



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | Structural Study on Water-Induced Phase Transition of Poly (ethyleneimine)   |
| Author(s)    | 橋田, 朋子   |
| Citation     | 大阪大学, 2003, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/44081">https://hdl.handle.net/11094/44081</a>  |
| rights       |  |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |   |
|---------------|---|
| 氏名            | 橋 田 朋 子   |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (理 学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 7 5 5 5 号   |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 15 年 3 月 25 日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>理学研究科高分子科学専攻  |
| 学 位 論 文 名     | Structural Study on Water-Induced Phase Transition of Poly (ethylene imine)<br>(ポリエチレンイミンの水和誘起相転移に関する構造化学的研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 則 末 尚 志<br><br>(副査)<br>教 授 青 島 貞 人    助 教 授 四 方 俊 幸    助 教 授 稲 木 良 昭                              |

#### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリエチレンイミン $\cdot$ (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub>-(PEI)は、水和により二重らせん構造の無水和物 [EI/H<sub>2</sub>O=1/0] から平面ジグザグ構造の水和物 [EI/H<sub>2</sub>O=1/0.5 (0.5 水和物)、1/1.5 (1.5 水和物)、1/2 (2 水和物)] へ転移する (Y. Chatani et al. *Macromolecules*, **14**, 315 (1981))。本研究ではこの相転移機構を分子レベルから捉えるために、分子鎖形態の変化に敏感で、また水の変化も検出できる赤外分光法を用い調べた。そして PEI の水和過程を振動スペクトルの変化として捉え、各水和物特有の結晶性バンドを決定することができた。またこれらのスペクトル変化より、試料が吸湿するにつれ、非晶バンドにも変化が生じること気づいた。この変化をより詳しく調べるために、非晶試料の水和過程を赤外、X 線測定より調べたところ、赤外、X 線ともに非晶状態から直接水和物へ結晶化する様子がみえた。つまり PEI は吸湿により結晶相で無水和物から水和物への転移を起こすと同時に、非晶相でも一部、水和物へ結晶化することが分かった。

また PEI 水和試料の加熱過程において、無水和物は約 60°C で融解するが、試料が水を含んだ状態では、加熱により水和物間での転移が生じることが分かった。例えば非晶領域に少し水を含んだ試料 (結晶相はほぼ無水和物) の場合には、加熱により無水和物から 0.5+1.5 水和物への転移が生じた。この時、水のバンド変化より 0.5、1.5 水和物の結晶水と非晶領域に含まれる水の特有のバンドをそれぞれ決定した。これらのバンド変化より、加熱により非晶領域内に含まれる弱い結合水が結晶相へ拡散し、無水和物から 0.5、1.5 水和物へ転移させていることが分かった。また非晶領域内でも一部水分子と結合し、0.5、1.5 水和物を形成する。

さらに 0.5+1.5+2 水和物の水和試料の場合では、高温で 2 水和物、0.5 水和物から 1.5 水和物への転移が生じた。また水のバンドに注目すると、0.5、1.5 水和物の水のバンド (3115 cm<sup>-1</sup>) の方が 2 水和物の水のバンド (3375 cm<sup>-1</sup>) より低波数側に現れ、0.5、1.5 水和物はより強い水素結合を形成していることが分かった。また、2 水和物試料を加熱した場合にも、高温で 1.5 水和物への転移が生じた。以上より、1.5 水和物は他の水和物に比べ安定な結晶構造であり、これは結晶構造内の強い水素結合と関係していると考えられる。しかし、2 水和物にさらに水を与えた試料の場合では、1.5 水和物への転移は生じず、2 水和物はさらに高温まで保たれた。これより、PEI の熱的性質は試料

内の水の量と強く関係していると考えられる。そこでこれらの実験データを定量的に解析し、PEIの水と温度に対する相図を作成することに成功した。この相図より、PEIの温度や水の量の変化により生じる様々な構造変化を知ることができ、さらに各結晶相の安定な温度と水の領域を知ることができた。

### 論文審査の結果の要旨

ポリエチレンイミンは、水やアルコール、さらにはDNAなど生体高分子と錯体を形成し、医学、生物学、工学の様々の分野から大きく注目されている重要な高分子物質である。このポリマーは、吸水によって無水和物および3種類の水和物の間を可逆的に転移することが20年前に見出されたが、しかし、その後、水和物間の相転移機構など様々の重要問題に関する基礎研究は全く行われてこなかった。このポリマーの無水和物は二重らせん構造をとるが、水和物では平面ジグザグ型の単鎖が充填されており、この間の相転移挙動を調べることは、DNAの二重らせん形成機構などを解き明かす上でも大事である。橋田朋子君は、X線回折および振動分光の時間分解測定に基づいてこの課題に取り組み、水和過程における構造変化および昇温降温過程における相転移挙動を詳細に検討した。その結果、無水和物および水和物に対する水および温度の効果を明瞭に示す相図を導出することに世界で初めて成功した。この相図から各水和物の熱力学的安定性などについて様々の予想が可能となり、この分野の発展への手掛かりをつかむことが出来た。以上のように、橋田君の研究はポリエチレンイミンの相転移現象について初めてその詳細を明らかにすることに成功したものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。