ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

中 村 茂*

Gel Permeation Chromatography.

Sigeru NAKAMURA*

I. はじめに

1964年、米国 Moore¹⁾ により発表されたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下 **GPC**）は、高分子の迅速分子量分布測定法として、また低分子ポリマー、有機物の分離分析法として、普及しつつある。

GPC はガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーに次ぐ、有力な分離分析法といえよう。

GPC は液体クロマトグラフィーであり、試料の適用範囲も、従来ガスクロマトグラフィーでは困難であった高分子物質、低分子ポリマー、高分子添加剤、界面活性剤などの分離分析に好適である。

特に、**GPC** による分子量分布の測定法は、従来の方法（沈殿分別、カラム分別、濁度分別、超遠心分別）にくらべて、自記記録が可能であり、しかも、迅速性、再現性にすぐれていて、大変アトラクティブな手法である。ここでは、有機溶媒系の **GPC** にのみ話を限定し、その概要、原理、具体的応用例などについて紹介する。

今後、何か、仕事の一助となれば幸いである。

II. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの原理

GPC は一種の液体クロマトグラフィーである。

カラムに充て込んで用いるゲルは多孔性のビーズ（スチレン、ジビニルベンゼンの共重合体とか多孔性ガラスビーズなど）であり、このゲルをカラムに充て込む。

図 1 に **GPC** における分離分析の原理図を示す。

カラムの上端に分析すべき試料の一定量を注入し、溶媒を用いて、流出させる。すると図 1 に示すように、溶媒の流下につれて、低分子物質は、ゲルの孔を通して、ゲルの内部に自由に浸透（Permeate）するが、高分子物

図 1 Separation of molecules according to size by gel permeation chromatography

● Material of small molecules,
●●● Material of large molecules

質になるにしたがって、浸透しがたくなる。

この結果、高分子物質はカラムより早く流出し、低分子物質になるにしたがって、流出がおくれる。このため分子サイズによる分離分析が可能になる。

このような流出操作を一定流速のもとで、おこない、適当な検出器（高感度差動屈折計など）を用いて、流出溶液中に分離された成分の量を連続的に測定すれば、分子サイズの分離された試料のクロマトグラムを得ることができる。

試料が分子量分布を持った高分子物質の場合には、このクロマトグラムが微分型の分子量分布曲線に相当することになる。

一方、試料がいろいろな有機物の混合物の場合には、ガスクロマトグラフィーと同様の取り扱いができ、ピークの位置、大きさなどから、定性、定量分析が可能になる。

以上述べた原理からもわかるように、**GPC** の分離分析の生命は、いろいろの孔の大きさを持つゲルにあるといえる。

このゲルの孔の大きさには限界があり、その孔以上の大きな分子は分離されないで、そのまま流出してくることになる。

* 昭和電工中央研究所()

* Showa Denko Central Laboratory ()

このゲルの孔の大きさの限界を *Upper permeability limit* という。

現在、ゲルの *Upper permeability limit* としては、最大 $10^7 \text{ \AA}$ から、最小 $10 \text{ \AA}$ まで、いろいろの孔径のものが、市販されており、良好な分離をおこなうには、分析すべき対象の分子サイズに応じて、うまくゲルの種類を選択し、組合せることが必要である。

通常、高分子物質の分子量分布測定用としては、 10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^4 , $10^3 \text{ \AA}$ 程度の孔径のものが組合はされて用いられており、低分子ポリマー、有機物の分離分析には、 10^3 , 10^2 , $10 \text{ \AA}$ 程度のものが多く用いられている。

次にこのゲルについて説明してみよう。

III. ゲルについて

有機溶媒系に用いられる **GPC** 用カラム充てん剤としては、いままでかなり多くの種類が報告されている。スチレンージビニルベンゼンゲル¹⁾、架橋ラバーゲル²⁾、加硫植物油ゲル³⁾、エチレンージメタアクリレートゲル⁴⁾、多孔性シリカゲル⁵⁾、多孔性ガラスビーズ⁶⁾などである。

それらは、それぞれ一長一短があるが、現在 **GPC** 用充てん剤ゲルとして、最も広く用いられているものは、スチレンージビニルベンゼンゲルであり、図2に示すように無限網目構造を有し、いろいろの有機溶媒に不溶である。

