

## 平均分子量と分子量分布

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2012-04-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 瀬, 和則 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10098/5182">http://hdl.handle.net/10098/5182</a>

## 1. 平均分子量と分子量分布

### 1.1 平均分子量と分子量分布

高分子の物理的性質は分子量に依存する。例えば希薄溶液や準濃厚溶液の溶液物性において、セグメント運動の緩和時間は分子量の2乗に比例する ( $\tau \propto M^2$ ) ことが Rouse 理論としてよく知られている。そのため、定常流粘度は分子量の1乗に比例し ( $\eta_0 \propto M$ )、定常状態コンプライアンスも分子量の1乗に比例する ( $J_e^0 \propto M$ )。一方、熔融状態の  $\eta_0$  が分子量の3.4乗に比例することは余りにも有名であり ( $\eta_0 \propto M^{3.4}$ )、管模型理論により  $\eta_0 \propto M^{3.0}$  が導かれている。この様に分子量は物性値に大きく影響を及ぼす重要な分子パラメータであり、理論的取り扱いの際には最も基礎的な分子情報の役割を担っている。

ところが、プラスチックの様な固体の弾性率は分子量に依存せず、ほぼ一定値と考えてよい。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) も、オリゴマー領域では分子量に大きく依存するが、ある程度以上の高分子量体の  $T_g$  は一定であると考えてよい。この様に固体状態では高分子鎖が重なり合った状態のため、1本の高分子鎖を同定することが困難な状況になる。そのため、物性値に分子量依存性が明確に反映されない場合が多い。しかし、ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造のドメインの大きさが分子量の2/3乗に比例する ( $D \propto M^{2/3}$ ) というように、分子量が最も重要な分子パラメータであることは確かである。

一方、デオキシリボ核酸 (DNA) のような遺伝情報を担っている核酸は単一の分子量を有しているのに比べて、通常の天然高分子や合成高分子は異なる分子量の集合体として存在している。即ち、通常の高分子はモノマー単位の化学構造は同じであるが、モノマー単位の数 (重合度,  $x_1$ ) が異なる高分子の集合体として存在している。そのため均一な分子量は存在せず、平均分子量が存在するのみである。

その結果、横軸に分子量 ( $M_i$ ) を、縦軸に対応する分子量の重量分率 ( $w_i$ ) をプロットした分子

量分布が存在する。横軸に  $M_i$  を、縦軸に対応する分子量の数分率（モル分率， $n_i$ ）をプロットしてもよい。もし、横軸に高分子の重合度  $x_i$  を、縦軸に  $w_i$  か  $n_i$  のどちらかをプロットすれば、得られる図は分子量分布の一種であるが重合度分布と呼ぶ方が正確であろう。

図 1-1 に示す様に分子量分布曲線の場合、曲線下の面積は 1.0 に成る。この様な規格化を行わずに、横軸に  $M_i$  を、縦軸に対応する分子量の重量 ( $W_i$ ) や数 ( $N_i$ ) をプロットしても、得られる曲線の形は分子量分布曲線と変わらないが、曲線下の面積は 1.0 で無くなる。特に、横軸に  $M_i$  を縦軸に  $w_i$  をプロットした図が高分子のテキストによく引用されており、様々な分子特性解析式の基本的な図である。

#### まとめ

- 分子量の重要性 → 希薄溶液で  $\tau \propto M^2$ ， 溶融体で  $\eta_0 \propto M^{3.4}$ ， 固体で  $D \propto M^{2/3}$
- 平均分子量 → 合成高分子に均一な分子量は存在しない
- 分子量分布 → 横軸に  $M_i$  を縦軸に  $w_i$  をプロットした図

### 1.2 数平均分子量と重量平均分子量

高分子の分子量測定に関する初期研究において膜浸透圧測定法（例えば、Mechrolab 社の High-Speed Membrane Osmometer, Model 502）が良く用いられていた。もし高分子が均一な分子量を有しているなら、溶液の浸透圧 ( $\Pi$ ) は溶解している高分子の濃度 ( $C$ ) に比例するので、浸透圧の測定より  $\lim_{C \rightarrow 0} [\Pi / (RTC)] = M^{-1}$  となり、分子量を決定できる。ところが、高分子には分子量分布が存在するので、実測できる浸透圧 ( $\Pi$ ) は分子量が異なる高分子種からの浸透圧 ( $\Pi_i$ ) の和を実測していることになる。即ち、 $\Pi = \sum_i \Pi_i$  になる。従って、

$$\begin{aligned} \lim_{C \rightarrow 0} [\Pi / (RTC)] &= \lim_{C \rightarrow 0} [\sum_i \Pi_i / (RTC)] \\ &= \lim_{C \rightarrow 0} [(\sum_i RTC_i / M_i) / (RTC)] = \lim_{C \rightarrow 0} [(\sum_i C_i / M_i) / (C)] \\ &= \lim_{C \rightarrow 0} [(\sum_i N_i M_i / M_i) / (\sum_i N_i M_i)] = \lim_{C \rightarrow 0} [(\sum_i N_i) / (\sum_i N_i M_i)] \end{aligned} \quad (1-1)$$

最終結果の逆数が平均分子量になるので、それを  $M_n$  とおくと、

$$M_n = (\sum_i N_i M_i) / (\sum_i N_i) = \sum_i n_i M_i \quad (1-2)$$

となり、数分率で表示される平均分子量なので、この平均分子量を数平均分子量 ( $M_n$ ) と呼ぶ。  
膜浸透圧測定の濃度依存性より、高分子と溶媒の相互作用を反映する第二ビリアル係数 ( $A_2$ )

が決定される。 $A_2$  が大きな値では高分子鎖の排除体積効果が大きく、 $A_2$  がゼロの時、高分子鎖は  $\theta$  状態である。

同様に、蒸気圧降下法や沸点上昇法や凝固点降下法のような溶液の束一的性質から決定される分子量は全て(1-2)式で表される数平均分子量であるが、これら3つの方法により測定可能な分子量は  $10^4 \text{g mol}^{-1}$  未満である。そのため、通常の高分子に対して  $M_n$  の測定には膜浸透圧測定が多く用いられる。

