

Title	Polymer Characterization by On-line Coupling of Liquid Chromatography with Modern NMR Spectroscopy
Author(s)	新見, 亮
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42417
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	新見 亮 <small>にい み りょう</small>
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16312 号
学位授与年月日	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 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Polymer Characterization by On-line Coupling of Liquid Chromatography with Modern NMR Spectroscopy (液体クロマトグラフィーと NMR 分光法とのオンライン接続による高分子キャラクタリゼーション)
論文審査委員	(主査) 教授 北山 辰樹 (副査) 教授 岡田 正 教授 谷 一英 助教授 右手 浩一

論文内容の要旨

高分子の性質は、モノマー単位の化学構造だけでなく、分子量、立体規則性、共重合連鎖ならびに異種構造などにも依存する。一般に、高分子物質は上記の構造が異なる無数の分子種の混合物であるから、その構造情報は平均値として得られるのが普通である。しかし、高分子の構造-物性相関の解明が重要な課題となっている今日、単なる平均値ではない、総合的な構造解析法が不可欠である。本論文では、核磁気共鳴分光法(NMR)と液体クロマトグラフィー(LC)とを直接結合した「オンライン LC-NMR」が、高分子構造の不均質性を解析する優れた方法であることを示し、これを用いた新しい高分子分析の可能性について述べた。

第1章では、高分子の LC の分離モードとしては最も汎用性の高いサイズ排除クロマトグラフィーと NMR とを組み合わせた SEC-NMR を用いてポリメタクリル酸メチル (PMMA) の末端基定量を行った。これにより分子量および分子量分布が正確に測定できることを明らかにした。また、測定条件が SEC-NMR の精度と正確度に与える影響について、基礎的検討を加えた。

第2章では、工業用途のエチレン-プロピレン-ジエンエラストマーの共重合組成の分子量依存性を SEC-NMR で詳細に解析できることを実証した。このような構造情報は高分子の材料物性を調べるうえで重要であるが、その実用的な解析法は数少ない。

第3章では、SEC-NMR を用いて高分子間の会合現象を調べることにより、本法が複雑な分子会合系を研究するための有力な方法であることを示した。NMR が立体規則性分析の事実上唯一の方法であるという特徴を生かして、PMMA が溶液中で形成する高分子錯体(ステレオコンプレックス)の組成や、会合による高分子鎖の運動性の変化などを明らかにした。

第4章では、LC の新しい分離モードとして発展しつつある臨界吸着点 LC と NMR とを接続し、ポリメタクリル酸エチルの立体規則性分離とその直接測定を行った。本法により初めて実現された「立体規則性分布」の解析は、高分子特性の新しい指標として注目される。

LC-NMR が与える豊富な構造情報は、高分子の生成機構を解明する上でも有用であり、高度に構造が制御された新規高分子材料の開発につながるものと期待される。

論文審査の結果の要旨

高分子の性質は、モノマー単位の化学構造だけでなく、分子量、立体規則性、共重合連鎖ならびに異種構造などにも依存する。一般に、高分子物質は上記の構造が異なる無数の分子種の混合物であるから、これらの構造情報は平均値として得られるのが普通である。しかし、高分子の構造-物性相関の解明が重要な課題となっている今日、単なる平均値ではない、より詳細な情報を与える総合的な構造解析法が求められている。本論文は、核磁気共鳴分光法 (NMR) と液体クロマトグラフィー (LC) とを直接結合した「オンライン LC-NMR」が高分子構造の不均質性を解析する優れた方法であることを示し、これを用いた新しい高分子分析の可能性について述べたものである。

第1章では、高分子の LC の分離モードとしては最も汎用性の高いサイズ排除クロマトグラフィーと NMR とを組み合わせた「SEC-NMR」を用いてポリメタクリル酸メチル (PMMA) の末端基定量を行った結果が詳細に記述されている。これにより分子量および分子量分布が正確に測定できることが明らかにされた。また、測定条件が SEC-NMR の精度と正確度に与える影響について基礎的検討がなされ、本法を実施する際の具体的な指針が与えられている。

第2章では、高分子構造解析における実際的な問題に SEC-NMR が有用であることを示す例として、工業用途のエチレン-プロピレン-ジエンエラストマーの共重合組成の分子量依存性が解析されている。このような構造解析は高分子の材料物性を調べるうえで実用的に重要であるが、従来法に比べてはるかに短時間でかつ高い解析精度でデータを与える本法は、広範な用途が期待できる。

第3章では、SEC-NMR を用いて高分子間の会合現象を調べることにより、本法が複雑な分子会合系を研究するための有力な方法であることが示されている。NMR が立体規則性分析の事実上唯一の方法であるという特徴を生かして、立体規則性の異なる PMMA 同士が溶液中で形成する高分子錯体 (ステレオコンプレックス) の組成や、会合による高分子鎖の運動性の変化が明らかにされている。

第4章では、LC の新しい分離モードとして発展しつつある臨界吸着点 LC と NMR とを接続し、これによるポリメタクリル酸エチルの立体規則性分離とその直接検出について述べられている。本法により初めて実現された「立体規則性分布」の解析は、高分子特性の新しい指標として注目される。

LC-NMR が与える豊富な構造情報は、高分子の生成機構を解明する上でも有用であり、高度に構造が制御された新規高分子材料の開発につながるものと期待される。このように、本研究は高分子科学の基礎研究から高分子工業まで幅広い分野に貢献しうる新規性と実用性を有しており、博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。