

長鎖分岐ポリスチレンの異常な SEC 溶出挙動に 関する研究

松	本	良	憲 ^{*1}
香	Л	信	之*1
菊	地	守	也*2
Л		正	剐* ³

The studies on abnormal elution behavior of long-chain branched polystyrene in SEC

Yoshinori MATSUMOTO Nobuyuki KAGAWA Moriya KIKUCHI Seigou KAWAGUCHI

Many long chain branched polymers show the abnormal size exclusion chromatography (SEC) behavior, in which the solute is eluted by the non-size exclusion effects. In order to clarify the factor which affects the abnormal SEC elution behavior, the randomly branched polystyrenes were prepared by the radical copolymerization of styrene with divinylbenzene, fractionated, and characterized by SEC-MALS measurements.

1. 緒 言

高分子の分岐構造は力学特性 [1-5]、熱力学的作 用 [6]、ガラス転移温度等 [7] に影響を与える可能 性があるため、高分子材料の加工性や性能を改良する 上で重要な因子である。従って、高分子の分岐構造、 特に長鎖分岐構造を特性化することは本質的に重要な 課題である。

高分子溶液の性質は長鎖分岐の有無に比較的敏感で あるので、溶液の研究から長鎖分岐の有無や分岐密度 などに関連する情報が得られる。しかしながら、分岐 と溶液物性との関係は一義的ではなく、分岐形成の過 程に関する知見に基づいて、あくまで分岐の形(型)

*2 山形大学工学部

を想定した上で実験値を理論と比較する必要がある。 他の方法、例えば分光学的手法を用いて分岐構造や分 岐密度に関する直接的な知見が得られる場合には溶液 のデータと合わせることによってより詳細な解析が可 能になる。一方、多分散な分岐高分子は分子量と分岐 は重疊するため、特性解析には自ずと限界がある。近 年,高分子の分離分析技術の1つであるサイズ排除ク ロマトグラフィ (SEC)に多角度光散乱検出器 (MALS) を付けた SEC-MALS 法が開発され、多分散試料に対 しても SEC による分子量分別と各溶出成分の重量平 均分子量 M_w およびz-平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ を同 時に測定できる簡便かつ有用な分析手法の1つとして 広く普及されてきた。

SEC-MALS から得られる $M_w \geq \langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ の値から、 分岐に関する情報を得ることができる。この方法は、 1949 年に Zimm と Stockmayer が報告した理論に基づ

^{*1} 東ソー分析センター 四日市事業部

^{*3} 山形大学大学院 有機材料システム研究科

いている [8]。分子量が同じ直鎖高分子と分岐高分子 では、分岐高分子の方がより分子サイズが小さくなる。 この関係は収縮因子*g*。を用いて次式で定義される。

$$g_{s} = \left(\frac{\langle S^{2} \rangle_{br}}{\langle S^{2} \rangle_{l}}\right)_{M} \tag{1}$$

ここで、 $\langle S^2 \rangle$ は平均二乗回転半径、下付き文字 br は 分岐鎖を、l は直鎖を、M は同一分子量であることを 意味する。一般にランダムに分岐したポリマーでは、 分子量が増大するとともにポリマー鎖中の分岐数が増 加する。分岐の度合いは、単位分子量当たりの分岐数 γ_M によって表される。ランダム型、星型、櫛型のポ リマーについて、収縮因子と γ_M 、または星型ポリマー の腕の数f との関係を表す多くの理論式が報告されて いる [8-10]。例えば、ランダム型の4 官能性分岐鎖 では、 g_s は次式で与えられる [8]。

$$g_{\rm s} = \frac{1}{\left[\left(1 + \gamma_{\rm M} M/6\right)^{1/2} + \left(4\gamma_{\rm M} M/3\pi\right)\right]^{1/2}} \tag{2}$$

したがって、分岐高分子鎖の分岐に関する情報は、同 $-M_w$ の分岐鎖と線状鎖の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の比から、(1)、(2)式 を用いて得られる [10]。なお、最新の高出力レーザー が付いている MALS 装置でも、原理上の問題から $\langle S^2 \rangle_z^{1/2} > 10 \text{ nm}$ の高分子でないと正確に $\langle S^2 \rangle_z^{1/2} を決$ 定することは難しい。ポリスチレンの分子量で考える と $M_w > 8 \times 10^4$ に対応する。一方、粘度検出器(VIS) を用いた粘度法では $M_w = 1 \times 10^3$ までの分子サイズ に関係する物理量が測定可能である [11-13]。

