

高温高浸透圧クロマトグラフィーによるポリエチレンの分別に関する検討

香 川 信 之

Fractionation of Polyethylene by High Temperature High Osmotic Pressure Chromatography

Nobuyuki KAGAWA

A high temperature high osmotic pressure chromatography (HOPC) apparatus has been developed, which can separate high molecular weight compounds into components of narrow molecular weight distribution. A new sample injection unit was devised for the injection of concentrated polymer solutions into the loop. By using the apparatus, the polystyrene and polyethylene samples were successfully fractionated into the respective components of narrow average molecular weight, at room temperature for the former and at elevated temperature of 130 for the latter. The apparatus has proved suitable for the preparative separation of compounds with high molecular weight ; a variety of polymers can be separated satisfactorily into fractions of different average molecular weight, good enough for structural analysis and further processing.

1. 諸 言

ポリエチレン (PE) は、最も広く利用されているポリマー材料の1つであり、使用目的や要求物性に合わせた材料設計が非常に重要な課題となっている。ポリマーであるポリエチレンは分子量分布を有し、その高分子量成分は、加工性や物性に対して大きく影響を与える。このため、高分子量成分の構造解析は加工性や製品物性の改良に不可欠である。

PEの高分子量成分を構造解析するためには、高分子量成分を単離することが必要である。しかし、高分子量成分はポリマー全体に対して非常に微量であるため、これを効率よく単離する事は極めて困難である。このため、従来からPEの高分子量成分の構造解析を詳細に行った例はほとんど報告されていない。PEの分子量分別手法としては、分取GPC法¹⁾、溶媒を用いた分取法^{2, 3)}が一般的であるが、前者の場合は希薄な試料溶液を用いるために分別の効率が低く、目的とする量を得るためには非常に時間がかかるといった欠点がある。これに対し後者では、ある程度のまとまった量を得ることは可能であるが、高分子

量になるほど分離能が低下し、得られる成分の分子量に限界があるという欠点を有する。このことから、従来の分別方法は、PEの高分子量成分の分別に対しては十分ではないと考えられる。

高浸透圧クロマトグラフィー (High Osmotic Pressure Chromatography ; HOPC) はTeraokaら^{4, 5)}によって提案された最新のポリマー分別方法であり、分子量分布の狭い高分子量成分を効率良く得ることができる⁶⁾とされている。しかし、高温での分別を必要とするPEに対してHOPCが応用された例は報告されていない。そこで本報では、高温で分別可能なHOPC装置を試作し、PEの高分子量成分分別に応用した結果について報告する。

2. 原 理^{6, 7, 8)}

高分子溶液において一般的に、重なり濃度 c^* は(1)式で定義される。

$$c^* = M / (Rg)^3 N_A \quad \dots(1)$$

ここで、Mは分子量、Rgは無限希釈濃度における慣性半径、 N_A はアボガドロ数を示す。通常の高分子溶液においては、 c^* は数%程度の濃度に相当する。

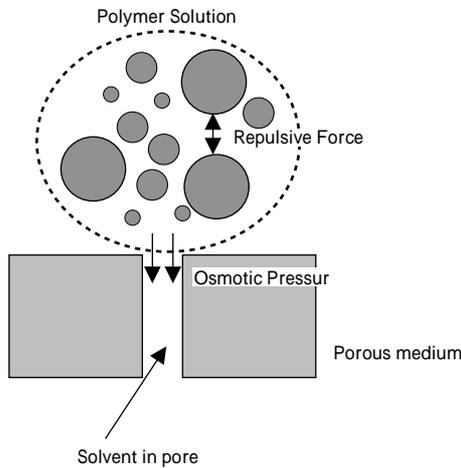


Fig. 1 The schematic model of interface between concentrated polymer solution and porous medium

そして、 c^* よりも数倍高い濃度の高分子溶液が、Fig. 1に示すような孔の開いている充填剤と接した場合、高分子溶液と孔内の溶媒との界面では、(2)式で表される浸透圧が生じる。

$$k/cT = (c/c^*)^3 \dots(2)$$

ここで、 k は定数である。一方、このような濃厚溶液では、高分子鎖同士が反発するために斥力が生じる。従って、浸透圧と斥力を低下させて系を安定化させるため、高分子鎖が充填剤の孔の中に移動する。

