

ジェランガムの会合特性 粘度と小角 X 線散乱法による研究

神保雄次, 阿部菜穂, 渡部克巳, 和泉義信 山形大学大学院理工学研究科

< 緒言 > 電解質高分子多糖類 Na 型ジェランガム (NaGG) は, ある温度 T_{ODT} において溶液物性が著しく変化する事が知られている。この現象はヘリックス - コイル転移に伴う NaGG 鎖の会合形成に由来するものと理解されている。しかし, NaGG 会合体の構造情報が乏しい為に, 会合挙動に関する詳細な議論は殆んど進行していない。本研究では, 会合研究に小角散乱実験 (SAXS) を適用させた 1 例として, T_{ODT} 前後の粘度実験 (全体構造評価) と小角 X 線散乱実験 (断面・局所構造評価) が行なわれ, NaGG 会合体の構造評価が理論の助けを借りて行われる。

< 実験 > 測定試料には, 三栄源 F.F.I. より提供されたジェランガム共通四次試料から分子量分別・精製された Fr-5,6-2 ($M = 77800$) が選ばれた。ここで M は粘度平均分子量である。溶媒には添加塩濃度範囲 $0.005 \leq C_s/M \leq 0.05$ の NaCl 水溶液が使用された。

粘度測定には Ubbelohde 希釈型粘度計が使用され, 高分子鎖の全体構造を反映する固有粘度 $[\eta]$ が決定された。SAXS にはマック・サイエンス (現 Bruker-AXS) 社製の SAXS 装置 (M18HFX-SRA, DIP220) 及び, 酵素回折計 (BL-10C, PF, KEK) が使用され, 過剰散乱光強度 $\Delta I(k)$ が決定された。

< 結果・考察 > 図 1 には, $[\eta]$ の C_s 及び温度依存性が示されている。いずれの C_s でも T_{ODT} (図中の矢印) より高温側では, $[\eta]$ は一定の小さい値を取り, NaGG 鎖が完全に分子分散している事が示唆される。冠球円筒みみず鎖モデルによる解析の結果, 低 C_s ほど鎖の剛直性が高い事が示唆された。一方, T_{ODT} より低温側では $[\eta]$ が急激に増大し, 会合形成が示唆される。冷却による会合形成は, 高 C_s ほど促進され, NaGG 鎖の会合形成には, 分子間静電的斥力相互作用の遮蔽効果が, 鎖の剛直性より重要な因子であると考えられる。

図 2 には, 一例として $C_s = 0.005$ M 中の NaGG からの $\Delta I(k)$ が Kratky プロットされている。ここで k は散乱ベクトルの絶対値である。本研究の M 及び測定 k 範囲では, みみず鎖としての特徴が無視でき, 円筒モデルに対する次式が適用可能である。

$$k^2 \Delta I(k)/c = (KM/2x^2) [2x\text{Si}(2x) + \cos(2x) - 1] \exp(-R_c^2 k^2/2) \quad (1)$$

式中, K は光学定数, $2x = kM/M_L$ である。ここで, Cross-section Guinier プロットから決定された断面の回転半径 R_c が(1)式に代入されると, 実験値との比較により単位長当たりのモル質量 M_L が決定できる。図中に示されている様に, 実験結果を良く再現できる M_L 値は T_{ODT} 前後で約 2 倍変化している。この結果より, 低温時には, 両末端がほぼ揃った 2 分子会合体が形成されている事が示唆される。図 3 には, 2 分子会合体の断面の構造モデルが示されている。高温時及び低温時における断面の回転半径はそれぞれ, $R_c^2 = (1+p^2)r^2/4$, $R_{c,D}^2 = (5+p^2)r^2/4$ と記述でき, 実験値との比較により軸比 $p = 2.9$, $r = 2.0 \text{ \AA}$ が決定できる。会合部位の NaGG 鎖重心間距離は 4.0 \AA であり, ジェランガム結晶中の 2 重らせんモデルの 2 分子間距離 4.3 \AA に非常に近く, 溶液中において NaGG 鎖は 2 重らせんを巻けるほど接近している事が示唆される。また, 低温時における断面構造, M_L 値, 及び $[\eta]$ から, 会合体の剛直性パラメータである持続長が約 120 nm と見積もられた。このように粘度と SAXS を組み合わせる事により NaGG 会合体の構造モデルが定量化できた。当日は, 得られた構造情報に基づいて NaGG の会合挙動・高分子電解質としての特性・未解決問題についても検討される。

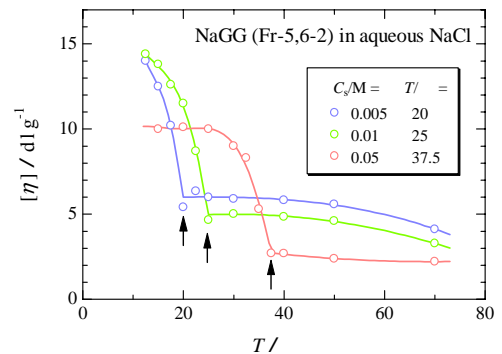


図 1 固有粘度の温度及び添加塩濃度依存性

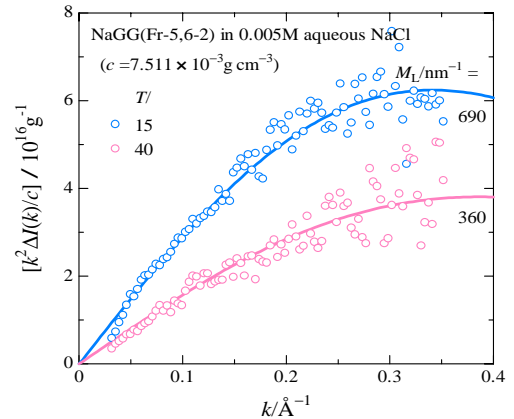
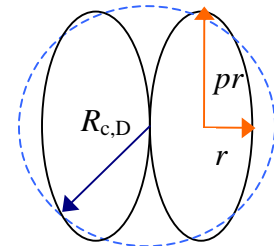
図 2 T_{ODT} 前後における NaGG の Kratky プロット

図 3 NaGG 会合体の断面モデル