

(様式第5号)

小角 X 線散乱測定を用いたセルロース材料の構造解析 およびその応用 (IV)

Analysis and application of cellulosic materials using small-angle X-ray scattering (IV)

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）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 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2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）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

セルロース／水酸化ナトリウム水溶液に電場印加を施すことにより調製した光学異方性ゲルおよびセルロース繊維（ラミー）に水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理（マーセル化）を施した試料について、小角 X 線散乱（SAXS）測定を行った。前者では数十 nm の相関長が求められた。しかし、相関長と電場印加時間との相関はみられなかった。後者では、繊維に沿った長周期構造が認められた。また、その構造はプロセスによって変化することが示された。これは、長周期構造の成因について何らかの示唆を与えるものと期待できる。

(English)

Optically anisotropic cellulose gels prepared from cellulose in sodium hydroxide aqueous solutions under electric field and cellulose fiber, ramie, treated with alkaline (i.e., mercerization) were investigated with small-angle X-ray scattering (SAXS). Some correlation lengths of 10 nm order were obtained for the gels, however, there was no correlation between the lengths and the time in which electric field has been added. The SAXS profile of the mercerized cellulose fiber showed a remarkable long-period scattering. It was changed by the treatment conditions, suggesting some factors which affect the formation of the long-period structures.

2. 背景と目的

セルロースを材料として利用するための基礎研究として、報告者らは、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。前年度は、セルロース/水酸化ナトリウム水溶液に電場を印加して作成したゲル、イオン液体系から調製されたフィルム、さらにはセルロース繊維にアルカリ処理（マーセル化）を施した繊維について小角 X 線散乱測定を行い、それぞれの構造解析を行った。本年度も引き続きセルロースのゲル、フィルム、繊維といった材料の構造解析を目的とする。今回は、セルロースゲルおよび繊維の構造解析を行うこととした。具体的には、セルロース/水酸化ナトリウム水溶液に電場を印加して作成したゲルの相関長およびアルカリ処理（マーセル化）を施したセルロース繊維の長周期構造を小角 X 線散乱測定で検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

セルロース試料として、キュプラ (cupro: ベンベルグ、旭化成せんい) を用いた。これを3 wt% の濃度でNaOH水溶液に溶かした。電圧を5 Vとし、印加時間とゲルの相関長 ξ の関係を検討した。繊維試料にはラミーを用いた。これを17.5wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸したのち、試料がアルカリに浸った状態で中和した試料と、中和せずに水洗のみで脱アルカリした試料の2種類を調製した。

これらの試料を、ホルダーに固定し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長2,656 mm、検出にはPILATUSを用いて小角X線散乱 (SAXS) 測定を行った (図1)。doseはゲルで2000 s、繊維では100~300 sとした。

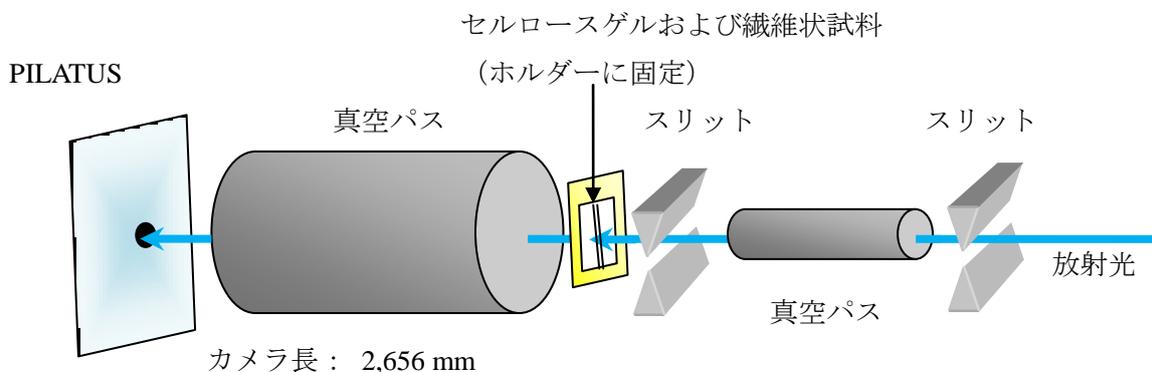


図1 実験レイアウト.

4. 実験結果と考察

セルロース/NaOH 水溶液に電場を印加したところ、分子鎖が配向したゲルが得られた。図2は、電場印加時間を15, 30, 60 min と変えて SAXS 測定した結果であるが、いずれの時間でも同様の SAXS プロファイルが得られた。これらの散乱曲線に Ornstein-Zernike 式 ($I(q) = I(0)/(1 + \xi^2 q^2)$) でフィッティングを施し、相関長 ξ を求めた。結果を表1に示す。電場印加時間と相関長 ξ の間の相関は明瞭ではなかった。なお、図2を Kratky plots に変換すると、一番配向の程度が大きい電場印加時間60分のゲルを異方性のある方向からビーム照射したもの (60m_v) のみ、凝集に起因すると思われるピークが得られた。すなわち、配向が顕著になると分子の凝集が起こることが示唆された。

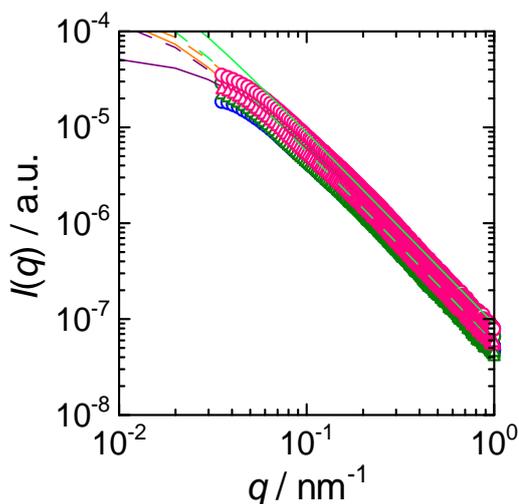


表1 電場印加時間と相関長 ξ の関係

| sample | symbol | ξ / nm |
|--------|--------|------------|
| 15m_h | △ | 56.9 |
| 15m_v | ○ | 61.5 |
| 30m_h | △ | 58.4 |
| 30m_v | ○ | 29.2 |
| 60m_h | △ | 74.2 |
| 60m_v | ○ | 84.9 |

h および v はビームの照射方向を表す。

図2 電場印加で得たセルロースゲルの SAXS 像.

