

(様式第 5 号)

## 小角 X 線散乱測定によるセルロースナノファイバー分散系の 構造解析 (III)

### Structural analysis of cellulose nanofiber suspensions by 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）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（トライアル利用を除く）。
- ※ 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）

セルロースナノファイバー（CNF）サスペンションについて、CNF の繊維長を変化させて小角 X 線散乱（SAXS）測定を行った。得られた SAXS プロファイルは、繊維長の差異にもかかわらずほぼ同一のプロファイルとなった。すなわち、SAXS のオーダー（数 nm～百 nm 程度）では系の構造に差異はないと考えられた。このプロファイルに対して Debye-Bueche plot を行い、相関長を求めた。得られた値は低  $q$  側（より大きなオーダー側）から、30 nm、11 nm、8 nm となった。30 nm および 11 nm は、それぞれ酢酸菌由来のセルロースマイクロフィブリルの幅および高さに対応すると考えられる。

#### (English)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed on cellulose nanofiber (CNF) suspensions by varying the CNF fiber length. The SAXS profiles obtained were almost the same despite the difference in fiber length. That is, there should be no significant difference in the structure within the SAXS order (several nm to about 100 nm). Debye-Bueche plot was performed on the profiles to obtain the correlation length. The values obtained were 30 nm, 11 nm, and 8 nm from the lower  $q$  (larger order) range. The values of 30 nm and 11 nm are considered to correspond to the width and height of bacterial nanocellulose, respectively.

#### 2. 背景と目的

近年、セルロースナノファイバー（CNF）がその優れた特性のために注目されている。CNF の高強度特性を生かした複合材料への応用事例が多数見受けられるが、そのほとんどが既存の繊維複合材料（FRP）の技術をそのまま転用したものである。これは、CNF 自体および CNF 分散系の性質には未知の部分が多いためである。そこで、本申請研究では、CNF の構造解析を行うため、シンクロトン光を用いた小角 X 線散乱（SAXS）測定を行うこととした。昨年度第 II 期の利用では、CNF サスペンションの SAXS 測定を行った。

今回は、CNF の基礎特性と CNF サスペンションの散乱との相関を知るために、CNF の長さを変化させ、それが SAXS プロファイルに与える影響を検討した。

### 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、酢酸菌由来のペリクルを用いた。これを濃度0.3 wt%となるよう脱イオン水に懸濁させ、60 pass、200 MPaの条件で水中カウンターコリジョン<sup>1,2)</sup> (ACC) 処理を行い、CNFを得た。これに対して、超音波発生機を用いて、200 kHzで①80 Wで45分、②40 Wで100分、超音波照射を行った。超音波照射によってCNFの繊維長が変化<sup>3)</sup>したことは、走査型共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 観察および原子間力顕微鏡 (AFM) 観察によって確かめた。

上記のCNFサスペンションをキャピラリーに封入し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、検出にはPILATUS 300kを用いてSAXS測定を行った。なお、カメラ長は2590 mmとした (図1)。得られたSAXS像はFit2Dを用いて円環平均し、 $\log I(q)$  vs  $\log q$ のグラフを作成した。

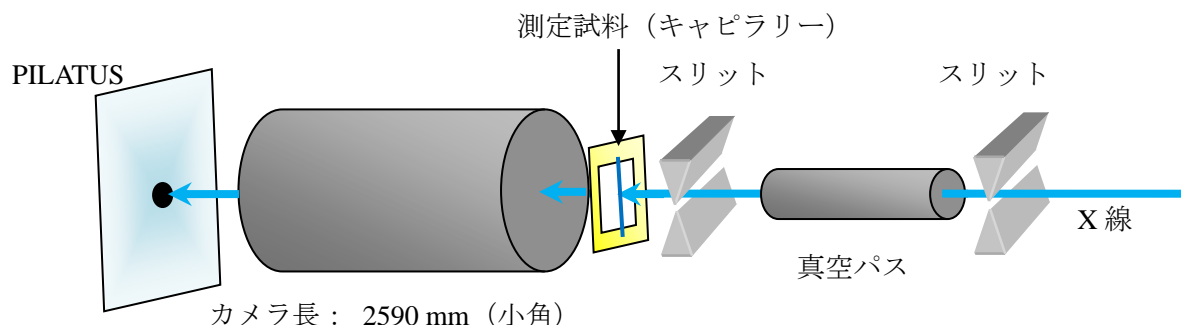


図1 実験レイアウト

### 4. 実験結果と考察

図2に、各種CNFサスペンションのSAXSプロファイルを示す。左が濃度0.26 wt%、右が濃度0.13 wt%のサスペンションである。また、controlとは超音波照射していないCNFサスペンションである。濃度の違いに関わらず、超音波照射の影響はSAXSプロファイルには表れていないように見える。すなわち、濃度0.26 wt%でも、濃度0.13 wt%でも、各試料のプロットはほぼ重なっている。これより、超音波照射が数nm~百nm程度のオーダーでの系の構造に変化を及ぼしていないということが言える。各種顕微鏡観察から超音波照射によって繊維長は短くなっていることが示されていることから、繊維長の差異はSAXSプロファイルにあまり影響を与えていないということになる。

