

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 宮本郁也 |
| 生年月日 | |
| 本籍 | 和歌山県 |
| 学位の種類 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 博乙第134号 |
| 学位授与の日付 | 平成9年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 論文博士(学位規則第4条第2項) |
| 学位授与の題目 | Studies on the Structure and Properties of Cuprammonium Cellulose (銅アンモニアセルロースの構造と性質に関する研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 石田真一郎 (副査) 中島正, 澤田達郎 中本義章, 松平光男 |

学位論文要旨

<英文要旨>

The cellulose dissolving method using so-called Schweiter reagent(aqueous cuprammonium hydroxide solution) is the oldest but still important technology in the regenerated cellulose industries, affording us to give fibers for textile having long fine denier and excellent hands properties, and membranes(hollow fiber) with controllable water flux and material separation for hemo-dialysis and virus-removing. However, much unsolved facts(dissolution mechanism of cellulose into the solvent, coagulation mechanism and so on) has been left in the cellulose dissolving technology using cuprammonium hydroxide. Under the above circumstances, we attempted to solve the problems scientifically. First, we tried to clarify the dissolved state of cellulose in cuprammonium hydroxide solution and we determined the structural changes of cellulose/cuprammonium complex during several coagulation processes in order to find out the industrially useful science-oriented technologies covering the innovative cellulose dissolution method and preparation principle for final products with specified properties.

Circular dichroism(CD) and UV spectrometric studies of cellulose and regio-selective methylcellulose(MC) in cuprammonium solution revealed that cellulose takes chelate

complex with cupric ion in the solution at C2 and C3 positions on pyranose ring. At the same time, we successfully shows that necessary molar ratio of copper/cellulose(Cu/Cell) for stable cellulose dissolution is 0.6-0.7,denying the long believed empirical value(Cu/Cell=1.0). This finding might give us to obtained the new fundamental basis for diminishing the copper amount industrially employed for the dissolution of cellulose. Next, we demonstrated for the first time that water and aq.NaOH coagulation, both being used industrially, lead to the different complex structure and viscoelastic properties for the obtained gels as medium products during coagulation process. These findings tell us that not only the dissolved state of cellulose but also the structure for the medium products should be considered to obtain final products with controlled properties.

<和文要旨>

現在、銅アンモニアセルロース溶液を湿式成形することによって得られる再生セルロース製品は衣料品,人工透析膜,ウイルス除去膜,タンパク培養用多孔体など様々な用途に用いられている。製造行程において凝固剤,成型法を任意に変えることによって目的とする構造,性能をもつ再生セルロースを得ることができる。本系では凝固初期段階に銅を大量に含むゲル状物質が形成するため,このゲル形成機構と再生後のセルロースの性能は密接に関係していることが予想されるが,これについての学術的な研究例は少ない。上出らは 銅アンモニアセルロース溶液のアセトン凝固膜の形成機構について詳細な研究を行った。その中で凝固初期過程は液-液相分離によって進行し,濃厚相で生成した一次粒子が衝突によって成長し,最終的には数百nmサイズの粒子が連なった多孔膜が形成されるという「粒子成長理論」を提案した。この解釈は液-液相分離という平衡状態が湿式凝固という非平衡系で成り立つことを前提としているが,銅アンモニアセルロース溶液の場合,銅とセルロースが錯体を形成して溶解している以上,凝固段階における錯体構造の変化という化学的かつ非可逆的な因子も考慮する必要があるというのが筆者らの考えである。銅アンモニアセルロース溶液の錯体構造については1900年代初頭にHess,Lieser,Traubeなどによって数多くの研究報告がなされたが,いずれも溶液の電気泳動,溶液から単離した固体錯体の化学組成分析など限られた手法によって得られたものである。これらの研究では溶液から錯体を単離する際の条件によって錯体構造が変化するため,銅の配位部所,銅とセルロースの結合モル比など錯体構造の詳細については研究者によって報告値が異なっており,現在もこれらについての統一見解は得られていない。