図2 Structure of gel

このゲルは懸濁重合により作られる。懸濁重合によって、いろいろの孔の大きさを持つゲルを作る方法は次のように大別できる。

(1) スチレンに対するジビニルベンゼンの含有量を変化させ、その結果、網目の大きさを変える。

(2) 懸濁系にスチレンモノマー可溶の不活性な希釈剤を加え（たとえばトルエンなど）、重合時のからみ合いを防ぎ、膨潤した状態でゲルを重合させる。

(3) 懸濁系に加える希釈剤として、生成ポリマーと

相分離を起しやすい貧溶媒（たとえばドデカン、イソアミルアルコールなど）を用い、多孔性のゲルを生成させる。

この場合、(1) から (3) に行くにしたがって、 $10 \text{ \AA}$ から $10^7 \text{ \AA}$ に至る多孔性のゲルが得られるようになる。どのような多孔性のゲルが生成するかは、架橋剤の量、希釈剤の種類、量などにより規定される。図3に重合系に加える希釈剤の種類と生成ゲルの *Upper permeability limit* との関係を示す。

図3 Diluent effect on upper permeability limit of gel

重合生成時のゲルビーズの粒度は、充てん後のカラムの分解能に影響し、カラムの分解能を上げるためには、粒度は均一で、しかも細かい ($40 \sim 70 \mu$) が必要である。

このゲルの溶解パラメーター (*S.P.*) は図3よりも明らかなように、各種有機溶媒の中央に位している。ゲルの *S.P.* と近い、テトラヒドロフラン、1,2,4 トリクロールベンゼンなどが **GPC** 用溶媒として広く用いられている。もし、ゲルと *S.P.* の全く異なる飽和炭化水素、アルコールなどを溶媒として用いると、ゲルが収縮し、試料を分離するさい吸着性が現われるなど、**GPC** 本来の分離機能を果さなくなるので注意を要する。

IV. カラムの分解能

一般のクロマトグラフィーと同様に、**GPC** においても、カラムの分解能は高いことがのぞまれる。カラムの分解能が低いと、分子量分布を測定する場合には、正確な分布を示さず、真の分布より広い分布を示すことになり、また有機物を分析する場合には、隣接成分との分離が不良になる。通常、クロマトグラフィーにおける分解能は、理論段数あたりのカラム長さ、*H*により表示される。

$$\text{すなわち, } H = L \left(\frac{W}{4V_e} \right)^2 \dots\dots\dots [1]$$

L はカラムの長さ,

V_e は成分の流出容量,

W は容量単位で 図 4 のようにして測定したピークの中である。

図 4 Calculation of column plate height

Giddings ら⁷⁾により, GPC における分解能の理論式として, 次のような式が提示された。

$$H = \frac{4}{3} \frac{D_m}{Rv} + \frac{1}{20} R(1-R) \frac{dp^2 v}{D_m} + \sum \frac{1}{\frac{1}{2} \lambda_i dp + \frac{D_m}{W_i dp^2}} \dots\dots\dots [2]$$

この理論式を見てもわかるように, GPC のカラムの分解能を左右する因子としては, ゲルの粒子径 dp . その物理的性質, ゲルの充てん状態, カラム直径および長さ, 試料の分子拡散係数 D_m またはその粘度, 試料量, 試料の保持容量 R , カラム温度, 流速 v など, かなり複雑な要因が内在している。

図 5 A plot of flow rate vs. HETP for the GPC data with benzene (lower) and *p*-dibromobenzene (upper)

図 6 A plot of HETP vs. the reciprocal of the diffusion coefficients for a series of aromatic compounds

Smith⁸⁾ はいろいろの有機化合物を用いて, GPC における分解能 H に対する流速および試料の拡散係数の影響について検討し, 図 5, 6 のような傾向にあることを報告している。

高分子物質の分子量分布を測定する場合には, 高分子側になるにしたがって, その成分の拡散係数は低下するから, 当然分解能は低下してくる。現在市販されている GPC のカラムの分解能は, $H=0.1$ cm 以下, 段数として 500 段/ft 段以上であり, 分解能としては通常有機物 (オルトジクロロルベンゼン, テトラヒドロフランなど) を対象として, 求めた値を以て表示している。

高分子の分子量分布を測定する場合には, 単一カラムの分解能が高い以外に, その試料の分子量分布に適合した孔のゲルを持つカラムをうまく組合せることが, よい分離を得る上に重要である⁹⁾。分子量分布測定時, この分解能に関係したクロマトグラムのひろがり, 電子計算機により消去する試みも検討されている^{10~12)}。

