

(様式第5号)

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

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の散乱像で見られる子午線方向に長周期構造に由来する散乱は、カメラ長が長い条件の方が顕著に見られた。セルロースおよび二酢酸セルロースから調製したフィルムでは、調製時のグリセリンの有無によりプロファイルが変化した。

(English)

Alkaline treatment so called mercerization was performed to 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, which is remarkably detected when longer camera length was used. The SAXS profile of cellulose/cellulose diacetate film was changed with the addition of glycerol.

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^[1]。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。なお、この長周期構造は、同じセルロース II 型の結晶構造をもつ再生セルロース（キュプラ）には見られなかった。

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^[2]。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。今回は、前回（カメラ長: 1138 mm）よりもカメラ長を大きく取り、より大きな構造の解析を試みた。合わせて、セルロースから得たフィルムについても検討した。

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。セルロースフィルムについては、セルロースおよび二酢酸セルロース（CDA）をイオン液体Tetrabutylammonium acetate（TBAA）とDMSOの混合溶媒に溶解させ、CDAの濃度が重量比で10, 20, …90 wt%となるよう混合した後に水で凝固、洗浄して作成した。これらの試料を、フィルムマウントに固定し、BL11において $E = 8.0 \text{ keV}$ 、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2650 mmとした（図1）。これにより、 q レンジは実空間でおおよそ3~300 nmとなる。doseはおおよそ100 sとした。

