

(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

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

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）

セルロースを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた試料にイオン交換膜を用いて電場印加を施すことにより光学異方性ゲルを調製した。陽極側のイオン交換膜上にゲルが生成したことから、ゲルの生成にはイオンの除去が重要な因子であることがわかった。そのゲルの構造を小角 X 線散乱（SAXS）測定により検討した。Kratky プロットではピークは見られず、試料中に明瞭な凝集はないことが示唆された。イオン交換樹脂を添加して得られたゲルでは同プロットで明瞭なピークを示したことから、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。

(English)

Optically anisotropic cellulose gels were prepared from cellulose in sodium hydroxide aqueous solutions under electric field with ion exchange membrane. The gel was formed on the membrane surface of the anode side, although it was not formed on the cathode side. This result suggested that the deionization from the solution was one of the important factors in the formation of the optical anisotropic gel. Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were used to investigate the structure of the gels. The Kratky plots of the SAXS profiles for the gels showed no peaks, which indicates that there were no aggregations in the gels. This tendency differs from that the gels prepared by the addition of ion-exchange resin.

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。前年度の利用において、セルロース/水酸化ナトリウム水溶液にイオン交換樹脂を添加して作成したゲルを小角 X 線散乱測定した。その結果、イオン交換樹脂の添加により溶液中でセルロース分子の凝集が生じていることが示唆された。この凝集が架橋点となって系がゲル化することが予想されるが、その詳細は明らかにはなっていない。そこで今回は、セルロース溶液のゲル化をさらに詳細に検討するため、イオン交換膜を用いて溶液に電場を印加した。セルロース溶液に電場を印加することにより系がゲル化したので、そのゲルを小角 X 線散乱測定に供し、ゲル化のメカニズムについて検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

セルロース試料は、微結晶セルロース (MCC: セオラス PH-101、旭化成ケミカルズ(株)) および再生セルロース (Cupro: ベンベルグ®, 旭化成せんい(株)) を用いた。これらのセルロース試料は、濃度3 wt%で水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に溶解させた。NaOH水溶液への溶解法は磯貝らの手法¹⁾を参考にした。

得られたセルロース溶液を自作のセルに注入し、イオン交換膜を隔てて溶液に電場を与えた。これにより得られたゲルを、カプトン膜を貼った自作の固体セルに封入し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長2,618 mm、検出にはPILATUSを用いてSAXS測定を行った。doseは約1,000 sとした (図1)。得られたデータはFit2dを用いて円環平均を施し、一次元像とした。

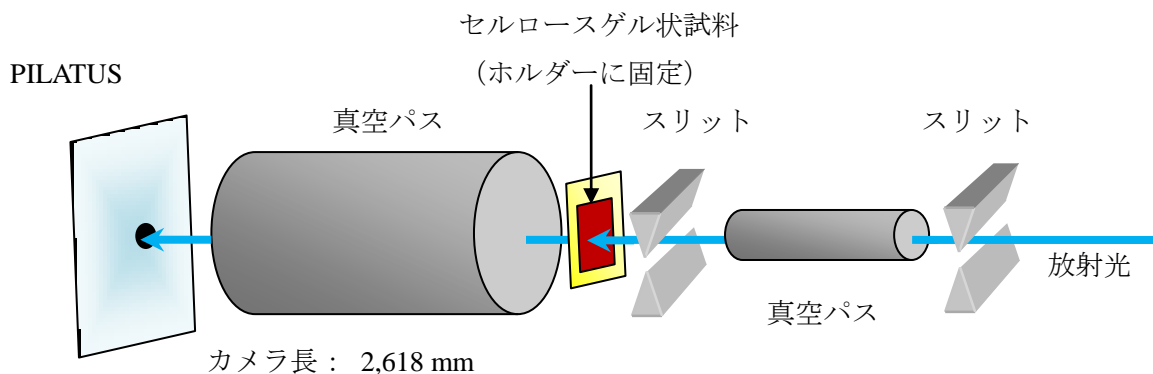


図1 実験レイアウト。

4. 実験結果と考察

3 wt % cupro / NaOH aq. に電圧を印加した結果、陽極側のイオン交換膜付近で配向ゲルが形成された。このゲルは、鋭敏色検板下での観察により、分子鎖がイオン交換膜に平行に配向することが示された。また、ナトリウムイオンが増加するイオン交換膜の陰極側では、ゲル化は起こらなかった。このことから、ゲルの架橋にはイオン濃度の減少が重要であることが考えられる。また、MCC / NaOH aq. では、ゲル化は起こらなかった。

