



## 小角散乱法による PGAIC の構造解析および生成メカニズム解明

船城 健一, 白馬 弘文, 小松 陽子, 川崎 惇, 山本 周平, 山田 浩司  
東洋紡株式会社

キーワード：農業, バイオケミカル, ヘルスケア(抗菌)

### 1. 測定実施日

2017年8月8日 BL8S1 (2シフト)  
2017年8月29日 BL8S3 (2シフト)  
2017年11月8日 BL8S3 (2シフト)  
2017年11月9日 BL8S1 (2シフト)

### 2. 概要

優れた抗菌・抗ウイルス性・防藻性をもつ PGAIC のコーティング時における構造形成を斜入射小角散乱時分割測定法で調べた。PGA には光学異性体が存在し、LPGAIC のほうが DLPGAIC より耐久性が優れているが、コーティング時に形成される構造の秩序性の違いに起因する可能性が示唆された。

PGAIC:ポリ- $\gamma$ -グルタミン酸イオンコンプレックス

### 3. 背景と研究目的

PGAIC と呼ばれる素材に注目し研究開発を行っている。PGAIC とは納豆の「ネバネバ」の主成分として有名なバオ高分子“ポリ- $\gamma$ -グルタミン酸(PGA)”と歯磨き粉等の汎用成分である“ヘキサデシルピリジニウムカチオン(HDP+)”からなるポリイオンコンプレックス性新素材の略称である(図1)。PGAIC は優れた抗菌・抗ウイルス性・防藻性と陶器や金属からポリマーまで多くの素材に対する優れた接着性能を併せ持ち、耐水性・耐候性にも優れることから多くの用途展開が見込まれている画期的な素材である。用途としてたとえば既存のインフラ設備への噴霧による抗菌加工や、農業資材への塗布による防藻加工、スプレー噴霧によるマスクや衣料への抗菌加工、コーティングフィルムによる食品、飲料用包装材への展開、化粧品配合による機能性付与などが挙げられる。

PGAIC はともに水溶性の PGA と HDP+を混和するだけで容易に生成し高効率で回収可能である。得られた PGAIC は水に不溶であり、特異なナノメートルオーダーの構造をとることが文献<sup>(1)</sup>や実験室での小角 X 線散乱実験により明らかとなっている。

また PGA は光学活性を有し DL 体からなる PGAIC と L 体のみからなる PGAIC はコーティング耐久性に差がみられており、各種耐久試験では L 体のほうが優れている結果が得られている。我々はコーティング時の構造形成の違いによるものと考えており、シンクロトロン光を用いた動的時分割実験により実用的な見地からその違いを明らかにしたい。結果を研究にフィードバックすることにより開発の方向性を見出して加速化することが目的である。

### 4. 実験内容

測定は BL8S1 においてピラタス 100k 検出器を用いて行った。測定条件は波長 0.867 Å, 入射角は 0.2° とし、ピラタス検出器を 2.6°あおりをつけた位置に固定して行った。また基板の温度制御を行うため

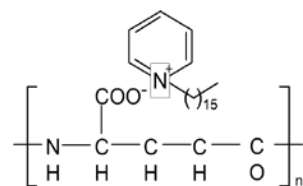


Fig. 1 ポリ- $\gamma$ -グルタミン酸イオンコンプレックス(PGAIC)

BL8S3 備品のリンカムステージを使用した。

実験はハッチ内に設置した基材上に試料溶液 5  $\mu\text{L}$  を滴下し、ハッチ退出後溶媒が蒸発する過程の構造変化を露光時間は 2 秒で約 5 秒毎に測定した。

## 5. 結果および考察

試料としてエタノールに DLPGAIC および LPGAIC を 0.1 wt% 溶解した溶液を 30°C に保ったシリコンウハー上に滴下した結果について示す。図 2 に滴下後からの時間ごとの代表的な小角散乱像及び全方位を積分した強度を示した。初期状態(10 秒後)では溶媒が相溶しておりブロードな散乱しか得られていないが、170 秒後にはまず out-of-plane 方向にピークが観察され始める。その後 230 秒目までは DLPGAIC および LPGAIC に大きな違いは見られないがそれ以降は LPGAIC のほうが構造由来の回折点が明瞭になり、構造が固定される 460 秒後移行は大きな差がみられた。LPGAIC は基板上的の秩序性が DLPGA より高いと考えられ、コーティングの耐久性能と関係していると考えている。

その他の実施した実験として BL8S1 において PGAIC の生成メカニズム解明のため PGA および HDP+ の混和過程における生成メカニズム解明を試みたが、想定より構造形成が速く生成時の構造変化はとらえることができなかった。また BL8S3 においてはリンカムを用いた昇温時の構造変化を調べ DLPGAIC, LPGAIC の耐熱性の違いを調べた(図 3)。DL 体, L 体とも温度により大きく構造が変化し、DL 体のほうが高温まで秩序構造が保たれることがわかった。

