

氏 名	閔 泰 益 ミン テニイ イク
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 504 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	Newer Applicabilities of Thin Layer Chromatography for Polymer Characterization (高分子特性解析に関する薄層クロマトグラフィーの新しい 適用性について)
論文調査委員	(主 査) 教 授 稲 垣 博 教 授 東 村 敏 延 教 授 伊 勢 典 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高分子物質の特性解析手段として薄層クロマトグラフィー (TLC) を適用する新しい可能性をいくつかの具体的な問題を通じて探究した結果をまとめたもので、緒論を含め全7章より構成されている。

第1章は緒論で、これまでの研究を概要し、それに対する本研究の位置付けを行っている。第2章には先ず TLC 分離に及ぼす高分子鎖末端基の効果を調べた結果が述べられている。即ち、極性の高いカルボキシル基をポリスチレン (PS) 分子鎖の一端または両末端に導入した試料を合成し、これらを TLC に供した結果、吸着脱着機構に従って、末端基の差異という極めて微少な化学組成の差により完全分離が可能であることを明らかにした。

第3章で著者は前章の結果に基づき、液状ゴムの官能基分布を TLC により決定する問題を解決した方法と成果を報告している。対象とした試料はカルボキシル基または水酸基を末端にもつ市販 1,2-ポリブタジエンで、先ず、試料中で官能基を欠く成分を他成分から完全分離する可能性を見出し、更に三成分、即ち、官能基を欠く成分、一官能性及び二官能性成分に展開分離する条件を確立し、得られたクロマトグラムを水素炎イオン化検出器 (FID) を備えた新しい TLC 系を用いて簡単、確実かつ迅速に定量化することに成功した。

第4章とそれに続く二章の主題は γ -線同時照射法により種々の条件下で調製したセルロース・スチレン (ST) グラフト反応生成物の TLC による特性解析であり、実施した実験は主として各反応生成物中のセルロース主鎖を加水解し、得られた残渣 PS を TLC によりホモ PS と真の枝 PS に分離定量し、真のグラフト率を評価し、また枝 PS の分子量を決定したことである。第4章に記述されている成果の主なものは、(1) ST 濃度、照射時間または線量率を変化させ、他の条件を一定とした実験から、セルロースマトリックス内での ST の重合反応が、このような不均一系においても正常なラジカル重合機構に従って進行していること、(2)連鎖移動剤 (CCl_4) の添加効果も均一系と同様な機構で説明しうることなどが実証さ

れたことである。

第5章では加水分解残渣 PS に分取 TLC を適用し、得られたホモ PS と枝 PS の分子量が比較されている。この実験により著者は CCl_4 が存在しない系では、後者の分子量が前者のそれに比して2~3倍高いという新しい事実を見出し、その原因を推論した。他方、幹高分子、即ち、セルロースのグラフト反応中での γ -線による崩壊を検討し、ST の存在下ではかなり高い全線量においても重合度低下が生じ難いことを結論した。

第6章で著者はセルロースの γ -線化学収率をこゝで得られた反応生成物について評価し、これらの値は ST 濃度ならびに全線量の変化には無関係で、ほぼ 2.1 ± 0.2 であること、しかし、線量率を 5×10^3 r/hr 以下に低下させると急激に増大し 5.5 にも達することなど新しい知見を報告している。更に、グラフト反応生成物を三酢化して可溶性となし、TLC によってホモ PS、真の共重合体及び未反応セルロースの三成分に分離し、FID によって定量化することに成功した。この結果、実際にグラフト化されるセルロース鎖は 100 本当たり数本に過ぎないこと、また、この反応はランダムグラフト化反応機構によって説明しうることを結論した。

第7章は以上の研究で適用した FID を備えた TLC 系の性能と従来より用いられているクロマトグラム他の定量化方法のそれらとを比較した結果に関するものである。従来の方法による定量結果は展開されたスポットの移動距離によって異なる可能性のあることを実験的に指摘し、FID がより確実かつ有効であることを認めたが、同時に FID を備えた TLC 系はクロマトグラム上のスポットの形状如何により定量精度が変化する事実も見出し、その原因及び改良方法について若干の示唆を行った。

論文審査の結果の要旨

薄層クロマトグラフィー (TLC) は、今日、低分子化合物の分離ならびに同定のため欠くべからざる分析手段となっているが、その高分子化合物への適用の歴史は未だ 10 年を超えない。本論文の著者は TLC の新しい適用性の一つとして、同じ主鎖構造をもつ高分子試料が、それらの分子鎖末端基の化学構造という極めて微少な化学組成の差異に基き TLC によって識別されうるという事実を見出し、その分離機構を解明し、分離手法を確立するとともに種々な高分子系の特性解析、即ち、工業材料として注目されている液状ゴムの官能基分布決定及び γ -線同時照射法により異なる条件下で調製したセルロース・スチレン (ST) グラフト化物の分子特性決定などに適用し、高分子化学の工業及び基礎に関する諸問題をかなり明確に解決している。先ず、本論文の第2及び第3章の成果を要約すれば下記のごとくである。

(1) ポリスチレン (PS) のごとき無極性高分子に極性残基、例えばカルボキシル基または水酸基などが末端基として結合しているか否かは、試料の分子量が数十万に及ぶ場合でも TLC によって識別可能である。

(2) ブタジエンを主成分とする液状ゴムの官能基分布決定は水素炎イオン化検出器 (FID) を備えた新しい TLC 系を用いて、既存の方法に比べ格段に簡易、確実かつ迅速に行いうる。

第4章とそれに続く二章で著者は γ -線同時照射法により調製した種々のセルロース・スチレングラフト反応生成物の TLC による特性解析の問題を取り扱い、以下のごとき成果を得た。

(3) ST 濃度，照射時間または線量率を変化させ，他の条件を一定として調製した反応生成物の TLC 結果から，セルロースマトリックス内での ST 重合反応は，このような不均一系においても正常なラジカル重合機構に従って進行していることを認め，また，反応系への連鎖移動剤 (CCl_4) の添加効果も均一系におけると同様な機構で説明しうることを実証した。

(4) セルロースマトリックス内で生成した二種の PS，即ち，ホモ PS と真の枝 PS をそれら末端基の相違に基き TLC により分離分取し，これらの分子量を比較した結果， CCl_4 が存在しない系では後者の分子量が前者の 2～3 倍高いという新事実を認めた。

(5) 上記 (4) に述べた TLC 分離に関連し，枝 PS の生成量から得られる真のグラフト率を用いてセルロースの γ -線化学収率を評価し，これらの値が ST 濃度及び全線量の変化に無関係で 2.1 ± 0.2 程度であること，しかし，線量率が 10^3 r/hr のオーダーでは急激に増大し 5.5 にも達するという新しい知見を得た。

(6) グラフト反応生成物を三酢化し可溶性となった試料に TLC を適用し，ホモ PS，真の共重合体及び未反応セルロースの三成分に分離し，FID によって定量化することに成功した。この結果から，実際にグラフト化されるセルロース鎖は反応系中に存在する全分子数の数%に過ぎないこと，また，この反応はランダムグラフト化反応機構に従って進行していることを結論した。

以上要するに本論文は高分子化学の分野で従来不可能視されていた分子鎖末端基の差異による高分子分離の可能性を見出し，その条件及び適用性を確立し，かつ，高分子の特性解析ならびに高分子工業材料の品質管理の方法について新しい手段を提供したものであり，こゝに得られた成果は学術上・工業上寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。