

(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 (III)

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

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)

アオサ由来の多糖 ulvan に塩を添加して得られたゲルの分子鎖網目構造を検討するために、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。その結果、添加塩の種類によらず SAXS 像には試料ごとの相違が見られなかった。これは、ulvan そのものの散乱の寄与が溶媒のそれに比べて小さいことによると考えられる。ラミー繊維をアルカリ膨潤前後で SAXS 測定して得られた像では、アルカリ膨潤後の SAXS 像に子午線方向に長周期構造が現れていることが示された。

### (English)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were used to investigate the network structure of gels made from ulvan, extracted from a kind of seaweed Ulva. The SAXS profile of the gels showed no significant differences among the gels containing different salts. This is because the scattering intensity of ulvan was weaker than that of the solvent. The SAXS profiles of ramie fibers showed that the alkaline treated fibers have a long-distance structure in the meridian (fiber axis) direction.

### 2. 背景と目的

近年、環境への影響を配慮して、セルロースをはじめとする天然高分子の利用に関心が高まっている。これら高分子を材料として利用するには、その成型加工性についての研究が不可欠であり、そのため申請者らは、天然セルロースの溶液特性およびセルロース繊維分散系の構造と物性に関して検討を行ってきた<sup>1)</sup>。溶液系の小角 X 線散乱測定に関しては、液晶性を示す系の散乱曲線に Debye-Bueche の式をフィッティングし、分子が棒状であると仮定した場合の棒の直径を表すことができた<sup>2)</sup>。また、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<sup>3)</sup>。

2010 年 I~III 期の利用においても、由来の異なるセルロースの溶液を小角 X 線散乱測定し、上記と同様のフィッティングにより絡み合いに起因する相関長および棒状分子の直径を見積もることができた。また、2011 年 I~III 期の利用では、材料への応用展開を念頭において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 オーダーの構造を明らかにした。

これらの成果をふまえ、本申請では持続可能資源としての多糖を対象に、前述のセルロースに加え、

海藻多糖から得られるゲルを材料創製へ応用することを目的とした。すなわち、陽イオン添加によって調製した海藻多糖ゲルの小角X線散乱像を測定し、ゲルの網目構造の検討をした。加えて、キセルゲル（乾ゲル）としてのセルロースの膨潤による構造変化についても検討した。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

多糖試料については、アオサ（博多湾にて採取）を熱水抽出した多糖ulvanを用いた。ulvanの5~7 wt%水溶液に塩化カルシウム・ホウ酸、あるいは塩化アルミニウムをそれぞれ加えることによってゲルを調製した。塩の濃度は、塩化カルシウム・ホウ酸についてはそれぞれ5 mMおよび10 mM、塩化アルミニウムについては2 Mとした。

得られたゲルを、自作の固体用セル（カプトン窓）に固定し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長2,626 mm、検出にはPILATUS検出器を用いてSAXS測定を行った。照射時間は試料に応じて2,000 s程度とした（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。

セルロース試料にはラミー繊維を用い、これをアルカリ（17.5%水酸化ナトリウム水溶液）で膨潤した時の変化を追跡した。

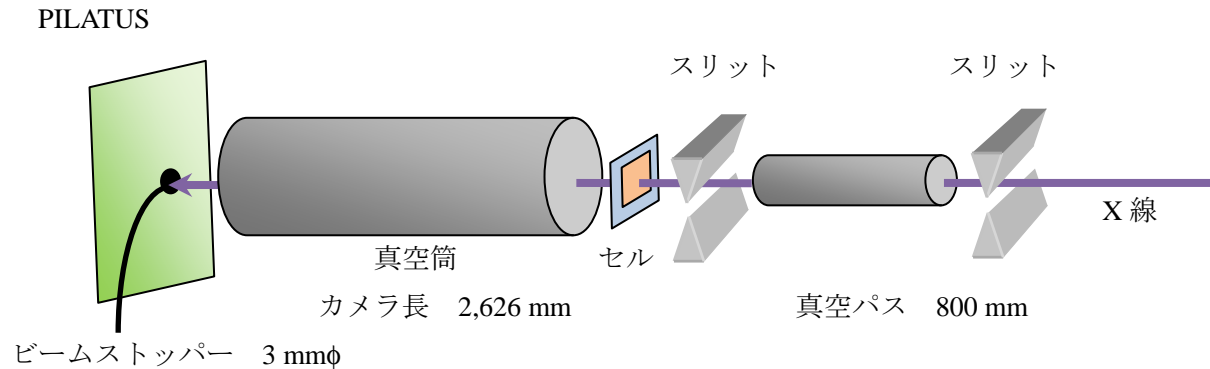


図1 実験レイアウト.

