

(様式第4号)

## 小角 X 線散乱測定を用いた溶液中のセルロース分子鎖絡み合い および自己組織化構造解析 (IV)

### Analysis of the Molecular Entanglements and Self-Assembly Structure of Cellulose in Solution 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. 概要

セルロース/塩化リチウム・ジメチルアセトアミド溶液にイオン交換樹脂を添加し、光学異方性ゲルを調製した。このゲルをイオン交換樹脂に近い部分、遠い部分、およびその中間の部分に切り分け、溶液濃度および部位による構造の違いをみるために小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。ゲル内部で分子鎖がランダムに配置している面 (Z 面) の相関長  $\xi$  は濃度によって影響が見られないのに対し、分子鎖が配向している面 (R および  $\Theta$  面) では濃度の上昇に伴って相関長  $\xi$  が小さくなることが明らかとなった。このことから、セルロース濃度が大きくなると分子鎖配向面の構造がより密になることが示された。また、 $\Theta$  面で各部位の相関長を求めたところ、Z 面同様に中央部分が他の部分よりも密な構造をとることがわかった。

Optical anisotropic cellulose gels were prepared from cellulose in LiCl/DMAc solution by the addition of ion-exchange resins. The gel was sectioned to three parts: a near-resin, a middle, and a far-resin layer. In order to clarify the difference in the molecular orientation in each layer of the gel, small-angle x-ray scattering (SAXS) measurements were performed with changing the polymer concentration and the beam radiation direction. The correlation length,  $\xi$ , obtained from the SAXS profiles of the gel became smaller in the molecular oriented plane with increasing polymer concentration, although there is no concentration dependence in the random plane. This indicates that the molecular packing in the oriented plane become denser with increasing concentration. The correlation length in the molecular oriented plane was smaller in the middle layer than the other layers, as well as that in the random plane.

#### 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生物系高分子材料の利用に関心が高まっていることから、前申請課題“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 (I ~ VI)”において天然セルロースの材料としての適性について検討を行ってきた。具体的には、種々のセルロース溶液および分散系について小角 X 線散乱測定を行い、散乱曲線から系のフラクタル解析を行った。また、異方性を示す系の散乱曲線に Debye-Bueche の式をフィッティングすることで分子が棒状であると仮定した場合の棒の直径を求め、濃厚系に関しては分子鎖の絡み合いの相関長を Ornstein-Zernike プロットにより求めた。

これらの成果をふまえ、本申請課題“小角 X 線散乱測定を用いた溶液中のセルロース分子鎖絡み合いおよび自己組織化構造解析”では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 オーダーの構造を検討した。今回はとくに、セルロースゲルの濃度および部位による自己組織化構造の相違およびその方向について検討するため、ゲルの各部位に異なる方向から X 線を照射した。得られた散乱像から、Ornstein-Zernike プロットより分子鎖ネットワークの相関長について検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

セルロース試料は、コットンセルロース (CC) を濃度を変えて塩化リチウム/ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) に溶解させて溶液とした後、底にイオン交換樹脂を配置した容器に注入してゲル試料を調製した。得られたゲルを、イオン交換樹脂に近い部位から順に、B1, B2, B3として切り分け、それぞれを測定試料とした。各試料におけるセルロース分子鎖の相関長を調べるために、図1に示す Z (through view), R,  $\Theta$  (edge view) の各断面からX線を照射することとした。

以上のゲル試料を、カプトンフィルムを窓材とした自作のサンドイッチ型セルに封入し (各ゲルの厚みは1 mm程度)、BL11において  $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長1,160 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 (SAXS) 測定を行った。doseは200 mA hとした (図2)。

