(昭和55年8月15日受理)

ラミーセルロースの高次構造に対する 成長過程の影響

東京農工大学工学部 柳 徳 桓*・宮田 清 蔵

THE EFFECT OF GROWING PROCESS ON THE HIGH ORDER STRUCTURE OF RAMIE CELLULOSE

By Duk Whan Yoo* and Seizo Miyata

(Tokyo University of Agriculture and Technology,
Koganei, Tokyo 184, Japan)

The changes of high order structure of a ramie plant during the growing process were investigated by X-ray analysis. The ramie specimens were prepared from spring, summer and autumn crops of the *Boehemeria nivea* harvested in the middle region of Korea. The orientation of (040) plane was calculated by the use of the Hermann's equation. Both paracrystalline disorder ($G_H\%$) and average crystalline size were determined by the Hosemann plot of (020), (040) and (060) planes in the meridional direction. The method was used to analyze for three parts of the bast fiber bundle (bottom, medium and tip) with different growth rates.

The results are summarized as follows.

- 1) The degree of orientation of a ramie plant is much larger in the medium part than those in the bottom and tip parts.
- 2) Although the degree of orientation changes with the growth rate during growth process, it is saturated to about 0.95 when the growth rate dH/dT (cm/day) becomes 2 or 3.
- 3) The paracrystalline disorder ($G_H\%$) of medium part is smaller, indicating more perfection of crystals, than those of other parts. This tendency is the same for all the crops harvested in any seasons.

(Received August 15, 1980)

I. 緒 言

セルロース繊維の成長過程について種々の議論があるが一般には次のように考えられている。まず原形質膜の外壁に繊維素が固定し、これがセルロースのマイクロフィブリルをつくり、細胞膜を形成する。そしてマイクロフィブリルから形成される多数のラメラが細胞膜へ堆積して繊維素が成熟する。

新しい原形質が発生すると、既に生成している原形質膜はその内部に後退してゆく、この際一次膜を形成する

マイクロフィブリルは軸方向と円周方向に同時に伸張する。そのため二軸延伸に近い効果を受けることになりマイクロフィブリルは等方性となることが知られている。

一方、二次膜が形成される段階では大きい傾角のマイクロフィブリルが細胞の外側をとり囲み細胞に高い配向性を付与している。この配向性機構については多くの異なった見解があるがいずれもその根拠は十分とはいえない。但し、細胞の分裂についてその生長条件の及ぼす影響の大きい事実が認められている。

甲斐ら¹⁾は Red pine セルロースについて春材及び夏材のセルロースの微細構造を比較し、春材より夏材のセルロースの配列性が高いと報告した。また U. Mukhopadhyay ら²⁾及び A. C. Chakravarty^{3,4)}は Jute 及び Mesta セルロースに対して樹高及び成長段階について繊維素の密

*現在の所属；啓明大学校，634，韓国大邱市大明洞2139

*Present address; Keimyung University
2139 Daemyung-dong, Daegu 634, Korea

度、配向度及び結晶指数の変化に対して報告した。

一方、ラミーセルローズについても成長過程における微細構造変化が大きいことが考えられる。しかし多くの研究者は化学的に構造を変えた試料に対し構造研究を行っており^{6~14)}、成長過程における構造変化を検討した報告はない。

本研究では需要が急増する夏季用衣類素材であるラミーについて、春材、夏材及び秋材別に採取し、細胞学的な立場からはなれて、形態学的に成長過程における配向挙動を検討すると共に老化部、中央部及び先端部に対しては乱れを考慮して結晶粒の大きさ等の解析を行なった。

2. 実 験

2.1 試料採取及び作製

試料は韓国中部地方産 *Boehmeria nivea* 種ラミー茎の韌皮を用いた。一定日数経過後春材、秋材は7日間毎に、成長速度が速い夏材では5日間毎に茎の樹高を測定すると共に一部を採取した。これらの試料は通常の方法により1% NaOH溶液に2回煮沸処理し、非繊維質を除去後0.1N HClにより中和した。

Fig. 1 Fixation of fiber bundles for parallel.