一方、慣性半径 R_g のポリマー分子が半径 R_p を有する充填剤の孔に入った場合に、(3)式で示す分配係数 K を定義する。

$$K = (R_g/R_p)^m = 4 \sum_{m=1}^{\infty} b_m^{-2} \exp[-b_m^2 (R_g/R_p)^2] \dots(3)$$

ここで、 b_m は、0次のベッセル関数 $J_0(b)=0$ の m 乗根 ($m = 1, 2, \dots$) であり、 k は1よりも小さい値をとる。(3)式では、 R_g と R_p の比が小さくなると K が大きくなる。即ち、このことから分子サイズが小さい方が優先的に孔に移動しやすいことは明らかである。また、(3)式から、HOPCでは孔の大きさが分取に影響することが予想される。

以上の原理に従って、Fig. 2に示すように、多孔質充填剤を充填したカラムに多量の濃厚試料を注入することによって、低分子量成分が多孔質に移動し、溶出成分の先頭部分は分子量が高い成分のみが濃縮される。そこでこの先頭部分を回収することにより、分子量分布の狭い高分子量成分を得ることが可能となる。

3. 実験

〔1〕装置

本研究で試作した装置をFig. 3に示す。本装置では、高粘度の試料溶液を注入するため、ステンレス製の円筒型注入装置(a)を用いた。この注入装置においては、円筒の上部より試料を入れ、密閉した後、上部から窒素ガス(b)を用いて系内を最大3 MPaに加圧することが可能である。その圧力によって、ヒーターにより加熱された配管(c)を経由してサンプルループ(d)に試料を導入する。この方法により、高濃度のPE試料でも容易に注入が可能となった。

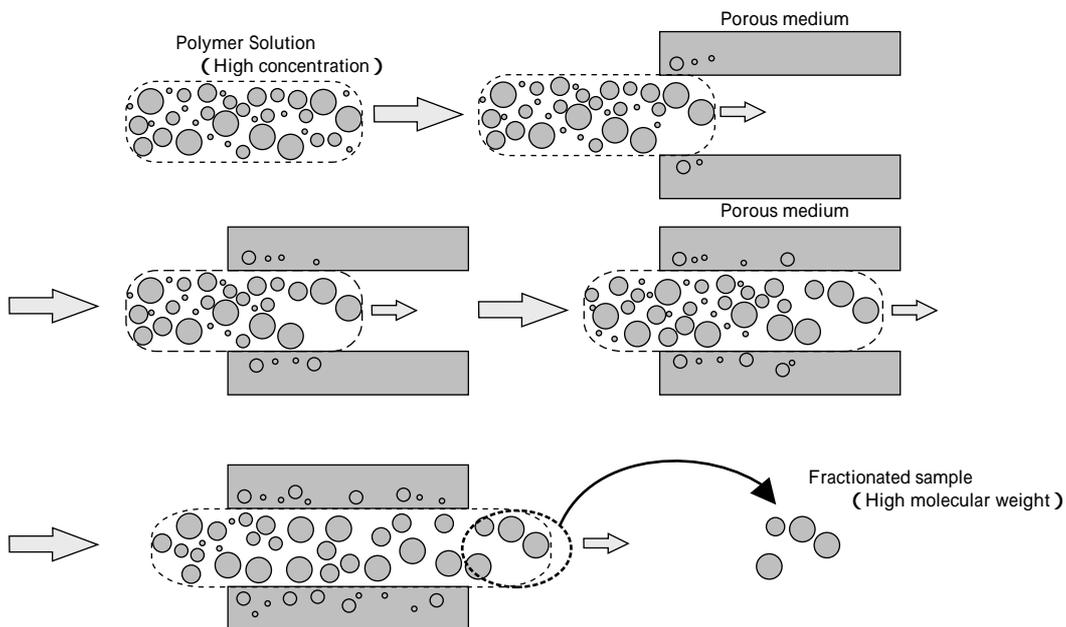


Fig. 2 The schematic model in the interior of HOPC column.

