

氏名	岩間真道 いわま まさみち
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第567号
学位授与の日付	昭和47年11月24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	ゲルパーミエーションクロマトグラフィによる高分子の 溶液論的研究
論文調査委員	(主査) 教授 倉田道夫 教授 中島章夫 教授 小野木重治

### 論文内容の要旨

この論文は高分子の分子特性を知るための手段として、最近ひろく用いられているゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下 GPC と略す）について、その問題点を溶液論的立場から究明し、GPC による解析結果をより定量的にするために行なった研究の結果をまとめたものである。本文は第1章の序論と第8章の総括を含めて、全8章から成っている。

第2章では、GPC 溶出曲線の再現性と分解能を、広い分子量範囲にわたって保持するための実験条件、すなわち測定溶液の濃度とカラムの組合わせの条件をしらべた結果をのべている。濃度の影響は 0.1~0.5 g/ml の範囲では無視できるが、カラムの組合わせ方については、ゲルの孔径が異なるカラムを幾本か連結する必要のあることを強調している。GPC カラム内における分別効果は、分子量分布の広い試料の場合、Desreux 型の分別カラム内における分別効果と同程度である。したがって、この場合には GPC 溶出曲線よりただちに信頼度の高い分子量分布を求めることが可能である。しかし、重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  の比が 1.2 以下の程度に、分布の狭い試料では、GPC 曲線から直接みちびかれる分布は、真の分布より常に広くなることが確かめられている。

第3章では、上にのべた GPC カラムにおけるブロードニング効果の原因と、その補正法についてのべている。GPC のブロードニングは、装置自身の構造によるものと、カラムに対するゲルの充填状態によるものとに分けられるが、両者の寄与は同程度であり、装置の根本的な改良を行なわない限り、それらを除去することは不可能である。しかし、このブロードニング効果が装置固有のものであり、試料高分子の種類や分子量に依存しないことは、ノンパーミエーティング溶質を利用したこの効果の消去法が可能なることを示唆する。すなわち、GPC の分別効果の効かない、きわめて高分子量の溶質の GPC 曲線から、ブロードニング効果のみによる溶出曲線の巾を評価し、その分だけを実際の GPC 曲線の巾から差し引くわけである。この方法は実際に有効であり、この補正法を適用した後に得られる分子量分布曲線は、分布の狭い試料の場合にも、超遠心沈降速度法から得られた分布と一致することが検証された。

第4章では、GPCの溶出液量と、分子量や分子のひろがりとの間の変換曲線の挙動をしらべている。すでに知られているように、分子量と溶出液量との間の変換曲線は高分子の種類により、まちまちである。これに対して、光散乱法により求められた2乗平均慣性半径 $\langle S^2 \rangle$ と溶出液量の間には、普遍変換曲線を設定することができる。これは、GPCカラム内の分離機構が、高分子鎖のひろがりによって支配されていることを示す結果である。線状高分子と星形分岐高分子に対しては、固有粘度 $[\eta]$ と分子量 $M$ の積 $Q=[\eta]M$ が、GPCにおける分離機構を支配する高分子鎖のひろがりの尺度として用いられることが、すでに知られている。線状高分子とランダム分岐高分子を比較した場合、分子量分布の相異を考慮しないと、見掛け上 $Q$ よりも $\langle S^2 \rangle$ の方が、「ひろがり」の普遍尺度としてすぐれているような結果が出る。しかし第6章でのべるように、溶出液量のピーク位置と平均位置の関係が分子量分布の形に依存することを考慮すると、GPCの分離に効くひろがりの普遍尺度は、ランダム分岐高分子の場合も $\langle S^2 \rangle$ ではなく $Q$ になることを結論している。

第5章では、種々の溶媒中でのGPC測定を行なうために、担体として、ポリスチレンゲルのかわりに溶媒力によって孔径が変化しない多孔性ガラス玉を利用する可能性をしらべている。しかし、ポリスチレンに対して④溶媒であるシクロヘキサン中での測定を試みた結果では、吸着のためポリスチレンがカラムにトラップされる現象があらわれる。ガラス玉を化学的に処理しても、吸着力を弱めることはできるが、その影響を完全に除去することはできない。これと同様な現象はポリスチレンゲルを担体とし、ポリスチレンをシクロヘキサン中で測定する場合にも見られることから、吸着の起こりやすさは、高分子と溶媒の組み合わせによって支配されると結論している。

