

(様式第4号)

**生物系高分子材料の高機能化を目的とした  
セルロースの構造と分子特性の解析(II)**

**Analysis of the structures and molecular properties of cellulose for  
high functionalization of bio-polymeric materials (II)**

巽 大輔

Daisuke Tatsumi

九州大学 大学院農学研究院

Faculty of Agriculture, Kyushu University

**1. 概要**

セルロース溶液を試料として小角 X 線散乱測定を行った。しかし、溶媒の X 線吸収率が高く、解析に至らなかった。詳細な検討をするには試料濃度を高め、さらに照射時間を長くとる必要がある。また、セルロース材料の応用として、木質炭化材料の小角 X 線散乱測定も併せて行った。その結果、木質炭化材料の細孔径分布は水蒸気賦活処理した場合とリン酸賦活処理した場合で大きく異なることが示された。リン酸賦活処理した試料は、数 nm ~ 10 nm の範囲の細孔が水蒸気賦活処理をした試料よりも多いことが示唆された。Debye-Bueche の式によるフィッティングから木質炭化材料の細孔径に関する相関長の値を得た。

We have performed small-angle x-ray scattering (SAXS) measurements for various cellulose solutions to obtain the correlation length of the cellulose chains, which is related to the entanglement of the cellulose molecules. However, the solvents absorb x-ray too much to obtain noiseless SAXS profiles. SAXS measurements were also applied for wood charcoals. In this case, the correlation length indicates the pore diameter of the charcoals. The SAXS profiles suggested that the pore distribution varied with the activation treatments. The profiles showed that the charcoal activated by phosphoric acid has more pores than that activated by water vapor in the pore range of 2 ~ 11 nm. Debye-Bueche fitting gave the correlation length of the pores of the charcoals.

**2. 背景と研究目的：**

本研究課題(I) (課題番号：081147N) に引き続き、セルロースの高次構造制御による新規材料の創製を念頭において、その分子特性について研究することを目的とした。すなわち、セルロース溶液を試料として小角 X 線散乱測定を行い、セルロース分子鎖の絡み合いに関する検討を行った。

また、これに関連したセルロース材料の応用として、木質炭化材料の解析も併せて行った。木質炭化材料は木材が有する炭素を安定に固定化したものであり、環境調和型の材料である。また、その多孔性、吸着性等の特性を活かし、土壌改良材、水質浄化材、調湿材等の機能材料としての利用が進んでいる。今回は、木質炭化材料が有する多孔性について、小角 X 線散乱測定を用いて検討した。

**3. 実験内容：**

試料として、綿由来 (cotton cellulose: CC) およびホヤ由来 (tunicate cellulose: TC) のセルロースを用い、塩化リチウム / ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) あるいは塩化リチウム / ジメチルイミダゾリジノン (LiCl/DMI) に溶解させて溶液試料とした。

木質炭化材料については、市販木炭を試料とし、水蒸気による賦活、リン酸による賦活の2種類の賦活法を試みた。

以上の試料をガラス製キャピラリ (1.5 mmφ) に封入し、BL15において  $E = 8.0$  keV、カメラ長 1,230 mm、検出にはイメージングプレートを用いて小角 X 線散乱測定を行った。得られた2次元像はFIT2Dにて円環平均して1次元散乱像とした。

#### 4. 結果、および、考察：

今回測定に供したセルロース溶液は、CC 溶液 TC 溶液ともに散乱強度が低く、充分な解析をするに至らなかった。使用している溶媒による X 線の吸収が大きく、今後は更に試料濃度を高め、X 線照射時間を長く設定する必要がある。

一方、木質炭化材料からは明瞭な散乱曲線が得られた。散乱強度  $I(q)$  の散乱ベクトルの大きさ  $q$  に対する両対数プロットを図 1 に示す。低  $q$  レンジでは、いずれの賦活剤を用いた場合でも散乱曲線は傾き 3 の直線で近似することができた。一方、高  $q$  レンジでは賦活剤の違いによって、散乱曲線に相違があらわれた。木質炭化材料中の細孔径を  $d$  とすると、

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad \dots(1)$$

と書けるので、リン酸賦活処理した試料はおよそ  $2 < d/\text{nm} < 11$  の範囲で水蒸気賦活処理をした試料よりも細孔が多いことが示唆された。

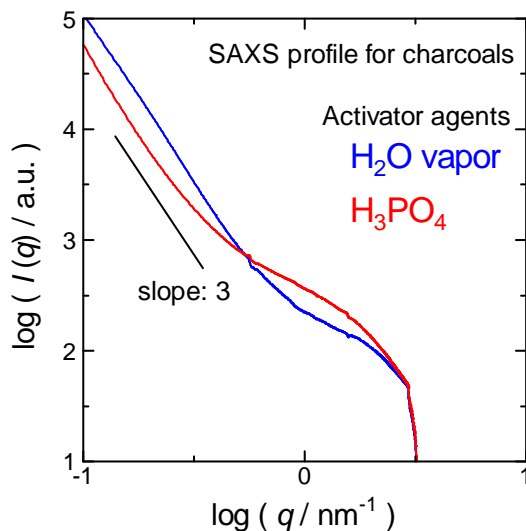


図 1 水蒸気処理およびリン酸処理により賦活された木質炭化材料の小角 X 線散乱プロファイル。

$10^{-0.25} < q/\text{nm}^{-1} < 10^0$  の範囲で両者の散乱曲線は Debye-Bueche<sup>1)</sup> の式(2)で良くフィッティングできた。

$$I(q) = \frac{K}{(1+c^2q^2)^2} \quad \dots(2)$$

フィッティングにより求められた相関長  $c$  は、水蒸気賦活処理試料で 1.24 nm、リン酸賦活処理した試料で 0.774 nm であった。

#### 5. 今後の課題：

使用した溶媒は X 線の吸収が大きい(透過係数にして空セルの 1/10) のので、詳細な検討をする場合は試料濃度を高め、照射時間をさらに長くする必要がある。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

第 16 回日本木材学会九州支部大会(沖縄) 2009 年 11 月 12 日~13 日において発表予定。

#### 7. 参考文献

1) Debye, P. and Bueche, A. M., *J. Appl. Phys.*, **20**, 518 (1949).

#### 8. キーワード

・ Debye-Bueche 式  
文中式(2)の通り。均一 2 相系の場合は相関長  $c$  が式(2)より求められる。

#### ・ セルロース

植物細胞壁の主要構成物質として存在する多糖類で、D-グルコースが(1-4)-β-グリコシド結合で直鎖状に連結した高分子。

#### ・ 木質炭化材料

酸素を制限した状態で木材を熱分解したときに残渣として得られる固体生成物。製炭法の条件等によりその性状は異なる。