

# サイズ排除クロマトグラフィーによる合成高分子の分子量測定

## 1. はじめに

高分子は、原料となる低分子（モノマー）が多数化学結合した大きな分子量を持つ物質です。高分子を合成（重合反応）する過程では、反応の開始や停止の仕方やモノマーの結合方向の違いなどにより、分子鎖の末端構造や枝分かれ構造等の化学構造が異なり、分子量のバラツキが生じます。つまり、合成高分子は一般には複雑な組成を持つ混合物となります。

高分子の分子量やそのバラツキは、機械的な強度や、熱熔融時・溶媒への溶解時の粘度に影響を及ぼします。そのため、分子量や分子量分布を測定することは製品開発、品質管理上重要です。ここでは、代表的な測定方法であるサイズ排除クロマトグラフィー（Size Exclusion Chromatography, SEC）を紹介します。

## 2. SECの原理

SECは液体クロマトグラフィーの分離モードの一種で、ゲル浸透クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography, GPC）とも呼ばれます。図1に、その原理を模式的に示します。分離カラムの充填剤には、細孔が多数存在します。溶媒（溶離液）に溶解した溶質（高分子）は、小さな分子が細孔の奥深くまで侵入していくのに対し、大きな分子は侵入できず、素通りしていきます。その結果、カラムに同時に導入されても、大きい分子から順にカラムより溶出します。

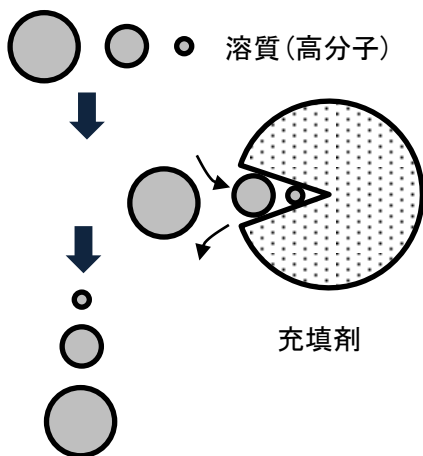


図1 SECの分離モデル

## 3. 分子量、分子量分布の測定

合成高分子の分子量及び分子量分布の測定には、スチレンージビニルベンゼン架橋ゲルを充填したカラムがよく用いられます。カラムには、排除限界（この分子量より大きな分子は細孔に入らず、すべて素通りする）と浸透限界（細孔内に浸透しきって溶質とほぼ同時に溶出する）があります。両者の間が有効な測定領域となりますが、校正曲線は分子量既知の単分散ポリスチレン等を測定して作成します。図2に一例として、ポリカーボネートのクロマトグラムを分子量の校正曲線と併せて示します。検量線から求められる分子量は、ポリスチレン換算で示されます。この場合、数平均分子量=26000、多分散度=1.92でした。多分散度は、1に近い程、分子量分布が狭いことを示します。

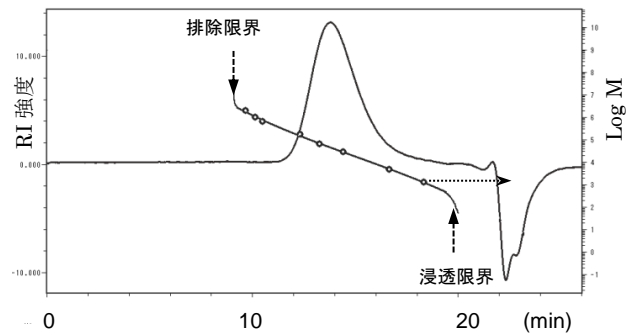


図2 ポリカーボネートのクロマトグラム

測定条件

カラム：スチレンージビニルベンゼン架橋ゲル

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流量：1mL/min

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折計

## 4. おわりに

SECを用いれば、熱劣化や促進耐候性試験による高分子の劣化を定量的に評価することが可能です。また、溶離してきた成分を分取し、赤外分光分析やマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法（MALDI-MS）等により、分離成分の化学構造を分析することも可能です。

当センターでは、クロロホルム、THFに可溶性な合成高分子のSEC分析を行っています。成形品だけでなく接着剤、塗料、インキなどの製品の品質管理、研究開発に是非ご活用ください。



産業技術センター 化学材料室 松原秀樹 (0566-24-1841)

研究テーマ：リチウムイオン二次電池

担当分野：高分子材料、高分子分析、光重合