近年、光散乱検出器の精度が格段に向上したため、光散乱測定法(例えば、大塚電子社のダイナミック光散乱光度計、DLS-7000)が幅広く普及している。高分子溶液の散乱光強度 ( $I$ ) を入射光強度 ( $I_0$ ) や検出器までの距離 ( $r$ ) や散乱体積 ( $V_0$ ) で規格化したレーリー比 ( $R_\theta = Ir^2/I_0V_0$ ) を用いて解析するのが一般的である。もし高分子が均一な分子量を有しているなら、溶液のレーリー比 ( $R_\theta$ ) は溶解している高分子の濃度 ( $C$ ) と散乱角度の両方に依存するので、 $\lim_{c \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0} [KC / R_\theta] = M^{-1}$  となり、分子量を決定できる。ところが、高分子には分子量分布が存在するので、実測できるレーリー比 ( $R_\theta$ ) は分子量が異なる高分子種からのレーリー比 ( $R_{\theta,i}$ ) の和を実測していることになる。即ち、 $R_\theta = \sum_i R_{\theta,i}$  になる。従って、

$$\begin{aligned} \lim_{c \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0} [KC / R_\theta] &= \lim_{c \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0} [KC / \sum_i R_{\theta,i}] \\ &= \lim_{c \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0} [KC / \sum_i KC_i M_i] = \lim_{c \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0} [\sum_i N_i M_i / \sum_i N_i M_i^2] \end{aligned} \quad (1-3)$$

最終結果の逆数が平均分子量になるので、その結果を  $M_w$  とおくと、

$$M_w = \sum_i N_i M_i^2 / \sum_i N_i M_i = \sum_i w_i M_i \quad (1-4)$$

となり、重量分率で表示される平均分子量なので、この平均分子量を重量平均分子量 ( $M_w$ ) と呼ぶ。

散乱角度をゼロ外挿したレーリー比の濃度依存性より、第二ビリアル係数 ( $A_2$ ) が決定される。高分子濃度をゼロ外挿したレーリー比の散乱角度依存性より、高分子鎖の回転半径 ( $\langle S^2 \rangle$ ) が決定される。

一方、(1-4)式で定義される重量平均分子量は超遠心測定法(例えば、ベックマン社、Spinco Model E)からも決定できる。更に、(1-2)式と(1-4)式から類推される高次の分子量として、

$$M_z = \sum_i N_i M_i^3 / \sum_i N_i M_i^2 \quad (1-5)$$

で定義される  $z$ -平均分子量も超遠心測定法から決定できる。

#### まとめ

数平均分子量,  $M_n$  → 膜浸透圧測定法 → 第二ビリアル係数も分かる  
 重量平均分子量,  $M_w$  → 光散乱測定法 → 第二ビリアル係数と回転半径も分かる

### 1.3 ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (GPC)

膜浸透圧法から  $M_n$  を、光散乱測定法から  $M_w$  をそれぞれ測定する測定原理は熱力学と電磁気学を基礎とした厳密な測定原理に基づいており、それらの測定法は絶対測定法と呼ばれており、得られる分子量は絶対分子量と呼ばれている。それに比べて、GPC から求められる分子量は相対分子量と呼ばれている。近年は GPC という用語ではなく、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) という用語を用いる場合もあるが、両者の違いはない。単なる用語の違いであるが、本文中では GPC を用いる。通常の GPC 測定では数種類の標準ポリスチレン (PSt) を用いて、図 1-2 に示す様な PSt-校正曲線 (溶出位置に対して分子量の対数をプロットした曲線) をまず作製する。未知試料の GPC 溶出曲線を約 20 等分の棒グラフに置き換え、各々の溶出位置 ( $V_i$ ) における分子量 ( $M_i$ ) を PSt-校正曲線から読み取り、 $V_i$  における未知試料の濃度 ( $W_i$ ) を GPC 溶出曲線の縦軸から読み取る。 $M_n$  と  $M_w$  は(1-2)式と(1-4)式より、それぞれ、以下のように求められる。

$$M_n = \sum_i N_i M_i / \sum_i N_i = \sum_i W_i / \sum_i (W_i / M_i) \quad (1-6)$$

$$M_w = \sum_i N_i M_i^2 / \sum_i N_i M_i = \sum_i W_i M_i / \sum_i W_i \quad (1-7)$$

絶対測定法は厳密に正しい分子量 (絶対分子量) を測定できるという利点があるが、測定器機の維持管理や測定技術の習熟にかなりの労力を要するという弱点があり、特に十分に精製された分子量分布の狭い測定試料を用意する必要がある。GPC 測定法は測定が容易であり、重合体にモノマーや副生成物が混入していても測定できるという利点があるが、あくまで PSt-換算分子量が得られるという弱点があり、特に分岐高分子や棒状高分子のような非線状高分子の場合、絶対分子量との差異が数倍になることも多々ある。企業研究の現場では、研究開発過程での日常的な分子量解析には GPC 測定法を用い、製品化する際の最終カタログ値としては、大学等の研究室に依頼して絶対分子量を求める等の使い分けをしているようだ。

未知試料の分子量分布を求める事は膨大な仕事量に成り、通常は行われない。その代わりに、 $M_w/M_n$  値を分子量分布の目安にする。この場合も、絶対測定から求められる  $M_w/M_n$  値と GPC 測定から求め

られる  $M_w/M_n$  値には、既に述べたのと同様のそれぞれの利点と弱点がある。

#### まとめ

GPC 法 → 利点：測定の容易さ → 弱点：相対分子量 (PSt-換算分子量)  
膜浸透圧法や光散乱法 → 利点：絶対分子量 → 弱点：試料の厳密精製が必要

#### 1.4 GPC-固有粘度法による絶対分子量の測定

GPC 測定による分子特性化は試料を精製すること無しに実施できるため、広範囲の分野で用いられている。しかし、得られる分子量が絶対分子量でないため、GPC 測定は精密分子特性化には不向きであった。この弱点を改善するための試みが幾つか存在するが、とりわけ固有粘度 ( $[\eta]$ ) を用いた試みがよく知られている。