長鎖分岐を含む高分子の SEC-MALS 測定では、一 部の成分で理想的なサイズ排除機構での分離が行われ ていないような挙動がしばしば観察される [10-11, 13-15]。すなわち、溶出の後半では $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ が保持容 量とともに増大する傾向が見られる。 $\langle S^2 \rangle_z$ vs. M_w の プロットにおいても低分子量側で湾曲 (アップターン) する異常性が見られ、分岐解析の大きな妨げとなって いる。同様の傾向は SEC-VIS 測定から得られる固有 粘度 [η] にも見られる。Podzimek らは、高度に分 岐した高分子量の長鎖分岐が異常溶出の原因成分(異 常溶出成分)であることを提示し、非サイズ排除効果 によって溶出が遅延した高分子量成分が、低分子量成 分と共溶出することによって異常溶出挙動が発現する と報告した。Podzimek らは、異常溶出成分にはカラ ム充填剤と物理的な相互作用(アンカー効果)が働く と考えた。しかし、非サイズ排除効果の詳細なメカニ ズムは不明である。

このような異常な SEC 溶出挙動が観測される場合、 異常溶出成分には次の相互作用が働く可能性が考えら れる。

- i)カラム充填剤との(物理的、または化学的)相互作用
- ii)カラム内における試料間の相互作用

通常のSECでは、上記の相互作用が働かないことが 前提である。しかし、異常な溶出挙動が観測される系 においては、この前提が成り立っていない可能性が考 えられる。

本研究では、異常溶出のメカニズムに関する知見を 得るため、異常溶出成分と、正常な溶出挙動を示す成 分(通常溶出成分)をそれぞれ分取 SEC によって分 画し、詳細に解析することにより、異常溶出に関与す る因子を定量的に評価した。さらに、異常溶出成分と 通常溶出成分に分子間相互作用が働いているか調査し た。

2. 実 験

[1] 試料の調製

スチレン(St、99.0%、富士フィルム和光純薬製) は、蒸留精製により重合禁止剤を除去したものを用い た。所定量のSt、及びジビニルベンゼン(DVB、96%、 新日鉄住金製)を凍結脱気した後に封管し、120℃の オイルバスに浸して、無触媒熱バルク(共)重合を行う ことで、直鎖ポリスチレン(PSt)、及び長鎖分岐を有 するPStを重合した。重合条件、及び得られたポリマー の*M*_w、及び分子量分布(*M*_w/*M*_n)をTable1に示す。 合成物はメタノール(99.0%、山一化学工業製)で 再沈殿した後、PTFEフィルター(孔径 10µm)でろ

Table 1	Polystyrenes prepared	l radical bulk	(co-)polymerization
---------	-----------------------	----------------	---------------------

sample	DVB	Polym. Time	Conv.	$M_{ m w} imes 10^{-4}$ a	M /M a
	(wt%)	(hr)	(%)	$(g \text{ mol}^{-1})$	M _w / M _n "
L	_	4.0	61.3	32.3	2.09
B3	0.020	3.0	41.0	50.4	2.53
B4	0.020	4.0	52.9	60.8	2.87

^a Determined by SEC calibrated with polystyrene as a standard in THF.

過し、40℃で一晩真空乾燥した。得られた PSt はいず れも THF (99.0%、関東化学製) に可溶であった。長 鎖分岐 PSt の分子量分別は、溶離液にクロロホルム (99.0%、純正化学製)、カラムに東ソー製 GMH_{HR}-H (21.5mmI.D.×30cm)、日本分析工業製のリサイクル 分取 SEC システム (NEXT) を用いて、室温で7 mL min⁻¹の流速で行った。