よって本研究では 1)銅アンモニアセルロース溶液中の錯体構造を明らかにし、銅、アンモニア、NaOHなど溶媒組成が錯体構造に及ぼす影響を解明すること、2)溶液を湿式凝固した際に得られるゲル形成機構を明らかにし、各種凝固剤を用いた際のゲル構造と再生セルロースとの性能との相関を明らかにすることを主たる目的とした。

銅アンモニアセルロース溶液中、銅は常磁性の Cu^{2+} の形で存在するため、NMRによる解析が困難である。よって円偏光2色性(CD)スペクトル及びUVスペクトルなどの手法を用いて溶液中の錯体構造を解析した。図1にアンモニア水、銅アンモニア水溶液、銅アンモニアセルロース溶液、aq.NaOH/セルロース溶液のUVスペクトルを示す。

600nm付近の銅イオンのd-d吸収帯はセルロースの溶解によってほとんど影響を受けないのに対して300nm付近の吸収帯はセルロースを溶解することによって著しく増加した。この吸収帯はセルロース濃度に伴って増加すること、セルロース自身にこの波長範囲に吸収はないことなどから、この吸収帯はセルロースと銅との錯体形成によって生じたCT吸収帯であると解釈した。一定セルロース濃度条件下で銅濃度を増加させるとこの吸収帯も増加したが、銅とセルロース(グルコース単位)のモル比が0.6~0.8以上になると吸収帯の強度はLevel offした。このことから、溶液中における錯体形成銅はモル比で0.6~0.8でそれ以上銅が存在しても遊離銅として溶液中に存在していることが明らかになった。この結果はセルロースの溶解に必要な最低限の銅濃度が0.6~0.8である可能性を示す重要なものである。次に銅の配位部所を明確にするためにセルロース、ランダム置換メチルセルロース(RMC)、2,3位選択置換メチルセルロース(SMC)の銅アンモニア溶液のCDスペクトルを測定した結果、RMCの場合はセルロースに比べて著しくピーク強度が小さくなり、SMCの場合はほとんどピークが認められなかった(図2参照)。このことから、銅はセルロースの2,3位の水酸基と選択的に錯体形成していることが明らかになった。

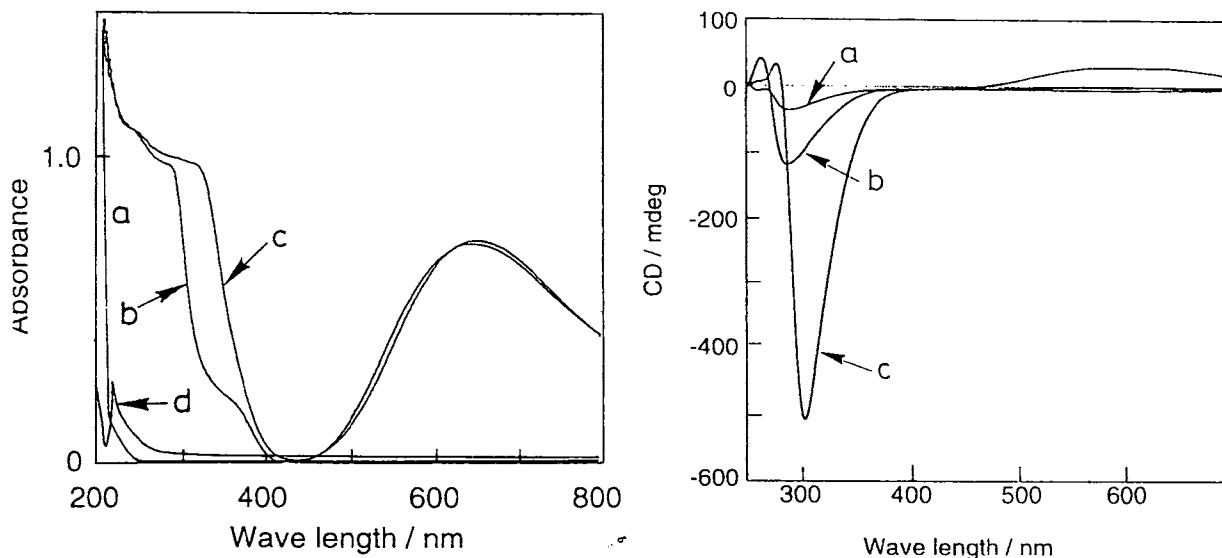


Figure 1. Absorption spectra of a)aq. NH₃ solution, Figure 2. CD spectra of cellulose/cuprammonium solution b)cuprammonium solution, c)cellulose/cuprammonium and MC/cuprammonium solution. a)SMC, b)RMC, c)cellulose solution, d)cellulose/aq. NaOH solution

