

論文内容要約

平成 30年度入学 博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 松本 良憲



論文題目 SEC-MALSの新較正法の開発と線状および長鎖分岐高分子の精密基礎物性解析

第一章では本研究の背景および目的について詳細に述べている。高分子特性解析の現状、分岐高分子の特性解析の重要性を述べた後、分岐高分子の特性解析における課題を示す。さらに課題を解決するためには、まずBB効果を考慮したSEC-MALSの検出器間体積(IDV)決定法の開発が必要であることを示す。

第二章では、IDVの測定誤差を最小化した精密測定法の開発について記述する。分子量分布が狭い標準ポリスチレン(PS)を用いて、分子量、流速 U 、カラム充填剤径 d_p がBB効果やIDV値に与える影響を評価した。カラム内とMALS-RI検出器間におけるそれぞれのBB効果を詳細に解析した結果、前者は U 、後者は分子量に強く依存し、両者を最小化した時に、分離が最大化され、信頼性の高いIDV値が得られることが明示された。本手法により得られたIDV値を用いた精密解析では、従来法に対し、数平均分子量や微分重量分布関数の絶対値を高精度で特性化可能であったことを説明する。

第三章では、第二章で構築した新しいSEC-MALSセットアップ法を用いて、分子量分布が狭い標準PSに対して、 M_w 、 U 、及び d_p が溶出挙動に与える影響を評価し、分岐高分子で見られるようなサイズ排除機構によらない異常な分離機構、すなわち溶出遅れがないか評価した。 $M_w \geq$ 約40万では、ピークトップ溶出体積(RV_p)が U とともに増大する異常な溶出挙動が確認され、 U をゼロに外挿することで異常溶出が抑制され、理想的な溶出がされると考えられた。異常溶出の程度は RV_p の U 依存性から評価された。異常溶出の程度に与える M_w と d_p の影響を詳細に評価し、分岐高分子との類似点を確認された。線状高分子に見られる異常な溶出挙動のメカニズムを考察し、異常溶出は充填剤粒子間を通過した巨大分子が、せん断変形を受けることで、充填剤細孔内に入りやすくなり、溶出が遅れたためであると推定された。標準PSの異常溶出の程度は、高分子鎖がせん断変形を受けた際の“軸変形比”として定量化され、軸変形比は多分散PSの異常溶出挙動を回避するための指標として利用可能であることがわかった。

第四章では、ランダム型の長鎖分岐を有するPSの精密特性解析を行った。ランダム分岐PSの異常溶出挙動のメカニズムは線状高分子と同様であり、異常な溶出挙動は、低流速、または充填剤径を大きくすることで回避できることがわかった。

第五章では、本研究の統括および今後の展望について述べる。本研究を通して開発された、SEC-MALSの検出器間体積(IDV)の新較正法によって、標準試料の M_w や $\langle S^2 \rangle$ のみならず、 M_n や微分重量分布関数を高精度で評価できることが可能となった。また、ランダム分岐高分子で見られる異常な溶出挙動は、線状高分子においても生じることを示した。さらに、異常溶出のメカニズムを解明し、回避する手法を提案した。本研究の成果によって、これまで評価困難であった線状及び長鎖分岐高分子の特性解析が可能となり、高分子材料の開発、発展に寄与できるものと確信される。