

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1710100R

BL番号：BL11

(様式第5号)

## セルロース材料における非平衡構造形成 Nonequilibrium structural formation on cellulosic materials

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、処理条件を変えて小角 X 線散乱（SAXS）測定に供した。マーセル化セルロースでは、子午線方向に長周期構造に由来する散乱が見られた。これより、マーセル化セルロースは繊維方向にラメラ構造をもつことが予想される。一方、マーセル化セルロースと同じくセルロース II の結晶構造をもつ再生セルロースではこのような長周期構造は見られなかった。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 DMSOex では子午線方向の長周期構造がより明瞭になった一方、これを飽和水蒸気下で静置した試料 DMSOsv では、子午線方向のみに限らずより広がった散乱パターンを示した。これより、膨潤でもラメラ構造は維持されるものの、その配列は処理により変化することが示唆された。

### (English)

Alkaline treatment so called mercerization was performed to high crystalline cellulose fiber, ramie. It was measured with small-angle X-ray scattering (SAXS). The SAXS profile of the mercerized cellulose had a long-periodic scattering in the meridian direction, although that of regenerated cellulose, which has cellulose II crystal as well as mercerized cellulose, had no remarkable scattering in the direction. The SAXS profile of the DMSOex, which is a cellulose sample mercerized and swelled in dimethyl sulfoxide, showed a clearer long-periodic scattering. On the contrary, DMSOsv, which is a DMSOex saturated with water vapor, showed dispersed scattering patterns. It is suggested that lamella-like structure of mercerized cellulose was maintained after swelling but the direction of it was changed depending on the treatments.

### 2. 背景と目的

我々は、これまでにセルロース溶液およびそれから調製したゲルについて小角 X 線散乱測定を行い、溶液あるいはゲルの物性を大きく左右する数十 nm オーダーの構造を明らかにしてきた<sup>[1]</sup>。これらの成果をふまえ、固体繊維の構造に関して小角 X 線散乱を用いた検討も行った。その結果、セルロース繊維をアルカリ処理した場合（マーセル化と呼ぶ）、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、これはおよそ 85 nm 程度のオーダーのラメラ状の凝集体であると

考えている。

セルロースをはじめとする多糖は、元来、凝集やゲル化を起こしやすいという性質がある<sup>2)</sup>。これは、多糖分子が本来持っている「らせんを形成しやすい」という非平衡構造形成特性に由来していると考えられる。上述のラメラ状凝集体もセルロースの非平衡構造形成に関係している可能性がある。そこで、この仮説を検証するために、本研究ではシンクロトロン光を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行うことで、数十 nm オーダーの構造解析を行うこととした。

### 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 DMSO<sub>ex</sub>、DMSO<sub>ex</sub> を飽和水蒸気下で静置した DMSO<sub>sv</sub> 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  $E = 8.0$  keV、検出には PILATUS を用いて小角 X 線回折 (SAXS) 測定を行った。なお、カメラ長は散乱強度の向上を期待して、これまでの約 2600 mm よりも短く、1138 mm とした (図 1)。これにより、 $q$  レンジは実空間でおおよそ 2~100 nm となる。dose はおおよそ 100 s とした。