[2] SEC-MALS 測定

多角度光散乱検出器(MALS、Wyatt Technology 製 DAWN HELEOS、レーザー波長 $\lambda = 658$ nm)を備え た SEC-MALS を用いて測定した。SEC 測定は、溶 離液にTHF、脱ガス装置に日本分光製 DG-2080-53、 ポンプに Agilent 製 1100 シリーズアイソクラティック ポンプ、カラムオーブンに日本分光製 CO-2060 Plus、 RI 検出器に東ソー製 RI-8020 を用いて、カラム温度 25 ℃、1.0 mL min⁻¹の流速で行われた。分析カラムは Shodex 製 KF-806L を三本連結して用いた。MALS の 校正は既報に従って行った [16]。Fig.1 に、各溶出体 積の q^2 に対する $(KC_p/R_\theta)^{1/2}$ のプロットを示す。こ こで、Kは光学定数、 C_p はポリマーの質量濃度、 R_θ は散乱角度 θ における過剰レイリー比である。q は散 乱ベクトルの絶対値であり、散乱角θと溶媒の屈折 率 n_0 を用いて $q = 4 \pi n_0 \sin (\theta / 2) / \gamma$ で定義される。 各溶出体積における濃度は非常に希薄であるため、濃 度効果の第2ビリアル係数の影響を無視し、式(3)を用 いて Fig.1 で示した Berry プロットの切片及び初期勾 配から、 M_w 及び $\langle S^2 \rangle_s$ をそれぞれ決定した。

$$\left[\frac{KC_{\rm P}}{R_{\theta}}\right]^{1/2} = \frac{1}{M_{\rm w}^{1/2}} \left(1 + \frac{1}{6} \langle S^2 \rangle_z q^2 + \cdots\right) \tag{3}$$

Fig.1 に示すように、試料 B3 と L ではいずれの溶 出体積においても Berry プロットはほぼ直線であった が、B4、25mLでは q^2 が小さくなる低散乱角側で、 $(KC_p/R_\theta)^{1/2}$ の急激な落ち込みが確認された。Berry プロッ トが大きく湾曲する原因として、異常溶出によって溶 出成分が多分散性を有している可能性が考えられた。 散乱光強度 ($\propto R_\theta$) は M_w に比例するため、多分散 性を有する試料では高分子量成分の影響が強く表れ る、さらに、高分子量成分では散乱角依存性(非等方 性散乱)が強いため、低散乱角(低い q^2)では、高分 子量成分は低分子量成分に比べて散乱強度は著しく高 い。従って、低散乱角側の方が高散乱角側よりも勾配 が大きくなり、結果として Berry プロットが大きく湾 曲したと推定された。大きく湾曲した Berry プロット では、低散乱角側で、見かけ上高分子量成分を過大評 価すると推定されたため、 M_{w} 及び $\langle S^{2} \rangle_{z}$ の計算には、 高散乱角側の結果を用いた。

結果と考察

[1] 重合した PSt の SEC 溶出挙動

Fig.2に、重合した PSt の SEC 曲線と $\langle S^2 \rangle_{z}^{1/2}$ を 示す。SEC曲線より、Stのみで重合した直鎖 PSのL に対して、DVBを加えて合成した B3、B4 は約 23.8 mL以下の高分子量成分が増大しており、分岐鎖が合 成されているものと推定された。一方、約23.8mL以 上の低分子量領域においては、各試料の SEC 曲線は 一致しており、ほぼ直鎖成分であること、B3とLは、 同一溶出体積の $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ がほぼ同じであり、B3 は L と同様にサイズ排除に従って正常溶出されたものと考 えられた。一方、より高分子量成分が多く含まれる B4には異常な溶出挙動、すなわち約24mL以上にお いて $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ が溶出体積とともに増大する傾向が見ら れた。Fig.3 に $\langle S^2 \rangle_z^{1/2} \ge M_w$ の両対数プロットを示 す。B4 では M_w < 約5 × 10⁵ の低分子量領域において 湾曲(アップターン)が確認された。一方、 $M_w > 約5$ × 10⁵の高分子量領域では、B4 は B3 と同一線上に並



Fig. 1 Berry plots of $(KC_p/R_\theta)^{1/2}$ as a function q^2 for synthesized polystyrenes at the indicated retention volume by SEC-MALS.



Fig. 2 $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ vs retention volume plots of synthesized polystyrenes determined by SEC-MALS. SEC curves is also shown here.

