

化学修飾セルロースの水溶液中での溶存形態の解明 —幅広い散乱ベクトル域での中性子散乱データに基づく形態探求—

Investigation of Structure of Chemically Modified Celluloses in Aqueous Solutions
—a Precise Study with a Wide range of Scattering Vector Data—

四方俊幸

Toshiyuki SHIKATA

東京農工大学

(概要) ヒドロキシプロピルセルロース HpC は、繰り返し単位であるグルコースのもつヒドロキシ基の幾つかをヒドロキシプロポキシ基に置換することで、水溶性を付与した木材由来の化学修飾セルロースである。HpC は、高濃度水溶液中で液晶相を発現する事実から、かなり剛直な分子形態をとると言われてきたが、実際にその形態を議論した研究例は少ない。本研究では、HpC 水溶液の静的光散乱 SLS と重水溶液の小角中性子散乱 SANS を幾つかの濃度において SANS-J を用いて行い、水溶液中での HpC の溶存形態が棒状粒子の形状因子で合理的に説明できることを明らかにして、その溶存形態が棒状粒子であることを初めて確認した。

キーワード: 化学修飾セルロース, ヒドロキシプロピルセルロース, 静的光散乱, 小角中性子散乱, 棒状粒子形状因子

1. 目的 天然セルロースは水に溶けず、ほとんどの有機溶媒に対する溶解性も極めて低い。これが原因となって、有望な天然資源でありながら工業的用途が限られてきた。ここでは繰り返し単位のグルコースがもつ三つのヒドロキシ基の幾つかをヒドロキシプロポキシ Hp 基に置換したヒドロキシプロピルセルロース HpC に注目する。HpC においては、Hp 基置換によって分子内・間水素結合が阻害され、水溶性が付与される。本研究では、広い重量平均モル質量 M_w 範囲をもつ HpC が稀薄水溶液中でも溶存形態を静的光散乱 SLS, 小角中性子散乱 SANS, 小-広角 X 線散乱 S-WAXS の結果に基づいて議論した。

2. 方法 試料は日本曹達(株)から提供された Hp モル置換数 $MS=3.6$ から 3.9 , 重量平均モル質量 $M_w=36$ から 740 kg mol^{-1} の広いモル質量分布 ($M_w/M_n \sim 2$) をもつ HpC($MS:M_w$)であった。重水を溶媒にして、S-WAXS 用試料を調製した。SLS と粘弾性測定試料の溶媒には、高度脱イオン水を用いた。SANS 測定は J-PARK の J-RR3 に設置された SANS-J を用い、散乱ベクトル $q=3 \times 10^{-2}$ から 5.0 nm^{-1} , 温度 25°C で測定した。SLS 測定は波長 488 nm の光源を用いて、温度 25°C で散乱角 30 から 150° で行い、 M_w と慣性半径 R_g を決定した。極限粘性率 $[\eta]$ は、ウベローデ型粘性率計を用いて 25°C で測定した。

3. 結果及び考察 各 HpC 試料の SLS 測定の結果から得られた R_g の M_w 依存性は、屈曲性高分子の特徴である $R_g \propto M_w^{0.6}$ なる関係を一見示したが、別の視点からの議論を試みた。典型的な散乱挙動の例として、HpC(3.6:36)が濃度 $c=0.0013$ と 0.0025 g mL^{-1} において示す SANS の濃度還元過剰散乱強度 $\Delta I(q)_N c^{-1}$ の散乱ベクトル q 依存性の測定結果に、希薄極限 ($c=0$) での SLS 測定結果に換算係数 f_{L-N} を乗じて重ねたものを Fig.1 に示す。図中の実線は、棒状粒子の形状因子 $P(q)$ を粒子長 $L=40 \text{ nm}$ と粒子直径 $d=0.7 \text{ nm}$ を仮定して数値的に計算した結果を示す。棒状粒子の特徴である $\Delta I(q)_N c^{-1}$ の関係が明瞭に認められる。 $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ で $P(q)$ が平坦になる特徴が L の値を、一方、 $q > 3 \text{ nm}^{-1}$ では $P(q)$ が急激に減衰することが d の値を反映する。図中に示す棒状粒子の $P(q)$ が実測値と良く一致することが分かる。同じ試料の S-WAXS 測定の結果得られた $\Delta I(q)_X c^{-1}$ の q 依存性に一定数 f_{N-X} を乗じると、SANS 測定の結果と良く重なった。従って、すべての散乱手法で得られた結果が屈曲性高分子鎖の形状因子ではなく、棒状粒子の形状因子で合理的に説明できた。

