



ORIST

絶対分子量測定による高分子の解析

キーワード：高分子、ゲル浸透クロマトグラフ、分子量測定、絶対分子量

はじめに

プラスチックの強度(引張試験における降伏強度、破断強度など)や耐熱性(ガラス転移温度や熱分解温度など)は、構成する高分子の種類、分子量や分子量分布などに依存する場合があります。そのため、プラスチック製品の状態を把握する上で、分子量測定が有用です。

高分子材料の平均分子量や分子量分布の測定手法の一つとして、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC: Gel Permeation Chromatography)があります。当研究所のGPC装置は、屈折率(RI:Refractive Index)検出器、粘度検出器、光散乱検出器を備えています(表1)。本資料では、GPC装置の詳細およびGPCによる測定結果から高分子を比較した事例を紹介いたします。

表1 検出器の仕様

検出器	TDA-302 Viscotec Corp.製
構成	粘度検出器 4 キャピラリー 屈折率検出器 660 nm 光散乱検出器 670 nm, 直角光散乱、低角度 (7°) 光散乱
データ処理	OmniSEC4.6

分子量測定の原理

GPC装置の概要を写真1に示します。GPC測定では、カラム(②)で高分子をサイズ(体積)によって

分離し、分子量を算出します。まず、溶離液に溶解させた高分子がオートサンプラー(①)により溶離液に導入されます。溶離液中の高分子は、カラム(②)を通過すると、分子サイズの大きいものから順に溶出し、検出器(③)によって検出されます。図1には一例として、カラム中における高分子の分離の模式図とRI検出器信号から得られるGPCチャートの概要を示します。チャートは測定開始からカラム内を流れた溶離液の容量(溶出容量=流速×溶出時間)に対して、検出されたRI信号の強度をプロットしたものです。通常、分子量が既知の数種類の標準サンプルを用いて検量線を作成し、これを基準に対象となる高分子の平均分子量を算出します。

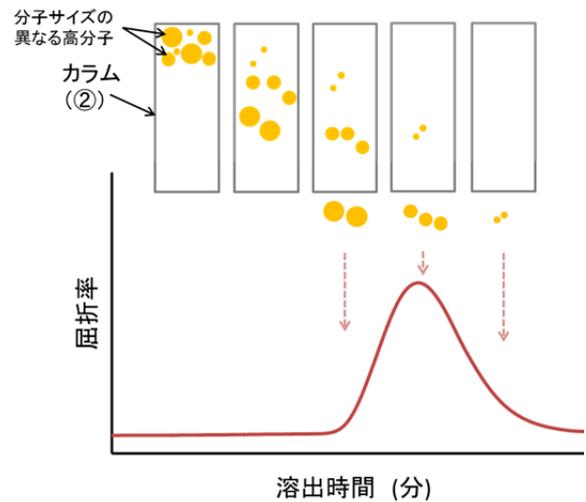


図1 GPCチャート

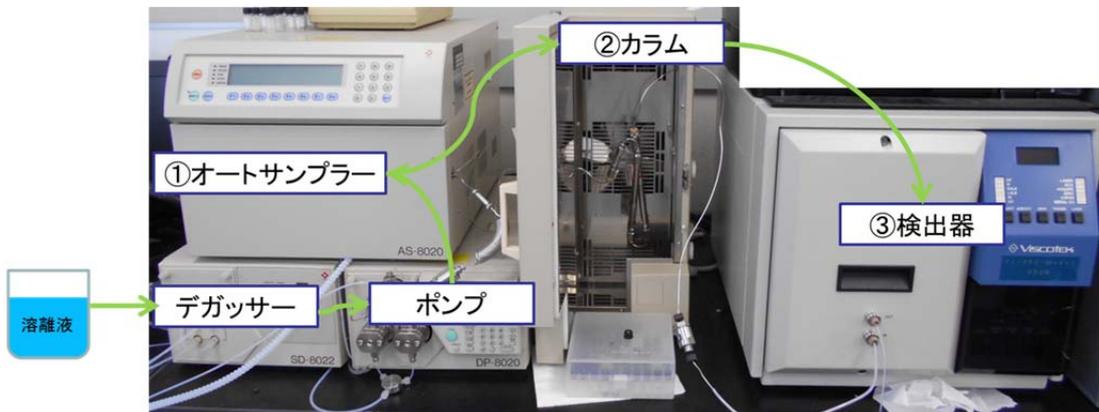


写真1 GPC装置

溶液中の高分子は、分子サイズによってふるい分けられるため、検出される信号の溶出容量は溶液中の分子サイズ(すなわち、分子鎖の広がり)が影響し、必ずしも分子量を反映せず、得られる分子量は標準サンプルに対する相対値となります。例えば、同じ分子量の高分子であっても、直鎖状と分岐状など、骨格が大きく異なると、分子鎖の広がり方が異なり、分子量が同じであっても、溶出容量が異なるため、異なった分子量として算出されます。