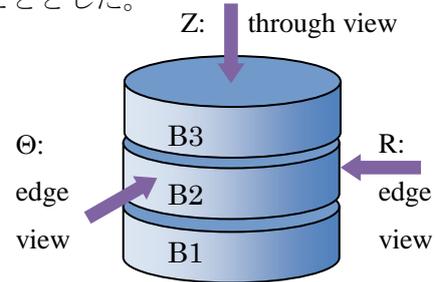


図1 ゲルと測定部位。

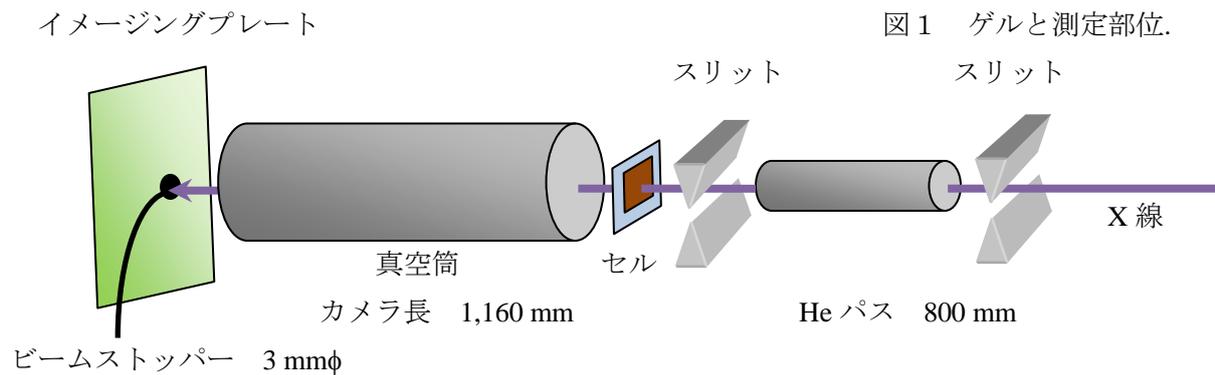


図2 実験レイアウト。

### 4. 実験結果と考察

セルロース濃度がゲルの構造に与える影響を調べるために、5%CC溶液と3%CC溶液を用いてゲルを調製した後、測定に供した。図3に、測定したゲルの SAXS 二次元像を円環平均し一次元像としたものを示す。

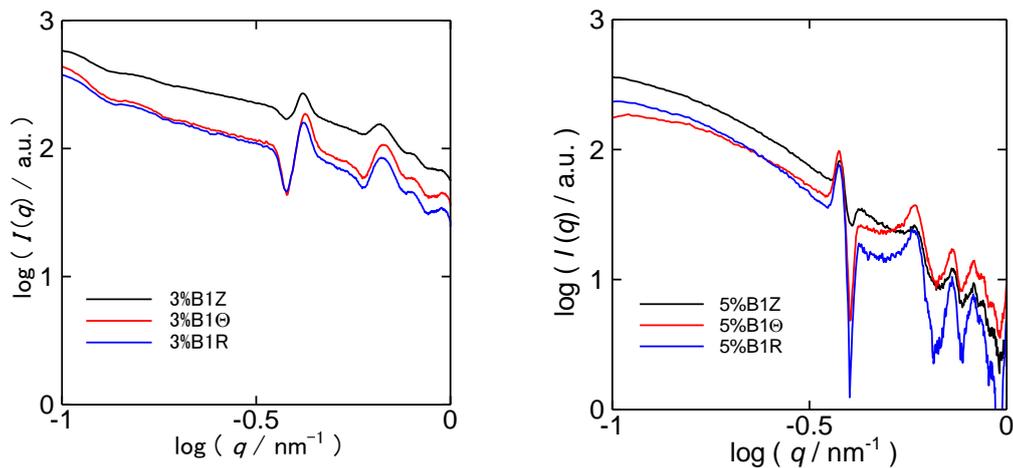


図3 セルロースゲルの SAXS Profile

(左: 3%CCゲル, 右: 5%CCゲル)

分子鎖ネットワークの距離を示す相関長を求めるため、一次元像を Ornstein-Zernike の式でフィッティングを行い、得られたプロットを図4に示した。求めた相関長は表1に表した。この結果から、ゲル内部で分子鎖がランダムに配置している面 (Z面) の相関長  $\xi$  は濃度によって影響が与えられないものの、分子鎖が配向している面 (Rおよび $\Theta$ 面) では濃度の上昇に伴って相関長  $\xi$  が小さくなることが明らかとなった。このことから、セルロース濃度が大きくなると分子鎖配向面の構造がより密になることが示された。

