この成果をもとに、セルロースの合目的利用が一層進展することが期待される。

本研究では、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する。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た。また、ゲルを形成する試料については、架橋点間距離（相関長）に関する情報を得た。

**3. 実験内容：**

天然セルロース試料として、綿由来 (cotton cellulose: CC) およびホヤ由来 (tunicate cellulose: TC) およびこれを加水分解した残渣 (hydrolyzed TC: TCh) を用い、塩化リチウム/ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) あるいは塩化リチウム/ジメチルイミダゾリジノン (LiCl/DMI) に溶解させて溶液試料とした。また、CC溶液に $\beta$ -シクロデキストリン (CD) を添加した試料も用意した。これは高濃度のCD添加でゲル化することが分かっている。

以上の溶液試料をガラス製キャピラリ (1.5 mm $\phi$ ) に封入し、BL15において  $E = 8.0$  keV、カメラ長 1,250 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。

#### 4. 結果、および、考察：

得られた1次元散乱像から相関長 $\xi$ に関する情報を得るために、Ornstein-Zernike (OZ) 式<sup>3)</sup>のフィッティングを行った。すなわち、

$$I(q) = I(0)/(1 + q^2\xi^2) \quad (1)$$

より、

$$I(q)^{-1} = I(0)^{-1} + \xi^2 I(0)^{-1} q^2 \quad (2)$$

と書き換えれば、Zimmプロット ( $I(0)^{-1}$  vs  $q^2$ )を行うことで近似直線の傾きから相関長 $\xi$ が求められる。なお、ここで  $I(q)$ は散乱強度、 $I(0)$ は  $q=0$ における散乱強度、 $q$ は散乱ベクトルの大きさ ( $= (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ;  $\theta$ は散乱角、 $\lambda$ は波長)である。

各天然セルロース溶液について得られたZimmプロット (OZプロット)を図1に示す。図より得られた相関長 $\xi$ /nmはTC4%、CC4%、およびTCh5%に対してそれぞれ、1.08、1.13、および1.57であった。TC4%とCC4%(数値は濃度を示す)では、両者同じ濃度にもかかわらずTC4%の方が相関長 $\xi$ が小さく、分子鎖間の相関距離が短いことが示された。ホヤセルロースは他の由来のセルロースよりも溶液粘度の濃度依存性が高く<sup>2)</sup>、また曳糸性が高いなどの特徴がある<sup>5)</sup>。このようなホヤセルロース溶液に特徴的な性質が、今回明らかとなった分子鎖間の相関距離の短さに起因している可能性があるが、これについては今後の検討を要する。

また、加水分解残渣TCh5%では、濃度はTC4%よりも高いにもかかわらず $\xi$ はTC4%よりも大きく、加水分解によって分子鎖が短くなり分子鎖間の相関距離が長くなっていることが示唆された。なお、これらの相関長 $\xi$ は、過去の研究<sup>4)</sup>で他のセルロース溶液に対して得られた値とほぼ同じオーダーであった。

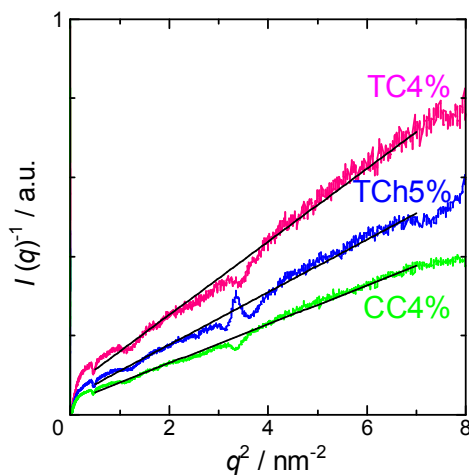


図1 ホヤセルロース溶液からの小角X線散乱関数のOrnstein-Zernikeプロット。

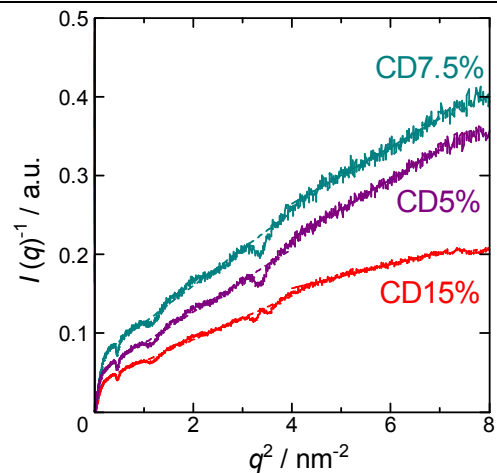


図2 セルロース/シクロデキストリンブレンド溶液からの小角X線散乱関数のOrnstein-Zernikeプロット。

さらに、CDを添加した系のZimmプロット (OZプロット)を図2に示す。図より得られた相関長 $\xi$ /nmはCD5%、CD7.5%、およびCD15%添加の系に対してそれぞれ、0.96、0.79、および0.74であった。CDの濃度上昇とともに $\xi$ が小さくなり、分子間距離が短くなっていることがわかる。とくにゲルを形成するCD15%添加系では、その傾向が顕著であった。

#### 5. 今後の課題：

使用した溶媒はX線の吸収が大きい(透過係数にして空セルの1/10)ので、詳細な検討をする場合は照射時間をより長くする必要がある。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

セルロース学会第16回年次大会、2009年7月2日~3日(札幌)において発表予定。

#### 7. 参考文献

- 1) Tamai N, Aono H, Tatsumi D, Matsumoto T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **31**, 119 (2003).
- 2) N. Tamai, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, *Biomacromolecules* **5**, 422 (2004).
- 3) de Gennes P-G, "Scaling Concepts in Polymer Physics", (1979), Cornell University Press, Ithaca.
- 4) D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, K. Murata, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol. Biosci.*, **6**, 293 (2006).
- 5) 巽 大輔, 柳澤正弘, 松本孝芳, *材料* **53**, 1267 (2004).

#### 8. キーワード

・Ornstein-Zernike (OZ) 式  
文中式(1)の通り。