

論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 184 号	氏 名	曾我部 啓介
学位論文題目	Diffusion Ordered Two-dimensional NMR Spectroscopy (DOSY) による合成高分子の一次構造解析		
<p>内容要旨</p> <p>Diffusion ordered two-dimensional NMR spectroscopy (DOSY) は、パルス磁場勾配を利用した一種の二次元 NMR である。複数の分子種からなる混合物の DOSY 測定を行うと、それぞれの分子種の自己拡散係数 (D) の大小によって NMR スペクトルを分離することができる。近年、DOSY は、溶液中での分子会合現象の研究や、低分子混合物の構造解析などへの応用が広がりつつあるが、合成高分子の一次構造解析に関する実際的な研究にはほとんど利用されていない。その主たる原因として、高分子の D が小さいために測定が困難であることと、合成高分子の分子量には幅広く連続的な分布があることが挙げられる。</p> <p>本学位論文では、標準的な仕様の NMR 装置を用いた DOSY の測定および解析条件を最適化し、試料調製法を工夫することによって、共重合体の組成あるいは末端基を含めた微量の異種構造など、合成高分子の実際的な一次構造解析における DOSY の可能性を明らかにした。</p> <p>第 1 章 序論では、C. S. Johnson らによる DOSY 提唱 (1993 年) から現在に至る研究の進展を概観し、高分子特性解析の観点から DOSY の測定原理について述べた。</p> <p>第 2, 3 章では、アクリル酸をモノマー単位に含む多元共重合体およびポリ乳酸末端分析への ^1H DOSY の応用について述べた。少量のアクリル酸単位や、ポリ乳酸の末端カルボキシ基およびヒドロキシ基を ^1H NMR でそのまま検出することは困難なので、アクリル酸単位のカルボキシ基などを NMR 試料管中でトリメチルシリル (TMS) 化した。この状態で DOSY 測定を行い、多元共重合体の構成モノマーの D 分布およびポリ乳酸の末端基の D 分布を評価した。</p> <p>第 4 章では、オルトギ酸メチル (MOF) を含む溶液が、ポリジメチルシロキサンおよびジフェニルシロキサナージメチルシロキサココポリマーを分解する過程を ^1H DOSY の連続測定により、はじめて in-situ で追跡した。</p> <p>第 5 章では、共通試料を用いた DOSY のラウンドロビンテストと測定条件の最適化について述べた。DOSY は、合成高分子のキャラクタリゼーションに役立つ優れた測定法であるが、得られるデータの信頼性や適切な条件設定に関する情報が十分に共有されていないのが現状である。この測定法の発展と普及のために、共通試料を用いたラウンドロビンテストの実施は有意義である。装置と測定者の相違による D の絶対値、D 軸方向のピーク分離度、スペクトルの S/N 比のばらつきなどを検討した。その結果を元に、DOSY の測定条件を見直すとともに、新しい磁場勾配の減衰法を考案した。</p> <p>以上のように本学位論文では、多元共重合体を構成するモノマーの組成分布、合成高分子に含まれる末端基等の微量の異種構造の分析、ならびに合成高分子の分解過程の in situ 測定など、合成高分子の一次構造解析に係わる問題に DOSY が有効であることを示した。また、ラウンドロビンテストを実施することにより、DOSY 測定結果の信頼性評価を試み、適切な測定条件を提案した。</p>			

論文審査の結果の要旨

報告番号	甲 先 第 184 号 氏 名	曾我部 啓介
審査委員	主査 今田 泰嗣 副査 右手 浩一 副査 河村 保彦 副査 平野 朋広	
学位論文題目 Diffusion Ordered Two-dimensional NMR Spectroscopy (DOSY) による 合成高分子の一次構造解析		
審査結果の要旨 本学位論文では、合成高分子の一次構造解析に係わる問題に対して DOSY の有効性が示されている。具体的には、アクリル系共重合体中のカルボキシ基、あるいは、ポリ乳酸の末端に存在するカルボキシ基やヒドロキシ基など、微量の異種構造の分子量依存性を DOSY で高感度に測定できること等が明らかにされている。 DOSY については、これまでに数多くの研究が発表されているが、測定に用いた装置の相違や、測定者が異なった場合の再現性等の実際的な疑問に答える研究はない。本学位論文のもう一つの学術的意義は、共通試料を用いたラウンドロビンテストを実施することにより、高分子の DOSY 測定の信頼性を初めて評価したことにある。 社会人博士課程学生として、工業的に生産されている実用的ポリマーの新しい分析法としての DOSY 法に着目し、その有用性と信頼性を明らかにしたことは、高分子分析に携わる産学の研究者に有用な知見を提供するものである。 本学位論文が博士（工学）の学位授与に値するものと判定する。		