

論文内容要旨 (和文)

2018年度入学 大学院博士後期課程

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

長鎖分岐高分子の分岐構造は、材料の力学特性、熱力学的作用、結晶化、ガラス転移温度等に影響するため、高分子材料の加工性や性能を改良する上で重要な因子となっている。一方、SEC-MALSは高分子の特性解析を行うための分析装置として広く利用されているが、長鎖分岐高分子に対しては、高分子量成分が遅れて溶出する異常な溶出挙動がしばしば現れるため、分岐度解析の妨げとなっている。

先行研究では、長鎖分岐高分子の異常なSEC溶出挙動は、高分子鎖がカラム充填剤の粒子間、または細孔にからみ合うため溶出が遅れるためであると提唱されている。異常溶出には分子量、分岐度、充填剤径、流速度が関連すると推定される一方、これらを体系的に評価解析した例はなく、詳細なメカニズムはほとんど不明である。SECによる分析が普及している現状を考えると、異常なSEC溶出メカニズムを解明することは非常に重要な課題である。本研究ではこれを解明し、回避する手法を提案することを目的とする。

本研究では、長鎖分岐高分子における異常なSEC溶出挙動を解明するために、まずSEC-MALSの問題点の解決、すなわち信頼性の高いMALS-RIの検出器間体積(IDV)を得るための較正法開発に取り組む。一般的なIDV測定法ではバンドブロードニング(BB)効果に伴うIDV値の測定誤差が生じる問題がある。IDV値は信頼性に関わる重要な装置定数であるが、これまで信頼性高く評価できる手法は知られていない。この問題を解決するため、新たなSEC-MALS測定法を開発する。次いで、信頼性の高いIDVを用いた精密解析によって、SECの測定が高精度化するか試みる。さらに、長鎖分岐高分子だけではなく、線状高分子に対して異常な溶出挙動が発現するか精密解析を行い、最後に本論文の最大のテーマである長鎖分岐高分子の異常な溶出メカニズムについて明らかにする。本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、以下のように全五章から構成されている。

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。 $M_w \geq 40$ 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)の新校正法によって、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。

論文内容要旨 (英文)

2018 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 松本 良憲



論 文 題 目

Development of a new calibration method for SEC-MALS and precise
characterization of linear and long-chain branched polymer

SEC-MALS is widely used as an analytical instrument for polymer characterization. However, abnormal elution behavior, i.e., delayed elution of high molecular weight components, is often observed for long-chain branched polymers, making their analysis difficult. This study aims to elucidate the mechanism of abnormal elution behavior in SEC-MALS measurements and propose a method to avoid abnormal elution. To elucidate the mechanism of abnormal elution, we first studied the problem of SEC-MALS, developing a new calibration method to obtain reliable MALS-RI interdetector volume (IDV).

The effects of molecular weight, flow rate, and column packing material diameter on the band-broadening (BB) effect and IDV values in SEC-MALS were evaluated for standard PSt. The BB effect was strongly dependent on molecular weight and flow rate. Therefore, highly accurate IDV values were determined by minimizing the BB effects.

SEC-MALS measurements using reliable IDV value enabled the characterization of absolute values of number-average molar mass (M_n) and differential weight distribution functions with higher accuracy than those using IDV from conventional methods. The elution behavior of linear polymers was evaluated in detail by SEC-MALS using a new IDV setup method: for $M_w \geq$ about 40×10^4 , the abnormal elution behavior was observed in which the peak top elution volume (RV_p) increased with U . The effects of M_w , U , and d_p on the abnormal elution behavior were investigated, and similarities with branched polymers were observed. The mechanism of abnormal elution was discussed, and a method to avoid abnormal elution was proposed.

The results of this study will make it possible to analyze the properties of linear and long-chain branched polymers with large molecular weights, which have so far been challenging to evaluate, and will contribute to the development and growth of polymer materials.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 6 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 川口 正剛
副査 熊木 治郎
副査 羽場 修
副査 鳴海 敦
副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	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		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 20 日～ 令和 5 年 2 月 2 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 2 日	場 所	工学部 11 号館 201 室 未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 2 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)は、1980年代以降最も普及してきた高分子の基礎特性解析手法の1つであり、見かけの分子量や分子量の多分散度などの情報を比較的簡便に与える。1990年代以降、SECの欠点を補う装置として、絶対重量平均分子量(M_w)、多分散指数(M_w/M_n)、根平均 2 乗回転半径($\langle S^2 \rangle^{1/2}$)を測定できる多角度光散乱(MALS)検出器を備えたSEC-MALS法が開発され、世界中に普及している。しかしながら、SECの分離機構は必ずしも明確ではなく、特に分岐高分子や高分子量の線状高分子においてSEC分離に従わない異常な溶出挙動を示すことが知られている。本学位論文は、SEC-MALSにおいて未解決であったMALSと濃度検出器間の溶出遅れを精密に決定する新較正方法を開発し、さらにSECにおいてなぜ異常な溶出が起こるのかを解明することを目的としてSECの分離機構に及ぼす試料のM_wやM_w/M_n、カラム充填剤径d_pの効果を解明するものであり、以下のように5章から構成されている。 第1章では、本研究の背景や目的が明確に記述されている。第2章では、標準ポリスチレン(PSt)や牛血清アルブミンを用いて様々な溶離条件でSEC-MALS測定を行い、SEC-MALSの新較正方法を確立している。また、新較正法でセットアップしたSEC-MALSは、高分子の基礎物性値をより精密に特性解析できることを明らかにしている。第3章では、線状の$1.0 \times 10^4 < M_w < 2.1 \times 10^7$ のPStについて様々な流速(U)およびd_pにおいてSEC-MALS測定を行い、異常溶出がどのような原因で起こるのかを明らかにしている。その結果、高Uおよび高M_wでは、高せん断による高分子鎖の変形が起こり、本来入らない細孔にまで高分子鎖が侵入することによる溶出遅れが異常溶出の主原因であることが明らかとなった。4章では、低Uでのランダム分岐PSt鎖のSEC-MALS測定は、異常溶出を抑えることができ、これまで難しかった分岐高分子の精密特性解析が可能になることを明らかにしている。第5章では、総括として本研究のまとめおよび展望が述べられている。 本学位論文は、現在世界中で普及しているSEC-MALSの新しい装置較正方法を確立し、それを用いるとこれまでできなかった高分子の精密基礎特性解析が可能になること、SECの異常な溶出挙動が高せん断流動場での高分子鎖の変形によるものであることを明らかにしたものであり、新規性・独自性が極めて高く、当該分野の学術的知見を広げるだけでなく、本手法がSEC-MALSの世界標準の較正法となる成果である。研究背景・目的が適切に記述されていること、論文の体裁が整っていること、記述が論理的で、かつ設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていることを。また、本学位論文の内容は筆頭著者として2報の査読付学術論文、1報が投稿準備中、2報の総説、国際学会1件、国内学会7件で報告されている。以上より、本学位論文は学位論文審査基準を満たしており、合格と判断した。 なお、本学位論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は、公聴会終了後に学位論文および関連する専門分野に関して、4名の審査委員会の審査員による口頭試問を30分程度行った。その結果、当該分野の学力、論理的思考力および研究推進能力において博士の学位を授与するのに十分な知識と技能・能力を有していると判断し、合格とした。			