(1) fiber axis (2) ramie bast (3) cementing
(4) fiber specimen

特にこの精製時においてラミー繊維束原形を保持するため図1に示すように耐アルカリ性接着剤を使用して約10 cm間隔毎に繊維束を固定した。さらに配向度測定用試料においては、太陽照射方向を考慮して茎の同一繊維軸上から作製した(図1参照)。

2.2 実験方法

2.2.1 結晶配向度

繊維軸(b軸)に関する結晶軸の配向度を求めるため(040)面による反射強度を使用した。繊維束を高度の平行性をもたせて一定の張力下で測定するため図2に示したような器具を用いた。X-線回折装置は理学電機製Ni-フィルターでろ過したCu-K α 線を使用した。

測定条件はX-線強度を35kV 30mA, Soller スリット及び受光スリットを1mm, チャートスピード10mm/min, time constant 2, フルスケール1000 cps, 2 θ を固定し, 走査速度4°/min, 方位角 $\pm 30^\circ$. 繊維試料台で測定した。これから繊維軸に関する結晶軸の配向度

Fig. 2 Stretching apparatus.

(1) crimps (2) fiber bundle (3) rule
(4) vernier (5) slide

を定量的に評価するため、Hermannsの方法¹⁶⁾に従って、次式から配向度 f_c を求めた。

すなわち、

$$f_c = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1) = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \phi \rangle \dots \quad (1)$$

$$\langle \cos^2 \phi_{040} \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

ここで、 f_c ; 配向関数

$I(\phi)$; 方位角 ϕ における(040)面の回折強度

2.2.2. 第二種の乱れと結晶の大きさ

原形質膜の外壁に逐次的にセルローズが沈着したラメラ内でのマイクロフィブリルの配列は細胞の変形の影響を強く受けるため、セルローズは局部的にParacrystalliteの不規則性を有すると考えられる。このような結晶配向の第二種の乱れを考慮して、Hosemannプロットにより結晶粒の大きさと乱れを求めた。測定には配向繊維束試料の子午線反射(020), (040)及び(060)面を用いた。この際、走査条件は配向度測定の場合と同様であるが、反射強度が特に弱い(020), (060)面の場合はscanning speed 1/4°/min, chart speed 5mm/min, time constant 16, フルスケール100 cpsで行なった。これらの反射profileからpeakの積分幅の2乗(ds)²を求めて、反射次数 m の4乗に対してHosemannのプロット¹⁶⁾を行なった。

次のHosemannの式により平均的な微結晶の大きさとparacrystal的な乱れ($G_{\Pi}\%$)を計算した。

すなわち、

$$(ds)^2 = \frac{1}{\bar{L}_{040}^2} + \frac{(\pi g_{\Pi})^4 m^4}{\bar{d}_{040}^2} \quad (3)$$

ここで、

(ds): 積分幅

$\bar{L}_{040}$: (040)面の結晶の大きさ($\text{\AA}$)

$\bar{d}_{040}$: (040)面の面間隔(Å)

g_{II} : 第二種の乱れ(%)

m : 反射次数

3. 結果及び考察

3.1 ラミー茎の高さに対する配向度の変化

春材、夏材及び秋材の結晶配向度をラミー茎の高さに対しプロットしたものが図3である。これを見ると春材、夏材及び秋材全てにおいて、配向度は同様な傾向を示している。成長過程において成長状態が良く、成長速度が速い中央部で最大値を示し、根部即ち老化部と先端部では減少する傾向を示した。

Fig. 3 Relationship between the orientation and the height of ramie plant.

前述したように、セルロースの配向を支配する要素は、主に二次膜におけるミクロフィブリルの配向である。ここで二次膜というのは一次膜の内側に沈積肥厚が起って出来たもので、繊維素の大部分を占めている。また、二次膜は S_1 、 S_2 及び S_3 の三層に形成されている。その中で、特に S_2 は細胞膜の主体をなし、多数のラメラが逐次的に堆積した厚い層である。図3の配向度の変化によって、中央部の配向度、すなわち二次膜のラメラの沈積状態が繊維軸に対して、より平行に配置されていることが考えられる。この根拠は明確ではないが、今回の実験結果で特に注目すべきことは、根部と先端部より中央部で結晶配向度が最大値を示したこと、及び春材、秋材より較して夏材のものが、より大きい配向を示したことである。そこで、これらの事実はラミーの成長速度が配向度等に影響していると考えて、次のような方法で成長速度を求めた。