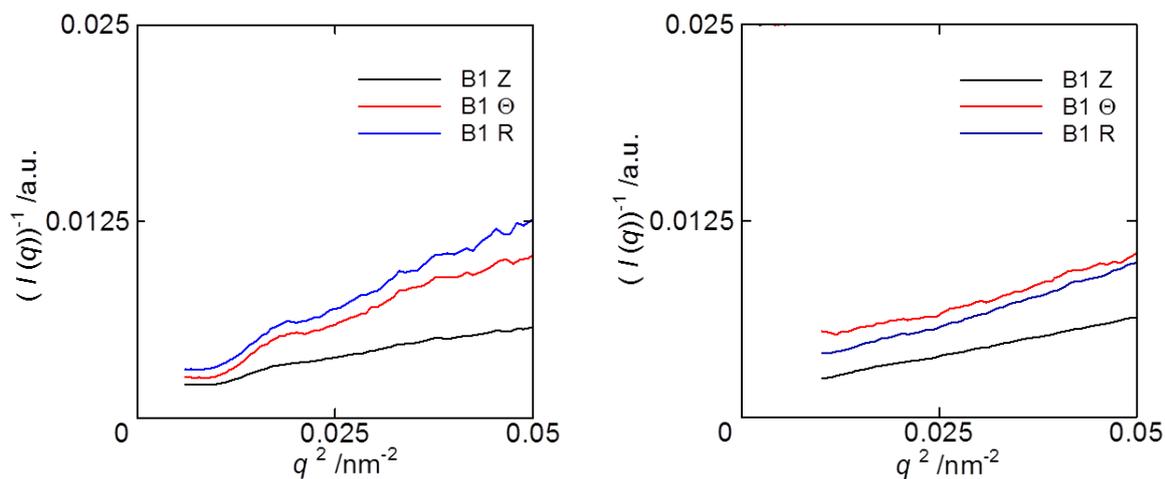


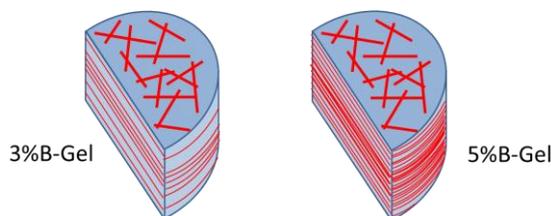
図4 図3のOZプロット。  
(左：3%CCゲル，右：5%CCゲル)

	3%B1R	3%B1Θ	3%B1Z	5%B1R	5%B1Θ	5%B1Z
相関長 $\xi$ / nm	11.5	11.0	7.1	6.5	6.6	7.7

表1 3%および5%B-Gelの各断面における相関長  $\xi$

また、 $\Theta$ 面でも各部位 (B1, B2, B3) の相関長を求めたところ、Z面同様に中央部分が他の部分よりも密な構造をとることがわかった (表2)。

	B1Θ	B2Θ	B3Θ
相関長 $\xi$ / nm	11.0	7.7	11.7



以上の結果、5%B-Gelと3%B-Gelの構造の相違は図5のようになると考えられる。

表2  $\Theta$ 面における各部位の相関長  $\xi$

図5 ゲル構造の相違

## 5. 今後の課題

今回の測定では、カプトンのピークをブランクとの差引きで完全に除去することが難しかった。原因としては、測定に使用したセルの厚みが試料用・溶媒用それぞれで一定でなかったことが考えられる。今後は、ゲルのサンプリングに工夫をするなどして良好な SAXS profile を得られるようにしたい。

## 6. 論文発表状況・特許状況

平成24年度繊維学会年次大会 (東京)、2012年6月6~8日にて発表予定。

## 7. 参考文献

1) D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol Biosci*, **6**, 293-300 (2006).

## 8. キーワード

・ Ornstein-Zernike 式

散乱データに次式をフィッティングすることにより、相関長  $\xi$  を見積もることができる。

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