

博 士 論 文 要 旨

工学博士 加 藤 芳 男
(取得昭和52年6月21日, 名古屋大学)

高速・高分解能ゲルパーミエーションクロマトグラフィー に関する研究

GPC はその開発以来十数年経過し、この間多くの研究が行なわれた結果現在では高分子の分子量分布測定手段として広く使用されている。本論文は、この GPC に関する研究の結果をまとめたものであり、4章からなっている。

第1章は序論であり、GPC の歴史、原理、測定等に関して概説した。

第2章では、高速・高分解能 GPC に関する研究結果をまとめた。まず、GPC の高分解能化の方針を理論的に検討して、測定時間を長くせずに高分解能を得るためには充填剤粒子を小さくするのが最良の方法であることを示した後、従来の GPC で用いられてきた充填剤よりも小さい直径 $5\sim 10\mu$ のゲルを充填したカラムを作り GPC の分解能を検討した。2-2では、分子量分布の広さの異なる試料に対し、従来の GPC で得られる分布が真の分布とどの程度異なるかをシミュレーションにより定量的に検討し、GPC の結果の定量性を議論するにはカラムの分解能を考慮しなければならないことを示した。2-3では直径 5μ のゲルを充填したカラムを使った GPC と超遠心沈降速度法、沈澱クロマトグラフィーの分解能を、分子量の異なる二種の単分散ポリ (α -メチルスチレン) の混合物を使って検討し、従来の GPC と同一条件で測定した場合にはこの GPC の分解能は超遠心沈降速度法と同程度であり、沈澱クロマトグラフィーよりも少し高いことを示した。さらに、同じカラムを使って単分散ポリスチレンを測定し、分子量分布の狭い試料に対しても broadening effect は小さく、真の分布に近い分子量分布曲線が得られることを明らかにした。2-4では、分子量 10^6 以上の超高分子量成分に対しても十分な高分解能が得られること、および少なくとも分子量 7.6×10^6 以下の試料に対してはカラム内での高分子鎖の切断もおこらないことを確認した。2-5では、

オリゴマーに対しては高速で高分解能が得られることを示した。2-6では、内径0.83インチの大型カラムによる分取型 GPC の分別精度を検討した。一般の高分子に対しては分子量 $10^4\sim 10^6$ の広い範囲にわたって M_w/M_n が1.02~1.03というリビング重合法で得られる単分散試料と同等の分子量分布を有する区分が得られること、オリゴマーに対しては M_w/M_n が1.006~1.007 という他の方法で調製することは困難な単分散の区分が得られることを示した。さらに2-7では、高分解能カラムを使って単分散ポリスチレンを高速で測定し、一般の高分子に対しては測定時間10分以内という迅速さで、実用的に十分な精度が得られることを明らかにした。

第3章には、GPC 測定条件に関する研究結果をまとめた。GPC 測定を行なう場合の条件設定の基準が明確でなかった溶媒、溶液濃度と注入量、流速について検討した。3-2では、測定試料と熱力学的相互作用の異なる溶媒により、溶出量の濃度依存性を検討した。 θ 条件下で測定すれば溶出量は濃度に依存せず一定で、濃度ゼロへの外挿は必要でないこと、さらに、適当な θ 溶媒がない場合にはできるだけ貧溶媒を使用するほど濃度の影響が小さくなることを見いだした。同時に分解能の濃度依存性を測定し、分解能の濃度依存性も貧溶媒ほど小さく、多量の試料を分別する必要がある分取型 GPC では貧溶媒を使用するのがよいことを明らかにした。3-3では、分取型 GPC について、試料溶液の濃度と注入量の分別精度への影響を検討した。試料注入量が少ない場合には分解能は一定で、ある臨界の注入量を越えると分解能が急速に低下することを示した。さらに、分解能一定の領域では溶液注入量が少ないほど高分解能であり、できるだけ高分解能で分別する必要がある場合には溶解注入量を少なくするほどよいこと、および、溶液注入量が多いほど分解能が低下し始める臨界の試料注入量は多

く、しかも臨界点以上の領域における分解能の試料注入量依存性が小さいため、分解能は少し低くてもよいができるだけ多量の試料を分別したい場合には、少量の高濃度溶液を注入するよりも低濃度溶液を多量に注入する方がよいことを明らかにした。3-4では、高速測定のための最適流速(3/8" ϕ カラムの場合、2.5~3.0 ml/min)が存在することを証明した。

第4章には、その他の研究結果をまとめた。4-2では、従来の GPC 測定で得られる結果に対し、broadening effect を補正することにより試料の真の分子量分布を得る時の補正法に関して検討した。Ishige らのくり返しによる補正法によれば、broadening effect が大きい場合にも正確な分子量分布が得られることを明らかにした。4-3では、broadening effect の補正のために必要な均一な物質の溶出曲線の測定法を検討した。絶対測定法である Reverse-Flow Method と、標準試料の真の分子量分布を使用する間接法である Hendrickson の方

法、Tung と Runyon の方法、Hamielec と Ray の方法による結果が実験誤差の範囲内で一致することを示し、間接法により簡単に均一な物質の溶出曲線が得られることを明らかにした。4-4では、ある一つの分子量分布未知の試料に対して、 θ 溶媒で GPC と固有粘度を測定すれば、ユニバーサル検量線を試料に対する検量線に変換できることを明らかにし、実験的に確かめた。

4-5では、枝の数が異なる星型高分子の分離に対する GPC の有効性について検討した。枝の長さが同じで枝の数が異なる星型高分子は枝の数が増加しても流体力学的体積はそれほど大きくならないため、GPC による分離は困難であることが予想される。2本枝と3本枝の星型高分子の混合物を分解能の異なる三組のカラム系で測定し、これら二成分のピークを観察するためには50,000段以上の理論段数が必要であることを示し、従来の GPC では2本枝と3本枝の星型高分子の混合物は分離できないことを明らかにした。