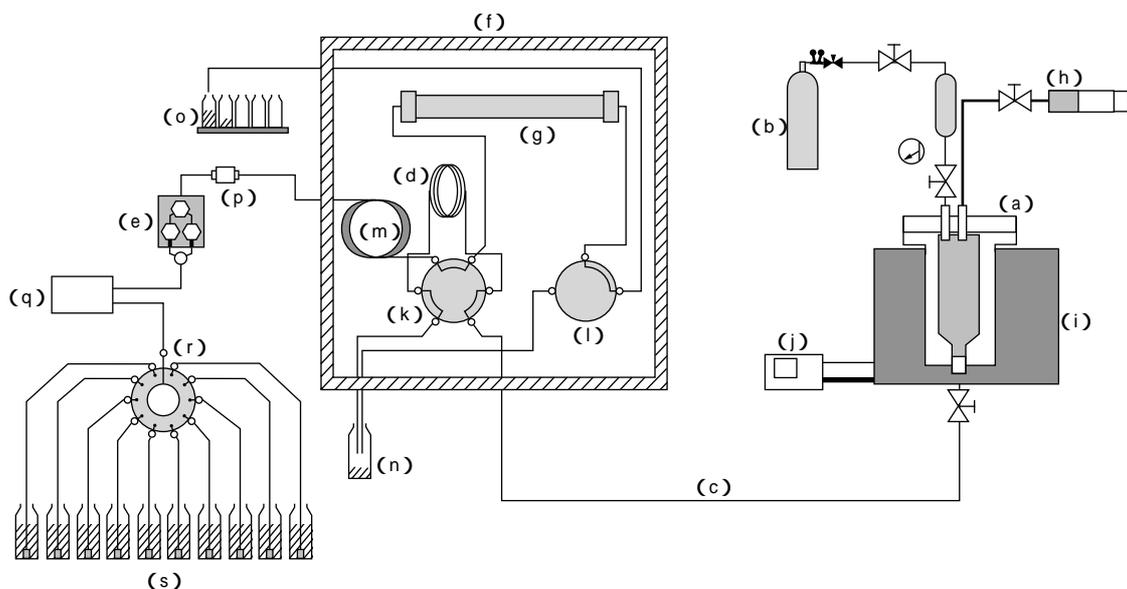


Fig. 3 The apparatus for high-temperature high osmotic pressure chromatography.

(a) injection unit, (b) N2 gas cylinder, (c) tube, (d) injection loop, (e) pump, (f) oven, (g) column, (h) washing solvent, (i) block heater, (j) heat controller, (k) injection valve, (l) selection valve, (m) pre-heating loop, (n) waste, (o) fraction collector, (p) filter, (q) degasser, (r) selection valve,

注入された試料は、東ソー（株）の高速液体クロマトグラフ用ポンプCCPE(e)によって送液され、オープン(f)内に設置した多孔質充填剤を充填したカラム(g)を用いて分別が行われる。

カラムは長さ30cm、内径7.8mmのステンレス製で、充填剤としては、CPG社製のGPG - 10を用いた。CPG - 10は、均一の孔が開いたガラスビーズであり、本検討では、70、100、140、200nmの孔径を有する4種類のCPG - 10を用いた。

分別された溶出成分の分子量測定のために、東ソー（株）製GPC 8010及び、Waters製高温GPC 150 - C ALC/GPCを用いた。

〔2〕試料

試作装置の性能確認用試料として、6種類の標準ポリエチレン（東ソー（株）製）をTable 1に示す比率で混合した（PS - 1）。PS - 1の分子量をTable 2に示す。PS - 1に特級THF（和光純薬工業製）を加

Table 1 The sample composition of PS - 1 for HOPC

	Mw	(%)
F - 700	6,770,000	5.0
F - 288	2,890,000	25.0
F - 128	1,090,000	25.0
F - 80	710,000	25.0
F - 40	360,000	12.5
F - 20	190,000	7.5

え、攪拌して溶解させ、200mg/mlの試料溶液とした。

ポリエチレン試料としては、東ソー（株）製の高密度ポリエチレン（HDPE）PE - 1及びPE - 2を用いた。これらの分子量をTable 2に示す。

PE - 1、PE - 2には、100mg/mlの濃度となるように、2,6-ジ-t-ブチルヒドロキシトルエン（和光純薬工業製）を0.5mg/mlの割合で添加した特級キシレン（和光純薬工業製）を加えて135 で約2時間攪拌し、溶解させた。

〔3〕測定

今回用いた分別条件をTable 3、及びTable 4に示す。試量注入装置(a)上部蓋を開けて試料溶液を投入した後に密閉し、窒素ガス(b)により系内を徐々に加圧して、ドレイン(n)より試料溶液が流出したのを確認後、注入バルブ(k)を切り替えた。その後送液ポンプ(e)による送液を開始し、溶出する成分を一定量ごとに採取した。

PS - 1の溶出試量については、窒素吹き付けで溶媒を除去した後、Table 5に示す条件で分子量測定を

Table 2 Polymer samples for HOPC

	Mw	Mn	Mw/Mn
PS - 1	1,540,000	733,000	2.1
PE - 1	235,000	7,780	30.2
PE - 2	168,000	21,000	8.0

