

(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 (IV)

Structural analysis of cellulose nanofiber suspensions by using small-angle X-ray scattering (IV)

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結果公報で公表）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）とコラーゲンナノファイバーを複合した系について小角 X 線散乱（SAXS）測定を行った。得られた SAXS プロファイルより、断面の Guinier プロットを用いて、断面の回転半径 R_c を求めた。得られた値は、顕微鏡観察で得られるファイバー半径と同等のオーダーであった。また、複合系での R_c は、両ナノファイバーの R_c の間の値となった。一方、Debye-Bueche プロットから得られた CNF およびコラーゲンナノファイバーの相関長 a は、おおよそ R_c と同等の値であった。複合系での a は、両ナノファイバーの a の中間の値となった。

(English)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed on the composite system of cellulose nanofibrils (CNF) and collagen nanofibers. From the obtained SAXS profile, the radius of gyration, R_c , of the cross section was determined using the cross-section plot. The R_c values obtained were on the same order as the fiber radii obtained with electron microscopic observation. In addition, R_c in the composite system was a value between R_c of both nanofibers. The correlation length, a , of CNF and collagen nanofibers obtained from Debye-Bueche plot was approximately the same as R_c . The a in the composite system was an intermediate value between the a in both nanofibers.

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、シンクロトロン光を用いた小角 X 線散乱（SAXS）測定を行うこととした。2018 年度第 II 期の利用では、各種 CNF サスペンションの SAXS 測定を行った。また、2019 年度第 III 期の利用では、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。

今回は、複合材料の創製を念頭に置き、CNF とコラーゲンナノファイバーの複合系について SAXS 測定を行った。

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（BNC）を用いた。コラーゲン試料には I 型コラーゲン（ウシ由来）を用いた。それぞれを単独で水中カウンターコリジョン^{1,2)}（ACC）処理を行い（噴射圧力：100 MPa、衝突回数：30 Pass）、得られた試料分散水を重量比1:1の割合で混合し Off-site ACC 試料分散水とした。一方、前処理をした BNC とコラーゲン原繊維を Off-site ACC 試料と同等の重量比で混合し、上記の条件で On-site ACC 処理に供した。

上記のCNF/コラーゲン分散系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2560 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。

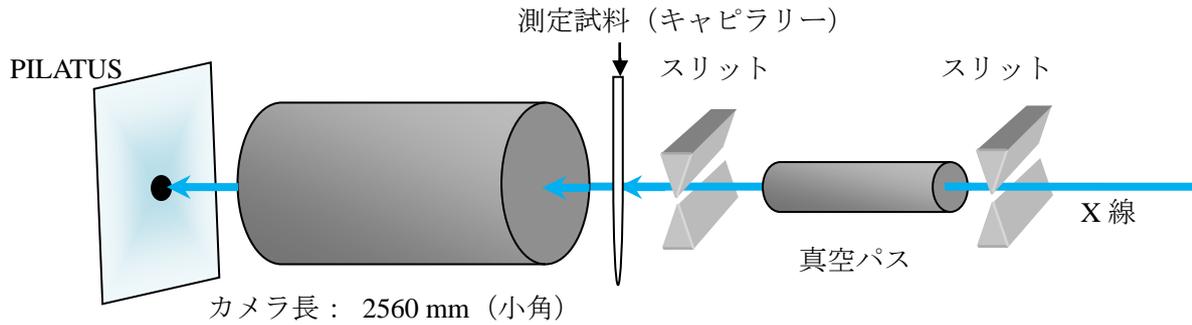


図1 実験レイアウト

4. 実験結果と考察

図2は、コラーゲンナノファイバー水分散系の SAXS プロファイル (左) およびそれから得られた断面の Guinier プロット (右) である。断面の Guinier 近似では、散乱体が液中で棒状に近似できる形態のとき、次式(1)により、棒の回転半径 R_c が求められる。

$$\ln I(q) = \ln I(0) - R_c^2 q^2 / 2 \quad (1)$$

断面の Guinier 近似で得られた CNF およびコラーゲンナノファイバーの R_c は、顕微鏡観察で得られるファイバー半径と同等のオーダーであった。また、複合系での R_c は、両ナノファイバーの R_c の間の値となった。