樹高を5~7日間毎に測定して成長期間に対

してプロットしたものが図4である。縦軸にラミー樹高を、横軸に成長日数を示した。この成長曲線を見ると、春材、秋材のものより夏材ものの成長曲線が急激な増加を示した。また春材、夏材及び秋材全てについて、共に成長初期すなわち根部と生長点付近が中央部より成長速度が遅いことがわかる。これゆえ試料の樹高に対して成長速度 dH/dT (cm/day)を図4より計算し、また図3の配向度を成長速度に対してプロットしたものが図5である。これを見ると成長速度の増加と共に配向度も増加する傾向を示している。しかし矢印で表示した点以上では配向度は飽和傾向を示している。同様な成長曲線を示した春材、秋材については、成長速度が約2で、成長曲線が比較的急な夏材の場合は成長速度が約3で配向度の飽和を示した。また飽和配向度は全て約0.95である。これより配向度と成長速度との間に深い関係があると思われる。

さらに配向度を支配する要素については、上述の成長

Fig. 4 Growth curves during the growing process of ramie plant.

Fig. 5 Relationship between the orientation and the growth of ramie plant.

速度以外に他の要素が存在することが認められている。即ち、A. C. Chakravarty⁴⁾は jute セルロースについて成長過程中老化部で lignin, pectin 等がラメラ層内へ浸入して、生長部では未熟状態の細胞形態が安定しないため、高度の秩序性を持つことができないと推論した。それゆえ、ラミー試料の樹高を測定すると共に春材、秋材で7日間毎に、夏材で5日間毎の間隔に採取した試料に対して配向度を検討した。即ち、成長期間及び樹高が異なる試料について、老化部と生長部を除外し、秩序性の良い中央部だけについて結晶配向度を測定した。この結果を成長速度に対してプロットしたものが図6である。図5と図6を見るとほとんど同様な傾向を示した。図6についても成長速度の増加と共に配向度が増加し、やはり dH/dT 2~3 付近で飽和配向度を示した。これは図5の傾向と同様であり、配向度の成長速度依存性が存在することがわかる。

Fig. 6 Relationship between the orientation and the growth rate of ramie plant.

3.2 第二種乱れを考慮した微結晶の大きさと成長過程との関係

上述のようにラミー茎の配向度は老化部、中央部及び生長部について特徴的な挙動を示した。一方この三部分について配向度以外に結晶の大きさとミクロフィブリルの Paracrystal 的な乱れを検討した。原形質の分裂によって生じた繊維素が細胞膜壁へ逐次的に沈積した薄層をつくり、次第に厚い層の膜壁となる。また既に生成した原形質は老化し空腔をつくり、残滅してこれが老化部となる。また生長部は頂点細胞が盛んに分裂するため、未熟状態を形成する。このような細胞の残滅と未熟は微結晶の大きさと密接な関係を持つため、三部分について結晶の大きさと共に第二種の乱れを測定した。図7は春材、夏材及び秋材について三部分、即ち老化部、中央部及び生長部に対して $(ds)^2$ と反射次数 m の4乗間の関係を Hosemann 方法によりプロットしたものである。縦軸の切片により結晶の平均の大きさを求めた。また式(3)により直線の勾配から第二種乱れ($G_{II}\%$)を計算し、その結果を表1に示した。

図7から春材、夏材及び秋材間の傾角がほぼ同様な傾

Fig. 7 Relationship between the $(ds)^2$ and m^4 .
 ds : width of integral
 m : number of diffractive profile

Table 1 The values of paracrystalline disorder ($G_{II}\%$) and crystalline size calculated with (020), (040) and (060) planes in the meridional direction of ramie plant.