### 4. 実験結果と考察

図2に、ulvanに塩化アルミニウムを添加して調製したゲルのSAXS像を示す。図からわかるように、いずれの試料（ulvanの濃度や純度が異なる）も散乱強度が小さく、解析するには至らなかった。この傾向は、ulvanに塩化カルシウム・ホウ酸を添加したゲルについても同様であった。これは、ulvanそのものの散乱の寄与が溶媒（Cl<sup>-</sup>イオンを含む）のそれに比べて小さいことによると考えられる。

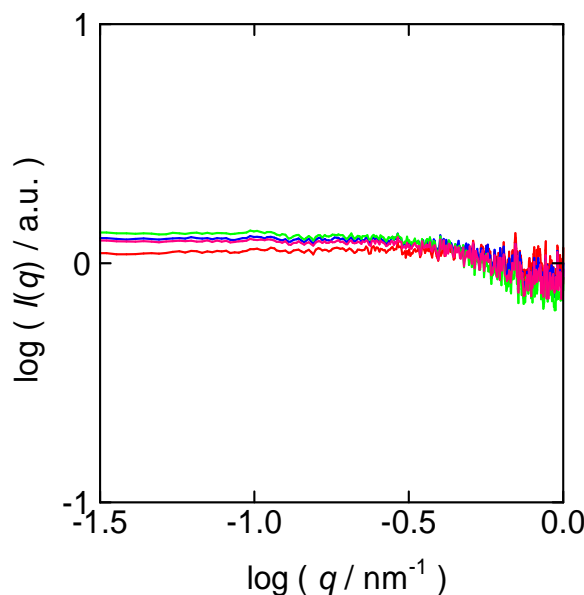


図2 Ulvanに塩化アルミニウムを添加して得たゲルのSAXS像.

ラミー繊維をアルカリ膨潤前後で SAXS 測定して得られた像を図 3 に示す。いずれも赤道方向にストリークが現れるのは、繊維方向（上下方向）に沿ったポイドが存在するためである。アルカリ膨潤後の SAXS 像には、子午線方向に長周期構造が現れていることを示唆するが、これの成因については現時点では不明である。また、この変化そのものが速やかに起こるため、変化の様子を追跡することはできなかった。

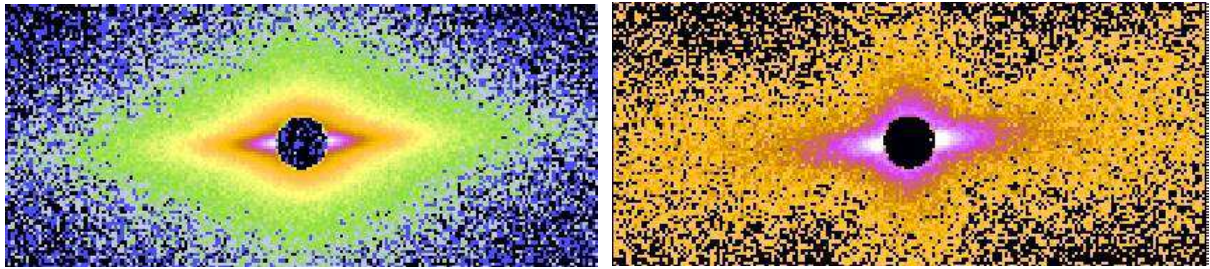


図 3 ラミー繊維のアルカリ膨潤前後の SAXS 像。  
左: 膨潤前, 右: 膨潤後

## 5. 今後の課題

今回の SAXS 像では、ulvan から得られたゲルについて、その構造を明らかにすることができなかった。今後、試料濃度を高めるあるいは照射時間を長くして測定することにより、その構造の詳細を検討していきたい。また、セルロース繊維のアルカリ膨潤についても、その成因を明らかにすることができなかった。赤道方向のストリークが強いので、これの影響を考えなくてもよい試料を探索し（たとえば結晶のサイズが大きい試料など）、さらなる検討に努めたい。

## 6. 参考文献

- 1) セルロース繊維分散系及びセルロース均一溶液のレオロジーに関する研究、巽 大輔、*日本レオロジー学会誌*, **35**, 251 (2007).
- 2) Differences in Rheological Properties of Solutions of Plant and Bacterial Cellulose in LiCl/*N,N*-Dimethylacetamide, N. Tamai, H. Aono, D. Tatsumi, T. Matsumoto, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **31**, 119 (2003).
- 3) 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）

平成 26 年度繊維学会年次大会（2014 年 6 月 11 日～13 日、東京）にて発表。

## 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）

多糖、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）