

ゲル浸透クロマトグラフ

キーワード：ゲル浸透クロマトグラフ、分子量、分子量分布、高分子材料、酵素、リパーゼ

概要

プラスチック製品の引張特性や耐衝撃性などの力学的性質、ガラス転移温度などの熱的性質、成形加工時の熔融特性などは主成分である高分子材料の分子量や分子量分布により大きく影響されます。新しいニーズに応じた性能を持つ高分子材料を改良・開発するには材料の分子量および分子量分布を測定することが、非常に重要です。また、種々の要因によるプラスチック製品の劣化の評価や最近市場に出てきているリサイクル製品の物性評価の指標として分子量の測定が利用されています。

当所で導入したゲル浸透クロマトグラフは、屈折検出器と粘度検出器と光散乱検出器を備えており、高分子材料の絶対分子量や分子量分布以外に、固有粘度、分子サイズ、分岐度、溶液中における形態などを総合的に分析することができます。



ゲル浸透クロマトグラフ装置

導入したゲル浸透クロマトグラフ装置の写真を図1に示します。装置は試料を分離するクロマト部分と各種検出器を装備した検出部

図1 ゲル浸透クロマトグラフ装置

分とから成り、それぞれの仕様を表1に示します。

表1 ゲル浸透クロマトグラフの仕様

クロマト部	東ソー社製	
	オートサンプラー	AS-8020
	デガッサー	SD-8022
	ポンプ	DP-8020
	カラムオープン	CO-8020
検出部	Viscotek 社製 TriSEC-Model302W 型	
	粘度検出器 4キャピラリ式差圧粘度方式	
	屈折検出器 LED 670 nm	
	光散乱検出器 半導体レーザー 670 nm 7°と90°選択型	

屈折検出器は

$RI = K_{KI} \cdot (dn/dc) \cdot C$ を検出します。

(K_{KI} 、 dn/dc 、 C はそれぞれ定数、屈折率増分、濃度です。)

粘度検出器は

$VIS = [\eta]_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ を測定します。($[\eta]_{sp}$ 、 η 、 η_0 はそれぞれ比粘度、溶液粘度、溶媒粘度です。)

光散乱検出器は

$LS = K_{LS} \cdot M_w \cdot (dn/dc)^2 \cdot C$ を検出します。(K_{LS} 、 M_w はそれぞれ定数、絶対分子量です。)

粘度検出器と屈折検出器の測定結果より、次式に従い固有粘度 $[\eta]$ を計算します。

$$[\eta] = \lim([\eta]_{sp} / C)$$

固有粘度は、高分子の分子量や分子鎖の形態と密接に関連します。

また、光散乱検出器と屈折検出器の測定結果より、絶対分子量 (M_w) を計算します。

分子サイズは、溶液中の高分子鎖の広がり、堅さ、配座、分岐などの二次構造に関連した重要な情報を示します。しかし多くのポリマーは、溶液中ではフレキシブルなランダムコイル状であるので、明確な半径はなく、統計的な方法により表されます。本装置では、粘度法による次式の Flory-Fox 式に従って回転半径 (Rg) を計算します。

$$R_g = ([\eta] \cdot M_w)^{1/3} / 3.03$$

この回転半径は、高分子鎖の各構成要素がその重心から平均してどれくらい離れたところに存在するかを表しており、高分子鎖の実効的な半径とみなして定義されています。

また固有粘度 [η] と絶対分子量 (Mw) との間に、次式の Mark-Houwink-桜田らの実験式が成立します。

$$[\eta] = K \cdot M_w^a$$

この Mark-Houwink の係数 a は測定溶媒中、測定温度での高分子鎖の形態を示します。剛体球高分子状態の 0 から棒状高分子状態の約 2 の範囲内で、スター・グラフト型高分子状態、良溶媒中あるいは状態の屈曲性高分子状態、半屈曲性高分子状態などの形態を知ることができます。

