

(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 (III)

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

巽 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、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、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、乾燥条件を変えて小角 X 線散乱（SAXS）測定に供した。すべての試料において繊維と垂直方向に散乱像にストリークが見られた。このストリークは、マイクロフィブリル間の空隙に由来する散乱と考えられる。一方、マーセル化した試料では繊維に沿った長周期構造が顕著に表れた。これは、ある傾きをもったラメラ状の構造が繊維に沿って並んでいるという描像を与えた。また、乾燥条件によってラメラの傾きの分布が変化することが示唆された。

### (English)

Alkaline treatment so called mercerization was performed to high crystalline cellulose fiber, ramie. It was measured with small-angle X-ray scattering (SAXS). Every SAXS profile showed a streak perpendicular to fiber direction. It is a scattering derived from the voids that lie along the cellulose microfibril. On the other hand, the SAXS profile of the mercerized cellulose fiber showed a remarkable long-period scattering. It gives some images that lamellae lie along the fiber direction with some angles of inclination. The angles were changed with the drying conditions.

### 2. 背景と目的

セルロースをはじめとするバイオマスの利用に関心が高まっている。これらを材料として利用するには、その成型加工性についての研究が不可欠であり、そのため報告者らは、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基礎的な検討を行ってきた。本年度は、セルロース材料のフィルム、繊維、あるいはゲルといった材料への応用展開を目的とする。本年度第Ⅰ期の利用において、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を小角 X 線散乱測定した。その結果、電場印加によって調製されたゲルはイオン交換樹脂添加によって調製されたゲルとは異なる構造を持つことが示された。また、第Ⅱ期では、ゲルに加えてフィルムの小角 X 線散乱測定も行った。さらに今回は、セルロース繊維の構造解析を行うこととした。具体的には、セルロース繊維にアルカリ処理（マーセル化）を施し、結晶よりも大きなオーダーの構造（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ラミー (苧麻) を用いた。ラミーを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、アルカリをろ別後に中和した試料の2種類を調製した。その後、それらを(1)水洗し脱イオン水に浸したまま回収、(2)メタノールで洗ったのち風乾して回収、または(3)2-メチル-2-プロパノールに溶媒置換したのち凍結乾燥し回収した。

これらの試料を、フィルムマウントに固定し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長2,668 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は約10~30 sとした。

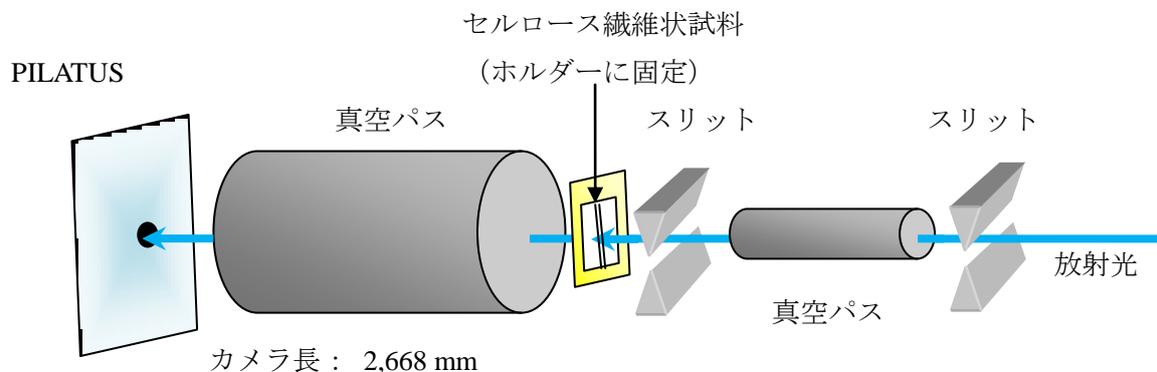


図1 実験レイアウト.