第6章では、GPCにおける分岐高分子の挙動が直鎖高分子と異なることから、分岐度の定量を試みようとしている。第4章で問題になった普遍変換曲線での分岐高分子のずれは、試料の分子量分布の影響であることを明らかにし、この普遍変換曲線を利用すると、固有粘度と分子量の関係が既知であれば、GPCと固有粘度の測定だけから分岐度の定量が可能であることを、モデル的に重合した分岐高分子によって確かめている。さらに、第3章で示した方法により、ブロードニングの補正などを加えて、平均分子量、分子量分布、分岐度を計算するためのコンピュータープログラムを作り、分子量分布の狭いものでも精度よく定量できることを検証している。

第7章では、第6章で確立した方法の応用例として、ゴム状高分子の濃厚溶液粘度と分子特性の関連性について調べている。統計的枝分れ高分子として知られているスチレン-ブタジエン共重合体10wt%における溶液粘度は分子量の3.4乗より小さくなること、およびこの差はBuecheの理論で解釈されることを示している。ポリブタジエンの直鎖高分子と分岐高分子の溶液粘度も同じ傾向を示すことから、分岐高分子の10wt%での溶液粘度は同一分子量の直鎖高分子のそれより小さくなると結論している。ポリイソプレンの機械的素練りでは、分子切断の際に再結合が起り、分岐高分子を生ずること、ゲル部分の分子切断により可溶化したものは分岐度の大きい分岐高分子であることを明らかにしている。さらに、直鎖高分子の溶液粘度のせん断速度依存性は分子量分布の影響もふくめたGraesselyの理論とよく一致すること、分岐度の大きい分岐高分子では多少はずれる傾向があることを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は、高分子の分子特性を知るための手段として、ひろく用いられているゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下 GPC と略する）について、その問題点を溶液論的立場から究明し、GPC による高分子の特性解析をより定量的にするために行なった研究の結果をまとめたものである。主な成果は次のとおりである。

(1) GPC 溶出曲線の再現性を、広い分子量領域にわたって保持するための実験条件、すなわち、測定溶液の濃度、溶媒の流速およびカラムの組合わせなどの条件を確立し、分子量分布の広い試料に対しては、GPC 曲線よりただちに信頼度の高い分子量分布を求めうることを明らかにした。

(2) 分子量分布の狭い試料の場合には、GPC 曲線から補正なしに求められた分子量分布は、常に真の分布より広くなる。このブロードニング効果を補正するための手段として、高分子量のノンパーミエーティング溶質が参照試料として有効に利用できることを明らかにした。この補正法を適用することにより、GPC 曲線から得られる分子量分布を、超遠心沈降速度法によるものと一致させることができる。

(3) 従来、星形分岐高分子の場合には、固有粘度  $[\eta]$  と分子量  $M$  の積が、GPC 内における分子の分離を支配する分子の「有効ひろがり」に比例することが、実験的にも理論的にも認められていた。この研究では、分子量分布の効果に対する注意深い補正を行なった後、ランダム分岐高分子に対しても、同じ量  $[\eta] M$  が「有効ひろがり」の尺度として利用できることを明らかにし、ランダム分岐高分子の特性解析に GPC を利用する基礎を確立した。

(4) 上記の結果にもとづいて、GPC および固有粘度の測定結果のみから、ランダム分岐高分子の分子量分布と分岐度定量とを同時に決定する方法を確立し、これが工業的につくられた各種の合成ゴムの特性解析に有効に利用できることを明らかにした。

(5) その他、GPC の担体として、ポリスチレンゲルのかわりに、多孔性ガラス玉をもちいた場合に生じる問題点を解明し、GPC の高温利用に際しての難点を解決した。

以上、要するに、この研究は GPC を分子量分布および分岐点定量など、高分子の分子特性の解析に利用するための基礎を確立し、GPC を定量的な特性解析の手段として利用する道をひらいたものであり、その成果は学術上、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。