図3に、アルカリ処理したセルロース繊維の SAXS 像を示す。(a)は中和後に乾燥した試料、(b)は中和せずに水洗後に乾燥した試料である。縦方向が繊維方向であり、これと垂直方向にストリークが見られる。このストリークは、各セルロース繊維に共通の構造 (繊維に沿った縦長のボイド¹⁾) に由来する。中和の有無に関わらず縦方向に長周期構造²⁾が表れているが、それは中和した試料の方が顕著であることがわかった。つまり、繊維に沿って周期的に存在する長周期構造は、プロセスによって

変化することを意味する。これをより明らかにするために、(a)および(b)から未処理試料の SAXS 像を差し引いた像をそれぞれ(c)および(d)に示した。差引きを実施した像では長周期構造の散乱がより明瞭に表れている。また、乾燥をさせずに neverdry のまま測定を行うと、繊維と垂直方向のストリークが顕著になった ((e)および(f))。

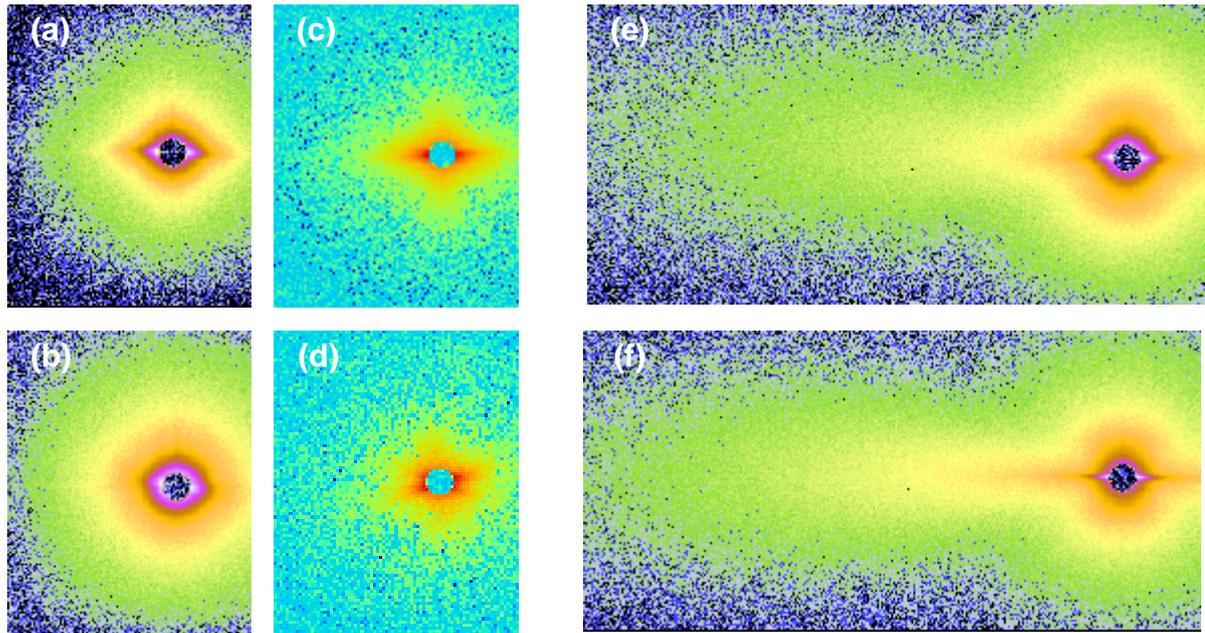


図3 マーセル処理を施したラミーの SAXS 像。(a): 中和あり、(b): 水洗のみ
(c)および(d)は、(a)および(b)からそれぞれ未処理ラミーの散乱を引き算した像。
(e)および(f)は、(a)および(b)の neverdry 試料の SAXS 像。

5. 今後の課題

電場印加で調製したセルロースゲルでは、相関長は求められたものの電場印加時間との相関は得られなかった。ゲル生成に影響する因子を引き続き検討する。アルカリ処理したセルロース繊維に存在する長周期構造はプロセスにより変化した。今後、この長周期構造の成因をさらに検討していきたい。

6. 参考文献

- 1) Alexander, L. E., 高分子の X 線回折, 浜田文将, 梶 慶輔 訳, 化学同人, 京都, (1973).
- 2) Nishiyama, Y., *Cellulose Commun.*, **10**, 165-169 (2003).

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 28 年度 繊維学会秋季研究発表会 (2016 年 9 月 20 日～ 21 日、米沢)

第 64 回 レオロジー討論会 (2016 年 10 月 28 日～30 日、大阪)

The 11th SPSJ International Polymer Conferences (IPC2016) (2016 年 12 月 13 日～16 日、福岡)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)

セルロース、小角 X 線散乱、繊維、マーセル化

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 (2016 年度実施課題は 2018 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: 2019 年 3 月)