高分子溶液において、以下の Flory-Fox の粘度式はよく知られている。

$$[\eta] = \Phi(6\langle S^2 \rangle^{3/2}/M) \quad (1-8)$$

この式は Einstein の粘度式： $[\eta] = 2.5 v_e$  と同じ形である。 $[\eta]$  は高分子鎖 1 本が流動場中で回転する際の消費エネルギーであり、その値は単位重さ当たりの高分子鎖の大きさ（比容）に比例するというのが基礎になっている。即ち、(1-8) 式中の  $\langle S^2 \rangle^{3/2}$  は高分子鎖の体積に対応するので、 $\langle S^2 \rangle^{3/2}/M$  は高分子鎖の比容に対応する。Einstein の粘度式における  $v_e$  は高分子鎖の比容である。(1-8) 式より  $[\eta]M = \Phi(6\langle S^2 \rangle^{3/2})$  であるので、 $[\eta]M$  は高分子鎖の体積に対応する物理量である。

GPC の分離機構は厳密に解明されていないが、高分子鎖の体積の違いにより分離されていることは確かである。従って GPC 測定において、異なる高分子種であっても同じ体積の高分子種は同じ溶出位置で観測されるはずである。即ち、溶出位置  $V_i$  において

$$[\eta]_i^{\text{PSt}} M_i^{\text{PSt}} = [\eta]_i^{\text{未知}} M_i^{\text{未知}} \quad (1-9)$$

が成り立つ。この基礎概念を基にして、3つの取り扱いを以下に簡単に述べる。

代表的な取り扱いとして、普遍較正曲線法がある。分子量既知の標準 PSt の  $[\eta]$  を別途求めておき、図 1-2 に示す様に、 $\log([\eta]M)$  を縦軸に、GPC 溶出曲線の溶出位置 ( $V_i$ ) を横軸にプロットした普遍較正曲線をまず作製する。未知試料の  $[\eta]_{\text{未知}}$  も別途求めておく。未知試料の GPC 溶出曲線の  $V_i$  に対応する  $[\eta]_i^{\text{PSt}} M_i^{\text{PSt}}$  を普遍較正曲線より読み取り、この値は  $[\eta]_i^{\text{未知}} M_i^{\text{未知}}$  に等しく、 $[\eta]_i$

$[\eta]_{\text{未知}} = [\eta]_{\text{未知}}$ と仮定すると、 $M_i^{\text{未知}}$ を知ることが出来る。この  $M_i^{\text{未知}}$ を用いて、(1-6)式より  $M_n$ を、(1-7)式より  $M_w$ を求める事ができる。

2つ目の取り扱いとして、Mark-Houwink-Sakuradaの粘度式： $[\eta] = K M^a$ を知っていれば、もう少し簡便に絶対分子量が求められる。(1-9)式より  $[\eta]_{\text{PSt}} M_{\text{PSt}} = [\eta]_{\text{未知}} M_{\text{未知}}$ が成り立つので、この式の $[\eta]$ にMHSの粘度式を代入すると、

$$(K_{\text{PSt}} M_{\text{PSt}}^{a(\text{PSt})}) M_{\text{PSt}} = (K_{\text{未知}} M_{\text{未知}}^{a(\text{未知})}) M_{\text{未知}} \quad (1-10)$$

となる。従って、

$$M_{\text{未知}} = (K_{\text{PSt}} / K_{\text{未知}})^{1/[1+a(\text{未知})]} M_{\text{PSt}}^{[1+a(\text{PSt})]/[1+a(\text{未知})]} \quad (1-11)$$

(1-11)式中の  $M_{\text{PSt}}$  は通常のGPC測定から求められるPSt-換算分子量であり、 $K_{\text{PSt}}$  と  $K_{\text{未知}}$ 、 $a(\text{PSt})$ 、 $a(\text{未知})$ の4つの因子はMHSの粘度式から分かっているので、 $M_{\text{未知}}$ を決定することができる。Polymer HandbookよりMHSの粘度式における4つの因子を知ることができれば、PStと未知試料の $[\eta]$ を別途測定する必要がない、という簡便さがある。

3つ目の取り扱いとして、 $[\eta]$ を瞬時に測定出来る検出器をGPCに設置する手法があり、GPC- $[\eta]$ 測定装置として市販されている。1つ目の取り扱いである普遍較正曲線法における弱点は $[\eta]_i^{\text{未知}} = [\eta]_{\text{未知}}$ と仮定した点にある。この弱点を克服して、溶出位置  $V_i$ における $[\eta]_i$ をPStと未知試料の両試料に対して実測できるので、普遍較正曲線法を厳密に実行でき、簡便に測定できる。ただ、装置が高価であり、 $[\eta]$ の瞬時測定法の原理が持つ危うさと測定精度が分子量の結果に直接影響する事を常に考慮しておく必要がある。

#### まとめ

普遍較正曲線法	→ 利点：絶対分子量に近い値	→ 弱点： $[\eta]_i^{\text{未知}} = [\eta]_{\text{未知}}$ の仮定
MHSの粘度式法	→ 利点： $[\eta]$ の測定が無用	→ 弱点：MHSの粘度因子が必要
GPC- $[\eta]$ 測定装置	→ 利点：厳密な普遍較正曲線法	→ 弱点： $[\eta]$ の測定原理の不確かさ

#### 1.5 GPC-光散乱法による絶対分子量の測定

前項で述べた固有粘度 ( $[\eta]$ ) との組み合わせの場合、GPCの分離機構が高分子鎖の体積の差異による、という理論的に明確でない点を解析の基礎においていた。それに比べて、光散乱は電磁

気学と熱力学を基礎にした解析原理から成り立っているため、明確に絶対分子量を求める事ができる。そのため、光散乱検出器を用いて GPC 測定から絶対分子量を測定する試みは歴史的にも古く、複数の機種が市販されている。