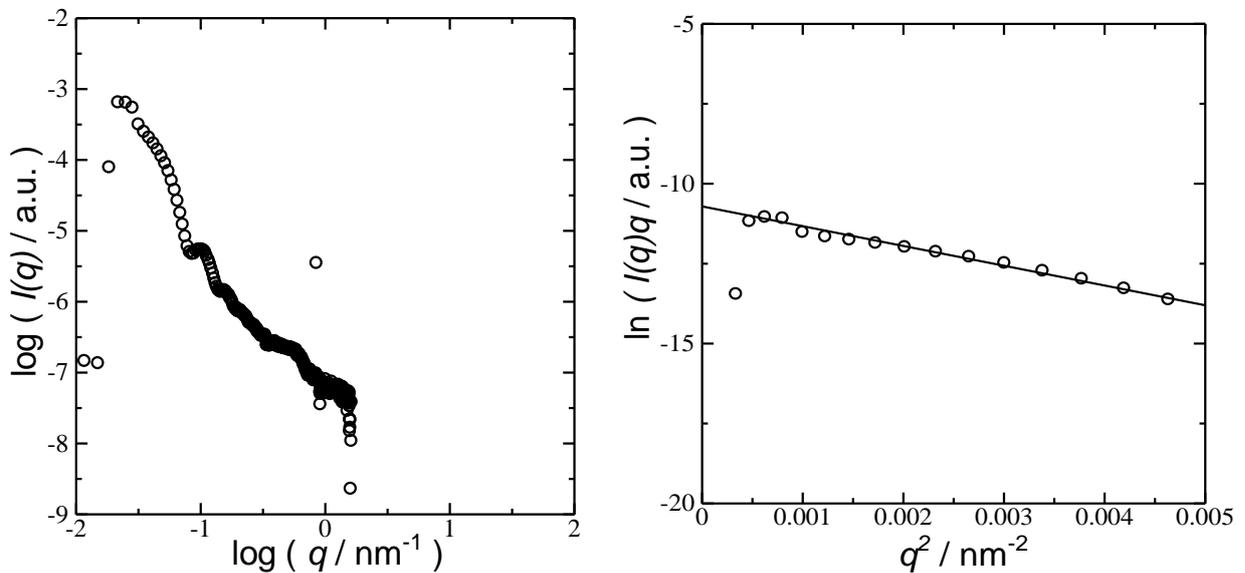


図2 コラーゲンナノファイバー水分散系の SAXS プロファイル (左) およびそれから得られた断面の Guinier プロット (右)

図3は、CNF 水分散系の SAXS プロファイル (左) およびそれから得られた Debye-Bueche プロット (右) である。一般に、二相からなる系では次式(2)の Debye-Bueche の式により相分離の相関長 a が求められる。

$$I(q) = \frac{K_s}{(1+a^2q^2)^2} \quad (2)$$

Debye-Bueche プロットから得られた CNF およびコラーゲンナノファイバーの相関長 a は、おおよそ R_c と同等の値であった。また、複合系での a は、両ナノファイバーの a の中間の値となった。さらに、 a の値は、Off-site および On-site 試料間で大きな差異はなかった。以上のことから、SAXS 測定により得られた CNF/コラーゲンナノファイバー複合系の相関長は、ナノファイバー径の平均的な大きさを表していると考えられる。

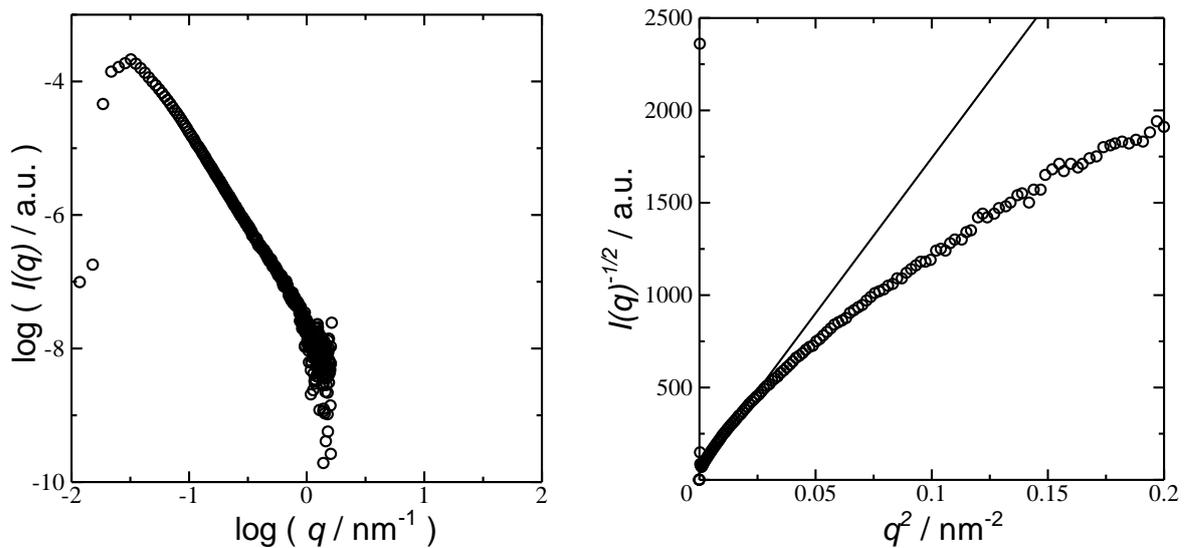


図3 CNF 水分散系の SAXS プロファイル (左)
およびそれから得られた Debye-Bueche プロット (右)

5. 今後の課題

今回の測定では、ナノファイバーの繊維径に相当する値が得られたが、さらに小角側を測定することによりネットワークの相関長を求めることを試みたい。

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).

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 71 回日本木材学会大会 (東京大会；2021 年 3 月 19 日～ 21 日) 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、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： 2023 年 3 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |