

(様式第5号)

## アルカリ処理におけるセルロースの動的構造変化の追跡 Searching the dynamic structural change of cellulose during alkali treatment

宮崎未彩、巽 大輔  
Misa Miyazaki, Daisuke Tatsumi

九州大学 大学院農学研究院  
Faculty of Agriculture, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

セルロース繊維（ラミー）に水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ処理（マーセル化）を施し、処理条件を変えて広角 X 線回折（WAXD）測定に供した。マーセル化セルロースではセルロース II に典型的な回折が見られた。一方、マーセル化セルロースを DMSO 中で膨潤させたのち引っ張った試料 DMSO<sub>ex</sub>、およびこれを飽和水蒸気下で静置した試料 DMSO<sub>sv</sub> では、円弧状に広がった回折パターンを示した。これより、膨潤することによって結晶格子の傾きがよりランダムに変化したことが示唆される。

#### (English)

Alkaline treatment so called mercerization was performed to high crystalline cellulose fiber, ramie. It was measured with wide-angle X-ray diffraction (WAXD). Every WAXD profile showed that the mercerized cellulose has a cellulose II crystal. However, the WAXD profile of the DMSO<sub>ex</sub>, which is a cellulose sample mercerized and swelled in dimethyl sulfoxide, and DMSO<sub>sv</sub>, which is a DMSO<sub>ex</sub> saturated with water vapor, showed arc-like diffractions. It is suggested that the inclination of the crystal lattice was changed more randomly by swelling.

### 2. 背景と目的

セルロースのマーセル化は、染着性の向上や光沢の付与などを目的として、繊維の加工に用いられてきた。セルロースを高濃度アルカリに浸漬し、水洗、乾燥するという簡便な処理によってマーセル化セルロースは得られる。この際に、その結晶系がセルロース I からセルロース II へと固相のまま変化することが知られている。このメカニズムについて、結晶転移のプロセスを追うことで多くの検討がなされてきたが<sup>1</sup>、未だに不明な部分もある。一方、マーセル化セルロースは溶液中で未処理セルロースと比較すると凝集を起こしやすいことが示されている<sup>2</sup>。この凝集形成能がマーセル化セルロースの分子および固体構造、ひいては結晶転移メカニズムに関わっていることが推察される。

我々は、これまでにセルロース繊維の構造に関して小角 X 線散乱を用いた検討を行ってきた。そ

の結果、セルロース繊維をアルカリ処理した場合、未処理の繊維にはない長周期構造が現れることが示された。現時点では、これはラメラ状の凝集体であると考えている。凝集体の構造を明らかにするには、小角 X 線散乱測定のみでは情報が不足する。そこで、同ビームラインで広角 X 線回折を行うことで、小角散乱の結果と相補的な構造解析を目指した。

本研究では、マーセル化セルロースの特性の詳細にせまるため、調製条件の異なる試料を用意し、それらの分子および固体構造について検討するためにシンクロトロン光を用いた X 線回折を行うこととした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

セルロース試料としてラミー（苧麻）を用いた。未処理ラミーを17.5 wt%水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬し、酢酸で中和後、水洗、乾燥することで、マーセル化セルロースを得た。また、対照としてマーセル化セルロースと同様にセルロースIIの結晶系をもつ再生セルロースであるキュプラ（cupro; ベンベルグ、旭化成（株））を用いた。さらに、マーセル化セルロースを70°C DMSO中で膨潤させたのち引っ張り、洗浄、乾燥したDMSOex、DMSOexを飽和水蒸気下で静置したDMSOsvも調製した。これらの試料を、フィルムマウントに固定し、BL11において  $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長120 mm、検出にはPILATUSを用いて広角X線回折（WAXD）測定を行った（図1）。doseは1,500 sとした。

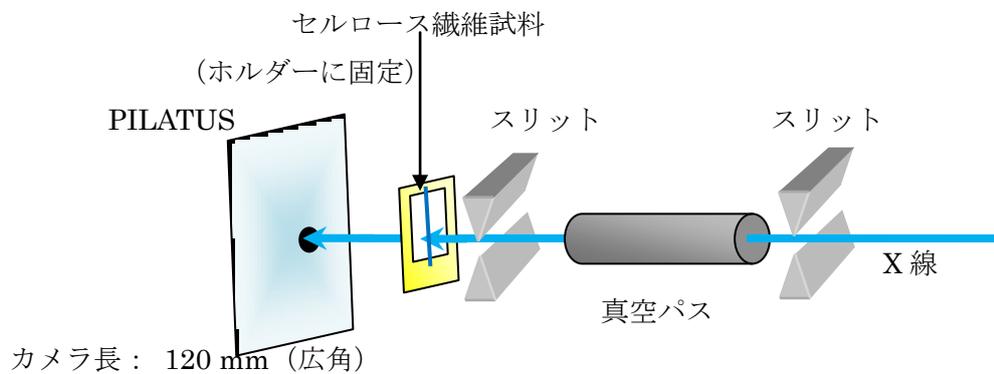


図1 実験レイアウト

### 4. 実験結果と考察

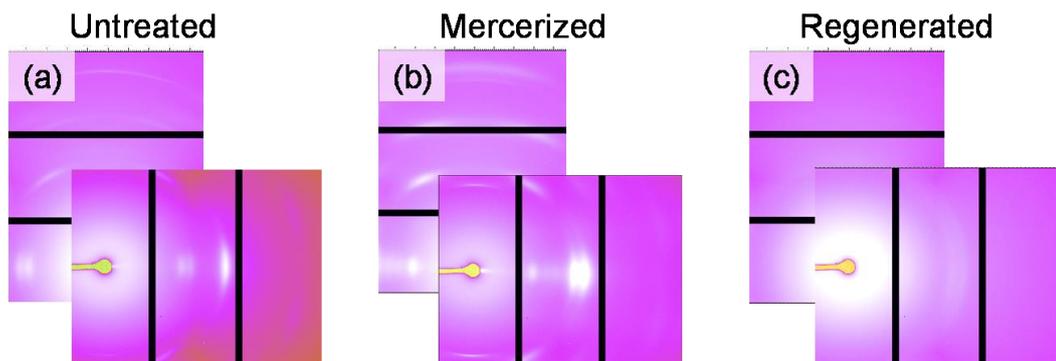


図2 ラミー繊維の WAXD プロファイル（繊維軸：縦方向）

図2に、未処理、マーセル化、再生のそれぞれの試料の WAXD の結果を示す。図において、未処理 ((a)) はセルロース I、マーセル化 ((b)) および再生 ((c)) はセルロース II の結晶系を示した。

一方、図3は処理条件の異なるマーセル化セルロースの WAXD プロファイルである。全ての試料の結晶系はセルロース II を示した。しかし、赤道方向の散乱パターンに差異がみられた。(a)では赤道面にスポット状に散乱がみられるのに対し、(b)および(c)では赤道面から円弧状に広がった回折パターンを示した。この赤道方向の散乱ピークはセルロース II 結晶の (110)、(1-10) および(020)

面に起因している。よって、赤道面の散乱の円弧状の広がり、結晶格子の c 軸の傾きがよりランダムであることを示している。よって、マーセル化後に膨潤することによって結晶格子の c 軸の傾きがより揃った状態からよりランダムに変化したことが示唆される。以上より、マーセル化によってラメラ構造が誘発されると考えているが、これは膨潤や引っ張りを経ても維持されているものの配向が低下することを示している。

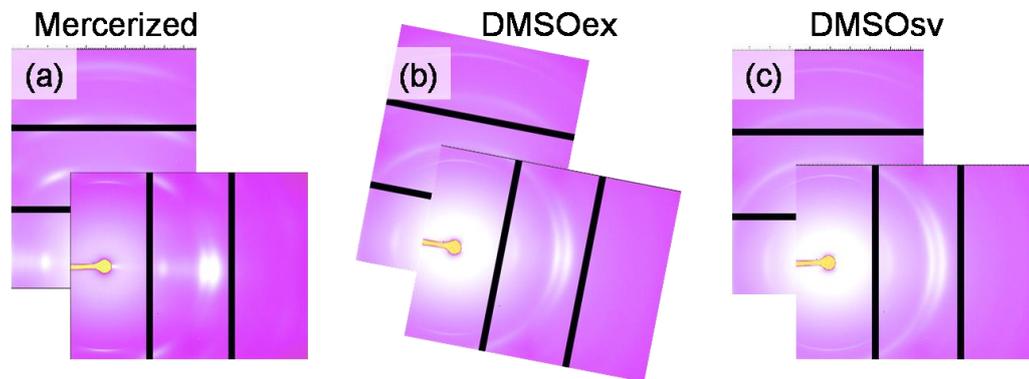


図3 処理条件の異なるラミー繊維の WAXD プロファイル（繊維軸：縦方向）

## 5. 今後の課題

引き続き、マーセル化によるセルロースの構造変化について小角散乱と広角回折を組み合わせて議論したい。また、分子構造を知るために SEC-MALS 等の他の手法とも組み合わせて考察することを検討している。

## 6. 参考文献

- [1] T. Okano and A. Sarko, “Mercerization of Cellulose. II. Alkali-Cellulose Intermediates and a Possible Mercerization Mechanism”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 325-332 (1985)
- [2] H. Aono, D. Tatsumi, T. Matsumoto, “Characterization of Aggregate Structure in Mercerized Cellulose/LiCl,DMAc Solution Using Light Scattering and Rheological Measurement”, *Biomacromolecules*, **7**, 1311-1317 (2006)

## 7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

平成 30 年度繊維学会年次大会（2018 年 6 月 13 日～ 15 日、東京）にて発表予定。

## 8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

セルロース、広角 X 線回折、繊維

## 9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2017 年度実施課題は 2019 年度末が期限となります）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期：

2020 年 3 月）