示差屈折計 (RI) と光散乱検出器 (LS) を併用して用いる。未知試料に対する GPC 溶出曲線の溶出位置  $V_i$  における RI の応答量  $H_i^{RI}$  と LS の応答量  $H_i^{LS}$  は、

$$H_i^{RI} = k_{RI} (dn/dc)_i^{未知} C_i \quad (1-12)$$

$$H_i^{LS} = k_{LS} [(dn/dc)_i^{未知}]^2 M_i C_i \quad (1-13)$$

となる。(1-12) 式と (1-13) 式との比より、

$$M_i = (H_i^{LS} / H_i^{RI}) [(k_{LS} / k_{RI}) (dn/dc)_i^{未知}]^{-1} \quad (1-14)$$

となり、装置定数 ( $k_{LS} / k_{RI}$ ) を別個に決定し、 $(dn/dc)_i^{未知}$  を知っていれば、溶出位置  $V_i$  における  $M_i$  が求められ、(1-6) 式より  $M_n$  を、(1-7) より  $M_w$  をそれぞれ決定できる。市販されている GPC-光散乱測定装置では、 $V_i$  における  $(dn/dc)_i^{未知}$  が平均の  $(dn/dc)_{未知}$  に等しい： $(dn/dc)_i^{未知} = (dn/dc)_{未知}$  の仮定の基でこの解析式を用いている場合が多い。

未知試料の  $(dn/dc)_{未知}$  が分からない場合は、濃度が異なる数種類の PSt と未知試料について、RI ピークの和 ( $\sum_i H_i^{RI_{PSt}}$  と  $\sum_i H_i^{RI_{未知}}$ ) をそれぞれの濃度に対してプロットする。得られる両直線のそれぞれの傾きの比は (1-12) 式より、 $[\sum_i H_i^{RI_{未知}} / \sum_i C_i^{未知}] / [\sum_i H_i^{RI_{PSt}} / \sum_i C_i^{PSt}] = [(dn/dc)_{未知} / (dn/dc)_{PSt}]$  となり、この式の左辺を実測し、 $(dn/dc)_{PSt}$  は既知であるので、 $(dn/dc)_{未知}$  を知ることができる。

一方、(1-12) 式の 2 乗と (1-13) 式との比より未知試料の  $(dn/dc)_i^{未知}$  を消去しても  $M_i$  が求められる。

$$M_i = [H_i^{LS} / (H_i^{RI})^2] [k_{LS} / (k_{RI})^2]^{-1} C_i \quad (1-15)$$

ここで、試料の濃度  $C_i$  は  $C_i = C (H_i^{RI} / \sum H_i^{RI})$  より得られる。この  $M_i$  を用いて (1-6) 式より  $M_n$  を、(1-7) より  $M_w$  をそれぞれ決定できる。この解析では未知試料の  $(dn/dc)_i^{未知}$  を知らなくても  $M_n$  と  $M_w$  を求められるという利点がある。

未知試料の GPC 溶出曲線を (1-14) 式から解析しても (1-15) 式から解析しても、同じ  $M_n$  値と  $M_w$



値に成らなければならないし、実際その様になる。両解析結果を併記することにより、得られた分子量値の確度を確認できる。

特にブロック共重合体の場合、単一溶媒での光散乱測定から  $M_w$  を決定できないことはよく知られている。その理由は同じ分子量でも組成分布が存在するためである。例えば図 1-3 に、 $(PSt)_n$ -*block*-(PIs) $_m$  星型ブロック共重合体の RI ピークを模式的に示している。試料の PIs 平均組成は 50% であり、各々の溶出位置における PIs 組成も 50% である。ところが、同じ溶出位置において PIs 組成に分布があれば、(1-13) 式の  $(dn/dc)_i$  未知が単一に存在しないので、 $M_i$  を単一に決定できない。その場合でも、(1-15) 式の解析式を用いれば、詳細は省略するが  $M_i$  を単一に決定でき、その結果、 $M_n$  と  $M_w$  を決定できる。

#### まとめ

(1-14) 式:  $M_i = f((dn/dc)_i \text{ 未知}) \rightarrow$  通常解析法  $\rightarrow$  ホモポリマーのみに適用

(1-15) 式:  $M_i = f(C_i \text{ 未知}) \rightarrow$  普遍的な解析法  $\rightarrow$  ブロック共重合体にも適用

### 1.6 GPC-光散乱法による分子量分布

この様に、GPC-光散乱法を用いれば、(1-14) 式か (1-15) 式かのどちらの式を用いても溶出位置  $V_i$  における  $M_i$  と重量分率 ( $w_i$ ) が分かる。 $M_i$  を横軸に  $w_i$  を縦軸にプロットすれば分子量分布が得られる。4.7 本腕の PSt 星型高分子が 6.2 本の星型高分子に成長し、その成長末端から PIs が成長した  $(PSt)_{6.2}$ -*star*-PIs 星型ブロック共重合体の GPC 溶出曲線と分子量分布を図 1-4 に示す。星型高分子の腕鎖が増えると分子量は増えるが回転半径は余り増えないので溶出位置は余り減らない、とう特徴が端的に実測されている。

一方、 $V_i - M_i$  から成る平面に対して  $w_i$  をプロットすれば、3 次元の分子量分布が得られる。4.7 本腕の PSt 星型高分子が 6.2 本の星型高分子に成長し、その成長末端から PIs が成長して合成された  $(PSt)_{6.2}$ -*star*-PIs 星型ブロック共重合体の 3 次元の分子量分布を、図 1-5 に示している。通常の線状高分子では  $M_i$  と  $V_i$  の間に必ず 1:1 の厳密な対応関係が存在し、 $M_i$  の減少は  $V_i$  の増加に 1:1 で対応している。GPC 測定における PSt 較正曲線 (例えば図 1-2) を思い浮かべれば当然の現象である。ところが図 1-5 に見られる様に、特異な構造の高分子では、一つの  $M_i$  に対して 2 つの  $V_i$  が存在することがある。この分子量領域においては、 $M_i$  が増加しても  $V_i$  が増加するという線状高分子では考えられない不可思議な現象を観測する場合がある。この様な  $M_i$  と  $V_i$  との非線形性が存在することは 3 次元の分子量分布を求める事により初めて認識された。