電圧印加後のセル内の各部位を切り出し、それぞれを SAXS 測定した。図2に SAXS 測定の結果を、対応する部位を色分けして示す。図2のイオン交換膜上に生成したゲルのプロファイルを変換して図3に示した。電場印加によって得られたゲルではわずかに凝集の存在が認められるのに対し、同溶液でイオン交換樹脂を用いて得られた配向ゲルでは、明瞭な凝集の存在が示された。イオン交換膜では、ナトリウムイオンが除去されるのみであるのに対し、イオン交換樹脂では、樹脂付近でナトリウムイオンの除去とプロトンの放出が同時に起こるといふ点が、その差異を引き起こす原因であると考えられる。

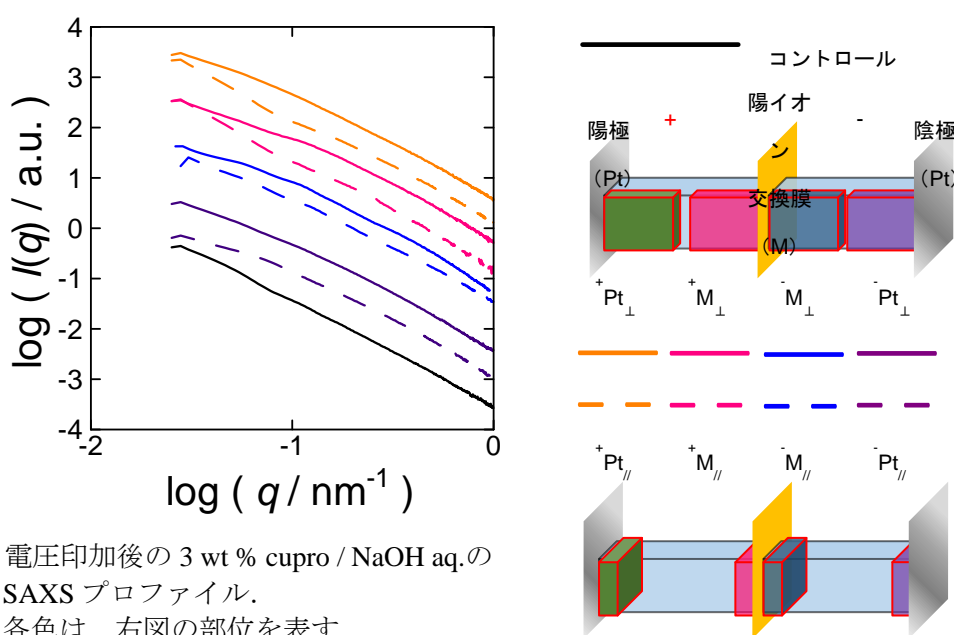


図2 電圧印加後の3 wt % cupro / NaOH aq. の SAXS プロファイル。各色は、右図の部位を表す。

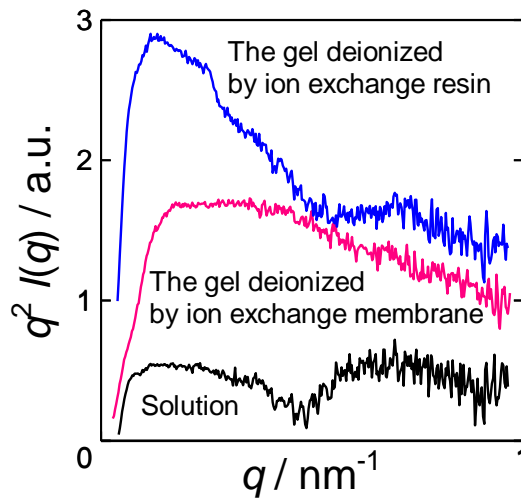


図3 3% cupro / NaOH aq.からイオン交換樹脂添加あるいは電場印加によって得たゲルの Kratky plots.

5. 今後の課題

今回の測定では、ゲル形成における凝集の有無をみた。今後、その大きさ等の変化を検討することによりゲル形成のプロセスを追うことを行いたい。また、ゲルから溶媒を除去し、フィルムや繊維形成についても試みることでセルロース代替材料の創製を目指す。

6. 参考文献

- 1) Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions, A. Isogai, R. H. Atalla, *Cellulose* **5**, 309-319 (1998).
- 2) Investigation of the Structure of Cellulose in LiCl/DMAc Solution and Its Gelation Behavior by Small-Angle X-Ray Scattering Measurements, D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, K. Murata, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol. Biosci.*, **6**, 293 (2006).

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)

セルロース学会第22回年次大会 (2015年7月9日～10日、札幌)

第63回レオロジー討論会 (2015年9月23日～25日、神戸)

2015 Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium on High Polymers (17th) and Fibers (15th)にて発表した。

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、ゲル

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)