Table 3 Fractionation conditions for HOPC of PS - 1 solution

Packing material	:	Controlled pore glass CPG - 10
Pore size	:	70 , 100 , 140 , 200nm
Column size	:	length = 300mm , I.D. = 7.8mm
Temperature	:	room temperature
Solvent	:	Tetrahydrofrane (THF)
Sample concentration	:	200mg/ml
Injection volume	:	1 ml
Flow rate	:	0.2ml/min
Collected volume	:	every 1 ml

Table 4 Fractionation conditions for HOPC of PE - 1 and PE - 2 solutions

Packing material	:	Controlled pore glass CPG - 10
Pore size	:	140nm
Column size	:	length = 300mm , I.D. = 7.8mm
Temperature	:	130
Solvent	:	Xylene
Sample concentration	:	100mg/ml
Injection volume	:	1 ml
Flow rate	:	0.5ml/min
Collected volume	:	every 2.5ml

Table 5 Measurement conditions for SEC of PS - 1

Apparatus	:	CCPD/AS8000/CO8010/UV8010 (TOSOH Co.)
Columns	:	GMH - HR - H × 2 (TOSOH Co.)
Temperature	:	40
UV wavelength	:	254nm
Solvent	:	Tetrahydrofran (THF)
Sample concentration	:	1 mg/ml
Injection volume	:	50 μl
Flow rate	:	1 ml/min

Table 6 Measurement conditions for SEC of PE - 1 and PE - 2

Apparatus	:	150 - C ALC/GPC (Waters Co.)
Columns	:	GMH - HR - H (S) × 3 (TOSOH Co.)
Temperature	:	140
Solvent	:	1 , 2 , 4 - Trichlorobenzene
Sample concentration	:	0.5mg/ml
Injection volume	:	300 μl
Flow rate	:	0.8ml/min

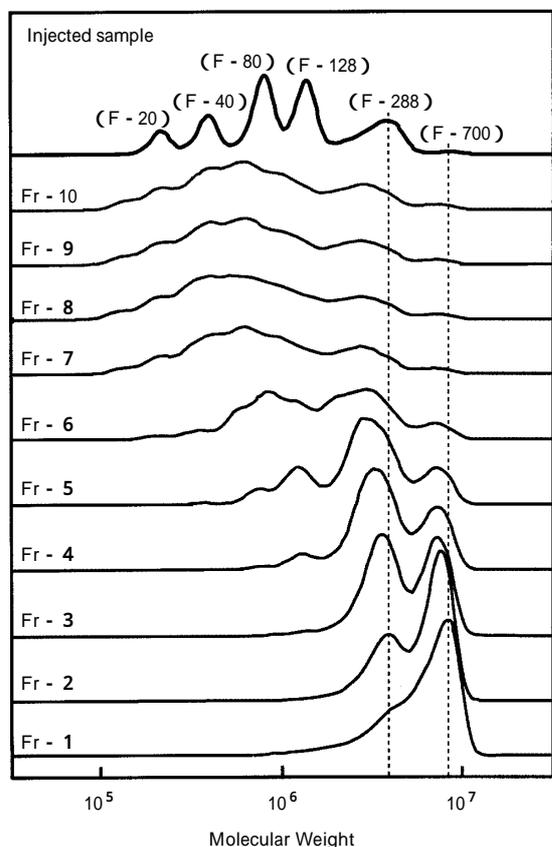


Fig. 4 Comparison of molecular weight distribution for injected PS - 1 and fractions obtained by HOPC at room temperature, standard polystyrene is shown in parenthesis.

Table 7 Results of fractionation by HOPC used

Sample	Mw	Mn	Mw/Mn
PS - 1 Fr - 1 *	6,360,000	5,300,000	1.2
PE - 1 Fr - 1	2,400,000	1,600,000	1.5
PE - 2 Fr - 1	1,580,000	1,050,000	1.5

*) Pore size of CPG - 10 used was 140nm.