#### まとめ

通常の分子量分布 → 横軸に  $M_i$ , 縦軸に  $w_i$  →  $M_i$  と  $V_i$  の線形性  
3次元の分子量分布 →  $M_i$  と  $V_i$  の平面に  $w_i$  の垂直軸 →  $M_i$  と  $V_i$  の非線形性の存在

### 1.7 GPC 自動解析システムの構築

RI 検出器と LS 検出器を併用して GPC 測定を行えば、絶対分子量を測定できることは既に述べた。第 2 章 組成分析の [3] 溶出成分の分析の項目で述べるが、RI 検出器と紫外吸収検出器 (UV) を併用すれば、ブロック共重合体の組成分布も決定できる。ホモポリマーの絶対分子量を自動解析するための解析ソフトは市販されているが、ブロック共重合体やポリマーブレンドの様なポリマーアロイの絶対分子量と組成分布を自動解析するための解析ソフトは市販されていない。

しかし、近年アナログ信号をデジタル信号に変換する変換器が安価で市販されており、数値解析ソフトも安価で購入できるので、パソコンによる自動解析装置を自ら組み立てることはそれほど大変でない。図 1-6 に模式的に示しているように、LS と UV と RI の 3 つの検出器からのアナログ信号をデジタル信号に変換して、それらの信号を時間に対してパソコンに取り込む。試料が 3 つの検出器を通過する際の時間遅れを別途測定しておき、その時間ずれを考慮して 3 つの信号を表計算ソフトに記入する。LS と RI の信号より  $M_n$  と  $M_w$  を決定でき、RI と UV の信号よりブロック共重合体の組成分布を決定できる。

GPC 測定の利点は、測定対象である高分子試料に副生成物やオリゴマーが含まれていても、言い換えると試料を精製しなくても、分子特性化が可能である点にある。ただし、測定対象である主ピークに副生成物等の他ピークが重なった場合、解析に一工夫が求められる。両ピークの大部分が重なっている場合、解析は不可能であるが、主ピークの一部に他ピークが部分的に重なっている場合、解析は可能である。このような場合、通常は GPC ピークをチャート紙上で手動により分離して、主ピークのみを解析してきた。同様のピーク分離の操作を、パソコン上で行なえる解析ソフトも市販されているので、それを用いて主ピークを分離して、後は通常を表計算を行う。このような自動解析システムを構築すれば、日常的な分子特性化に費やす労力を大幅に省略できる。

#### まとめ

GPC 自動解析システム → LS と RI より  $M_n$  と  $M_w$  を決定 → RI と UV より組成分布を決定

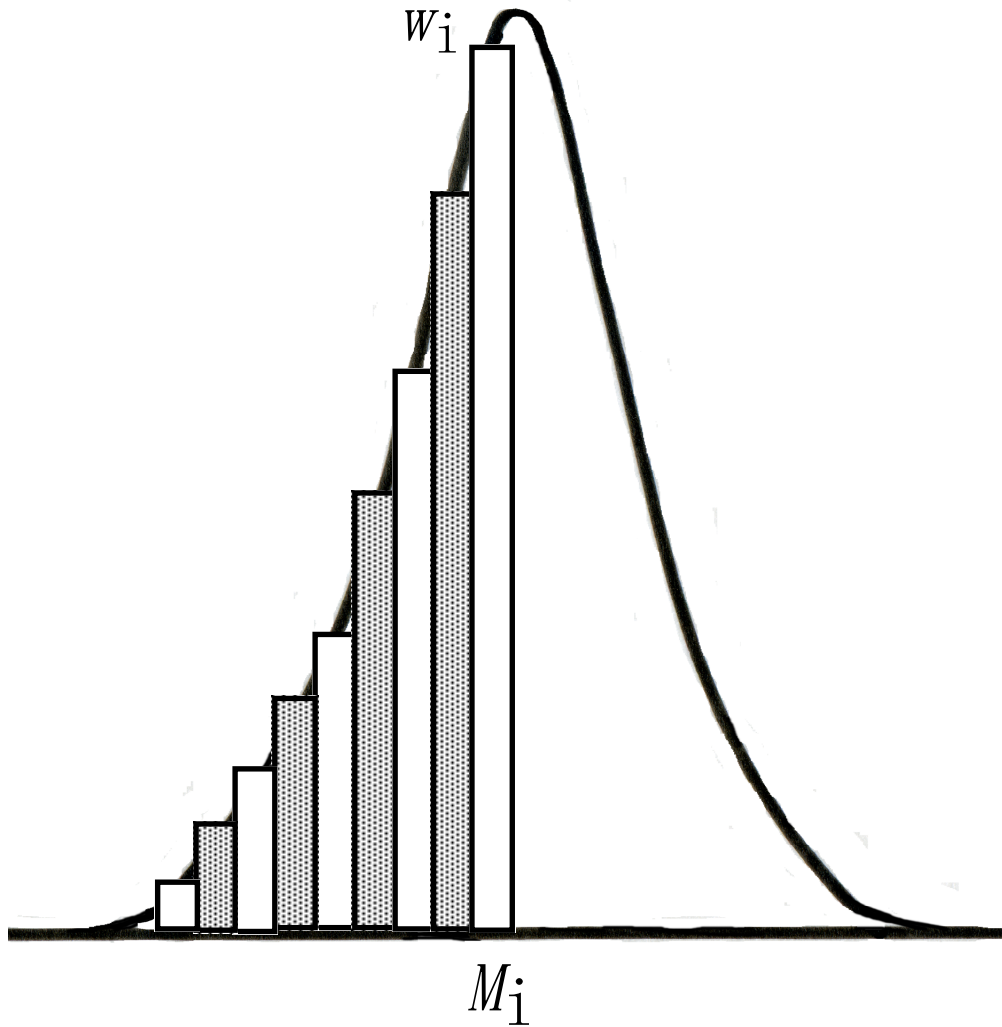


図1-1 高分子の分子量分布：分子量 ( $M_i$ ) に対する重量分率 ( $w_i$ ) のプロット。GPC溶出曲線は溶出位置 ( $V_i$ ) に対する濃度 ( $w_i$ ) のプロットであり、分子量分布とは異なる。