V. 装 置

現在一般に用いられている GPC 装置の流路図を 図 7 に示す。操作は, まず装置を所定の温度に設定したのち, 試料を適当な溶媒にとかし, 通常 1/2 ないし, 1/8% の溶液とする。この試料溶液数 cc を, 注射器により採取し, 装置の試料注入口から, 2 cc の容量をもつ, 試料ループ中に注入する。一方定量ポンプにより, 試料溶解に用いた溶媒と同一の溶媒を, カラム中に一定流速 (通常 1 cc/min) で流しておく。

試料バルブを 90°C 回転させると, 試料はループからカラムに溶媒とともにこぼれ, 前述の原理により, 分子サイズの分離される。検出器としては, 通常高感度

図 7 Liquid chromatography assembly

a: Heated sample inlet, b: Solvent reservoir, c: Glass gage, d: Control valve, e: Degasser, f: Pump, g: Filter, h: Control valves, i: Sample valve, j: Reference column, k: Sample column, l: Refractometer, m: Syphon, n: Light source, o: Photo cell, p: Waste, q: Fraction collector

の差動屈折計が用いられ、自動的にクロマトグラムが得られる。測定時間は、ゲルの容量、すなわちカラム（内径 $0.8\text{ cm} \times 1.2\text{ m}$ ）の数および流速により規定されるが、分子量分布測定の場合には3ないし4時間である。この装置を用いて、記録紙上に画かれるクロマトグラムの1例を図8に示す。

図 8 Differential distribution curve by GPC

Chain length(A) 10^6 and longer 10^5 10^4 10^3 10^2 10
 Count from start 5.6 7.2 8.4 9.1 9.6 10.1
 Marlex 5003 PF(polyethylene), Water data 108

市販の装置は、すでに1964年より米国 Waters Associates 社にて製作されており、世界的に実績があり、国内では島津製作所にて、市販を開始した。また最近では、Waters Associates 社より、分析と分取をかねた装置 (Ana-Prep. chromatograph)^{13, 14)} も製作市販している。

VI. 検 出 器

GPC の検出器として、現在もっとも広く用いられているものは、高感度差動屈折計¹⁵⁾（または示差屈折計）である。高感度差動屈折計の原理図を図9に示す。

二つの接合プリズム状のセルに、溶媒と溶液を通し、そのセルを通る光の屈折を利用するものである。この検出器は溶液と溶媒との濃度の微小差を、屈折率の差として、高感度に、しかも連続的にとらえることができるので、液体クロマトグラフィーの検出器としては、大変汎用であり、ガスクロマトグラフィーの検出器にたとえれば、いわば、熱伝導型タイプに相当するものといえよう。

図8は、この検出器による分子量分布測定の1例である。対象が紫外線を吸収する成分の場合には、紫外検出器を用いることができる。著者らは¹⁶⁾、自作した装置、カラムを用い、ポリスチレンの分子量分布の測定、低分子ポリマー、添加剤の分析を検討し、好結果を得た。

図 9 Schematic diagram of high sensitive differential recording refractometer

図10に、耐衝撃ポリスチレン中の酸化防止剤、低分子ポリマーを、波長を切換えることにより、別個に分析し、熱劣化によるそれら成分の変化を追究した例を示

図 10 G.P.C. curve of low Mw polymer and D.B.P.C. as a function of heat degradation for High impact Polystyrene

す。赤外領域に強い吸収をもつ試料に対しては、赤外検出器も利用できる。この検出器により、シリコン類の分子量分布を検討した報告¹⁷⁾がある。赤外検出器はさらに検出感度が改良されれば大変有望な検出器となろう。今後さらに高感度な汎用または特殊検出器の開発が望まれる。

VII. 操作上の注意事項

GPC による測定は、いわゆる *Dynamic* な測定法であり、厳密に分子量分布を測定する場合には、できるだけ、平衡状態に近い条件で測定することが必要である。分子量分布測定時、とくに操作上重要なことは、クロマトグラムにおよぼす試料濃度および流速の影響である。試料がゴムのように粘性の高いものときは、特にこの影響がいちじるしいことが認められている。図 11 にポ

図 11 Effect of concentration on weight average molecular weight
Sample: Polyisobutylene

リスブチレンを対象としたときの、試料濃度の GPC による平均分子量測定結果に対する影響を示す¹⁸⁾。

また流速についても、ポリブタジエンにおいて表 1 のように測定結果に影響をおよぼすことが報告¹⁹⁾されている。この場合流速が低下すると、他の方法により測定された平均分子量に近づいていくことがわかる。