行った。また、ポリエチレン試料の溶出試料については、溶出試量にメタノールを添加してポリマー分を析出させ、吸引濾過後、40 で真空乾燥させた。得られた試料については、Table 6 に示す条件で分子量測定を行った。

4. 結果及び考察

(1) ポリスチレンの分別

孔径140nmのCPG - 10を充填したカラムを用いて、PS - 1を分別し、得られた第1フラクション (Fr - 1) から第10フラクション (Fr - 10) までの成分の分子量分布曲線をFig. 4に示す。これらから明らかなように、第1フラクションでは最も高分子量である、標準ポリスチレンF - 700に相当する成分が溶出し、

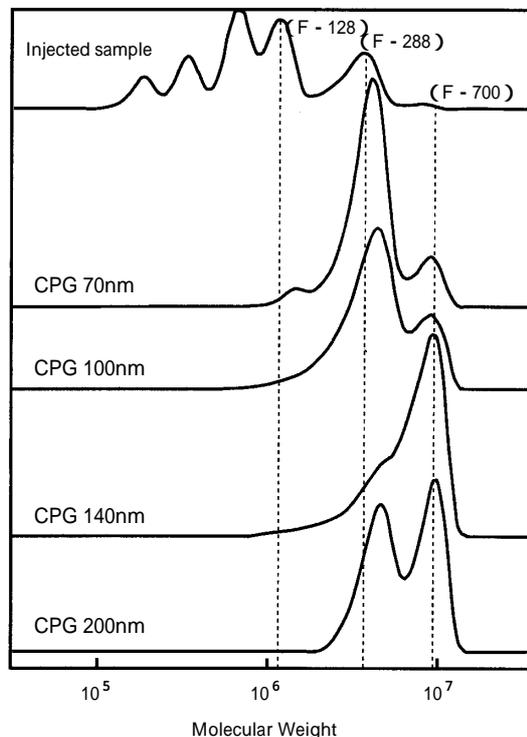


Fig. 5 Comparison of molecular weight distribution of the first fractions (Fr - 1) of polystyrene ; standard polystyrene is shown in parenthesis.

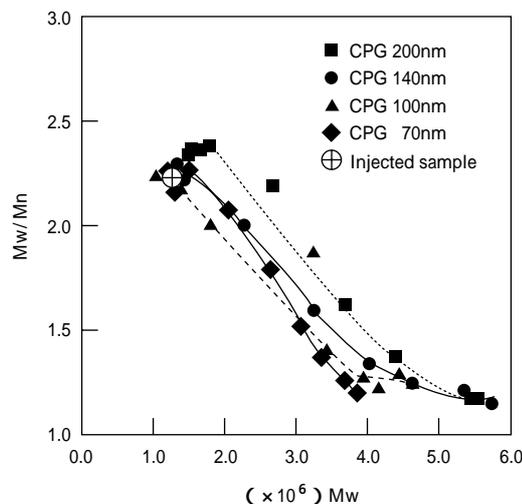


Fig. 6 Relationship between Mw and Mw/Mn of PS - 1 sample fractionated by HOPC at room temperature.

第2フラクションではこれにF - 288に相当する成分が加わり、更に後半になるほど徐々に分子量の低い成分が加わっている。第1フラクションの分子量測定結果をTable 7に示すが、重量平均分子量 (Mw) は636万、分子量分布の指標となる重量平均分子量と数平均分子量の比 (Mw/Mn) は1.2と、非常に単分散に近い成分が得られた。

孔径の異なる充填剤を充填したカラムを用いた場合の第1フラクションの分子量分布曲線をFig. 5に示

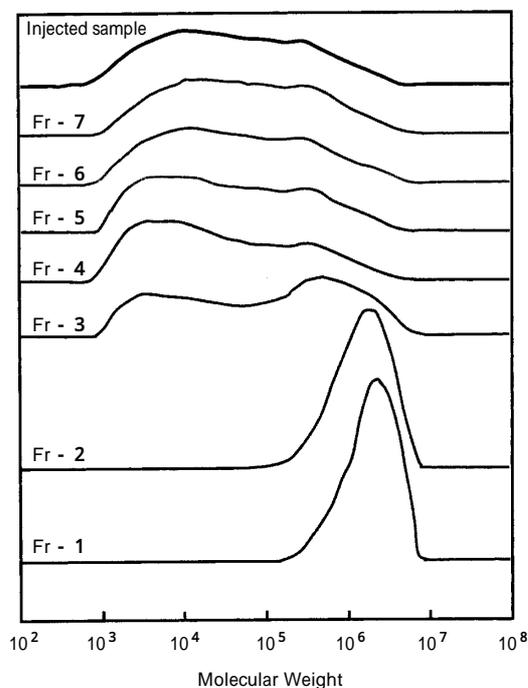


Fig. 7 Comparison of molecular weight distribution of injected PE - 1 and fractions obtained by HOPC at 130°C.