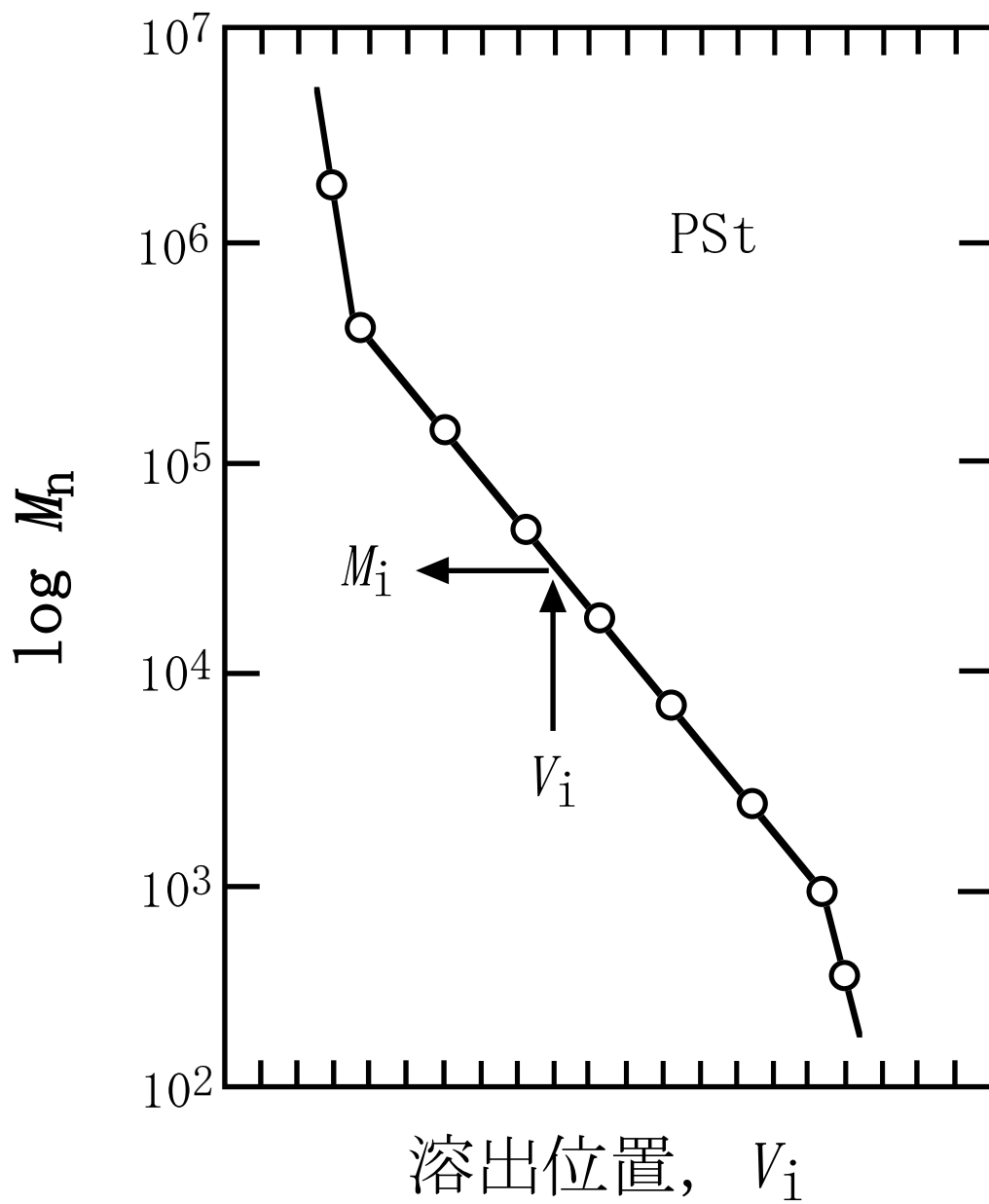


図1-2 ポリスチレン (PSt) 較正曲線。分子量既知の標準PStをGPC測定して、溶出曲線のピーク位置に対して $M_n$ をプロットした図。

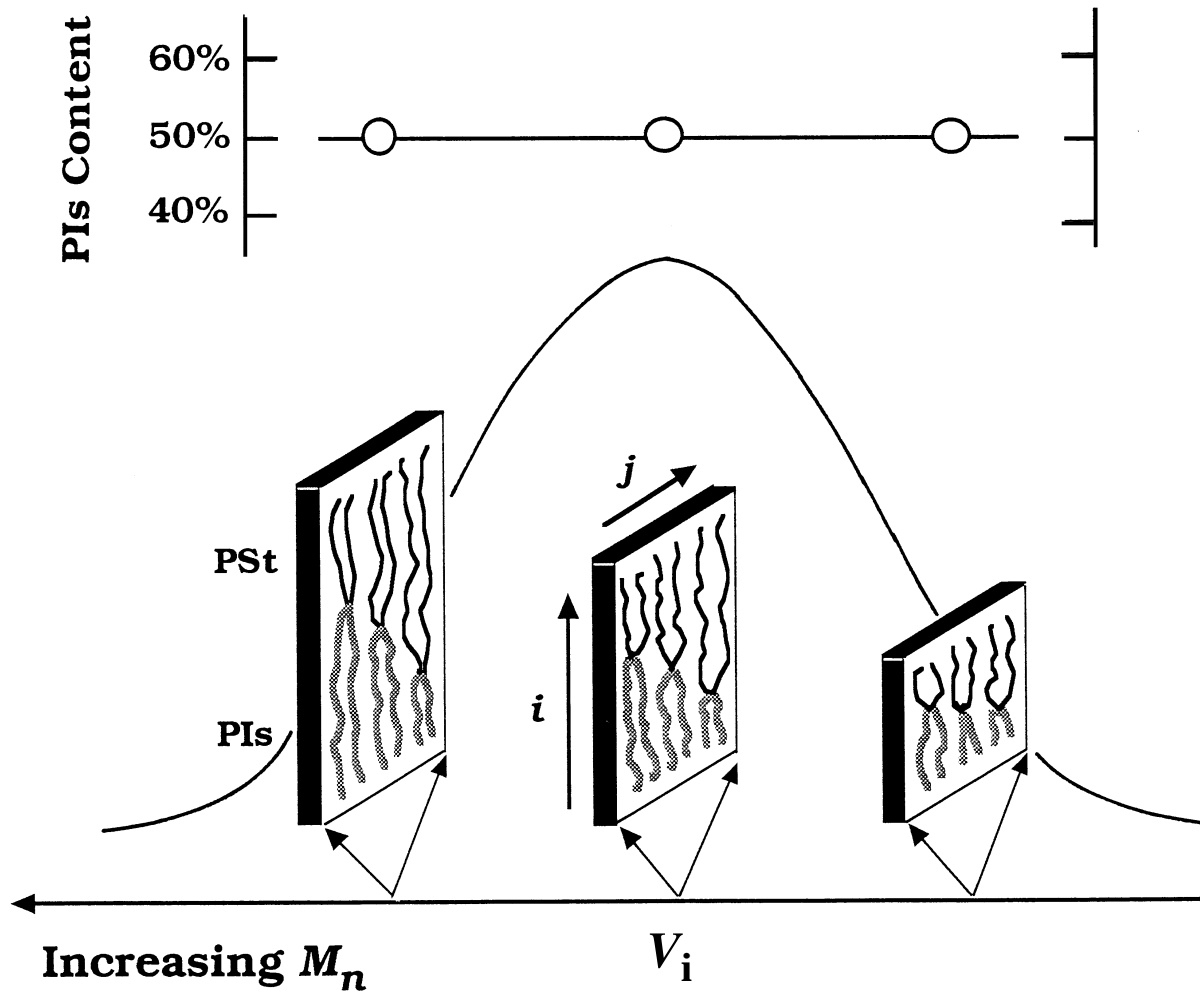


図 1-3 星型ブロック共重合体に対する GPC 溶出曲線の模式図。平均組成 ( $\sum_i w_i^{\text{PIs}}$ ) は 50% であり、溶出位置  $V_i$  の組成 ( $w_i^{\text{PIs}}$ ) も 50% であるが、同じ  $V_i$  の中で組成分布が存在する。