んでおり、収縮因子 g_s と単位分子量当たりの分岐数 γ_M が同値であると考えられた。

Fig.3中、直鎖 PSt(L)の $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ は、 $\langle S^2 \rangle_z^{1/2} =$ $1.17 \times 10^{-2} M_w^{0.60}$ (実線) で表された。この結果は中 村らにより報告された結果 [17] ($\langle S^2 \rangle_z^{1/2} = 1.18 \times$ 10⁻²*M*_w^{0.6})とほぼ一致した。異常溶出が示された B4 について、式(1)、(2)と直鎖 PSt の実験値を用いて γ_M を求めた。**Fig.3**に示すように、B4の $M_w > 約5 \times 10^6$ の領域における $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ は $\gamma_M = 1.5 \times 10^{-6}$ とする計 算曲線(破線)によって表すことができた。したがっ て、分岐点間分子量(1/γ_M)は6.7×10⁵であると決 定された。Table 1 に示した St と DVB のモノマー仕 込みは $[DVB]/[St] = 2 \times 10^{-4}$ である。アゼオトロー プ共重合 $(r_1 = r_2 = 1)$ を仮定し、ペンダント2重結 合も同じ反応性ですべて消費されたとすると、 γ_M = 1.5×10⁻⁴である。実測された分岐数 γ_Mは、重合反 応から期待される値の 1/100 程度である。ポリマー鎖 に取り込まれた DVB のペンダント2 重結合の反応性 の低下や立体障害などが低下の原因であると考えられ る。

[2] 分子量分別成分の SEC 溶出挙動

異常な溶出挙動を示した B4 試料の高分子量成分に 対して分取 SEC 装置を用いて分画を行った。Fig.4、 及び Fig.5 に、未分別 (original)、及び分別品 (Fr1-3) について SEC-MALS 測定した結果を示す。高分子量 の分画成分である Fr1、Fr2 では異常な溶出挙動が確 認された。一方、低分子量の分画成分である Fr3 では ほぼ正常な溶出挙動を示した。Fr3 では 19.6mL から 溶出ピークの立上がりが見られることから、19.6mL 以下に現れる $M_w > 5 \times 10^6$ の成分が異常溶出成分で あると推定された。なお、Fr1、Fr2、original におけ る溶出の立ち上がりは、それぞれ 18.7、19.0、19.3mL であった。約 20 ~ 23mL の領域において、Fr1、Fr2、



Fig. 3 Conformation plots for synthesized polystyrenes determined by SEC-MALS. The solid line is the extrapolated value, and the broken line is the theoretical value calculated by eq. (1), (2) when $\gamma_{\rm M} = 1.5 \times 10^{-6}$.

original はいずれも、同一溶出体積における $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ が一致しておらず、見かけ上はサイズ排除に従って溶出しているように見える溶出初期の領域であっても、 実際には異常溶出していると考えられる。Fr1 では約 23mL 以上において、 $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ がほとんど変化しない(約 100nm) ことが確認された。これより、約 23mL 以上 で溶出した成分のほとんどが異常溶出成分であり、低 分子量の通常溶出成分がほとんど含まれていないと推 定された。

Fig.5 に示すコンホメーションプロットにおいて、 異常溶出しなかった Fr3 のみが真の値を示している と推定された。Fr3 の分岐点間分子量($1/\gamma_{M}$)は 5.9 × 10⁵ であり、original の値(6.7×10^{5})よりも 10% 程度低い値であった。異常溶出した Fr1、Fr2、及び original では、Fr3 よりも同一溶出体積の $\langle S^{2} \rangle_{z}^{1/2}$ が 大きくなる傾向が見られた。この原因として、サイズ 排除機構によって分離された Fr3 では、 $\langle S^{2} \rangle_{z}^{1/2} と M_{w}$ の重み付けは同じであるが、非サイズ排除機構によっ て分離された多分散成分(Fr1、Fr2、及び original) では、*z* 平均値である $\langle S^{2} \rangle_{z}^{1/2}$ の方が重量平均値であ る M_{w} より高分子量成分の影響を強く反映するためで あると考えられた。



Fig. 4 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ vs retention volume plots of original (B4 shown Table 1) and fractionated polystyrenes determined by SEC-MALS. SEC curves is also shown here.



Fig. 5 Conformation plots for original and fractionated polystyrenes determined by SEC-MALS.