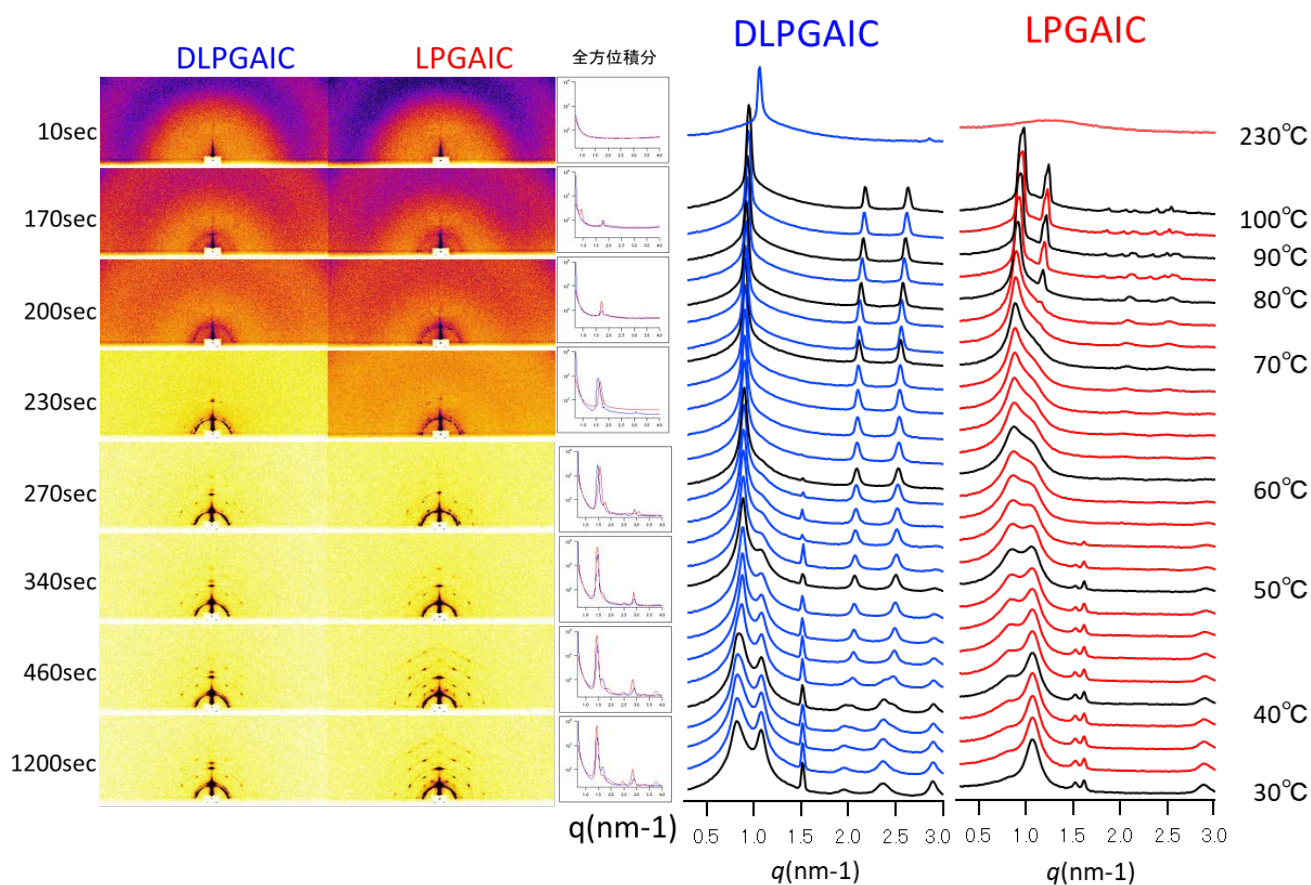


Fig. 2 経過時間ごとの代表的な小角散乱像および積分強度プロファイル(青: DLPGAIC 赤:LPGAIC)

Fig. 3 昇温時における小角プロファイル変化(縦軸は Log scale, シフト有)

さらに新たな用途探査として溶液セルを用いて PGAIC の化粧品原料としての可能性を調べる実験も行ったが期待された MEL(マンノシルエリスリトールピッド)のような効果<sup>(2)</sup>は今回観察されなかった。

## 6. 今後の課題

コーティング時および昇温時における小角領域の構造由来の散乱や回折が観測され DL 体, L 体で顕著な差があることが明らかにできたが散乱実験だけからでは構造解析までは行えていない。コンピュータシミュレーションなどと併用して解析を継続する予定である。

## 7. 参考文献

1. Tolentino, A; León,S; Alla, A; *et al*, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1607
2. あいちシンクロトロン光センター2015 年度後期 成果公開無償利用事業 東洋紡成果報告書

## 謝辞

あいちシンクロトロン光センターの 2017 年度成果公開無償利用事業を実施するにあたり、公財) 科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センターの杉山 信之氏、山本 健一郎氏、山元 博子氏には実験に際し光学系の設定、条件検討から実際の測定までご支援をいただきました。加えて日程などの調整を行って下さいましたあいちシンクロトロン光センターコーディネーター野崎様及び事務局の皆様に深く感謝いたします。