(K. Se et. al., *Polymer*, 43, 5447-5453, 2002 より転載)

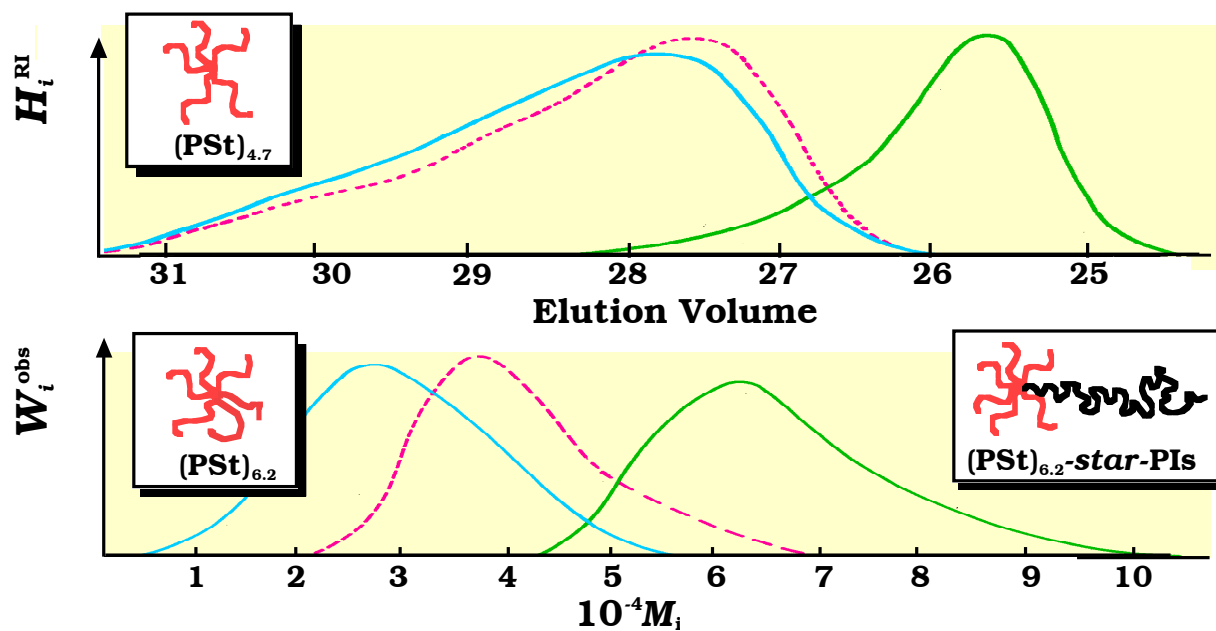


図1-4 4.7本腕の  $(PSt)_{4.7}$  星型高分子と6.2本腕の  $(PSt)_{6.2}$  星型高分子と  $(PSt)_{6.2}$ -star-PIs 星型ブロック共重合体のGPC溶出曲線と分子量分布。(K. Se et. al., *Polymer*, 50, 5200-5204, 2009より転載)

