



セルロース分散媒体の小角散乱による構造解析

山本勝宏, 山本莉沙, 吉田美悠

名古屋工業大学大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

キーワード：小角 X 線散乱, セルロースナノファイバー, 水分散系, アクリル樹脂

1. 背景と研究目的

セルロースは、最も賦存量が多い天然の有機物であり、主として植物が光合成で二酸化炭素を固定化して作り出される。そのため、利活用に際して大気中の二酸化炭素濃度を向上させないカーボンニュートラルな素材として期待されている。ここ数年、微細化技術の発展とともにより細く加工できるようになったセルロースは、高吸着性や透明性、界面活性および高分散性などの性質を有する高機能素材となった。この様なセルロースはセルロースナノファイバー（以下 CNF）と称され、CNF の市場性は 1 兆円（2030 年）と見込むなど、様々な産業に貢献できる新規素材として着目されている。本課題では、水に分散した CNF の構造解析および分散状態の解析として小角散乱法を用いて評価することを目的とする。従来ナノファイバー化は電子顕微鏡観察などにより行われているが、小角散乱法は水に分散した状態をありのままに観察できることなど大きなメリットがある。

2. 実験内容

CNF（レオクリスタ 第一工業）1wt%濃度の水分散試料をそのまま小角散乱測定に用いた。また CNF をポリメトキシエチルアクリレート-アクリルアミド(PMEA-PAAm)共重合体にブレンドした試料（レオクリスタ濃度 2wt%および 4wt%）を調製し小角散乱測定を行った。ブレンドは共重合体のアセトニトリル溶液に水分散 CNF を添加しキャストし作成した。測定はあいちシンクロトロン光研究施設の BL8S3（カメラ長 204.2mm、波長 0.92 Å、X 線検出器 Raxis IV: Rigaku）で小角 X 線散乱測定を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に CNF 水分散試料の SAXS 測定結果を示す。低 q 側で散乱強度が散乱ベクトルの -1 乗則に従っている様子がうかがえる。これは繊維状の散乱体がいることを示しているものである。そこで棒状粒子の散乱関数（下式）を用いて実験散乱強度を Fitting した。

$$P(q) = A \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin(qH\cos\alpha)}{qH\cos\alpha} \right]^2 \sin\alpha d\alpha$$

ここで α は散乱ベクトルとシリンダー軸のなす角、 R は繊維の半径、 H は繊維長を表す。 A は定数。半径を 2.0nm 半径の標準偏差を 0.5nm とした計算プロファイルを図の実線でしめす。実験結果をよく説明できると考えている。すなわち CNF は直径が約 4-5nm であることがわかる。

この CNF を PMEA-PAAm に分散させ小角散乱を測定した結果を Figure 2 に示す。Figure 2 の左は水分散 CNF、PMEA-PAAm/CNF (2,4wt%) 複合化フィルムの

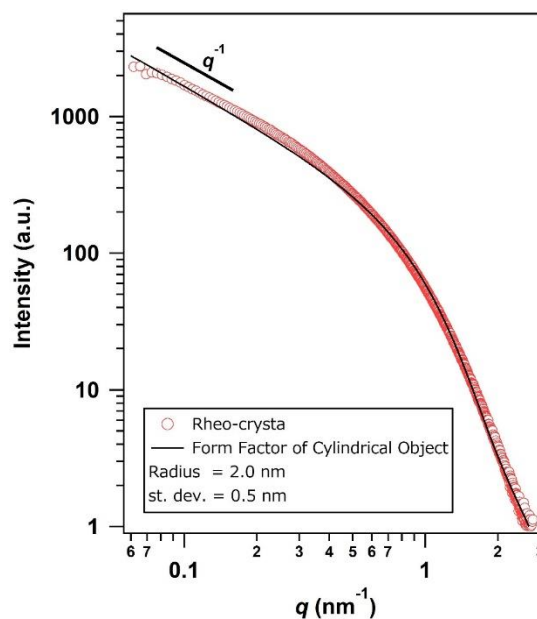


Figure 1. SAXS profile of CNF dispersed in water (1wt%)

散乱プロファイルを重ねて書いたものである。低 q 側において CNF 添加量の増加に伴い散乱強度が増加することがわかる。中程度の q 領域ではプロファイルが一致し、CNF からの散乱が観測されているものと考えられる。Figure 2 の右側はフィルムの散乱だけを取り出し、次のモデルでフィティングを行った。小角側の強度の立ち上がりは、セルロース同士の凝集（物理架橋）による不均一性が原因と思われる。例えばゴム材料におけるゴムの架橋の不均一性（架橋密度の高いところと低いところ）にみられるものと同じようなものを考えた。つまりランダムな二相系における散乱関数(Debye-Bucahe)を足すことで再現を行った。

$$I(q) = \frac{I_{DB}(0)}{(1 + \xi^2 q^2)^2} + c_0 P(q)$$

ここで ξ は二相系の相関長を表す。 $I_{DB}(0)$ は定数、 c_0 は CNF 添加濃度に関する因子。Figure 2 に計算結果を示しているが、実験データをよく再現できていると思われる。ただし、小角側の十分な範囲で散乱強度を取得できていないため、モデルの妥当性は今後のより小角領域の観察を行うなど検討を進めて考察していく。

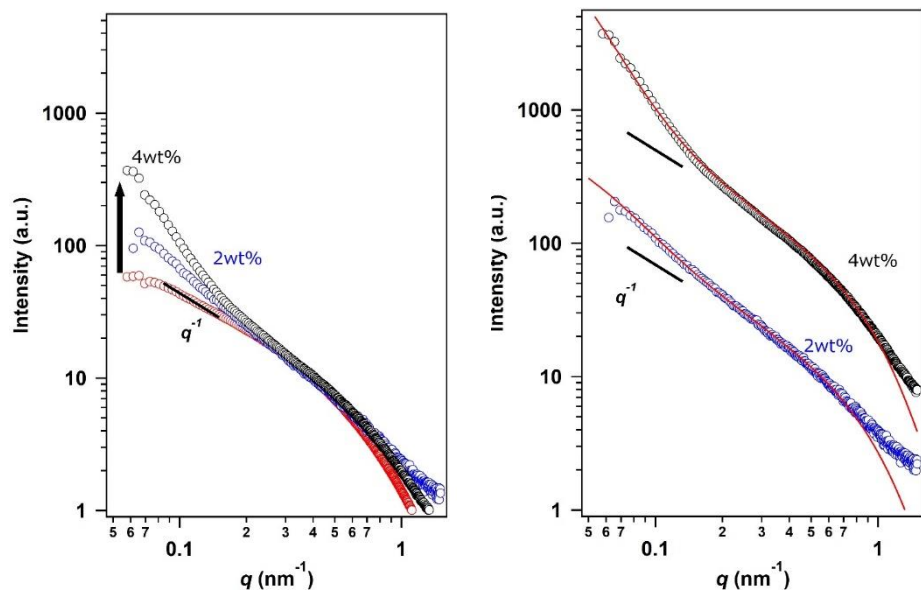


Figure 2. SAXS profiles of CNF in water and PMEAm-PAAm/CNF films (2 and 4 wt%).

本実験は、あいち重点研究プロジェクト第

II期モノづくりを支える先進材料・加工技術開発プロジェクトにおいて遂行したものである。