

(様式第5号)

## 小角 X 線散乱によるセルロース-イオン液体溶液観察 Observation of Cellulose-Ionic liquids solution by Small angle X-ray Scattering

小出光治, 庄埜詩織, 綿岡勲  
Mitsuharu KOIDE, Shiori SHONO, Isao WATAOKA

BOKU 大学, 京都工芸繊維大学大学院  
University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna (BOKU), AUSTRIA, Kyoto Institute of Technology, JAPAN

- ※ 1 先端創生利用 (長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース) 課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記してください。
- ※ 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、及び産学連携ユースを除く)

### 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

セルロース (Avicel) をイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc) に溶解させた溶液について小角 X 線散乱 (SAXS) 実験をおこなった。SAXS 測定では、棒状分子形態を示唆する散乱強度の散乱角度依存性を示し、断面回転半径 ( $R_{gc}$ ) は 0.23 nm と算出することができた。この値はセルロース (セルロース I の結晶) の単鎖から計算した計算散乱関数での  $R_{gc}$  の値によく一致することから EmimOAc 溶媒中のセルロースが単鎖として存在することを示唆している。

### (English)

Cellulose (Avicel) which was dissolved in ionic liquids was investigated by synchrotron small-angle X-ray scattering (SAXS). SAXS measurement showed cellulose dissolved in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc) to have a cross-sectional radius of gyration  $R_{gc} = 0.23$  nm. The experimental data and the calculation profile of a single chain of cellulose (cellulose I crystal) matched well, suggesting that cellulose in EmimOAc is present as single chain.

### 2. 背景と目的

セルロースは循環型社会においてもっとも重要な材料の一つであるといえる。これは利用可能なサステイナブル材料の大部分がセルロースであること、セルロースの物性が優れていることがあげられる。しかし、セルロースは水や一般の有機溶媒には可溶せず特殊な溶媒等が必要で加工が難しい材料である。産業的にセルロースを溶解させて成形加工する場合、ビスコース法、銅アンモニア法、NMMO法が用いられるが、有害物質の環境放出や溶媒の爆発性があり、より環境に優しく安全性が高いセルロースの成形加工方法が望まれる。

近年、セルロースがある種のイオン液体に溶解できることが Rogers らより報告されている<sup>1)</sup>。イオン液体の定義がいくつかあるが、よく用いられる定義は 100°C 以下で液体である塩のみからなる物質である。一般にイオン液体は不揮発性であり、有害物質の環境放出や溶媒の爆発性の可能性は低く、セルロースの成形加工にイオン液体を用いることの産業上のメリットは大きいと言える。イオン液体を用いたセルロースの成形加工を産業応用するためには、イオン液体中のセルロースの形態を把握することは必要不可欠である。そのために本研究課題は、溶液におけるセルロースの形態をコントロールすることで、セルロース成形体の高次構造を理想的な状態に制御し、成形体の物性向上に必要なパラメータを明らかにするための最初の試みとして、イオン液体中のセルロースの形態を明らかにすることを目的としておこなった。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定用試料はAvicel PH-101 (FLUKA)、1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate (Sigma-Aldrich) を用いて調製した。Avicelは溶液調整前に100°Cで、6時間減圧乾燥をおこない、溶媒は80°Cで減圧乾燥を2時間おこなった後に使用した。溶液の調製は適宜攪拌を行いながら80 °C・約4時間ドライバス (ROCKER社) で加熱して溶解し、0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%のセルロース溶液を調製した。作成したセルロース溶液は測定直前までデシケータ内に保存した。測定試料は外径2mmのガラスキャピラリーに入れキャピラリーホルダーで保持した。循環恒温槽を用いた温度調整機構を持つ恒温ジャケットにそのキャピラリーホルダーをいれ、一定温度で測定をおこなった。測定はBL11においてE=8.0keV、カメラ長680mmとし、検出にはPilatus100Kを用いた。イオン液体はX線の吸収が大きいため、試料前後にイオンチャンバーを挿入し (図1)、その積分強度から溶媒および溶液からの吸収係数を算出し、測定後に補正を施した。