一方、濃度の違いにより散乱プロファイルには違い (左右のグラフで違い) が見られた。

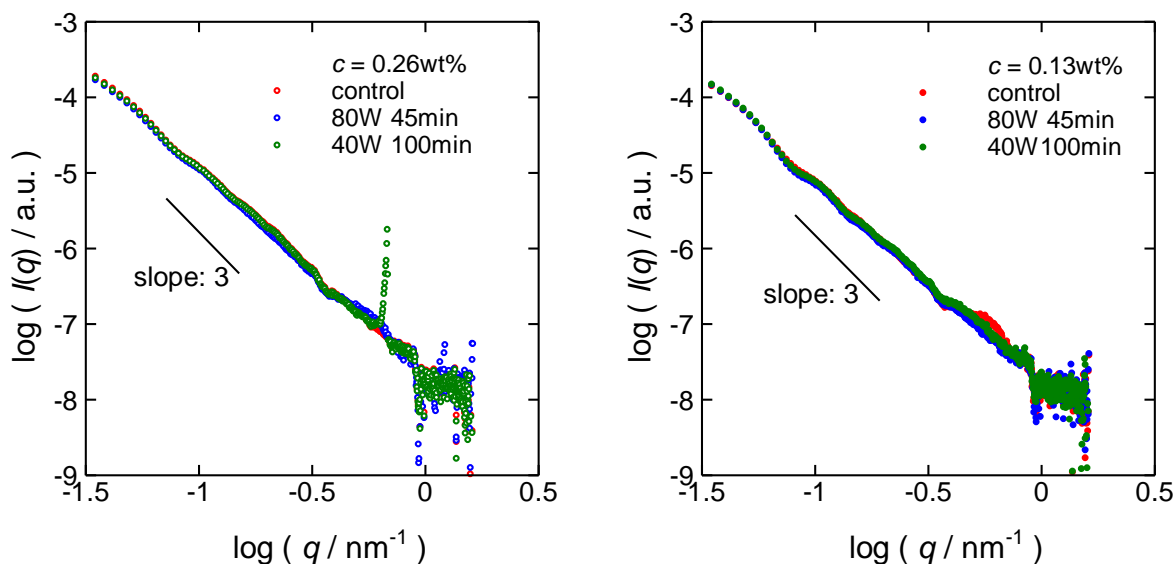


図2 各種CNFサスペンション (左: 0.26 wt%、右: 0.13 wt%) のSAXSプロファイル

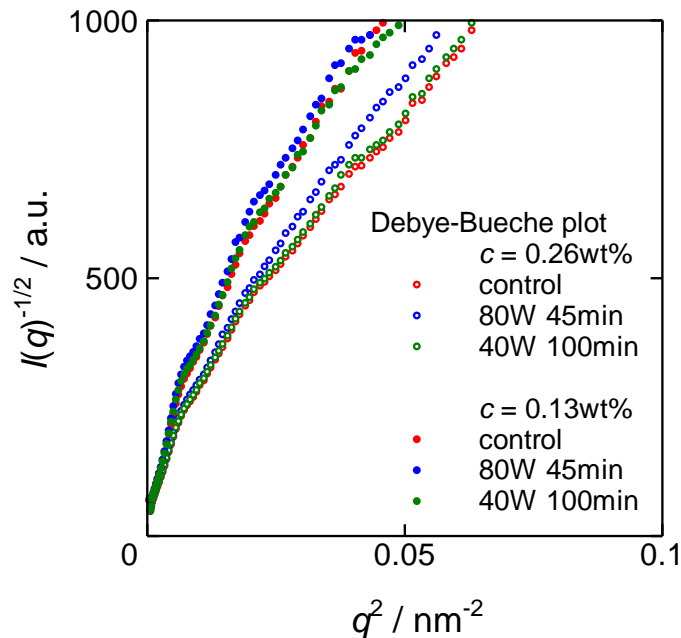


図3 図2より変換して得られた Debye-Bueche plot

図3は、図2を Debye-Bueche plot に変換して得たグラフである。一般に、二相からなる系では次の Debye-Bueche の式により相分離の相関長 $\xi$ が求められる。

$$I(q) = \frac{K}{(1 + \xi^2 q^2)^2}$$

ここでは、分散質である CNF と分散媒である水との電子密度差から、 $\xi$ は CNF に特徴的な大きさを表していると考えられる。図3は、いくつかの直線近似できる部分から成っているが、低 $q$ 側から順に Debye-Bueche 式のフィッティングより求められた $\xi$ は、それぞれ 30 nm、11 nm、8 nm となった。これらは、サスペンション濃度や超音波照射時間にはほとんど依らなかった。これらの値のうち 30 nm および 11 nm は、それぞれ酢酸菌由来のセルロースマイクロフィブリルの幅および高さに対応する値と一致する。一方、8 nm のサイズについては、セルロースマイクロフィブリルが微細化されることによってこのオーダーの幅を持つ CNF が得られたと考えることができる。

## 5. 今後の課題

今後は、さらに大きなオーダー（たとえば CNF ネットワークのサイズ）を測定することを試みたい。

## 6. 参考文献

- 1) Kondo T., Morita M., Hayakawa K., Onda Y., US patent 7,357,339 (2008).
- 2) Kondo, T., Kose, R., Naito, H., Kasai, W., Carbohydr. Polym., 112, 284–290 (2014).
- 3) Saito, T., Kuramae, R., Wohlert, J., Berglund, L. A., Isogai, A., Biomacromolecules 14, 248–253 (2013).

## 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）

## 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、ナノファイバー、小角 X 線散乱

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）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： 2022年 3月）