

(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 (V)

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

宮寄未彩、巽 大輔

Misa Miyazaki and 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。繊維に沿った void の影響を除くため、セルロース溶液に含浸し、その後これをゲル化させるという手法をもちいたところ、void の散乱は抑制された。その結果、void の散乱に対して垂直方向に天然セルロースには見られない長周期の散乱がみられ、これはおよそ 80 nm のラメラ状の長周期構造が繊維軸に沿って存在していることを示す。

#### (English)

Cellulose fiber, ramie, treated with alkaline (i.e., mercerization) were investigated with small-angle X-ray scattering (SAXS). The cellulose fiber was immersed in cellulose solution and then the solution was gelled by water. This is for avoiding the scattering from voids, which align along the fiber axis. We thus successfully diminished the scattering from voids. Consequently, the SAXS profile for only the mercerized cellulose fiber showed a remarkable long-period scattering in the vertical direction to the scattering from voids. This suggests that there exist some lamellas having a size of 80 nm along the fiber axis.

#### 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、アルカリ水溶液で膨潤したセルロース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。今回も、引き続きアルカリとセルロースの関係を構造変化の視点から検討した。

### 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、乾燥させマーセル化セルロース繊維とした。今回は、これをセルロース溶液 (溶媒: 塩化リチウム/ジメチルアセトアミド) に4日間含浸させたのちに水を加えて溶液をゲル化させた。

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2,664 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、乾燥繊維では100~300 sとした。

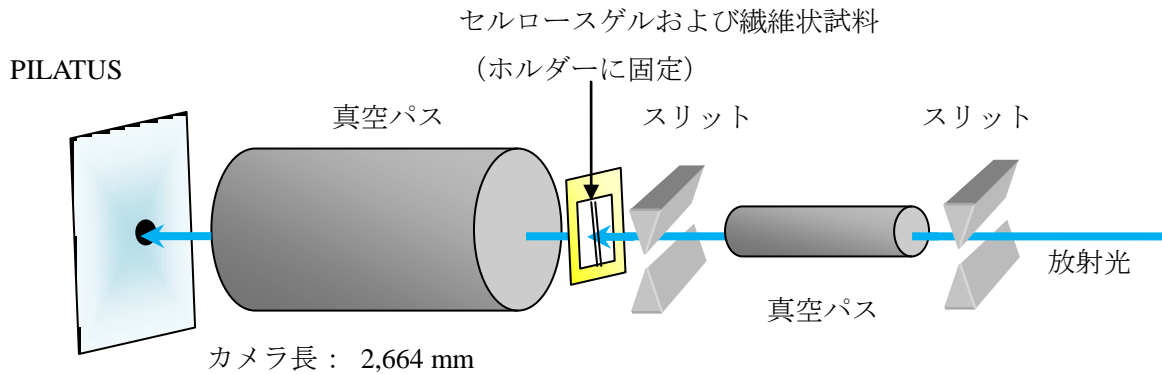


図1 実験レイアウト.

### 4. 実験結果と考察

得られた SAXS 像を図2に示す。(a)は未処理のラミー繊維、(b)は(a)をマーセル化した繊維、(c)および(d)は、それぞれ(a)および(b)をセルロース溶液に浸漬し、溶液から取り出し瞬時にゲル化させた繊維試料である。双頭矢印は繊維軸方向を示しており、(a)および(b)ではこれと垂直にシャープのストリークが見られる。これは、繊維軸に沿った細長い void の散乱であることが知られている<sup>1)</sup>。(a)あるいは(b)に比べ(c)あるいは(d)の繊維軸方向に垂直な散乱は小さくなったことから、void の散乱が抑制されたことがわかる。マーセル化セルロース ((b)、(d)) は、void の散乱に対して垂直方向に天然セルロース ((a)、(c)) には見られない長周期の散乱がみられた。

