由来の異なる天然セルロースの固体構造と 塩化リチウム・アミド系溶媒への溶解性[†]

石井大輔^{***} 巽大輔^{**} 青野初^{****}
玉井伸岳^{*****} 松本孝芳^{*}

Solid Structure of Native Celluloses from Different Origins and Their Solubility in LiCl/Amide Systems

by

Daisuke ISHII^{***}, Daisuke TATSUMI^{**}, Hajime AONO^{****}, Nobutake TAMAI^{*****},
and Takayoshi MATSUMOTO^{*}

Native celluloses from different origins show variant solubility in lithium chloride/amide solvent system. The solubility of some of native cellulose is enhanced by solvent exchange procedure, namely sequential immersion in water, acetone, and amide solvents. In order to investigate the effect of the solvent exchange on the solubility and the solid structure of native celluloses, small angle X-ray scattering (SAXS), cross-polarized/magic angle spinning (CP/MAS) ¹³C solid-state NMR, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed. It was revealed from SAXS and solid-state NMR that the solvent exchange significantly affects the submicron-scale solid structure of wood and cotton celluloses. On the other hand, that of microbial and tunicate celluloses is less affected by the solvent exchange. The structural change induced by the solvent exchange is relevant to the enhancement of the solubility, which is supported by the fact that the XPS detected a vestige of dimethylacetamide (DMAc) molecules strongly absorbed on the surface of the cellulose sample even under an extreme vacuum condition.

Key words : Cellulose, Dissolution, Solid structure, SAXS, Solid-state NMR, XPS

1 緒 言

植物体の主要構成成分であるセルロースは、古くから紙や綿糸として、また化学加工によりレーヨン繊維やセロファン、アセテート繊維などの形で幅広く利用されてきた。近年では、最も大きな蓄積量を誇るバイオマスの一つとして改めて注目を集めている。¹⁾ これらの形でセルロースを工業的に利用する際、セルロースを何らかの溶媒に溶解させる過程は極めて重要である。²⁾ しかしながらセルロースは多くの汎用の有機溶媒に不溶で、かつ熱可塑性を持たないため、セルロースの溶解には二硫化炭素や銅エチレンジアミンなどの特殊な溶媒が用いられてきた。これらの溶媒は環境負荷の大きさにより近年では利用されない傾向にあり、代わって *N*-メチルモルフォリン-*N*-オキサイドなどの新規な溶媒が工業的に用いられるようになってきている。³⁾ その一方、セルロース系多糖類をベースとする新規な機能材料の研究開発が精力的に行われており、これらの研究では塩化リチウム・*N,N*-ジメチルアセトアミド (LiCl/DMAc) などの塩

化リチウム・アミド系溶媒が主に用いられている。^{4)~6)}

我々は、塩化リチウム・アミド系溶媒に対する各種セルロースの溶解性および溶液状態でのセルロースの分子特性について詳細に研究を行ってきた。その結果、由来により塩化リチウム・アミド系溶媒に対する溶解性および溶液中での分子形態が異なることや、これに起因してそれぞれが異なる溶液特性を示すことが明らかとなっている。^{7)~14)} また、セルロースを塩化リチウム・アミド溶媒に溶解させる際に前処理として必要である、セルロースを水・アセトン・アミド溶媒に順次浸す溶媒置換処理によって、セルロースのナノメートルオーダーでの固体構造や分子運動性、さらには細孔構造が変化することが明らかになった。^{15)~18)}

由来の異なる各種セルロースについては主に結晶学的観点および顕微鏡学的観点から特性化が行われてきたが、^{19)~25)} これらの研究で解明された微視的かつ静的な構造が溶解に代表される巨視的かつ動的な挙動に与える影響についてはいまだ明らかになっていない。固体

[†] 原稿受理 平成 21 年 8 月 10 日 Received Aug. 10, 2009 © 2010 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 京都大学大学院農学研究科森林科学専攻 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, Division of Forest and Biomaterials Science, Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

^{**} 正 会 員 九州大学大学院農学研究科森林資源科学部門/九州大学バイオアーキテクチャーセンター 〒812-8581 福岡市東区箱崎, Faculty of Agriculture & Bio-architecture Center, Kyushu Univ., Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581

^{***} 龍谷大学理工学部物質化学科 〒520-2194 大津市瀬田大江町, Dept. of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Ryukoku Univ., Setaohe-cho, Otsu, 520-2194

^{****} 宇部興産(株) 〒290-0045 市原市五井南海岸, Ube Industries, Ltd., Goiminamikaigan, Ichihara, 290-0045

^{*****} 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 〒770-8506 徳島市南常三島町, Dept. of Life System, Inst. of Technology and Science, The Univ. of Tokushima, Minamijohsanjima-cho, Tokushima, 770-8506

セルロースはその構造の最小単位であるマイクロフィブリルに始まり、幅広い空間スケールにわたる階層的な構造を有することが知られており、こうした固体構造と溶解性との相関は学術的にも実用的にも重要な問題である。本研究ではこうした観点から、由来の異なる各種セルロースについて、小角X線散乱および固体NMRによるナノメートルオーダーでの固体構造の評価を行い、塩化リチウム・アミド系溶媒への溶解性との相関について検討を行った。また固体表面の化学組成の分析に有効なX線光電子分光法(XPS)により溶媒置換前後のセルロースの表面分析を行い、溶媒置換処理がセルロース固体表面の化学組成に与える影響について検討を行った。

2 実 験

2・1 試料

セルロース試料として、針葉樹溶解パルプ(日本製紙提供)、コットンリンターセルロース(市販品)、マイクロビアルセルロース(=バクテリアセルロース, バイオポリマーリサーチ社提供)、そしてホヤセルロース(堀井文敬教授提供)を用いた。これらのセルロース試料は60℃で2日間真空乾燥した後、一部を水、アセトン、DMAcで順次溶媒置換処理を行い、再び60℃で2日間真空乾燥を行った。

2・2 方法

塩化リチウム・アミド溶媒への溶解性の確認は、溶媒置換乾燥を行ったセルロースを8 wt% LiCl/DMAc溶液に固形分濃度3 wt%となるように加え、室温下で静置することで行った。

CP/MAS ^{13}C 固体NMR測定にはChemagnetics CMX300を用い、室温下3 kHzでMASを行いながら測定を行った。 ^1H スピナー格子緩和時間($T_{1\rho}$)およびスピンスピン緩和時間($T_{2\rho}$)の測定にはそれぞれ反転回復法およびスピネコ法を用いた。

小角X線散乱(SAXS)測定は京都大学超強力X線回折実験室に設置の6 m点収束型SAXSカメラを用いた。²⁶⁾ 管電圧40 kV、管電流50 mAにて発生させた波長0.154 nmのCuK α 線を照射し、カメラ長約1.6 mの条件で記録した2次元SAXSパターンにつき、試料による吸収および空気散乱の補正と円環平均を施して1次元SAXSプロファイルを得た。

XPS測定は京大大学生存圏研究所所有のShimadzu/Kratos AXIS-HSを用い、1253.6 eVのMgK α 線を照射して放出される光電子のエネルギー分布からセルロース固体表面の化学組成の分析を行った。

3 結果と考察

3・1 セルロースの溶解挙動

Matsumoto ら⁷⁾が報告しているように、8 wt% LiCl/DMAcに木材パルプ、コットンセルロース、マイクロビアルセルロースは可溶であるのに対し、ホヤセルロースは不溶である。これは他のセルロースがいずれも重量平均分子量約100万前後であるのに対し、ホヤセルロースのみ重量平均分子量約400万ときわめて高分子量であること⁹⁾が影響していると考えられる。さらに、上記

Fig. 1 SAXS profiles of native celluloses.

の8 wt% LiCl/DMAcに可溶なセルロースも、溶媒置換処理を行わない場合は、8 wt% LiCl/DMAcに不溶であった。木材パルプは8 wt% LiCl/DMAcに一晩で溶解したのに対し、コットンセルロースおよびマイクロビアルセルロースは1ヶ月程度溶解に時間を要した。

3・2 小角X線散乱測定

Fig. 1に溶媒置換乾燥処理を行う前後の各種セルロースのSAXSプロファイルを示す。このプロファイルでは散乱強度 I を散乱ベクトルの大きさ $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (λ :X線の波長, θ :散乱角)に対して両対数プロットで表している。

各プロファイルにおいて、両対数プロット上で直線近似される、すなわちべき乗型の散乱パターンが観察された。このような散乱パターンは対応する空間スケールにおいて構造にフラクタル的な自己相似性があることを示唆しており、直線の傾きからフラクタル次元を次式により求めることができる。^{27), 28)}

$$I \sim q^{-d} \quad (1)$$

ただし $d = 6 - D_s$ ($2 \leq D_s < 3$), D_m ($1 \leq D_m < 3$) が成立する。 D_m , D_s はそれぞれ質量(体積)フラクタル次元お

よび表面フラクタル次元と呼ばれ、全体が自己相似な形状の物体は D_m で、表面が自己相似な形状の物体は D_s で特徴づけられる。散乱プロファイルのべき数との関係では、べきが -4 の場合は Porod 則と呼ばれる平滑な表面からの散乱を示す²⁹⁾ ので、べきが -4 から -3 の間の場合は表面の凹凸の程度を反映し、 D_s が算出される。一方べきが -3 より大きな値を取る場合は散乱体全体の形状の自己相似性を反映し、 D_m が算出される。Fig. 1 よりいずれのセルロース試料も $q < 0.31 \text{ nm}^{-1}$ ($d > 20 \text{ nm}$) の領域でべき乗型の散乱を示した。Table 1 にべきの値から求められたフラクタル次元を示す。いずれのセルロース試料においても溶媒置換前は表面フラクタル次元が求められた。これは自己相似的な構造が溶媒置換前は固体表面にのみ存在していることを示している。溶媒置換後は質量フラクタル次元が求められたことから、自己相似的な構造が固体内部まで広がったと考えられる。フラクタル次元が求められた領域はセルロースマイクロフィブリルの太さより大きな空間スケールに対応し、この領域で求められるフラクタル次元はマイクロフィブリルの凝集状態を反映すると考えられる。こうした固体構造への影響はフラクタル次元が大きく変化したコットンリンターでは大きかったと考えられるが、溶媒置換前後いずれもほぼ3に近い値であったマイクロビアルセルロースやホヤセルロースではあまり影響を受けなかったと考えられる。

以上の低 q 領域における変化に加えて、 $q > 0.31 \text{ nm}^{-1}$ の高 q 領域における散乱プロファイルについても由来による違いが見られた。即ち、木材パルプおよびコットンセルロースでは溶媒置換前にはべき乗型からのずれが大きく、 q に対する散乱強度の立ち上がりが見られたのに対し、溶媒置換後は低 q 領域のべき乗型に沿うようなプロファイルとなっている。こうした高 q 領域におけるプロファイルは試料の比表面積や細孔容積を反映し、以下のような関係式が成立することが知られている。

$$\lim_{q \rightarrow \infty} Iq^4 = K_p \equiv \frac{1}{\pi} \frac{S}{V} \frac{Q}{\phi(1-\phi)} \quad (2)$$

ここで K_p は Porod 定数と呼ばれ、 S/V は試料に含まれる細孔の比表面積、 ϕ は細孔の体積分率である。また Q はインバリエント (不変量) と呼ばれ、次式で定義される。

$$Q \equiv 2\pi^2 V \Delta\rho^2 \phi(1-\phi) = \int_0^\infty Iq^2 dq \quad (3)$$

Fig. 2 Plot of Iq^2 versus q for (a) cotton and (b) tunicate celluloses.

ここで $\Delta\rho$ は試料内外の電子密度差である。上式の右辺より、 Q は Iq^2 vs q のプロットにおけるプロットが囲む部分の面積に相当する。Fig. 2 にコットンおよびホヤセルロースにおける Iq^2 vs q のプロットを示した。コットンセルロースでは溶媒置換後のプロファイルの囲む面積が溶媒置換前より大きくなっている。このことは、溶媒置換に伴ってマイクロフィブリル間の空隙など微細な細孔の容積が増大したことを反映していると考えられる。¹⁶⁾ その一方、ホヤセルロースでは溶媒置換によるプロファイル形状の顕著な変化は見られなかったことから、その細孔構造は溶媒置換後もほとんど変化していないと考えられる。

Table 1 Characteristic of solid structure for native celluloses from different origins.

	Wood pulp		Cotton linter		Microbial cellulose		Tunicate cellulose	
	untreated	treated	untreated	treated	untreated	treated	untreated	treated
d	3.47	2.86	3.28	2.29	3.19	2.75	3.11	2.89
D_m or D_s	2.53 (D_s)	2.86 (D_m)	2.72 (D_s)	2.29 (D_m)	2.81 (D_s)	2.75 (D_m)	2.89 (D_s)	2.89 (D_m)
T_{IH}/s	2.9	1.8	2.35	2.12	2.43	2.39	2.94	2.63
$T_{2H,1}, T_{2H,1}/\mu s$	6.85, 85.1	7.36, 136	3.32, 161	13.8, 105	9.27, 181	6.20, 61.7	6.90, 38.3	8.75, 49.2
L/nm	153	107	186	86.5	113	137	144	121

Fig. 3 ^1H spin-lattice (a,b) and spin-spin (c,d) relaxation profile of cotton (a,c) and tunicate (b,d) cellulose. Filled circle: observed intensity; open circle: Gaussian component (corresponding to subscript '2' in Eq. 5; solid line: exponential component (corresponding to subscript '1' in Eq. 5; dashed line: fit for Gaussian component.

3・3 固体NMR測定

プロトンの縦磁化および横磁化の緩和挙動から、プロトンを含む分子の運動性を見積もることを試みた。固体における $T_{1\text{H}}$ および $T_{2\text{H}}$ はそれぞれ数秒および数マイ

クロ秒のオーダーの値を取り、分子運動の相関時間に関連付けられることが知られている。これらは以下の式から算出した。^{30), 31)}

$$M_L = M_L^0 \{1 - \exp(-t/T_{1\text{H}})\} \quad (4)$$

$$M_T(t) = M_{T1}(0)\exp(-t/T_{2\text{H}1}) + M_{T2}(0)\{\exp(-t/T_{2\text{H}2})^2\} \quad (5)$$

ここで M_L および M_T はそれぞれプロトンの縦磁化および横磁化の大きさを表し、(5) 式右辺の添え字 1 と 2 はそれぞれ運動性が高いもしくは低いことを表す。

Fig. 3 にコットンセルロースとホヤセルロースの ^1H スピナー格子緩和時間 ($T_{1\text{H}}$) および ^1H スピナースピナー緩和時間 ($T_{2\text{H}}$) 測定結果を示し、Table 1 に各種セルロース試料に対して得られた $T_{1\text{H}}$ および $T_{2\text{H}}$ をまとめた。いずれのセルロース試料でも溶媒置換を行うことで $T_{1\text{H}}$ は短く、 $T_{2\text{H}}$ は長くなった。これらは固体状態では分子運動の相関時間の短縮、即ち分子運動性の増大に対応する。すなわち溶媒置換を行うことでセルロースの分子運動性が増大したことが見て取れる。^{15), 17)}

またこれら緩和時間からスピン拡散距離 $L(\text{nm})$ を $L = (6D)^{1/2}$ の関係より、³¹⁾ $t = T_{1\text{H}}$ として算出した。^{30), 31)} ただし D はスピン拡散定数で、 $D = 0.13a^2/T_{2\text{H}}$ により算出した。³¹⁾ ここで a はセルロース固体におけるプロトン間の平均距離で、その値は MOLDA により 0.25 nm と算出した。¹⁵⁾ また $T_{2\text{H}}$ の値としては運動性の低い成分に帰属される $T_{2\text{H}2}$ を用いたため、ここで求められた L は運動性の低い領域のサイズを反映する。Table 1 に示したように、 L は概ね天然セルロースの酸加水分解残さの長さに対応しており、^{32)~34)} ミクロフィブリル内部において長さ方向に分布する結晶領域のサイズを反映すると考えられる。その一方、ミクロフィブリル内部においても溶媒分子が浸透することが可能な非晶領域に相当する部位が存在すると考えられる。³⁵⁾ 溶媒置換はこうしたミクロフィブリル内部における分子運動性の大きな領域を増大させ、溶媒分子の浸透を容易にすることで溶解を促進すると考えられる。しかしながら、フラクタル次元と同様、木材パルプやコットンセルロースでは緩和時間やスピン拡散距離が大きく変化したのに対し、マイクロビリアルセルロースやホヤセルロースではあまり顕著な変化は見られなかった。

マイクロビリアルセルロースやホヤセルロースはコットンセルロースや木材セルロースに比べてより高い結晶化度を有し、またより大きな断面積のミクロフィブリルをもつことが知られている。^{25), 36)} 溶媒置換処理において用いられる水、アセトン、DMAc のいずれも、常温常圧下ではセルロースの結晶内部に入り込むことはできず、専ら結晶間の非晶領域において膨潤などの作用を示す。このことを考えると、より細いミクロフィブリルを有し、また結晶化度自体もあまり高くない木材セルロースやコットンセルロースにおいて、溶媒置換がより大きな影響を示すことは容易に理解できる。その一方、結晶化度が大きく、ミクロフィブリルのサイズも大きな

Fig. 4 N1s XPS spectra of wood cellulose (dissolving pulp) treated or untreated by solvent exchange procedure.

ホヤセルロースにおいては、本実験で用いた溶媒置換はあまり溶解性の向上に寄与しないと考えられる。

3・4 XPS 測定

溶媒置換がセルロース固体表面の化学的性質や状態に及ぼす影響について XPS 測定により検討を行った。N1s 軌道電子の結合エネルギーに当たる 400 eV 付近のスペクトルを測定したところ、溶媒置換後の木材セルロースにおいて痕跡程度ではあるが 398.6 eV にブロードなピークが認められた (Fig. 4)。これはセルロース表面に吸着した DMAc の窒素原子に由来するピークと考えられ、XPS 測定における超高真空環境 ($\sim 10^{-7}$ Pa オーダー) 下でもセルロース表面に強固に結合する DMAc 分子の存在を示唆している。¹⁸⁾

一般に気乾状態でセルロースは 10% 程度の吸着水を保持しており、高温下での真空乾燥によってもこの吸着水を完全に除去することは困難といわれている。溶媒置換を行わないセルロースが塩化リチウム・アミド系溶媒に不溶なのは、こうした吸着水がセルロースとアミド分子ないし塩化リチウムとの相互作用を阻害するためと考えられる。それに対し、溶媒置換の一連の過程において、アセトンによって吸着水が除去され、かわって溶媒分子がセルロースに吸着することにより、溶解における水分子の影響が取り除かれると考えられる。そして塩化リチウム・アミド系溶媒にセルロースを加えた際に、セルロースが溶媒成分と速やかに相互作用し、セルロース分子間の水素結合が切断されて分子分散が可能となると考えられる。

4 結 論

塩化リチウム・アミド系溶媒に対して異なる溶解性を示す各種天然セルロースについて固体構造の解析を行い、溶解のための前処理である溶媒置換乾燥処理がこれら天然セルロースの固体構造に及ぼす影響に着目して溶解性との関連を検討した。SAXS 測定および固体

NMR 測定より、溶媒置換乾燥処理によってマイクロフィブリルの凝集状態が変化して細孔容積が増大し、同時にセルロースの分子運動性が増大することで、塩化リチウム・アミド系溶媒への溶解が促進されることが明らかとなった。また XPS 測定から、溶媒置換後のセルロース表面に乾燥状態でもアミド溶媒が結合していることでセルロースの塩化リチウム・アミド系溶媒に対する溶解性が向上することが示唆された。こうした溶媒置換による影響にはセルロースの由来による差が見られた。すなわち、木材セルロースおよびコットンセルロースでは固体構造が溶媒置換の影響を大きく受け、塩化リチウム・アミド系溶媒への溶解性も増大したのに対し、マイクロビアルセルロースおよびホヤセルロースの固体構造は溶媒置換によってもほとんど変化しなかった。こうした影響の違いはこれらセルロースの結晶性およびマイクロフィブリルサイズの様な微細構造と関連があると考えられる。

ホヤセルロースをご提供いただきました堀井文敬福井大学教授 (京都大学名誉教授) に、また XPS 測定にご協力いただきました今村祐嗣京都大学生存圏研究所教授、畑俊充講師および石丸謙吾博士に、さらに SAXS 測定にご協力いただきました吉崎武尚京都大学工学研究科教授にお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Saka (Ed.), "Biomass, Energy, and Environment" (2001) Industrial Publishing & Consulting, Inc..
- 2) S. B. Ross-Murphy, "Properties and uses of cellulose solutions", in "Cellulose Chemistry and Its Applications", T. P. Nevell and S. H. Zeronian (Eds.), pp.202-222 (1985) John Wiley & Sons.
- 3) H.-P. Fink, P. Weigel, H. J. Purz and J. Ganster, "Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions", Progress in Polymer Science, Vol.26, pp.1473-1524 (2001).
- 4) A. F. Turbak, "Recent developments in cellulose solvent systems", Tappi Journal, Vol.67, pp.94-96 (1984).
- 5) C. L. McCormick, P. A. Callais and B. H. Hutchinson Jr., "Solution studies of cellulose in lithium chloride and *N,N*-dimethylacetamide", Macromolecules, Vol.18, pp.2394-2401 (1985).
- 6) T. Heinze and T. Liebert, "Unconventional methods in cellulose functionalization", Progress in Polymer Science, Vol.26, pp.1689-1762 (2001).
- 7) T. Matsumoto, D. Tatsumi, N. Tamai and T. Takaki, "Solution Properties of celluloses from different biological origins in LiCl · DMAc", Cellulose, Vol.8, pp.275-282 (2001).
- 8) N. Tamai, H. Aono, D. Tatsumi and T. Matsumoto, "Differences in rheological properties of solutions of plant and bacterial cellulose in LiCl/*N,N*-dimethylacetamide", Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol.31, pp.119-130 (2003).