### 4. 実験結果と考察

図2に、マーセル化前後のセルロース繊維のSAXS像を示す。(a), (c)は凍結乾燥、(b), (d)は風乾試料である。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、どの試料にも存在することから、これは各セルロース繊維に共通の構造 (繊維に沿った縦長のポイド<sup>1)</sup>。マイクロフィブリル間の空隙と考えられる。) に由来するものと考えられる。一方、乾燥の手法に関わらず、マーセル化した試料では縦方向に長周期構造<sup>2)</sup>が顕著に表れていることがわかる。つまり、この構造は繊維に沿って周期的に存在することを意味する。結晶および非結晶領域が繰り返し現れているという予想が立てられるが、元のセルロース繊維には存在しないことから、その真意は定かではない。

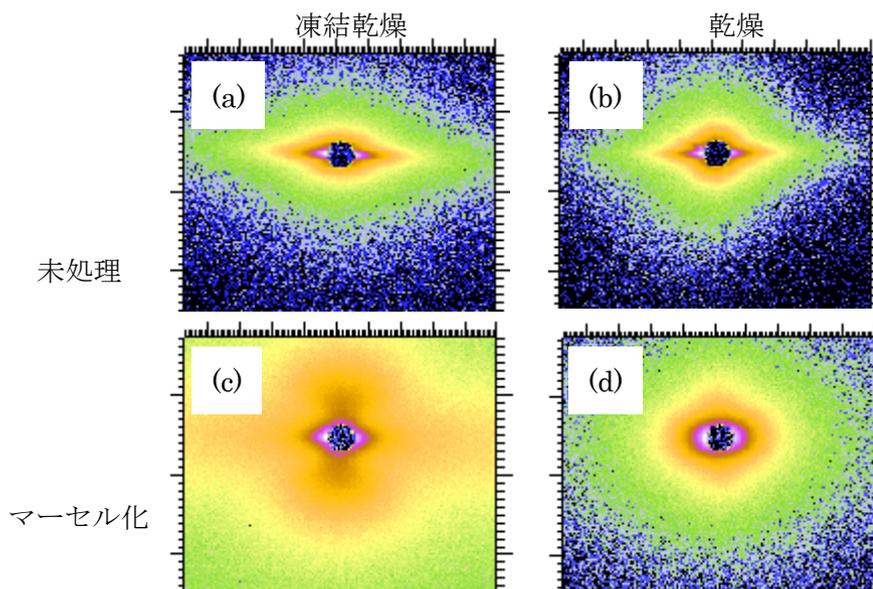


図2 マーセル化前後のセルロース繊維のSAXS像.

図2では、マーセル化後のセルロース繊維に長周期構造が見られたが、繊維方向に垂直に存在するストリークのため、長周期構造由来の散乱がはっきりしない。そこで、マーセル化後のセルロース繊維の SAXS 像から元のセルロース繊維の SAXS 像を差し引くことにより、ストリークの影響を除くことにした。これを図3に示す。図2に見られた長周期構造の散乱は、図3では扇形状に繊維方向に現れている。これは、ある傾きをもったラメラ状の構造が繊維に沿って並んでいるという描像<sup>3)</sup>を与える。乾燥条件によって扇形の角度が変わっていることから、ラメラの傾きの分布が乾燥条件によって変化することが示唆される。

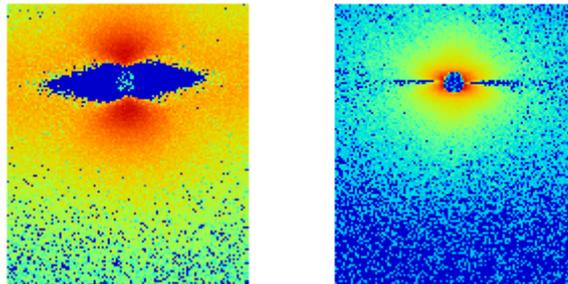


図3 マーセル化を施したラミーの散乱から元のラミーの散乱を引き算した像。  
左：凍結乾燥(a)-(c)、右：風乾(b)-(d)

## 5. 今後の課題

今回の測定では、マーセル化したセルロース繊維中に長周期構造が存在することが示された。マーセル化後のセルロース繊維の散乱像から元のセルロース繊維の散乱像を差し引くことにより、この長周期構造はラメラ状の構造が繊維に沿ってある傾きをもって並んでいることが示唆された。今後、この長周期構造の詳細をさらに検討していきたい。また、マーセル化の変化の過程を検討することによりマーセル化のプロセスを追うことも検討したい。

## 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).
- 3) Gerasimov, V. I., Genin, YA V., and Tsvankin, D. YA., *J. Polym. Sci.*, **12**, 2035-2046 (1974).

## 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)

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

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(2015年度実施課題は2017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：2018年 3月)