測定例

ポリメタクリル酸ラウリル (PLMA) の解析結果を図 2 に示します。PLMA の重量平均分子量は 103500、固有粘度は 0.176 dl/g、分子鎖の半径は 6.64 nm であり、Mark-Houwink の a 値は 0.668 を示し、測定溶媒であるテトラヒドロフラン中では PLMA が良溶媒中の屈曲性高分子状態であることがわかります。また Mark-Houwink プロットでは、分子量分布の広範囲において非常に良い直線性を示し、同一の形態をとっていることを示しています。

高分子材料の分子量に関する皆様からのご相談、装置のご利用をお待ちしております。

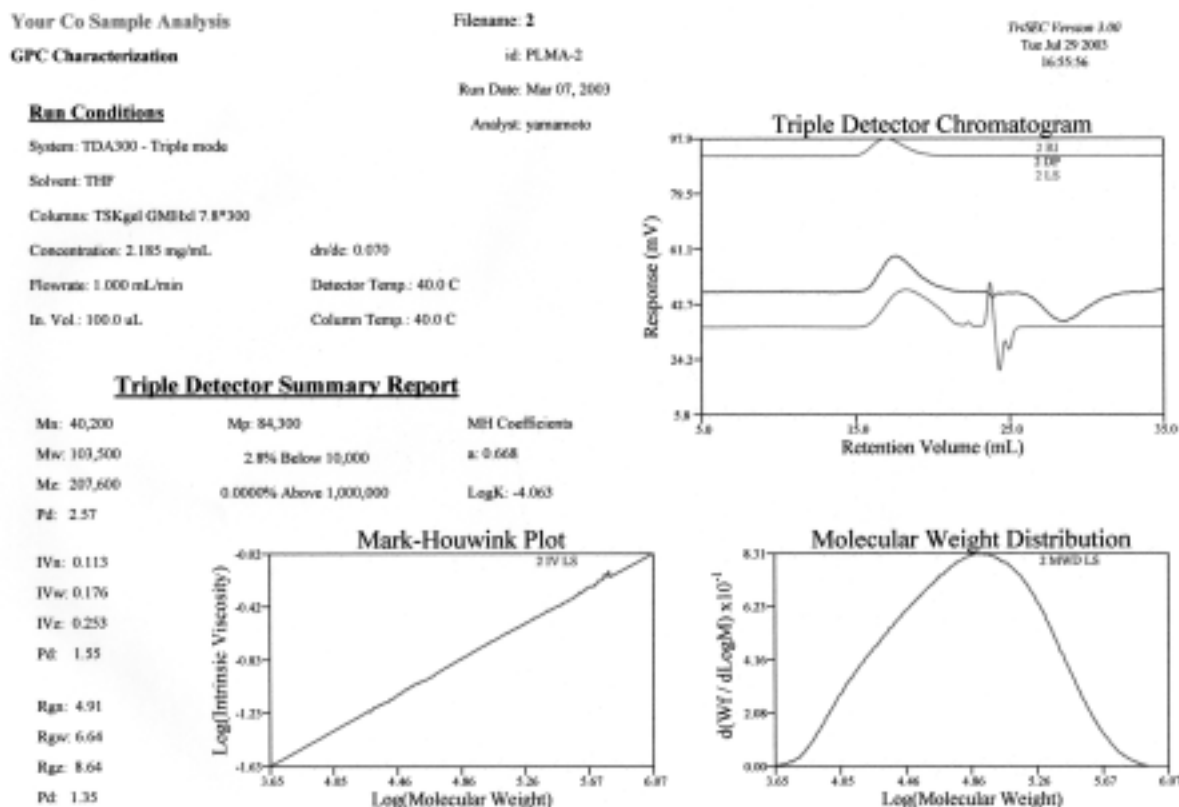


図 2 ポリメタクリル酸ラウリルの解析結果