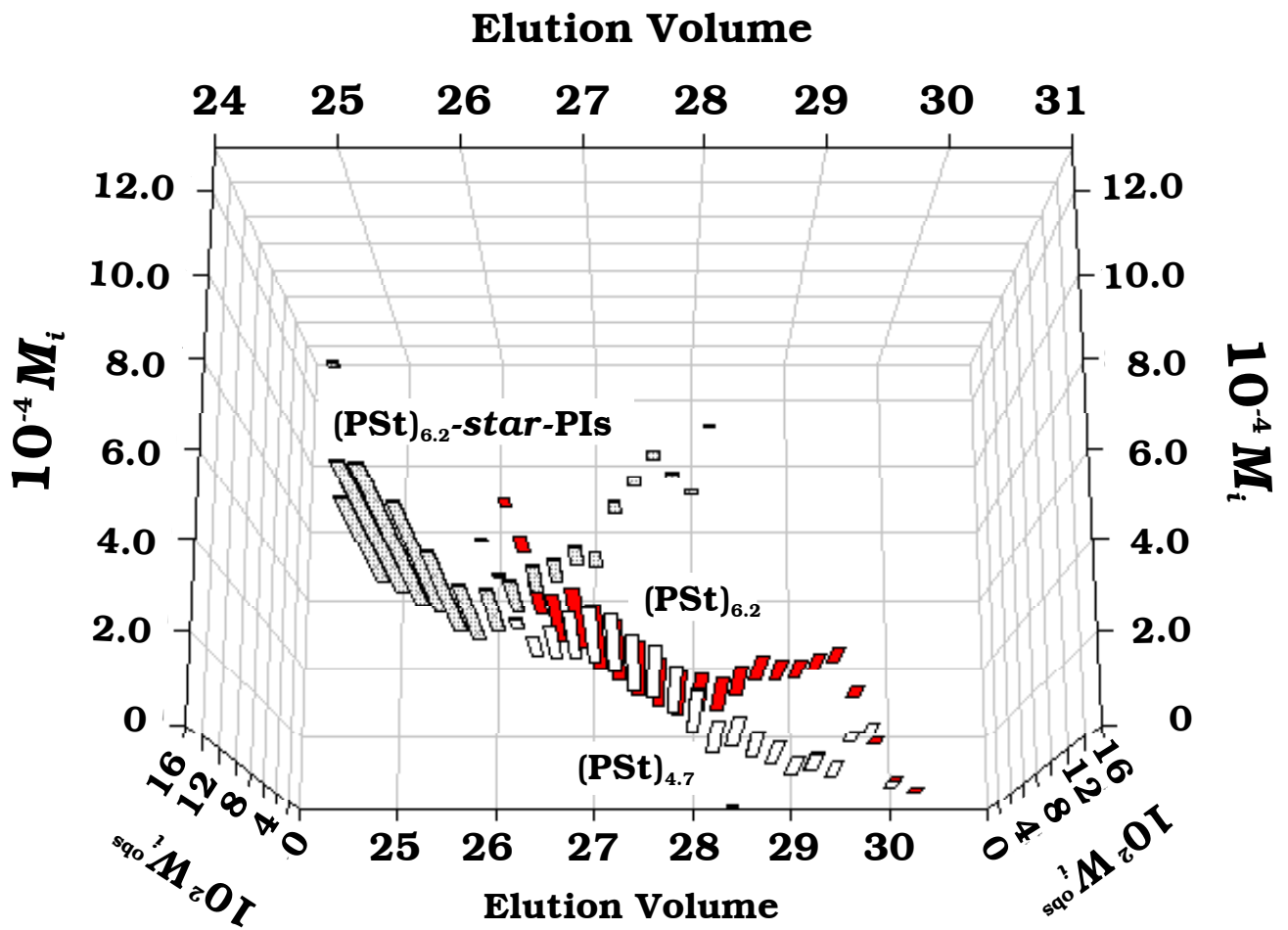


図1-5 4.7本腕の (PSt)<sub>4.7</sub> 星型高分子と6.2本腕の (PSt)<sub>6.2</sub> 星型高分子と (PSt)<sub>6.2</sub>-star-PIs 星型ブロック共重合体の3次元分子量分布： $M_i$  と  $V_i$  平面に対して  $W_i$  をプロット (K. Se et. al., *Polymer*, 50, 5200-5204, 2009より転載)。



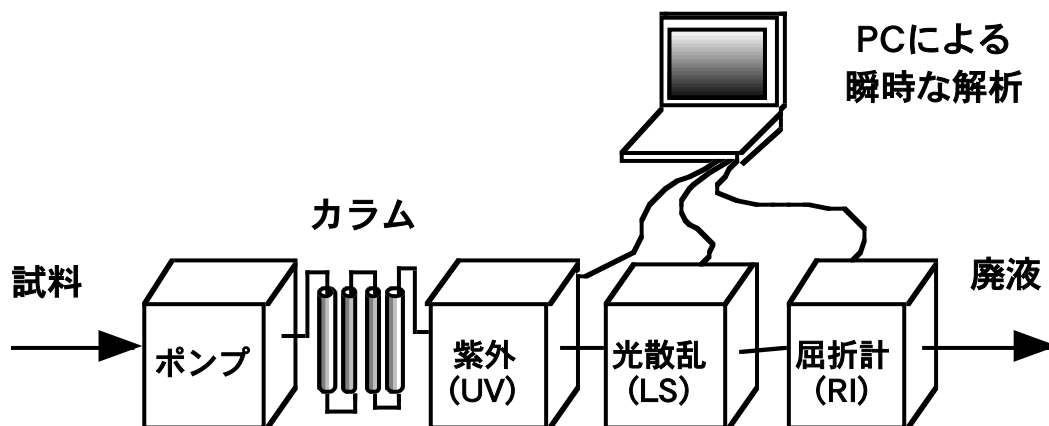


図 1-6 3つの検出器を併用した GPC 自動解析装置：パソコン制御により RI と LS より絶対分子量 ( $M_n$  と  $M_w$ ) を決定し，RI と UV よりブロック共重合体の組成分布 ( $V_i$  に対する  $w^{A-Polymer}$ ) を決定する。