sample	1st. crop		2nd. crop		3rd. crop	
	$G_{II}\%$	c. s.	$G_{II}\%$	c. s.	$G_{II}\%$	c. s.
root part	2.8	91.3	2.8	85.8	2.8	91.3
medium part	2.7	92.1	2.3	85.4	1.7	92.1
tip part	3.1	90.9	3.0	86.1	3.0	92.1

c.s.: crystalline size

向を示し、また春材、夏材、秋材全てについて、成長速度が速い中央部の傾角が老化部、生長点より低い傾角を示していることがわかる。それゆえ $G_{II}(\%)$ は成長速度が速い中央部が低い値を示し、老化部、生長部の順に大きく、この傾向は春材、夏材及び秋材共に同様な傾向を示した。この結果を成長速度に対してプロットしたものが図8である。図8を見ると、 $G_{II}(\%)$ は春材、夏材、秋材全て成長速度の増加と共に減少する傾向を示した。すなわち成長速度が速い部分では結晶粒の規則性が良いことがわかる。

また、図7で直線の縦軸の切片により結晶粒の平均の大きさを求め、表1に示した。結晶粒の大きさの試料による系統的な変化は見られなかったが夏材がやや小さい傾向を示した。しかし、結晶粒の大きさは約 80~100 Å

Fig. 8 Relationship between the distortion and the growth rate of ramie plant.

程度の値であった。セルロースの結晶粒の大きさについては多くの研究者により測定され、これらの値は 50～200 Å の範囲を示している。I. Nieduszynski¹⁷⁾は X 線による測定から 59 Å, Wardrop¹⁸⁾の電子線透過法による測定から約 100 Å という値を得ており、今回の測定結果とよく一致する。

4. 総 括

ラミー茎を春材、夏材及び秋材について樹高に対して (040) 面の配向度を測定した結果、春材、夏材及び秋材共に老化部と生長部より、成長速度が速い中央部が大きい傾向を示した。これをラミー茎の成長速度に対して検討した結果、成長速度の増加と共に配向度が増加し、成長速度 2～3 で飽和配向度 ($f_c = 0.95$ 程度) を示した。

一方ラミー茎の上記三部分について春材、夏材及び秋材全て (020), (040) 及び (060) 面の反射強度から結晶の大きさと Paracrystalline 乱れ ($G_H\%$) を計算した結果、成長速度の速い中央部が老化部、生長部より結晶の完全性が高いことが認められた。また成長速度が速い夏材の微結晶の大きさが若干春材、秋材より低い値を示している。

付記：本研究を行なうにあたり、ラミー茎を提供された耕作人李用雨氏に感謝いたします。

文 献

- 1) M. Kai, M. Usuda and J. Nakano, *Mokuzai Gakkaishi*, **18**, 565 (1972)
- 2) U. Mukhopadhyay and A. C. Mukherjee, *Text. Res. J.*, **47**, 224 (1961)
- 3) A. C. Chakravarty, *J. Polym. Sci.*, **54**, Issue 160 (1961)
- 4) A. C. Chakravarty, *Text. Res. J.*, **33**, 662 (1963)
- 5) R. W. Wellwood, C. B. Sastry, M. M. Micko and L. Paszner, *Mokuzai Gakkaishi*, **21**, 272 (1975)
- 6) D. Chang, K. Miyasaka and K. Ishikawa, *Sen-i Gakkaishi*, **30**, 199 (1974)
- 7) S. H. Jeroniam, E. Menefee, *Appl. Polym. Symp.*, No. 28, 869 (1976)
- 8) P. A. Roelofsen, *Text. Res. J.*, **21**, 412 (1951)
- 9) P. K. Ray, S. C. Bay & A. C. Chakravarty, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 999 (1975)
- 10) A. Viswanathan & V. Venkatakrishnan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 785 (1969)
- 11) J. O. Warwicker, *J. Polym. Sci. A-2*, **4**, 571 (1966)
- 12) K. R. Krishna Iyer, P. Neelakantan and T. Radhakrishnan, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 1747 (1968)
- 13) K. E. Cabradilla and S. H. Zeronina, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 503 (1975)
- 14) J. Hayashi, *Sen-i Gakkaishi*, **32**, 37 (1976)
- 15) P. H. Hermanns & A. Weidinger, *J. Appl. Phys.*, **19**, 491 (1948)
- 16) R. Hosemann & W. Wilke, *Makromol. Chem.*, **118**, 230 (1968)
- 17) I. Nieduszynski and R. D. Preston, *Nature*, **225**, Jan. 17, 273 (1970)
- 18) A. B. Wardrop and H. Harada, *J. Exp. Bot.*, **16**, 356 (1965)