一方、当研究所の GPC 装置は RI の他、粘度、光散乱を検出できるトリプル検出器を備えています。トリプル検出器では、分子サイズだけでなく、固有粘度や質量を反映した検出結果を用いて分子量を算出するため、絶対分子量の測定が可能です。具体的には、RI 検出器では濃度を反映した信号が得られます。また、粘度検出器では固有粘度に比例した信号が得られます(詳細は 2003 年度発行 産技研テクニカルシート No03012 参照)。なお、光散乱検出器の信号強度 S は質量 M を反映した次式で表されます。

$$S = K CM(dn/dc)^2 \dots (式1)$$

[C:濃度、M:質量、dn/dc:固有の屈折率増分、K:定数(但し、散乱角度により算出法が異なる)]

これらの検出器の応答から、高分子の絶対分子量を算出します。

GPC による分子量測定における注意事項として、次の2点が挙げられます。

① 溶離液に溶解した高分子をカラムに通過させて分離するため、高分子が溶離液に溶解していることが必須です。当研究所では、テトラヒドロフラン(THF)およびジメチルホルムアミド(DMF)用のカラムを保有しており、適切なカラムを選択して測定を行います。溶離液に溶解しない高分子の分子量測定はできません。

② 絶対分子量の算出には、(式1)を用いるため、測定に使用する高分子溶液の濃度を正確に求める必要があります。フィラーや低分子化合物が混合している材料など、溶液中の高分子濃度が計算できない場合には、分子量を正確に求めることができません。この場合は、得られたチャートから可溶部分の相対比較はできますが、絶対分子量の値を比較することは困難です。

Mark-Houwink-Sakurada プロット

光散乱検出器で測定した分子量(M)と粘度検出器で測定した固有粘度($[\eta]$)の間には Mark - Houwink - Sakurada (MHS) の式(式 2)が成り立つことが知られています。

$$[\eta] = KM^a \dots (式 2) \quad (K \text{ は定数})$$

式2の両対数プロットから傾き a が求められます。a は、測定溶媒中の高分子鎖の形態を反映し、材料の種類や分岐度によって変化します。一般的に、屈曲性高分子は、良溶媒中で0.5~0.8の値を示し、高分子の形態が棒状に近づくにつれて値が大きくなり、剛直棒状高分子では 2.0 に近い値となることが知られています。また、高分子の種類が同じであっても、分岐度が高くなるに従い、a の値は小さくなります。

異なる材料の MHS プロットの比較例

溶離液として THF を用い、ポリスチレン(PSt)およびポリカーボネート(PC)をそれぞれ GPC により分子量を測定しました(測定温度:40 °C)。測定の結果、絶対分子量を算出すると、今回測定に用いた PSt では $M_w=230,000$ 、 $M_n=94,000$ 、PC では $M_w=28,000$ 、 $M_n=13,000$ であることがわかりました(M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量)。図2にこれらのポリマーのMHSプロット(破線)を示します。MHS プロットは高分子の種類によって異なることが確認できます。このグラフの範囲内において、同じ分子量のPStとPCでは、PCの方が固有粘度が高く、THF中での分子鎖の広がり方はPCの方が大きいと推測できます。また、2種類の高分子で傾きも異なることがわかりました。

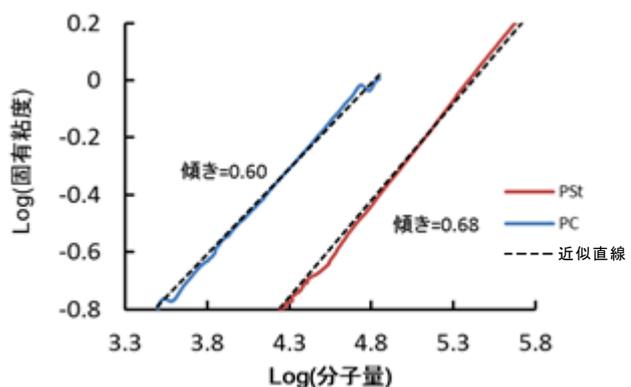


図2 PSt および PC の MHS プロット

おわりに

当研究所の GPC 装置はトリプル検出器を備えているため、分子サイズだけでなく、粘度や光散乱強度を考慮して分子量を計算することができ、絶対分子量の測定が可能です。そのため、直鎖状高分子に比べ、分子サイズが小さく、相対分子量測定では小さく見積られる分岐高分子なども、より正確な測定が可能です。また、測定結果から、MHS プロットを描くことで、材料の詳細な情報が得られます。本装置の詳細は、お気軽にお問い合わせ下さい。