

氏 名	神 山 文 男 かみ やま ふみ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 689 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	APPLICATION OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY TO POLYMER CHEMISTRY (薄層クロマトグラフィーの高分子化学への応用)

論文調査委員	(主 査) 教 授 稲 垣 博 教 授 西 島 安 則 教 授 中 島 章 夫
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は低分子化学の分野で常用されている薄層クロマトグラフィー (TLC) が高分子物質の分離にも適用しうることを実証した成果、ならびに、その分離機構を解明した結果をまとめたもので、序論を含み 8 章より構成されている。

高分子物質が一般に多分散性をもつことに鑑み、高分子分離技術の必要性を指摘した序論につづき、第 2 章で TLC を高分子に応用する際の実験的問題点とその指針を概説している。

第 3 章では、スチレン (ST) とメタクリル酸メチル (MMA) からなる共重合体は、TLC を用いて、その組成差により分離しうることに加え、同じ組成をもつ試料に関し、分子鎖のモノマー配列様式の差によっても分離しうことを示し、この際、分離は試料の分子量とほぼ無関係に達成されることを認めている。

第 4 章では、TLC を適用して単独重合体を分子量差にもとづいて分離する問題が取扱われ、ラジカル重合により得られたポリスチレンの分子量分布を決定するために有効な展開剤の物理化学的性質を検討し、それによって求められた結果はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるそれと良好な一致を示した。

前二章に関連して、TLC の分離が分子量に依存する場合と、しない場合のあることにつき、著者は第 5 章で分離の機構を詳細に調べている。得られた結果から、前者の場合、吸着脱着機構が、後者では、相分離機構が主として分離に作用していることを実験的に証明し、与えられた分離目的に対して選択すべき展開剤の規準を物理化学的に考察している。

第 6 章は ST-MMA ブロック共重合体の TLC における挙動を取扱ったもので、吸着機構にもとづくべき展開結果に、著しい分子量の影響を認め、この事実から試料分子が分子内相分離を起したものと推定している。

第 7 章では、シンジオタクチックならびにアタクチック PMMA の分離が試みられ、その結果によれば、目的とした分離は二成分展開剤により達成されることが示されたが、この際、立体規則性の差による

分離は明らかに試料分子量の影響をうけ、第4章で示した分離機構の例外的現象が見出された。

最後の章で、著者は二成分展開剤の特殊な挙動を調べ、吸着機構にもとづく分離に際しても、展開剤を構成する両成分溶媒の透電恒数の差の減少とともに分子量の影響が現われることを実験的に確かめ、吸着 TLC による分離のための溶媒選択の規準を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

高分子物質が一般に多分散性をもつ事実に鑑み、与えられた試料を分子量、化学組成その他、高分子鎖の一次構造の差にもとづいて分離分割しようとする試みは、その重要性にもかかわらず、今日まで余り多くなされていない。本論文の著者は、このような点を重視し、化学の分野で常用され、かつ、その有効性は無限であるともいわれている薄層クロマトグラフィー (TLC) に着目し、その高分子分離への適用性を詳しく検討した。得られた成果の主たるものは次のごとくである。

(1) 低分子の場合と同様、高分子に対しても吸着機構(I)による TLC 分離が可能であり、他方、展開剤を適当に選び薄層上で試料高分子を相平衡にもたせると、分子量差にもとづく分離が可能となる(以下、この機構をIIと略記する)。

(2) 展開剤選択の原則は、機構Iによる分離目的には試料高分子の溶媒を、IIによる際は、貧溶媒ないしは溶媒と非溶媒の混合系を用いることである。

(3) 機構Iにもとづく展開によって、共重合体の組成分布の決定、高分子鎖中のモノマー配列様式の差ならびに立体規則性度の差による分離が、分子量に殆んど関係なく達成される。

(4) しかし、二成分展開剤を用い、その両成分溶媒の透電恒数の差が小さいとき、機構Iによる分離も分子量の影響を受け、この現象は従来の吸着クロマト法の理論では説明しえない。

(5) 機構IIによれば、単独重合体の分子量分布を迅速に決定することができる。

(6) 試料高分子の分子鎖がとるコンホメーションの変化は薄層(固定相)への吸着状態に反映し、したがって、分子鎖の二次構造の変化を TLC により調べうる可能性がある。

以上の結果を要約すると、いかなる実験室においても実施可能な TLC を用い、高分子化学における分離問題が飛躍的に解決されることを明らかにしたことであり、この成果は学術上、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。