表 1 Molecular weight averages as a function of flow rate

Flow rate (cc/min)	Polybutadiene		
	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1.33	226,000	125,000	1.80
0.92	241,000	160,000	1.51
0.54	232,000	195,000	1.19
Light scattering-osmometry	230,000	208,000	1.11

このように粘性の高い高分子量の試料については、濃度が高く、しかも流速が早いと、カラム内で平衡状態がくづれ、 $\overline{M}_n$ が実際よりも低値を示すようになると思われる。操作中、カラムの中に空気が混入すると、カラムの分解能に致命的な悪影響をおよぼし、はなはだしいときはゲルを再充てんする必要がある。再充てんして、ふたたび高い分解能のカラムを再生するにはかなり技術を要する。また 150°C 以上にカラムの温度を上げるとゲルの劣化を生ずる。

これらの点、装置の保守には注意が肝要である。試料によっては、高温での高分子の劣化、ゲル化などを防止する配慮もたいせつである。そのほか、不溶解物、異物などによるカラムのつまりも注意を要する。

VIII. 高分子の分子量分布の測定

高分子への応用としては、GPC はもっぱら迅速分子量分布測定法として活用されている。現在まで、GPC により検討された高分子の代表的な種類を表 2 に、またそのさい用いられる溶媒の性状を表 3 に示す²⁰⁾。

要するに、試料が 150°C までの溶媒に溶け、その溶媒がゲルとの間にある程度親和性があり、溶媒とポリマーとの間に、かなり屈折率に差があれば、高感度差動屈折計による測定は可能である。

表 2 Polymers studied by gel permeation chromatography

Polymer	Solvent (°)
Asphalt, asphaltenes	1, 4
Acrylics	6, 8, 13
Styrene-Butadiene rubbers	1, 2, 3, 4, 15
Various cellulose derivative	1, 5, 8, 11, 13
Copolyether-diol	1

Polymer	Solvent (s)
Epoxy resins	1, 8
Ethylene propylene rubber	2, 3
Polyformaldehydes	13
Di- and triglycerides	1
Polymethylmethacrylate	1, 8, 13
Polyester fibers & films	6, 8, 9
Poly(chloroisoprenes)	1, 15
Polyamide fibers & films	6, 9
Polyacetals	13
Polybutadienes	1, 3
Polybutenes	1, 3, 8
Polycaprolactam	1
Polycarbonates	1, 3, 5, 8, 11, 13
Polyethers	1
Polyethylene	2, 3
Polyglycol	1, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 13, 15
Polyisobutene	3
Polyisobutene	3
Polypropylene	2, 3
Polystyrene	1, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 13, 15
Polyurethanes	1, 8, 13
Polyvinyls	1, 3, 13
Polyvinyl alcohol	13
Polyvinyl butyral	13
Polyvinyl formal	2, 3, 8, 13, 15
"Polymerized oil"	1
Styrene-acrylonitrile	1, 13
Urea-formaldehyde resins	13
Varnishes	1
Various waxes	1
Poly(styrene-maleic anhydride)	1, 8, 13
Gelatin	6
Polyphthalamide	3
Polyethylene oxide ethyleneimine	8, 13, 15
Polyepoxypropane	1, 2, 3, 13, 15
Poly(ethylene-maleic anhydride)	3, 8, 13

Solvent numbers are the same as those used in Table 3.

1. Calibration curve, 積分分布曲線, 平均分子量の算出 高分子物質の分子量分布を GPC により測定するさいに必要である Calibration curve, 積分分布曲線, 平均分子量の算出について概略説明する。図 8 をみてもわかるように, GPC の記録紙上には, 5 cc のサイフオンとの連動により, 5 cc ごとの溶媒流出容量のシグナルが自動的に記入されている。このため分子量既知の標準物質を用い, 分子量とその成分溶出保持容量との間に, Calibration curve をあらかじめ求めておけば, 以後は, 記録紙上に, 液量シグナルとクロマトグラムから, 連続的に分子量分布の特性を読み取ることが可能になる。