次に溶媒組成としてアンモニア濃度に着目し、様々なアンモニア濃度の銅アンモニアセルロース溶液の錯体構造及び粘性挙動を調べたところ、アンモニア濃度の上昇に伴って粘度は低下するが、ある特定の臨界濃度を境にその変化率が著しく増加することを明らかにした。またその特定のアンモニア濃度で錯体の配位状態も劇的に変化することを見出した。この結果は溶液の粘度が錯体構造と密接に関連することを意味する。またセルロース濃度、重合度が粘性挙動に及ぼす影響についても検討した結果、ゼロせん断粘度 η_0 は以下の式で表示できることを初めて明らかにした。

$$\eta_0 = k \cdot C_p^{4.4 \sim 4.9} \cdot DP_v^{3.3} \cdot (NH_3/Cell)^{-0.5}$$

続いて錯体構造に及ぼすNaOH濃度(COH)の効果について検討した。本研究ではNaOH濃度を幅広く変化させてその効果を明確にするために、セルロースと銅の固液の吸着反応に着目し、化学平衡論的解析を行った。その結果、セルロース溶解度が最大となるCOHを境に銅アンミン錯体自体が解離型から非解離型に変化し、セルロースとの錯体形成反応もこれに伴って変化することを見出した。さらにこの研究で得られた「銅吸着セルロース」は分子内水素結合を銅が部分的に破壊しているため、銅セル比で0.5という非常に低い銅濃度で低アンモニア水に溶解することも同時に見出した。これは上述の溶液中での錯体形成銅の結果と合致しており、現行

の工業用銅アンモニアセルローズ溶液の銅濃度（銅セル比=1.0）を半分に減らすことが原理的に可能であることを実証するものである。またこの「銅吸着セルローズ」を酸再生して得られる再生セルローズの結晶化度,分子内水素結合度は銅吸着時のCOHに大きく依存し, $COH < 0.3 \text{ mol/l}$ の場合は高結晶性セルローズ, $COH > 0.5 \text{ mol/l}$ の場合はアモルファスセルローズが得られることを見出した。続いて銅アンモニアセルローズの濃厚溶液を湿式凝固したときの原液のゲル化挙動及びそれに伴う錯体構造の変化をCDスペクトルから検討した結果,水,アルカリ凝固の初期過程は共にゲル化によって進行するが,両者の間でゲル化速度,ゲルの弾性率は大きく異なることを見出した。またこの違いはゲル中の錯体構造の違いに基づいており,水凝固で得られるゲルは分子間水素結合によって架橋されているがアルカリ凝固の場合は銅の複核錯体を介した強固な化学架橋ゲルが得られることが明らかになった(図3参照)。

