

Application News

No. X269

X線分析

セルロースナノファイバーの結晶化度測定

はじめに

セルロースは、植物細胞壁の主成分である多糖類です。セルロースをナノメートルサイズまで解繊したナノセルロースの中で、幅4~100nm、長さ数μm程度、高アスペクト比(100以上)のものがセルロースナノファイバー(Cellulose Nanofiber: CNF)と呼ばれ、最先端のバイオマス新素材として注目されています。

CNFは、軽量で高強度であることに加え、高いガスバリア性や吸着性、透明性などの優れた機能を持ちます。また、植物繊維由来であることから生産や廃棄に関する環境負荷が小さい素材です。今後は、自動車部材、電子材料、包装材料等への応用が期待されています。

ここでは、X線回折によるセルロースナノファイバーの結晶化度測定例を紹介します。

Y. Okamoto

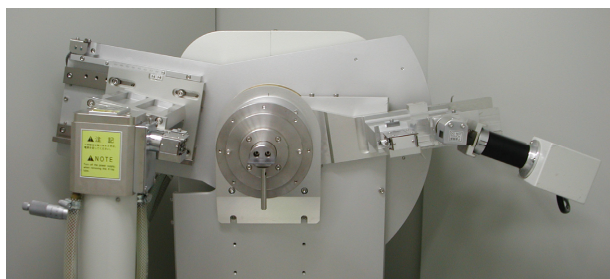


図1 XRD-7000 ゴニオメータ

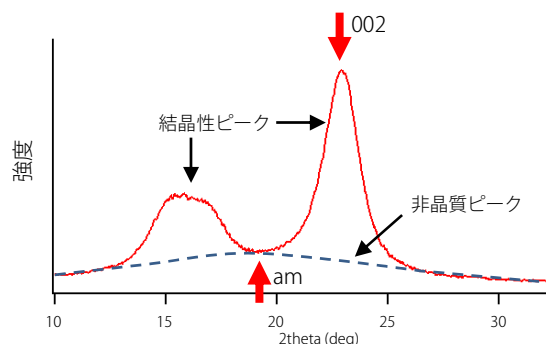


図2 CNF結晶化度計算に用いる強度値

本稿では、セルロースの結晶化度評価によく用いられてきた Segal 法 (1959) を用いました。図2の二つの結晶性ピークの谷間の強度であり非晶質ピークの高さに相当する I_{am} と 002 ピークの高さ I_{002} を用いて次式にて結晶化度 C_i (%) が求められます。

$$C_i(\%) = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{002}}\right) \times 100$$

測定した試料は市販の水分散セルロースです。繊維長が異なる5種類(A、B、C、D、E)を測定しました。

結晶化度測定

結晶化度はセルロースの化学的および物理的性質に影響をおよぼす主要な特性評価法の一つであり、たとえば強度は結晶化度とともに高くなる傾向があります。結晶化度測定の一手段として、X線回折があります。

一般的にセルロースを含む高分子は原子が規則正しく配列した結晶質と規則性の低い配列をもつ非晶質に分けられます。このような試料のX線回折波形を取得すると以下のような結晶質と非晶質からなる二つの領域をもつ波形が得られます。

試料前処理

通常水分散試料として入手できる CNF 試料の X 線回折波形を取得するために以下の手順で水分を除去したシートを作成しました。まず、試料を 10 倍程度に希釈、攪拌により均一にした後、吸引ろ過によりフィルタ上に捕集、試料のそりを防ぐために板に挟んで加圧を行い乾燥しました。



図3 水分散系セルロース (2 wt%)

前処理により得たシートの一例を以下の図 4 に示します。
(φ35 mm、0.11 g)

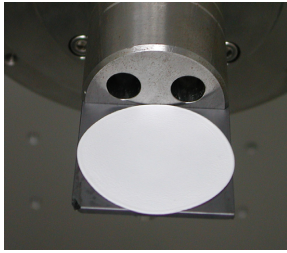


図4 無反射試料板上のセルロースシート
(φ35 mm、0.11 g)

測定条件

以下に測定条件を示します。セルロースシートは X 線を透過するため、試料板には無反射試料板を用いました。また、試料水平ゴニオメータを装備した XRD-7000 を使用しました。

表 1 測定条件

装置	XRD-7000
X 線ターゲット	Cu
管電圧-管電流	40 kV-40 mA
単色化	カウンターモノクロメータ
測定範囲	2θ : 10-32.5 度
走査速度	2 度/分
検出器	シンチレーション検出器
測定モード	連続スキャン
試料ホルダ	無反射試料板

測定結果

図 5 に 5 種類の試料の測定波形を示します。また、表 2 に Segal の式より求めた結晶化度の結果を示します。試料種別による結晶化度の違いがみられました。

表 2 結晶化度結果

試料	Ci (%)
A	84
B	86
C	76
D	77
E	82

まとめ

X 線回折により CNF の結晶化度の評価が可能であり、部材や材料としての品質管理への応用が期待されます。

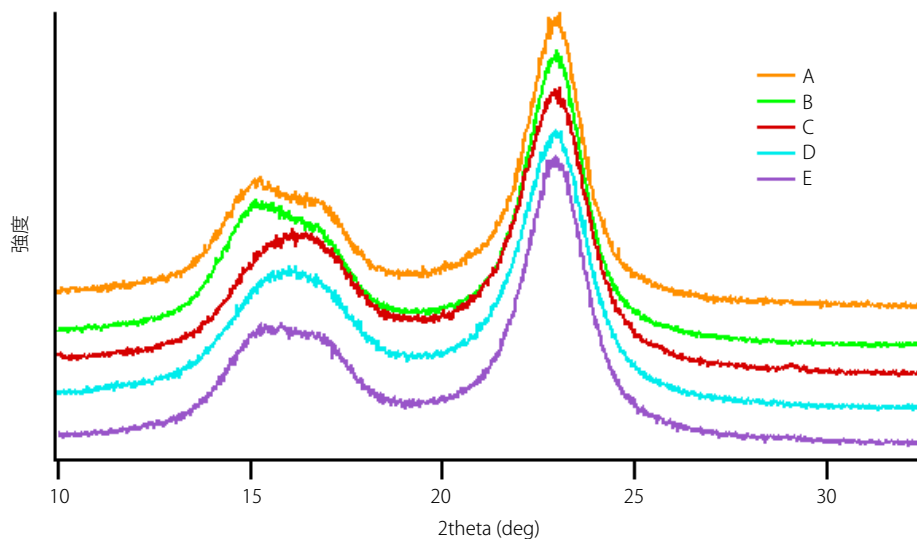


図 5 測定波形 (強度は 002 面ピークで規格化)