現在 Calibration curve 用標準物質としては, ほぼ単

表 3 Solvents used for gel permeation chromatography

Solvent	Refractive index ^{a)}	Viscosity ^{b)} (cp)	mp. (°C)	bp. (°C)	sp.gr. ^{a)}
1. Tetrahydrofuran	1.41	0.50	-65	65	0.888
2. <i>o</i> -Dichlorobenzene	1.54	1.26	-17	180	1.305
3. 1, 2, 4-Trichlorobenzene	1.57	0.50	16.5	213	1.454
4. Benzene	1.50	6.47	5.5	80.1	0.879
5. Perchloroethylene	1.51	8.70	-22	121	1.623
6. <i>m</i> -Cresol	1.54	184.2 ^{c)}	11.1	203	1.034
7. Dimethylsulfoxide	1.48	1.98	18.5	189	1.101
8. <i>N</i> -Methylpyrrolidone	1.47	1.65	-17	200	1.026
9. <i>o</i> -Chlorophenol	1.55	22.50	8.7	175	1.241
10. Chloroform	1.45	5.63	-63.5	61.2	1.489
11. Methylene chloride	1.33	4.41	-96	40	1.335
12. Carbon tetrachloride	1.46	9.58	-23	77	1.595
13. Dimethylformamide	1.42	0.80	-61	153	0.945
14. Dimethylacetamide	1.44	0.92	-20	165	0.937
15. Toluene	1.49	5.90	-95	110	0.867

a) at 25°C, b) at 20°C, c) 16.9at 130°C

分散に近いいろいろの分子量のポリスチレンが市販されており, 利用することができる。厳密に分子量分布を論ずる場合には, 対象ポリマーの単分散に近いポリマーまたは分別物を用いることが望ましいが, 簡易的には 図 12 のように標準ポリスチレンを用いて, 分子サイズの Calibration curve を作成し, 分子サイズより分子量に変換するファクター, Q (分子量単位/オングストローム) によって, いろいろの高分子量の分子分布を簡単に推定することが広く行なわれている。しかしこの Q 値は

図 12 Typical calibration curve

あくまで分子モデルより推定した変換値であって, 厳密に適用しようとはかぎらず, 簡便法としてのみ意味を有するものであることに注意を要する。

最近, GPC の分離のメカニズムは, 高分子の溶液中でのひろがり, hydrodynamic volume (すなわち $[\eta]M$) により規定されることが, 各種の高分子についてほぼ確認されるに至った^{21, 22)}。その検討結果を 図 13, 14 に示す。この結果, 使用溶媒中での対象ポリマーの $[\eta]$ と分子量との関係が一たん, 明らかになると, 市販の標準単分散ポリスチレンを入手するのみにて, いろいろの高分子の Calibration curve を簡単に求めることも可能となろう。

分子量分布を表わすために, 従来より, カラム分別, 沈殿分別の場合, 積分分布曲線が広く用いられているが GPC においても, クロマトグラムから 図 15 に示すように積分分布曲線を求めることができる。

また高分子の平均分子量として広く用いられている数

図 13 Relation between $[\eta]M$ and elution volume for various polymers

- PS
- PS "comb"
- + PS "star"
- △ HETERO GRAFT COPOL.
- × POLYMETHYLMETHACRYLATE
- POLYVINYLCHLORIDE
- ▽ GRAFT COPOL. PS/PMMA
- POLYPHENYLSILOXANE
- POLYBUTADIENE

図 14 Relation between $[\eta]_{TCB} \bar{M}_w$ and GPC count number (C_w) for (●) linear polyethylene, resin L, and branched polyethylenes (□) resin A, (△) resin B, and (○) resin C.

図 15 Integral distribution curve for the polyethylene

平均分子量および重量平均分子量は次式により算出することができる。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum H_i}{\sum (H_i/M_i)} \quad \text{.....[3]}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i} \quad \text{.....[4]}$$

ここで, H_i は溶出容量 i における差動屈折計より求められたクロマトグラムの高さ, M_i は溶出容量 i における溶出成分の分子量である。これより分子量分布の広がりをおけりを示す尺度 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ を算出することも可能になる。この計算法の詳細および具体例については文献^{20, 23)}を参照されたい。

これら平均分子量を GPC のクロマトグラムより迅速に算出するため、電子計算機を併用する試み²⁴⁾、簡易算出法²⁵⁾が報告されている。さらに最近 GPC のアナログ量をデジタル量に変換し、ただちに上記分子量特性値を算出するコンピュータも市販されるに至った。

2. 具体的な応用例

i. ポリスチレンの分子量分布の測定¹⁶⁾ 筆者らは、自作した装置、カラムを用い、GPC-UV 法により、各

図 16 Comparison of integral distribution Curve between G.P.C. and Column fractionation