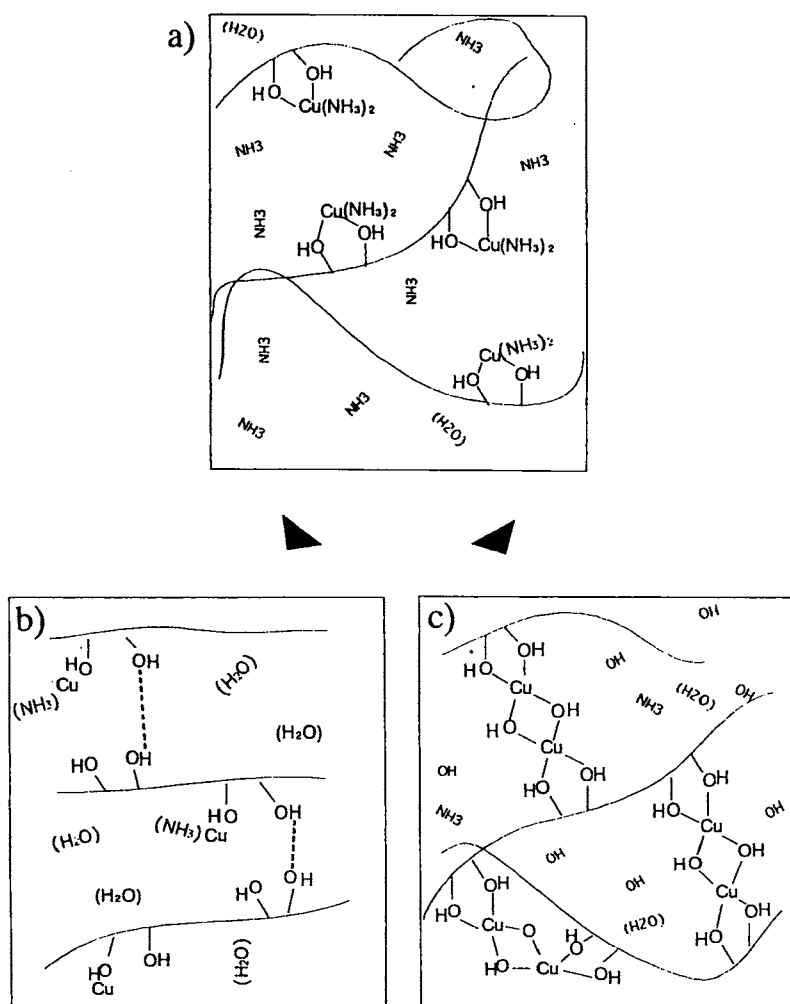


Figure 3. Schematic representation of structural change of cellulose/cuprammonium solution. a)solution, b)water c)aq. NaOH coagulation

さらに水,アルカリ以外にも様々な無機塩水溶液を凝固剤に用いた場合,得られるゲル構造は凝固剤の種類,特に無機塩のカチオン種によって大きく4種類に分類できること,再生後のセルロース膜の断面方向の孔型分布,透水性能もそれに対応して異なることを明らかにした。

総括すると本研究では銅アンモニアセルロース溶液の構造,性質は銅アンモニアセルロース錯体という化学的な因子に支配されており,湿式凝固の初期過程もこの錯体構造の変化に基づいて進行することを明らかにした。また溶媒組成,凝固剤の種類などの条件設定によって錯体構造を変化させれば,再生セルロースの構造,性能を制御することが可能であることも同時に示した。これらの基礎原理は,近い将来銅アンモニアセルロース溶液から得られる次世代型再生セルロースの製造技術に重要な貢献をすることが期待される。

学位論文の審査結果の要旨

各審査委員が提出論文の審査を行い,さらに平成9年1月24日の口頭発表の後審査会を開催し,協議の結果以下の通り判定した。

銅アンモニアセルロース溶液を湿式成形することによって得られる再生セルロースは,衣料品のほか人工腎臓用透析膜やウィルス除去膜など広く利用されているが,利用分野によって種々の性能が要求される。それらの性能は再生過程において銅を大量に含むゲル状物質が形成される機構と密接な関係があるものと考えられる。またセルロースは銅と錯体を形成して溶解しているため,ゲル形成には錯体構造との関連が極めて重要であろう。

そこで本研究では,まず銅アンモニア溶液中の錯体構造を明らかにし,次いでゲル形成機構を検討してゲル構造と再生セルロースの性能との相関を解明した。すなわちCDスペクトルやUVスペクトルから溶液中の錯体構造を解析し,銅はセルロースの2,3位の水酸基と δ 型キレート錯体を選択的に形成していることとある溶媒組成では銅がセルロースの分子間水素結合を部分的に破壊するため,かなり低い銅濃度でセルロースが溶解することを見出した。これらは工業的にも極めて有用な知見である。続いて凝固剤の種類とゲルの性能を検討し,アルカリ凝固の場合は銅錯体を介した強固な化学架橋ゲルが得られることを知った。このことは人工透析膜の設計などに基礎技術を提供するものである。

以上のように本論文で得られた基礎原理は,銅アンモニア溶液から再生セルロースを得る製造技術の改良や再生セルロースの構造・性能の制御に貢献するものとして重要であり博士(工学)論文に値するものと判定した。