



Title	溶液中の高分子構造解析法に関する研究
Author(s)	寶崎, 達也
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37759
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	ほう 寶	さき 崎	たつ 達	や 也
博士の専攻分野 の 名 称	博	士	(工	学)
学位記番号	第	10000	号	
学位授与年月日	平成	4年	1月	22日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
学位論文名	溶液中の高分子構造解析法に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授	笠井 暢民		
	(副査) 教授	松田 治和	教授	大城 芳樹
	教授	園田 昇	教授	坂田 祥光
	教授	竹本 喜一	教授	村井 真二
			教授	坂田 祥光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は溶液中の巨大高分子の構造情報，例えば分子量及び分子量分布，あるいは粒状分子の形や大きさに関係する慣性半径，分子構造などの知見を得るための，ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)とX線小角散乱の二つの方法をもとに，他の新しい測定機器を組合わせて，天然，合成高分子のキャラクタリゼーションを細かに，かつ迅速，簡易に行うことを可能にしたもので，次の6章より構成されている。

第1章は序論で，本研究の動機と構成について概述している。

第2章以下第4章まではGPCを主な手段として，新しく発達した種々の測定機器をこれに組み合わせ，合成高分子のキャラクタリゼーションを木目細かに，かつ迅速，簡易に行うことを可能にした。

特に，第2章ではこれまでのUV検出器あるいは示差屈折計を用いて溶液の濃度を検出していたGPCでは，せいぜい150℃までしか測定できなかったものを，測定装置を改造，高温になる試料セル部分から高温に弱い電気系，光学系を分離し，セル部分と電気系，光学系間の光の伝達に光ファイバーを用いることにより，UV検出器の使用を可能にした，さらに，近年発達した粘度検出器や水素炎イオン検出器の後に取り付け，測定データの比較検討が出来るようにした。次に，この装置により，溶媒に1-クロロナフタレンを用いても200℃以上の高温にならないと溶解しないポリフェニレンスフィドの分子量分布を精度よく測定，検出器の違いによる分子量分布の比較を行った。

上記GPCによる高分子の分子量，分子量分布を求めるためには，標準として分子量既知の試料を必要とする。この次点を補うため，GPCと低角レーザー光散乱光度計を組み合わせ，溶液中の高分子の分子量，分子量分布を測定する方法が開発されたが，この方法では，低角の一点での光散乱強度測

定値により外挿して分子量を求めるため、光散乱法により本来求めることができる高分子の慣性半径についての情報を得ることができない。そこで、第3章では、最近漸く市販されるようになったマルチチャンネル・レーザー光散乱光度計をGPCに組合わせて分子量、分子量分布と慣性半径の同時測定装置を試作し、実際に高密度ポリエチレンについて分子量と慣性半径の同時測定を行い、分子量と慣性半径の関係を検討した。

GPCは元来分子をその大きさにより分離するので、直鎖高分子では分子の大きさと分子量とはよく対応するが、分岐高分子では見かけの分子量が求まるだけで、分岐による高分子の構造情報は得られない。第4章では、分岐についての情報を迅速に得るため、GPCフーリエ変換赤外分光光度計を結び付けることにより、分岐度の分子量依存性の評価法を開発し、これを直鎖低密度ポリエチレンに適用、分岐度との相互関係を検討した。

第5章では、これまで測定に多大の苦勞と時間を要したため発達の遅れていたX線小角散乱法について、近年飛躍的に進歩を遂げたX線の集束法、新しい検出法を利用して、精密測定を自動化、迅速化することにより、蛋白質分子の変性の実態を追うことを可能にした。すなわち、全反射ミラーを利用して細かく集束した強力なX線に、位置敏速型比例計数管、多重波高分析器を組合わせて溶液のX線小角散乱装置を試作、ストップフロー・セルを用い、コンピュータ制御による測定の自動化をはかり、試料のX線小角散乱強度の変化の時間分割測定を可能とした。装置の作動、性能をテストした後、水溶液中のタカアミラーゼA分子の酸変性について、その温度依存性を、X線小角散乱により得られる分子の形及び大きさの温度変化として追及した。

第6章では全体を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は溶液中の巨大高分子の構造情報を得る方法のうち、特にX線小角散乱法及びGPC法を取上げ、近年発達してきた新しい測定機器を組合わせて、天然、合成高分子のキャラクタリゼーションを正確、迅速、かつ簡易に行うことを検討、可能にしたものである。主な成果を要約すると次のようになる。

- (1) 高分子溶液のX線小角散乱測定においては、全反射ミラーを用いて細かく集束した強力なX線に位置敏感型比計数管、波高分析器を組合わせたX線小角散乱測定装置を試作、ストップフロー・セルを用い、コンピュータ制御により測定の自動化をはかり、試料のX線小角散乱強度の時間分割測定を可能にしている。実際に水溶液中のタカアミラーゼAの酸変性の温度依存性を検討し、これがタカアミラーゼA分子全体の形及び大きさの温度による変化に対応していることを見いだしている。
- (2) 従来のGPCの欠点である、高温に弱い検出器部分を試料セルから切離し、高温での精度の良い測定を可能にしている。さらに、従来のUV検出器の後に近年発達した粘度検出器、水素炎検出

器を取付け、各検出器の特徴を利用して、高分子試料の分子量分布の実態を求めることを可能にしており、1-クロロナフタリンのような溶媒を用いても200°C以上の高温にならないと溶解しないポリフェニレンスルフィドについてその有用性を実証している。

(3) GPCマルチチャンネル・レーザー光散乱光度計を組み合わせることにより、高分子試料の分子量、分子量分布と共に慣性半径の同時測定を可能とし、実際に高密度ポリエチレンについて分子量と慣性半径との関係を検討している。

(4) GPCをフーリエ変換赤外分光光度計と結び付け、直鎖高分子の分岐度の分子量依存性の評価法を開発、直鎖低密度ポリエチレンについて適用、その迅速、簡便、有用なことを明らかにしている。

以上のように、本論文はX線小角散乱及びGPCによる高分子のキャラクタリゼーションへの適用に幅広い可能性を与えたもので、高分子化学、高分子工学、材料科学、及び物理化学等の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。