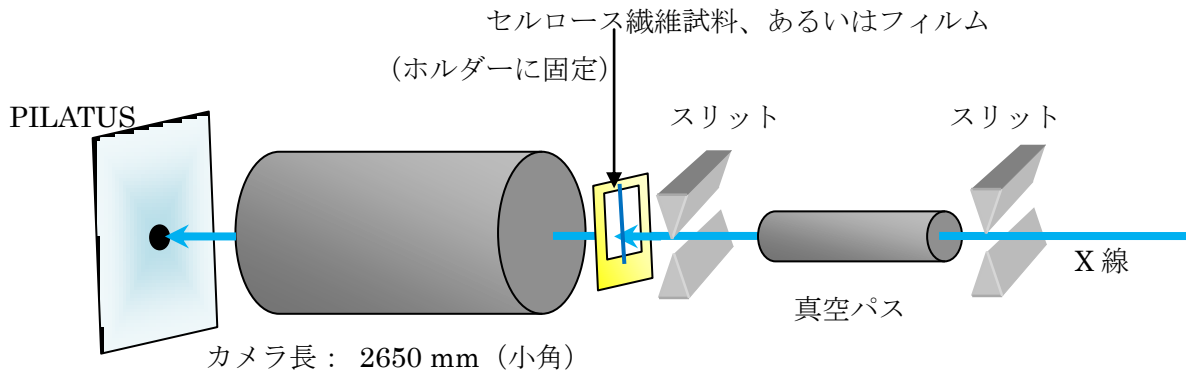


図1 実験レイアウト

4. 実験結果と考察

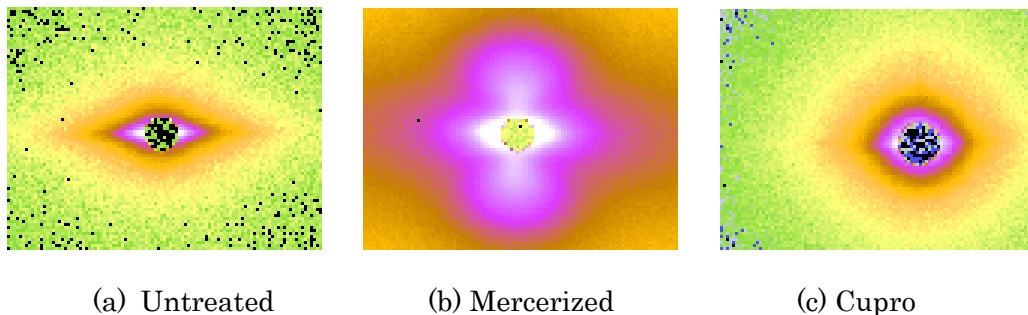
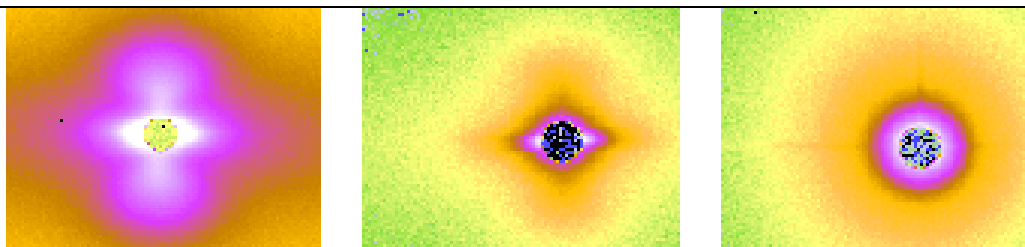


図2 ラミー繊維の SAXS プロファイル（繊維軸：縦方向）

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。前回得られたカメラ長が短い SAXS 像に比べて、(b)のマーセル化セルロースの子午線方向に長周期構造が明らかに顕著であった。つまり、より大きなオーダーでラメラ構造が顕在化するといえる。

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。前回得られたカメラ長が短い SAXS 像では、(b) DMSOex は(a)のマーセル化のみの試料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みえた。一方、今回得られた SAXS 像では、(b)よりも(a)で長周期構造が顕著であるように見えるが、カラーチャートは絶対的強度を表すわけではない。プロファイルのパターン形状が(a)および(b)でほぼ同じであるとみてよいだろう。一方で、(c)ではほぼランダムな散乱像になっていた。



(a) Mercerized

(b) DMSOex

(c) DMSOsv

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)

図4 (左図) は、セルロース/二酢酸セルロース (CDA) のブレンド溶液から調製したフィルムの SAXS 一次元像である。CDA の分率が比較的低い場合は、グリセリンの添加により散乱像が変化した (図中に矢印で示す)。これは、グリセリンがセルロースあるいは二酢酸セルロースの凝集物の間に入り込み、その結果、空隙が生成したことを示唆する。そのオーダーは、 q 値からおよそ 10~60 nm 程度であると予想される。一方、CDA 分率が高い場合は上述のような傾向は見られなかった。すなわち、グリセリンの寄与は二酢酸セルロースよりもセルロースに対して大きいことがうかがえる。

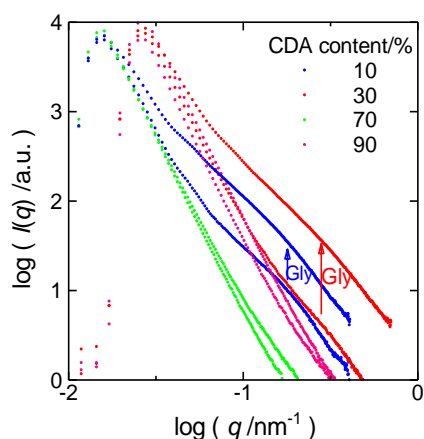


図4 (右図) は、セルロース/二酢酸セルロース (CDA) のブレンド溶液から調製したフィルムの SAXS 一次元像である。CDA の分率が高い場合は、グリセリンの添加により散乱像が変化した (図中に矢印で示す)。これは、グリセリンがセルロースあるいは二酢酸セルロースの凝集物の間に入り込み、その結果、空隙が生成したことを示唆する。そのオーダーは、 q 値からおよそ 10~60 nm 程度であると予想される。一方、CDA 分率が低い場合は上述のような傾向は見られなかった。すなわち、グリセリンの寄与は二酢酸セルロースよりもセルロースに対して大きいことがうかがえる。

図4 セルロース/二酢酸セルロース (CDA) のブレンド溶液から調製したフィルムの SAXS 一次元像

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)