

セルロース/イオン液体の SAXS 測定

綿岡勲

京都工芸繊維大学 繊維学系

常温付近で液体状態の塩であるイオン液体をセルロース溶媒として利用できることが 2002 年に Roger¹⁾ によって示されて以降、セルロース溶液が注目されている。我々は分子量減少効果が少ない溶解条件でセルロースのイオン液体溶液を作成し、セルロース分子鎖が溶解した状態で直接観察できる小角 X 線散乱法 (SAXS) をもちいて、溶解したセルロース分子鎖の観察をおこなった。また、非溶媒である水とイオン液体混合溶媒の溶液中でのセルロースについても SAXS 測定したのでその結果を報告する。

試料には、イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium Acetate (EmimAc) を、セルロースとして Avicel® PH-101 (いずれも SIGMA-ALDRICH) を用いた。SAXS 測定用の試料はイオン液体中でセルロースを 80°C にて 4 時間加熱溶解し、セルロース溶液とした。また、溶液中の水分量の異なるサンプルは、飽和水蒸気下で所定時間静置することで溶液に含まれる水分量を調整した。溶液中の水分量はカールフィッシャー水分計を用いて測定した。SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory BL-6A を利用し、厚さ 20 μm の石英ガラスを窓材として張った平板セルに溶媒あるいは溶液を入れて測定を行った。測定時間は 180 秒である。

解析については棒状分子近似をおこなったが、通常の均質電子密度の棒状近似では水分量の異なる溶液におけるセルロースの散乱プロファイルの説明できなかった。そのため、Livsey²⁾ が提案した二重の円筒形状で内側と外側の電子密度が異なる棒状分子モデルを用い分子サイズを見積もった。内殻はセルロース鎖、外殻はセルロースと相互作用しているイオン液体と考えることができ、溶媒中の水分の上昇によりセルロース鎖が細く長くなり、かつセルロース近傍の EmimAc 量が減少していくことが示唆される結果を得た。また、セルロースの溶液中でのサイズが変化していることから、EmimAc 溶媒中の水分量によってセルロース分子鎖のコンフォメーションが変化していると結論づけることができる。

長時間室温で放置することでも EmimAc はセルロースを溶解する。溶解時の加熱の有無による散乱プロファイルについても先ほどと同様の検討をおこなった。得られた二重円筒モデルのパラメータを比較するとセルロース鎖に相当する内殻円筒のサイズが異なっており、セルロースに溶媒和する EmimAc と考えられる外殻円筒厚みにはあまり違いはない。非加熱試料でセルロース分子鎖が比較的コンパクトな形状をしているのは、イオン液体が高粘度であるために、溶媒分子の運動性が低く、見た目には溶解しているように見えても分子レベルでは十分に溶媒和が起こるまでにはいたらず、結果としてセルロース鎖が断面方向に広がらないコンフォメーションをとっていることを示唆する結果を得た。

参考文献

¹⁾ R. Swatloski et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4974–4975.

²⁾ I. Livsey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1987, **83(8)**, 1445-1452.