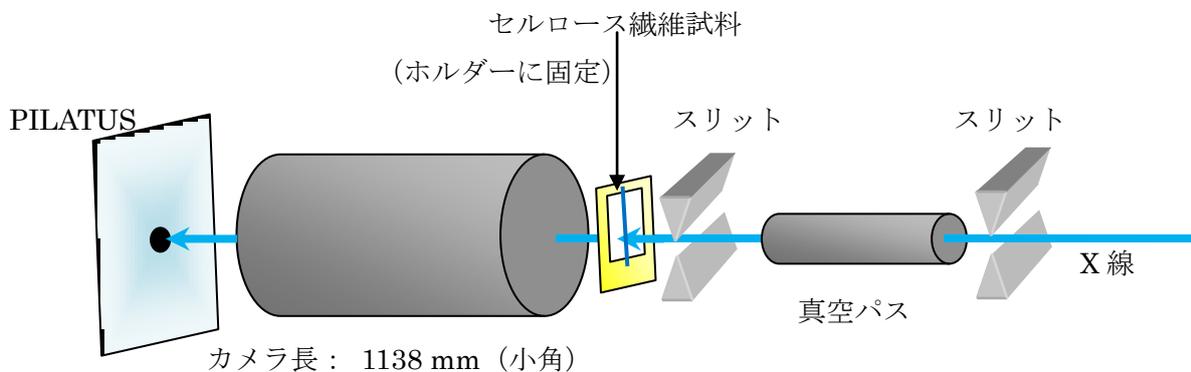


図 1 実験レイアウト

### 4. 実験結果と考察

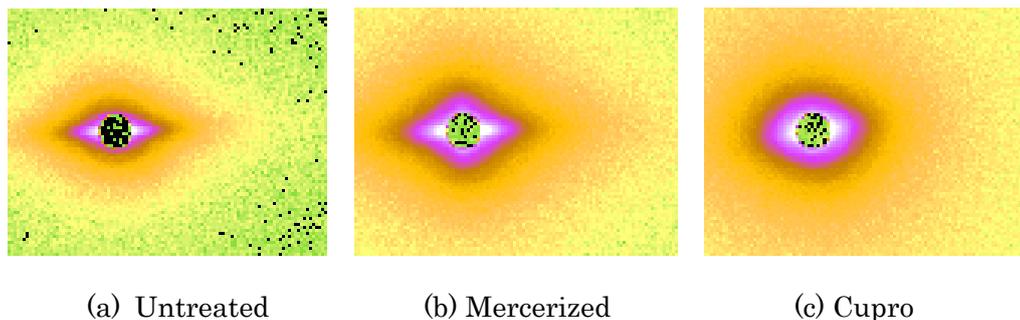


図 2 ラミー繊維の SAXS プロファイル (繊維軸: 縦方向)

図 2 に、未処理、マーセル化、再生のそれぞれの試料の SAXS 測定結果を示す。別途行った広角 X 線回折測定の結果、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。SAXS 像では、(b) のマーセル化セルロースのみ子午線方向に長周期構造が見られた。

一方、図 3 は処理条件の異なるマーセル化セルロースの SAXS 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 であったが、(b) DMSO<sub>ex</sub> および (c) DMSO<sub>sv</sub> では結晶格子の c 軸の傾きがよりランダムであることを示唆するデータを前回の利用で得ている。SAXS 像では、(b) は (a) に比べて子午線方向の長周期構造がより顕著になっているように見える。これは、膨潤溶媒中で引張ったことで、ラメラ構造がより揃った状態になったことを示唆している。一方で、(c) では子午線方向の長周

期構造が全方位に広がっていることを示唆するプロファイルを示した。これは、飽和水蒸気下に置くことで、ラメラ構造が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誘発されたラメラ構造は膨潤や引っ張りを経てもなお維持されるような構造であることを示している。

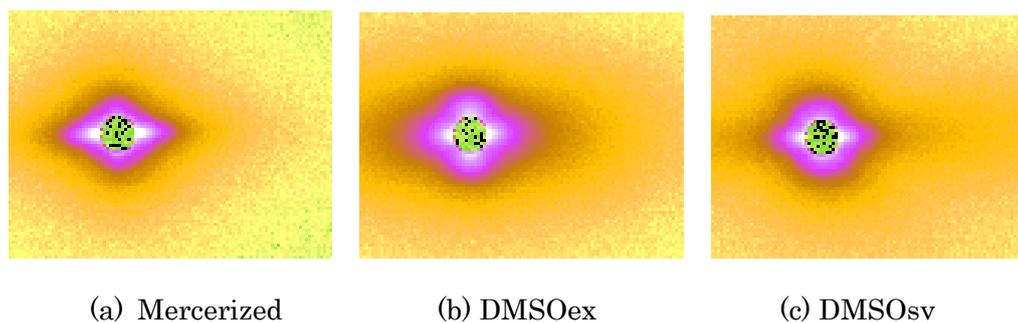


図3 処理条件の異なるラミー繊維の SAXS プロファイル (繊維軸：縦方向)

## 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検討を行う。また、ラメラ構造がどのようなエレメントの凝集から成っているかを知るために、サイズ排除クロマトグラフィと多角度光散乱を組み合わせた 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。

## 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、小角 X 線散乱、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)