- 9) N. Tamai, D. Tatsumi and T. Matsumoto, "Rheological properties and molition structure of tunicate cellulose in LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone", *Biomacromolecules*, Vol.5, pp.422-432 (2004).
- 10) H. Aono, D. Tatsumi and T. Matsumoto, "Characterization of Aggregate Structure in Mercerized Cellulose/LiCl · DMAc Solution Using Light Scattering and Rheological Measurements", *Biomacromolecules*, Vol.7, pp.1311-1317 (2006).
- 11) H. Aono, N. Tamai, D. Tatsumi and T. Matsumoto, "Aggregate Structure and Rheological Properties of Mercerized Cellulose/ LiCl · DMAc Solution", *Nihon Reorogi Gakkaishi*, Vol.32, pp.169-177 (2004).
- 12) H. Aono, D. Tatsumi and T. Matsumoto, "Scaling Analysis of Cotton Cellulose/LiCl · DMAc Solution Using Light Scattering and Rheological Measurements", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics Edition*, Vol.44, pp.2155-2160 (2006).
- 13) D. Tatsumi, M. Yanagisawa and T. Matsumoto, "Rheological Properties of Blended Solutions of Tunicate and Plant Celluloses", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.53, pp.1267-1271 (2004).
- 14) D. Tatsumi, M. Okazaki, M. Funayama, K. Nakata, I. Mihara and T. Matsumoto, "Solution Properties of Cellulose (Algal), Xylan, and Lignin", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.58, pp.297-303 (2009).
- 15) D. Ishii, D. Tatsumi and T. Matsumoto, "Effect of solvent exchange on the solid structure and dissolution behavior of cellulose", *Biomacromolecules*, Vol.4, pp.1238-1243 (2003).
- 16) D. Ishii, Y. Kanazawa, D. Tatsumi and T. Matsumoto, "Effect of solvent exchange on the pore structure and dissolution behavior of cellulose", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.103, pp.3976-3984 (2007).
- 17) D. Ishii, D. Tatsumi, and T. Matsumoto, "Effect of Solvent Exchange on the Supramolecular Structure, the Molecular Mobility and the Dissolution Behavior of cellulose in LiCl/DMAc", *Carbohydrate Research*, Vol.343, pp.919-928 (2008).
- 18) D. Ishii and A. Isogai, "The residual amide content of cellulose sequentially solvent-exchanged and then vacuum-dried", *Cellulose*, Vol.15, pp.547-553 (2008).
- 19) R. H. Atalla and D. L. VanderHart, "Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms", *Science*, Vol.223, pp.283-285 (1984).
- 20) D. L. VanderHart, and R. H. Atalla, "Studies of microstructure in native celluloses using solid state ^{13}C NMR", *Macromolecules*, Vol.17, pp.1465-1472 (1984).
- 21) F. Horii, A. Hirai and R. Kitamaru, "CP/MAS ^{13}C NMR spectra of the crystalline components of native celluloses", *Macromolecules*, Vol.20, pp.2117-2120 (1987).
- 22) J. Sugiyama, R. Vuong and H. Chanzy, "Electron diffraction study of the two crystalline phases occurring in native cellulose from an agal cell wall", *Macromolecules*, Vol.24, pp.4168-4175 (1991).
- 23) M. Wada, T. Okano and J. Sugiyama, "Synchrotron-radiated X-ray and neutron diffraction study of native cellulose", *Cellulose*, Vol.4, pp.221-232 (1997).
- 24) Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy and P. Langan, "Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose Ia from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction", *Journal of the American Chemical Society*, Vol.125, pp.14300-14306 (2003).
- 25) J. Sugiyama and Y. Horikawa, "The Cellulose Microfibril and Its Polymorphs", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol.54, pp.49-57 (2008).
- 26) H. Hayashi, F. Hamada, S. Suehiro, N. Masaki, T. Ogawa and H. Miyaji, "The 6 m point-focusing small-angle X-ray scattering camera at the high-intensity X-ray laboratory of Kyoto University", *Journal of Applied Crystallography*, Vol.21, pp.330-339 (1988).
- 27) P. W. Schmidt, "Use of Scattering to Determine the Fractal Dimention", in "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry", D. Avnir (Ed.), pp.67-79 (1989) John Wiley & Sons.
- 28) H. D. Bale and P. W. Schmidt, "Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties", *Physical Review Letters*, Vol.53, pp.596-599 (1984).
- 29) G. Porod, "Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. I. Teil.", *Kolloid Zeitschrift*, Vol.124, pp.83-114 (1951).
- 30) H. Tanaka and T. Nishi, "Spin diffusion in block copolymers as studied by pulsed NMR", *Physical Review B*, Vol.33, pp.32-42 (1986).
- 31) T. T. P. Cheung, B. C. Gerstein, L. M. Ryan, R. E. Taylor and D. R. Dybowski, "High resolution ^1H solid state NMR studies of polyethyleneterephthalate", *Journal of Chemical Physics*, Vol.73, pp.6059-6067 (1980).
- 32) R. D. Preston, E. Nicolai, R. Reed and A. Millard, "An Electron Microscope Study of Cellulose in the Wall of *Valonia Ventricosa*", *Nature*, Vol.162, pp.665-667 (1948).
- 33) A. Frey-Wyssling, "The Fine Structure of Cellulose Microfibrils", *Science*, Vol.119, pp.80-82 (1954).
- 34) Y. Nishiyama, U.-J. Kim, K. S. Katsumata, R. P. May, and P. Langan, "Periodic Disorder along Cellulose Microfibrils", *Biomacromolecules*, Vol.4, pp.1013-1017 (2003).
- 35) A. Isogai, "Material Science of Cellulose", p. 17 (2001) University of Tokyo Press.
- 36) T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, and A. Isogai, "Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose", *Biomacromolecules*, Vol.7, pp.1687-1691 (2006).