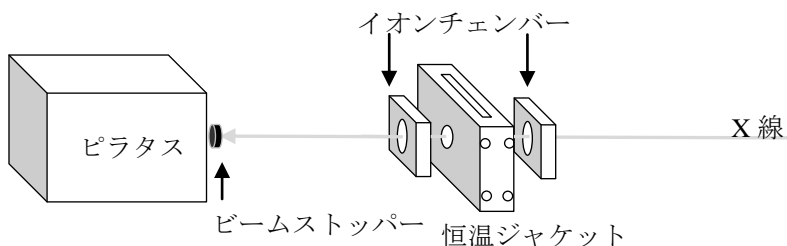


図1. 実験レイアウト

### 4. 実験結果と考察

図2は小角X線散乱測定により得られた試料中におけるセルロースの散乱プロファイルである。セルロース溶液から得られた散乱強度からガラスキャピラリーや溶媒の散乱を入射 X 線強度変化や吸収強度による補正項を踏まえて引き算して求めた。3温度での測定結果には大きな違いは見られなかった。しかし、その散乱プロファイルは棒状分子による散乱の角度依存性に近いものであった。そこで、セルロースが溶液中で棒状形態で存在すると仮定し、図3で示す断面のギニエプロットをおこない、その断面の回転半径  $R_{gc}$  を評価した。その結果、30 °C, 55 °C, と 80 °C の測定において、 $R_{gc}$  はそれぞれ 0.23 nm, 0.22 nm, および 0.21 nm と見積もることができた。また、セルロース I  $\beta$  中における一本鎖の原子座標から計算した散乱曲線から計算した  $R_{gc}$  は 0.31nm であり、実測値よりも小さい値を示す。このことから、1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate 中でのセルロースは複数本の鎖が会合した状態であるわけではなく、一本鎖で存在している可能性が高いことが示唆される。その際実測値よりも  $R_{gc}$  値が小さいのは断面の外側では溶媒との電子密度の差が小さいためであると考えられる。

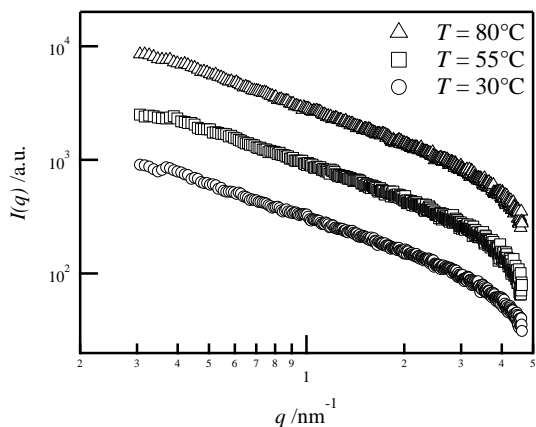


図2. イオン溶液中のセルロースからの散乱強度の温度依存性。溶液濃度は2.0wt%。

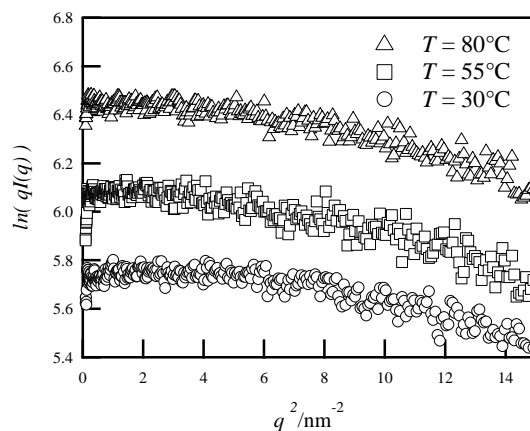


図3. 断面のギニエプロット。溶液濃度は2.0wt%。

## 5. 今後の課題

コンフォメーションの決定にはさらに高精度の実験が必要であることが判明した。今後、より詳細な条件で小角領域の測定を精度よく測定し構造の詳細を検討していく。

## 6. 参考文献

- 1) R. Swatloski et.al, J. Am. Chem. Soc., 124, 4974–4975(2002).

## 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)

- I. Wataoka et.al, Carbohydr. Res., 340, 989-995(2005)  
I. Wataoka et.al, Macromolecules, 32, 1816-1821(1999)  
I. Wataoka et.al, Polym. J., 31, 590-594(1999)  
I. Wataoka et.al, Polym. Intl., 44, 365-370 (1997)  
M. Wintermantel et al, Angew. Chem. Intl. Ed., 34, 1472-1474(1995)

Mitsuharu Koide et.al., “Study on the structure of celluloses dissolved in ionic liquids”, Special Session 9, International Symposium on Fiber Science and Technology 2014 (ISF2014) at Tokyo Fashion Town Building, Tokyo, September 30<sup>th</sup>, 2014.

## 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)

セルロース, イオン液体, 小角 X 線散乱法

**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ください。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ください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期：2016年3月)