表 4 Comparison of mean molecular weight

Sample	$\bar{M}_w$	G.P.C	Column fractionation	Light-scattering-osmometry
T-9-B	$\bar{M}_w$	46.1×10^4	46.4×10^4	47.4×10^4
	$\bar{M}_n$	16.0×10^4	17.5×10^4	—
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.89	2.65	—
T-8-P	$\bar{M}_w$	36.1×10^4	33.0×10^4	36.5×10^4
	$\bar{M}_n$	14.5×10^4	12.1×10^4	15.9×10^4
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.49	2.73	2.30
S-3	$\bar{M}_w$	28.9×10^4	29.0×10^4	33.1×10^4
	$\bar{M}_n$	13.9×10^4	14.0×10^4	14.9×10^4
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.09	2.07	2.22
H-5	$\bar{M}_w$	28.7×10^4	28.7×10^4	—
	$\bar{M}_n$	9.26×10^4	9.81×10^4	—
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	3.10	2.92	—
A-2	$\bar{M}_w$	19.8×10^4	20.8×10^4	20.8×10^4
	$\bar{M}_n$	10.0×10^4	10.3×10^4	10.3×10^4
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1.98	2.02	2.02
A-5	$\bar{M}_w$	46.8×10^4	42.5×10^4	47.6×10^4
	$\bar{M}_n$	16.4×10^4	16.3×10^4	—
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.86	2.61	—
T-4	$\bar{M}_w$	36.1×10^4	32.1×10^4	34.0×10^4
	$\bar{M}_n$	13.0×10^4	13.8×10^4	13.6×10^4
	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.78	2.35	2.50

種市販のポリスチレンの分子量分布を測定した。従来のカラム分別法と、分子量分布の測定結果を積分分布曲線において比較したところ、図 16 に示すように、両法の間にかなり一致した対応が認められた。

また市販のポリスチレンの平均分子量を、GPC 法、カラム分別法、光散乱法、浸透圧法などいろいろの方法により比較したところ、表 4 に示すように、各種方法によりかなり一致した結果が得られ、本法による測定結果に対して信頼性を確認することが出来た。

また、本法による再現性を、約 1 年間にわたって調査した結果、ピーク高さ(吸光度換算)の変動は、標準偏差として、0.6% 以内であり、時折、Calibration curve の補正を行なえば、平均分子量の値は、相対誤差として、5% 以内におさえることが可能であった。GPC による分子量分布測定の精度について、Hill²⁶⁾ らは、18 回くりかえし、標準偏差として、 $\bar{M}_w$ 1.03%, $\bar{M}_n$ 6.8% Harmon²⁷⁾ は 6 回くりかえしにて、 $\bar{M}_w$ 1.2%, $\bar{M}_n$ 3.1% と報告している。

ii. 低密度ポリエチレンの分子量分布の測定²²⁾

ポリエチレンの製造プロセスにおいて、中低圧法、低圧法が、リニヤーな高密度ポリエチレンを生ずるのに反して、高圧法では、長鎖、短鎖のいろいろの分岐を有する低密度ポリエチレンを生ずる。このような分岐を有する低密度ポリエチレンの GPC による分子

図 17 Molecular weight ($\bar{M}_w$)-count number data for the three low-density resins: (□) resin A, (△) resin B, and (○) resin C.

量分布の測定は興味ある問題である。

Wild ら²²⁾は GPC による低密度ポリエチレンの分子量分布の測定および、GPC 分離における長鎖分岐の影響につき検討した。この結果、低密度ポリエチレンは直鎖ポリエチレンにくらべて、図 17 のように Calibration curve が 5×10^4 の分子量以上で、はげしく deviate し、これは明らかに、低密度ポリエチレンの長鎖分岐によるものであることがわかる。

この結果、分子量分布測定時、低密度ポリエチレンの Calibration curve を直鎖ポリエチレンのもので代用することはできない。低密度ポリエチレンの試料として、銘柄の異なる 3 種の市販高压ポリエチレンを検討したが、その限りでは、図 17 にも示されているように、すべてほぼ同一の Calibration Curve 上にのり、分岐度に関係した、各分岐試料間の差違は認められなかった。

各種ラジカル重合プロセスより生ずる高压ポリエチレンにおいて、もし Calibration curve がすべて一致すれば、高压ポリエチレン (低密度ポリエチレン) の GPC による分子量測定はきわめて簡単になる。

Wild らも指摘しているように、高压ポリエチレンの Calibration curve に関しては、さらに多くの銘柄のものについて今後、深く究明することが必要であろう。

GPC 法. カラム法により高压ポリエチレンの分子量分布の積分分布曲線を比較したところ、図 18 に示すようにかなりよい一致が得られている。

図 18 Comparison of cumulative weight distributions of two low-density polyethylenes as determined (—) by GPC and (---) gradient elution chromatography: (Δ) resin B and (O) resin L.