他の HpC 試料の SANS, S-WAXS と SLS の測定結果も、同一の換算係数 f_{L-N} と f_{N-X} を用いた棒状粒子形状因子で矛盾なく説明できた。そこで剛直棒状粒子モデルを適用して、すべての HpC 分子の水溶液中での粒子長 L を決定した。さらに、 M_w の値から計算される分子の伸び切り長 l_c と L から折れ曲がり数 l_c/L を求めた。その結果、 $M_w \leq 100 \text{ kg mol}^{-1}$ の範囲で l_c/L は 1 程度を示し、 $M_w > 100 \text{ kg mol}^{-1}$ の範囲では 2.5 程度の値を示した。これらの事実から、水溶液中の HpC 分子は、低 M_w 領域では一本鎖の棒状形態を有し、高 M_w 領域では二つ折れ以上のヘアピン型棒状形態を有する可能性がある。

$[\eta]$ の測定結果は、 M_w に依らず散乱測定で決定された L の値を用いた棒状粒子の理論的な計算結果を用いることで合理的に説明することができた。

以上の実験結果と議論から、次のような結論が得られた。HpC 試料が水溶液中で有する溶存形態は、 $M_w < 100 \text{ kg mol}^{-1}$ 試料の低モル質量域では一本鎖のまま引き延ばされた棒状形態をもち、一方、 $M_w > 100 \text{ kg mol}^{-1}$ の高モル質量域の HpC はヘアピン状折れ曲がりを生じながら、棒状形態を保つ。結局、広い M_w 域で棒状形態を保て溶存する。高モル質量域で生成するヘアピン状に向かい合うセルロース鎖の形態は、分子表面に存在するヒドロキシ基間の水素結合で支えられていると考えられる。

これらの研究成果は、論文として *Biomacromolecules* 誌に採択された。¹ 類似の溶存形態についての結論が、セルロースのヒドロキシ基の幾つかをメトキシ M 基に置換したメチルセルロース MC と、或いはヒドロキシプロポキシ Hp 基と M 基に置換して得られたヒドロキシプロピルメチルセルロース HpMC の水溶液中での溶存形態について既に得られている。^{2,3}

4. 引用(参照)文献等

- 1) Yoshida, M.; Iwase, H.; Horikawa, Y.; Shikata, T. *Biomacromolecules* **2024**, in press, DOI: 10.1021/acs.biomac.3c00517.
- 2) Saiki, E.; Yoshida, M.; Kurahashi, K.; Iwase, H.; Shikata, T. *ACS Omega* **2022**, *7*, 28849–28859.
- 3) Saiki, E.; Iwase, H.; Horikawa, Y.; Shikata, T. *Biomacromolecules* **2023**, *24*, 4199–4207.

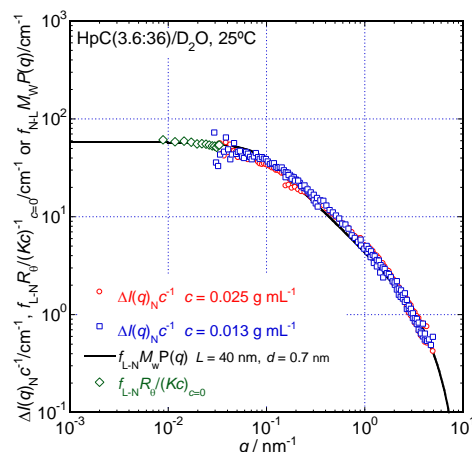


Fig. 1. The dependence of the concentration-reduced excess scattering intensity, $\Delta I(q)Nc^{-1}$, on q for D_2O (aqueous) solutions of the HpC(3.6:36). The SLS data, $R_\theta/(Kc)_{c=0}$, multiplied by the $L-N$ conversion factor, $f_{L-N} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ g}^{-2} \text{ cm}^2 \text{ mol}$, for the samples are also plotted. The solid curves represent the q dependencies of the converted form factors, $f_{L-N}M_wP(q)$, for the sample assuming the rod particle model with the shown L and d values.