

氏 名	ます だ けん じ 増 田 憲 二
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2055 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Structure and Hydrogen Bonding of Poly(vinyl alcohol) and Its Related Polymer by Solid-State $^{13}\text{C}$ and $^1\text{H}$ NMR Spectroscopy (固体 $^{13}\text{C}$ および $^1\text{H}$ NMR 法によるポリビニルアルコールおよび関連高分子の構造および水素結合に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 堀 井 文 敬 教 授 尾 崎 邦 宏 教 授 梶 慶 輔

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、立体規則性の異なるポリビニルアルコール (PVA) およびその関連高分子であるバクテリアセルロースの種々の状態における構造および水素結合について、固体高分解能  $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$  NMR 法により研究した結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景と本論文の構成を述べている。すなわち、PVA およびバクテリアセルロースの構造および水素結合を分子レベルで解析する意義を明らかにし、近年の固体 NMR 法の発展と特徴、有用性についても述べている。

第2章では、PVA の溶液中におけるコンホメーションおよび水素結合状態を明らかにするため、その凍結溶液に対する固体  $^{13}\text{C}$  NMR 解析法を開発している。凍結 PVA 溶液の固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの CH 共鳴線の形状が溶媒の違いにより大きく異なることを見出し、分子内水素結合の形成による低磁場シフトおよび  $\gamma$ -gauche 効果に基づく高磁場シフトを考慮した波形解析を行うことにより、実測の CH 共鳴線がよく再現できることを示している。また、この波形解析により得られた各共鳴線の相対強度に関して、trans および gauche コンホメーションがランダムに分布し、かつ分子内水素結合が統計的に形成すると仮定した統計的計算を行い、凍結溶液での分子内水素結合の形成確率および trans 分率を決定できることを明らかにしている。

第3章では、異なる条件下で作製したアタクチック PVA (a-PVA) フィルムに第2章と同様の固体  $^{13}\text{C}$  NMR 解析法を適用し、結晶および非晶成分の水素結合並びにコンホメーションの検討を行っている。その結果、製膜溶媒および熱処理条件の違いにより、a-PVA フィルムの結晶および非晶領域における分子内水素結合の形成確率並びに非晶領域における PVA 鎖の trans 分率は著しく異なることを明らかにしている。

第4章では、立体規則性の異なる PVA フィルムおよび主鎖を重水素化した a-PVA フィルムについて、固体高分解能  $^1\text{H}$  NMR 解析を行っている。その結果、分子内および分子間水素結合に関与した OH 基、水素結合に関与しない OH 基を分離・観測できること、水素結合に関与しない OH 基は結晶領域のみに存在すること、ガラス転移温度以上においては非晶領域に分子運動により水素結合およびコンホメーションが平均化された OH 基が出現することを明らかにしている。また、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  二次元相関 NMR 法により、a-PVA フィルムの CH 炭素の共鳴線と上記 OH 基プロトンの共鳴線の間接関係を検討し、 $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$  共鳴線の帰属に矛盾がないことを示している。

第5章では、固体高分解能  $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$  NMR 法により a-PVA フィルムの含水過程および含水状態における構造および水素結合について検討を行っている。一定の時間重水に浸漬した後、乾燥した a-PVA フィルムについて固体高分解能  $^1\text{H}$  NMR 解析を行った結果、非晶領域では分子間水素結合した OH 基水素が分子内水素結合したそれに比べてより速く重水素と交換すること、結晶領域では OH 基水素と重水素との交換は極めて遅く、水素結合状態の差異が認められないこと

を明らかにしている。また、含水状態の  $\alpha$ -PVA フィルムの固体  $^{13}\text{C}$  NMR 解析を行い、分子運動性の異なる 3つの領域における水素結合状態および分子鎖コンホメーションを明らかにしている。

第6章では、グルコース残基の C4 炭素を  $^{13}\text{C}$  エンリッチしたバクテリアセルロースを合成し、固体  $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$  スピン拡散 NMR 法によりバクテリアセルロースのマイクロフィブリル構造、とくにその構造的乱れについて検討を行っている。その結果、 $^{13}\text{C}$  スピン拡散法により結晶領域の C4 炭素と構造の乱れた成分の C4 炭素は約 1nm 以内に共存すること、 $^1\text{H}$  スピン拡散 NMR 法によりこれらの C4 炭素がマイクロフィブリル中にほぼランダムに分布していることを明らかにしている。またこれらの結果に基づいて、構造の乱れた成分は、側鎖の OH 基が関与する分子内および分子間水素結合が切断し、それに基づいてコンホメーションが乱れた成分であると推定している。

最後に総括として、本論文で得られた研究成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、立体規則性の異なるポリビニルアルコール (PVA) およびその関連高分子であるバクテリアセルロースの種々の状態における構造および水素結合について、主として固体高分解能  $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$  NMR 法により研究した結果をまとめたもので、6章からなっている。得られた主な研究成果は以下のように要約される。

(1) 溶液中での PVA のコンホメーションおよび水素結合に関する情報を得るため、凍結溶液状態における固体  $^{13}\text{C}$  NMR 解析法を開発した。すなわち、PVA 凍結溶液の CH 共鳴線の形状は溶媒に著しく依存するが、この現象は分子鎖にそって *trans* および *gauche* がランダムに分布し、分子内水素結合が統計的に形成されると仮定した構造モデルにより説明できること、この結果 *trans* 分率および分子内水素結合の形成確率を決定できることを明らかにした。

(2) 種々の条件下で作製したアタクチック PVA フィルムの水素結合およびコンホメーションについて上記解析法により検討し、製膜溶媒や熱処理条件の違いにより結晶および非晶領域の分子内水素結合の形成確率、また非晶領域の *trans* 分率は著しく異なることを明らかにした。

(3) 立体規則性の異なる PVA フィルムについて固体高分解能  $^1\text{H}$  NMR 測定を行い、それらの試料中の分子内および分子間水素結合に関与した OH 基、これらの水素結合に関与しない OH 基を分離して解析できることを明らかにした。また、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  二次元相関 NMR 法により PVA の  $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$  NMR 解析法には互いに矛盾がないことを確認した。

(4) 固体  $^{13}\text{C}$  および  $^1\text{H}$  スピン拡散 NMR 法により、酢酸菌が産生するセルロースのマイクロフィブリル中の構造的乱れについて検討を行った。その結果、これらの乱れはマイクロフィブリル内部にほぼランダムに分布していることを明らかにし、側鎖の OH 基が関与する分子内および分子間水素結合の切断と、それに基づくコンホメーション変化による乱れである可能性を指摘した。

以上本論文は、ポリビニルアルコールおよびバクテリアセルロースの種々の状態における構造と水素結合を、固体高分解能 NMR 法による新しい解析法を開発することにより明らかにしたもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。