iii. GPC による分子量分布変化の究明 GPC の迅速性、再現性のよさ、連続性などの利点を生かして、いろいろの高分子について、重合機構の解析、ブレンド効果の確認、高分子加工時の劣化の解明など、いろいろの過程において、高分子の分子量分布がいかに変化し、そ

の変化が、高分子成型体の機械的、物理的特性にいかに影響をおよぼすか、明らかにすることも可能になってきた。図 19 に、SBR の加工時における分子量分布の変化について検討された 1 例を示す²⁷⁾。

図 19 GPC distribution curves of SBR as a function of milling time

Sample	Milling time
0	0
1	4 passes
2	5 minutes
4	25 "
7	120 "
8	180 "

今後、実用的に、GPC は品質管理 分析機器として、このような問題の解明に活発に利用されるであろう。

IX. 有機物、低分子ポリマーの分析

GPC により分離分析しうる対象はガスクロマトグラフィーの場合より範囲が広く、高分子材料として用いられる添加剤 (可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤など) とが、低分子ポリマーの分離分析に、GPC は好適である。ゲルとしては、 10^3 10^2 $10\text{\AA}$ など孔径の小さなゲルのカラムが組合されて用いられている。有機物については、直鎖、分岐、極性の有機物 130 種について、分子モデルより算出した分子サイズと、その成分の溶出容量との間の関係が調べられている²⁸⁾。

GPC による有機物の分離分析をする際に、これらの結果を参照すると有用であろう。具体的な分析例としては、数百から数万の分子量を持つ、アスファルト類を分析した例²⁹⁾や、低分子ポリスチレンを分離した例¹⁾が報告されている。最近、塗料の分析への適用³⁰⁾も着目されており、また低分子量のエポキシ樹脂を GPC および薄層クロマトグラフィーの組合せで分析した例³¹⁾もある。

添加剤の分析に関しては、Harmon²⁷⁾ により、ゴムの

酸化防止剤として用いられる ARR-D (TMOHQ の低重合体) を分離分析した例が報告されている。その際検量線を作成するために用いた混合物のクロマトグラムを 図 20 に、それより求めた検量線の例を 図 21 に、ストリップにより精製した ARR-D と末精製の ARR-D の GPC のクロマトグラムの例を 図 22 に示す。

このクロマトグラムを見ても、精製による組成の変化が明りように捕えられていて興味深い。われわれ高分子材料を分析するものにとって、高分子中の添加剤、低分子ポリマーなどの複雑な混合物を適確に分析することが常に必要であり、これまでかなりめんどろな仕事であったが、図 23²²⁾ に示すように、GPC により一応分子サイズの分離し、その後、赤外分光器など従来の同定手段を用いて分析すれば、複雑な混合物も簡単に分析することも可能になろう。

図 20 GPC curve on calibration mixture (monomer, dimer, and polymerized TMDHQ)

図 21 Calibration curve
Molecular wt. vs. elution volume
Toluene, 85°C, 1ml/min

図 22 GPC curves on production ARR-D (A) and stripped ARR-D (B)

図 23 The GPC curve of a diglycidyl ether of bisphenol-A type resins; the infrared spectrum of the isolated phenolic (OC1=CC=C(C(C1)C2=CC=C(C(C2)OC3=CC=CC=C3)C(C)(C)C4=CC=CC=C4)C5=CC=CC=C5R)

Column : 40Å PS Gel
Sample : 2% Toluene Sol.

GPC, ガスクロマトグラフィー, 薄層クロマトグラフィーなどは、分離分析手段として、それぞれ特長を生かして今後相補的に利用することがのぞましい。

X. あとがき

以上 GPC について概要を説明したが、GPC は分析

手段として見た場合、ガスクロマトグラフィー以上の広い適用範囲を持ち有用であるが、ガスクロマトグラフィーに比べれば、迅速性、分解能において劣っている。これは液体クロマトグラフィーの本質的な制約とも思われるが、さらに迅速性、分解能において向上すれば、研究手段としても、日常分析機器としても有用性は一段と高まるであろう。また検出器についても、現在はもっぱら高感度差動屈折計が用いられているが、ガスクロマトグラフィーのように安価な、はん用あるいは特殊な高感度検出器がさらに開発されることが望ましい。

