



Title	超遠心沈降速度法による糸状高分子物質の分子量分布の研究
Author(s)	本間, 輝武
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28678
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	本間輝武
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 540 号
学位授与の日付	昭和 39 年 3 月 26 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	超遠心沈降速度法による糸状高分子物質の分子量分布の研究
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 藤田 博 教授 広田 鋼蔵 教授 村橋 俊介 教授 角戸 正夫

論文内容の要旨

糸状高分子物質の分子量分布の測定を超遠心沈降速度法によって比較的簡単に、しかも精度高くおこなう目的で、まず、分子量分布の狭いポリスチレンを用いて、その θ 点 (シクロヘキサン溶液, 35°C) における沈降挙動を調べた。その結果、沈降係数の濃度依存性は完全に零とはならないが、比較的小さいので、 θ 点での測定を利用すれば精度高く分子量分布が求められる事がわかった。そこで前記ポリスチレン試料の分子量分布を θ 点における超遠心沈降速度法から求めた。えられた結果を他の方法、或いは他の研究者によってえられた結果と比較して良い一致を認めた。

ついでスチレンーブタジエン共重合合成ゴムについても 同様の目的及び方法で分子量分布の測定をおこなった。このために、まずスチレンーブタジエンゴムの θ 溶媒を探索し、メチルノルマルプロピルケトンが 21°C の θ 点をもつことを見出した。又、比屈折率増加及び比重測定によって、この溶媒が超遠心沈降実験に対して適当であることを確めた。つぎに、分別試料を用いて超遠心沈降速度実験をおこない、 θ 点では沈降係数の濃度依存性が認められないことを知った。沈降定数分布曲線及び θ 点での粘度測定から求まる極限粘度から、沈降定数、極限粘度、分子量に関する Flory の理論を利用して沈降定数と分子量の関係を見出した。この関係によって沈降定数分布曲線から分子量分布曲線を計算することができる。以上の方法によってスチレンーブタジエンゴムの分子量分布の測定をおこなった。

論文の審査結果の要旨

本間君の論文は「超遠心沈降速度法による糸状高分子物質の分子量分布の研究」と題するものである。高分子物質は、低分子物質と異なり、分子量的に均一でなく、いわゆる分子量分布をもつ。このことが高分子の基礎研究の障害になっていると同時に、高分子物質を材料物質として使用する時に利益をもたらすこ

とにもなっている。従って、試料高分子の平均の分子量ばかりでなく、その中の分子量の分布について正確な知識を得ることは大変重要なこととされている。しかし、分子量分布を定めることは決して容易でない。従来の化学的分別法は非常に多くの労力と時間、それに相当な経験を必要とする。超遠心機を用いる方法は高分子溶液の通性である強い熱力学的非理想性のために種々の困難を生じ実用的に用いられるまでに到っていなかった。ところが、最近 Cantow らによつていわゆる θ 溶媒中では熱力学的非理想性が消えるばかりか沈降係数の濃度変化も消失することが見出され、超遠心沈降法による分子量測定に大きな希望がもたらされた。すなわち、 θ 溶媒を用いて沈降実験を行なえば、データーの濃度 0 への補外が容易または不要になるばかりか、結果の精度が非常に上ることである。

本間君はこの点に着目し、 θ 溶媒中での沈降の模様、およびそのデータを解析して分子量分布を決定する方法について詳細な研究を行なった。試料としてはアニオン重合で作られた非常に分布の狭いポリスチレン (PSt) 三種 (いずれも IUPAC より国際共同測定のために配布されたもの)、熱重合による分布の広い PSt、ブタジエンとステレンの共重合物 (SBR と称せられる汎用合成ゴム) である。PSt については従来からよく知られているサイクロヘキサン、35°C を θ 溶媒として用いた。SBR については従来 θ 溶媒が知られていなかったが、この研究で二つの θ 溶媒を見つけた。その一つメチル・ノルマル・プロピル・ケトン (MNPK)、21°C において沈降測定を行った。

結果として、たとえば、

- (i) θ 溶媒中で沈降係数の濃度依存性は必ずしも消失しないが、非常に小さい。これは本間君と独立に行なわれた米国の二、三の学者の結果と一致する。
- (ii) 本研究で展開した新しい計算法を用いると、 θ 溶媒中の沈降界面曲線から二日程度の作業で試料ポリスチレンの分子量分布を決定出来る。
- (iii) えられた分布曲線からカラム・クロマト法でえられる分布曲線は分布曲線が非常に鋭い時には間違った結果を与えることがわかった。

この外、 θ 溶媒中の沈降について色々の面白いな知見がえられている。たとえば、圧力効果。

以上の研究は高分子物質の分子量分布決定について重要な寄与をなしたものといえる。実際、本間君の方法によって、少なくとも本研究で取扱われた二種の高分子に関しては、試料高分子の分子量分布がほとんど routinely に求められるようになり、実用的に用いられはじめている。本間君はこれまで高分子電解質の溶液粘度に関する優れた論文も発表しており、また魚類インシュリンに関する蛋白化学の研究も幾つか報告している。これらを考えあわせこの論文は理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。