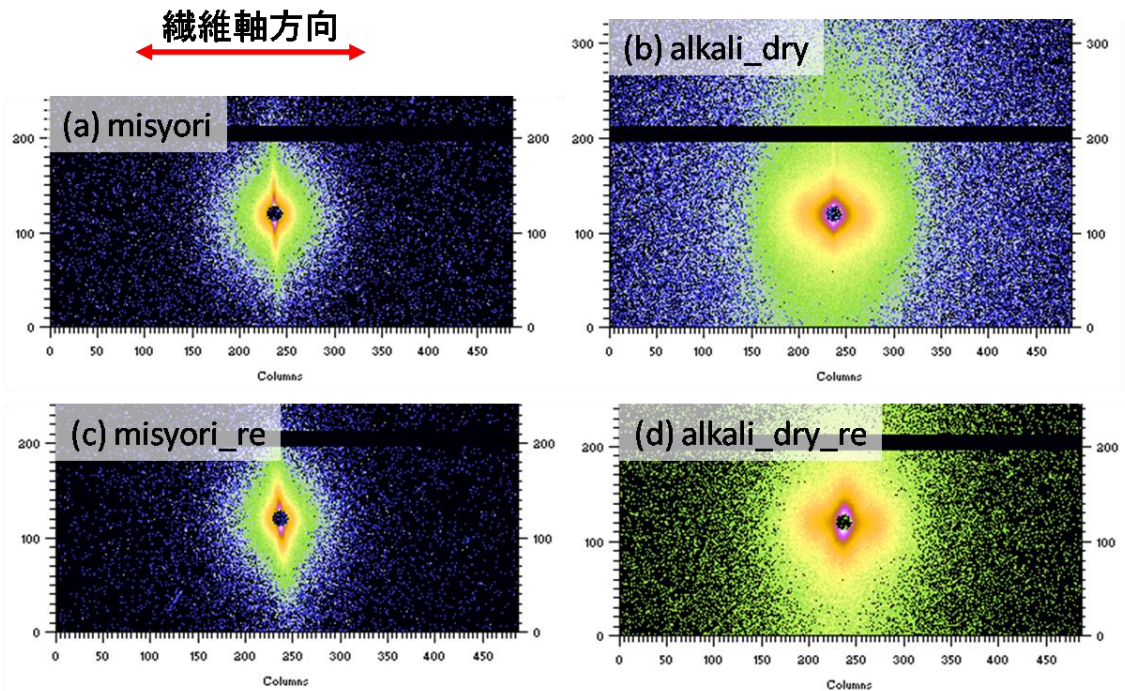


図2 ラミー繊維の SAXS 像.

(a) 未処理繊維、(b) マーセル化繊維.

(c)および(d)は、それぞれ (a)および(b)をセルロース溶液に浸漬し、溶液から取り出し瞬時にゲル化させた繊維.

図 2(d)において、より顕著な長周期の散乱が見られたため、これまでと同様に SAXS 像の引き算を行った<sup>2)</sup>。各 pixel の散乱強度を抽出し、(d)から(c)の強度を差分した結果を図 3 に示す。図 3 のような SAXS 像の形を示すことから、長軸が繊維軸方向に垂直なラメラ構造が存在することが示唆される<sup>1)</sup>。さらに、図 3 に示す P1、P2 の散乱ベクトル  $q$  より、ラメラ構造のサイズは約 80 nm と算出された。

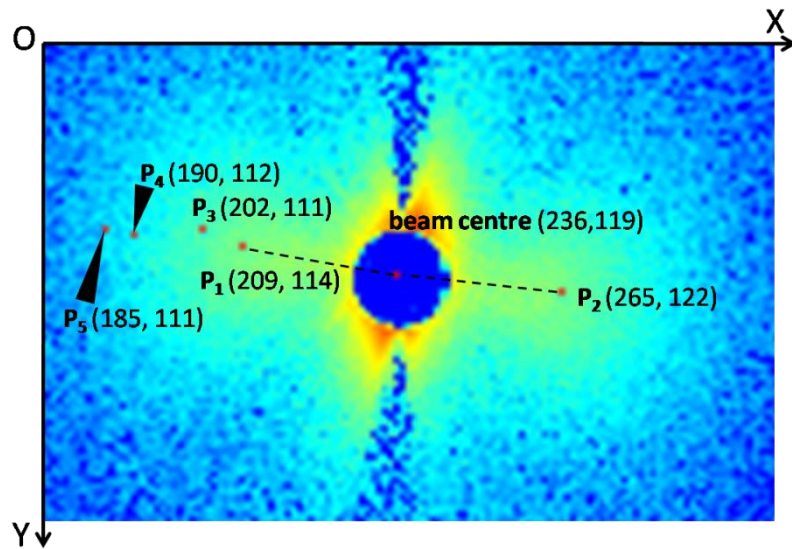


図 3 差分後の SAXS 像. ((d)-(c)).

## 5. 今後の課題

セルロース繊維にセルロース溶液を含浸し、これをゲル化することによって void の散乱を抑制することに成功した。その結果、約 80 nm という長周期構造の存在を見出したが、その成因は未解決のままである。今後、測定精度を上げて、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)

- 第 67 回 日本木材学会大会 (2017 年 3 月 17 日~19 日、福岡) にて発表。  
 第 54 回 化学関連支部合同九州大会 (2017 年 7 月 1 日、北九州) にて発表予定。  
 The 4th International Cellulose Conference ICC 2017 (2017 年 10 月 18 日~20 日、福岡) にて発表予定。

## 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)