す。孔径が140nmの場合が最も単分散に近い傾向である。この理由は、孔径が小さい場合には、孔に移動できる分子サイズが限られ、孔に移動できないサイズの分子が全て先頭成分に含まれるためと考えられる。また、孔径が大きすぎる場合には、分子サイズの大きな分子も孔に移動できるため、結果として先頭成分に含まれる高分子量成分の割合が低下するためと考えられる。

このようにして得られた各フラクションの重量平均分子量 (Mw) と分子量分布 (Mw/Mn) との関係を図 6 に示す。注入試料に対し、先頭のフラクションほど高分子量で、単分散に近く、後半になるほど注入試料の値に近づくことが確認された。このような挙動は、Teraokaらの報告⁶⁾と一致している。

以上の結果から、本試作装置において、分子量分布の狭い高分子成分が良好に分別できることが明らかとなった。

〔2〕ポリエチレンの分別

孔径140nmのCPG - 10を充填したカラムを用いて、分子量分布の広いポリエチレンであるPE - 1を分別して得られた、第1フラクション (Fr - 1) から第7フラクション (Fr - 7) までの分子量分布曲線を Fig. 7 に、第1フラクションの平均分子量測定結果を Table 7 に示す。得られた第1フラクション成分は、高分子量で、かつ分子量分布が狭い成分であった。

同様のカラムを用い、分子量分布の狭いPE - 2を

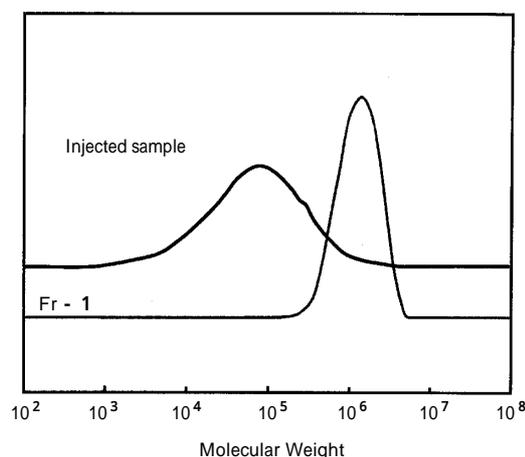


Fig. 8 Comparison of molecular weight distribution of injected PE - 2 and the first fraction obtained by HOPC at 130°C.

分別して得られた第1フラクション (Fr - 1) の分子量分布曲線を Fig. 8 に、平均分子量測定結果を Table 7 に示す。PE - 2 についても PE - 1 と同様に、分子量分布の狭い高分子量成分が得られた。以上の結果から、本装置により、ポリエチレンにおいて分子量分布の狭い高分子量成分が得られることが確認された。

5. まとめ

分子量分布の狭い高分子量成分を分別可能な高温高浸透圧クロマトグラフィー装置を試作した。本装置を用いて、室温においてポリスチレン、130においてポリエチレンの分別を行い、それぞれ分子量分布の狭い高分子量成分が得られることを確認した。本装置を用いれば、室温はもとより、高温でなければ溶解しないような各種ポリマーの高分子量成分分別が可能となり、高分子量成分の構造解析のための試料を比較的効率よく得ることができると考えられる。

6. 参考文献

- 1) V.B.F.Mathot, M.F.J.Pijpers; *Polym. Bull.*, 11 (3), 297 (1984)
- 2) L. Wild, T. Ryle, D. Knobelach; *Polym. Sci. A*, 2 (20), 441 (1982)
- 3) 水, 永田; 日本分析化学会 第55回分析化学討論会予稿集, 375 (1994)
- 4) M. Luo, I. Teraoka; *Macromol.*, 29, 4226 (1996)
- 5) I. Teraoka; " *Column Handbook For Size Exclusion Chromatography*", Academic Press, 645 (1999)
- 6) M. Luo, I. Teraoka; *Polym.*, 39 (4), 891 (1998)
- 7) 松山重倫, 衣笠晋一, 寺岡 巖; 高分子学会

第46回年次大会予稿集, 47(14), 4013(1998)

8) I. Teraoka, Z. Zhou, K. H. Langley, F. E. Karasz
; *Macromol.*, 26, 6081(1993)

著 者

氏名 香川 信之

Nobuyuki KAGAWA

入社 昭和62年4月1日

所属 東ソー分析センター

四日市事業部

解析研究室

主任研究員