充てん用ゲルについても、最近ポリスチレン架橋ゲル以外に、多孔性ガラスビーズ、多孔性シリカゲルなども出現し、多様性を増したが、さらに改良された充てん剤の出現が期待される。応用面については、各種コーポリマーの分別は今後の課題であり、GPC と原理的に異なる従来のカラム分別との相補的併用が有望であろう。また、高分子添加剤、酸化防止剤、界面活性剤、高沸点有機物、低分子ポリマーなど、各種複雑な混合物の分離分析は、GPC のみでは、当然分解能などに制約があるので、GPC 分離後、ガスクロマト、薄層クロマトを併用したり、同定法として、赤外分析、NMR 分析、質量分析、元素分析、熱分解ガスクロ法などを駆使することが有効であろう。

(昭和43年5月6日受理)

文 献

- 1) J.C. Moore, *J. Polymer Sci. Pt. A 2*, 835 (1964)
- 2) P.I. Brewer, *Nature* **190** 625 (1961)
- 3) J. Hirsch, *J. Lipid Research* **4** 1 (1963)
- 4) H. Determann, G. Lueben, T. Weiland, *Macromol. Chem.* **73** 168 (1964)
- 5) A.J. de Vries, M. LePage, R. Beau, C.L. Guillemin, *Anal. Chem.* **39** 935 (1967)
- 6) W. Haller, *Nature* **206** 693 (1965); W. Haller, *J. Chem. Phys.* **42** 686 (1965)
- 7) J.C. Giddings, K.L. Mallik, *Anal. Chem.* **38** 997 (1966)
- 8) W.B. Smith, A. Kollmansberger, *J. Phys. Chem.* **69** (12) 4157 (1967)
- 9) L.E. Maley, A technical report of Waters Associates Inc. (1966)
- 10) L.H. Tung, *J. Appl. Polymer Sci.* **10** (3) 375; L.H. Tung, J.C. Moore, G.W. Knight, *ibid.* **10** (9) 1261 (1966); L.H. Tung, *ibid.*, **10** (9) 1271 (1966)
- 11) M. Hess, R.F. Kratz, *J. Polymer Sci. pt. A-2*, **4** (4) 731 (1966)
- 12) W.N. Smith, *J. Appl. Polymer Sci.* **11** 639 (1967)
- 13) B.A. Denenberg, *Rubber World* **153** (4) 95 (1966)
- 14) K.J. Bombaugh, R.N. King, W.A. Dark, *Fourth GPC Seminar*. May (1967)
- 15) Maley, L.E., *I.S.A. Transaction* **3** 245 (1962)
- 16) 中村, 未発表データ
- 17) F. Rodriguez, R.A. Kulakowski, O.K. Clark, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **5** (2) 121 (1966)
- 18) M. Cantow, R.S. Porter, J.F. Johnson, *J. Polymer Sci. Pt. B* **4** (10) 707 (1966)
- 19) H.E. Adams, K. Farhat, B.L. Johnson, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **5** (2) 126 (1966)
- 20) J. Cazes, *J. Chem. Educ.* **43** (7), A 567; (8) A 625 (1965)
- 21) Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *Polymer letters*. **5** 753 (1967)
- 22) L. Wild, R. Guliana, *J. Polymer Sci.* **5** 1087 (1967)
- 23) D.J. Harmon, *J. Polymer Sci. Pt. C No. 8* 243 (1968)
- 24) H.E. Pickett, M.J.R. Cantow, J.F. Johnson, *J. Appl. Polymer Sci.* **10** (6) 917 (1966)
- 25) F. Rodriguez, O.K. Clark, *Ind. Eng. Chem. Prod., Res. Develop.* **5** (2) 118 (1966)
- 26) J.A. Hill, *GPC Seminar* Boston, Massachusetts, September. (1965)
- 27) D.J. Harmon, *GPC Seminar*. Geneva, Switzerland May (1966)
- 28) J.G. Henrickson, J.C. Moore, *J. Polymer Sci. Pt. C, No. 8* 233 (1965)
- 29) K.H. Altgelt, *Macromol. Chem.* **88** 75 (1965); K.H. Altgelt, *J. Appl. Polymer Sci.* **9** (10) 3389 (1965)
- 30) C.A. Luccesi, *J. Paint. Tech. and Eng.* **35** 975 (1963)
- 31) B.H. Miles, H.L. Spell, *Proc. Anniv. Tech. Conf., SPI Reinforced Plastics Div.* Zoth, Chicago, 7-A/10 pp (1965)
- 32) H.L. Spell, *GPC Seminar* Miami Beach, Florida. May (1967)