[3] 異常溶出成分の解析

異常溶出成分と通常溶出成分に分子間相互作用が働いているか検証した。検証方法として、異常溶出成分、 及び通常溶出成分の各単独成分と、混合成分の溶出挙 動との比較を試みた。仮に、分子間相互作用なしに各 成分が共溶出するのであれば、各単独成分の足し合わ せによって混合成分の溶出挙動が再現できると考えら れる。しかし、異常溶出成分は微量であり、実験的に 必要量を分取することが困難であったため、実験デー タを元に計算によって比較した。以下に計算方法を記 述する。

式(4)を用いて任意分量の異常溶出成分を通常溶出成分に混合した場合の散乱形状因子 $P_x(q)$ を計算し、式(5)に代入することで Berry プロットを計算し、実験値とフィッティング可能であるか調べた。

$$P_x(q) = \frac{w_a M_a P_a(q) + w_n M_n P_n(q)}{w_a M_a + w_n M_n}$$
(4)

$$\left(\frac{KC_p}{R_{\theta}}\right)^{1/2} = \left[M_{\rm w}P(q)\right]^{-1/2} \tag{5}$$

ここで、 $P_x(q)$ は MALS から得た散乱形状因子、wは 重量分率である。下付き文字 a は異常溶出成分を、n は通常溶出成分を表す。なお、計算に用いた異常溶 出成分は、Fr1、23.6 mL ($M_w = 7.1 \times 10^6 \ \langle S^2 \rangle_z^{1/2} = 10^5$ nm)のデータを、通常溶出成分は Fr3 のデータを 用いた。

Fig.6 (a) に、計算に用いた異常溶出成分と通常溶出 成分の Berry プロットを、Fig.6 (b) に Fr2 の Berry プロットの実験結果とフィッティング曲線を示す。 Fig.6 (b) より、溶出体積によらず Berry プロットの実 験値はフィッティング曲線にてよく表された。図には 示さないが、Fr1 と original についても、Fr2 と同様に、 実験値の Berry プロットをよくフィッティングするこ とができた。これより、異常溶出成分と通常溶出成分 に分子間相互作用が働いていないことがわかった。

Berry プロットのフィッティング計算に用いた、異 常溶出成分の重量分率 $w_a \in Fig.7$ に、 $w_a \in \pi$ に異 常溶出成分の SEC 曲線をそれぞれ見積もった結果を Fig.8 に示す。なお、濃度 C_p は式(6)を元に、RI から 求めた。



Fig. 6 Berry plots of $(KC_p/R_{\theta})^{1/2}$ as a function q^2 for fractionated polystyrenes at the indicated retention volume by SEC-MALS. (a) Fr1 at various volume and Fr3 at 23.6mL which were assumed as normally and abnormal elution components, respectively. (b) curve fitting results for Fr2. (\bigcirc) is experimental and, broken line is fitting curve.



Fig. 7 w_a (defined as weight fraction of abnormal elution component) vs retention volume plots estimated using eq. (4), (5) for (a)Fr1, (b)Fr2, and (c)original. $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ vs retention volume plots and SEC curves shown here.



Fig. 8 SEC curves of total components (solid line) and abnormal elution components estimated using eq. (4), (5) (broken line) for (a) Fr1, (b) Fr2, and (c) original. $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (\bigcirc) is also shown here.

(6)

 $I = k \cdot (dn/dc) \cdot C_{\rm p}$

IはRI検出器の信号強度、kは装置固有の定数を示す。 SEC曲線の面積比から見積もった異常溶出成分の含有率は、original(B4)、Fr1、Fr2においてそれぞれ1.6、 86、25%であった。originalでは異常溶出成分が非常に少なく、2%以下のわずかな異常溶出成分が全体の溶出挙動に影響していることがわかった。一方、Fr1ではほとんどが異常溶出成分であった。Fr1は単分散に近く、かつほとんどが異常溶出成分であることから、サイズ排除による分離はほとんどされておらず、非サイズ排除効果による分離が主体であったと考えられる。

4. まとめ

長鎖分岐高分子においてしばしば観測される、サイ ズ排除によらない異常な SEC 溶出挙動の要因を調べ るため、ランダム分岐型の長鎖ポリスチレン(平均分 岐点間分子量(1/γ_M)は5.9×10⁵)について、異常 溶出に関与する因子を評価した。分取 SEC を用いて 分子サイズにより分画した成分を SEC-MALS を用い て評価した結果、見かけ上サイズ排除に従って分離し ているような場合でも、すなわち溶出体積が増大する につれて $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ が減少するような場合でも、実際に は異常溶出が発現していることがわかった。重合し たポリスチレンでは、 $M_w = 約5 \times 10^6$ 以上の高分子 量成分が異常溶出の原因成分であると判明した。こ の異常溶出成分は、約2wt%のわずかな量であっても 全体の溶出挙動に影響を及ぼし、結果としてコンホ メーションプロットから計算した分岐点間分子量を約 10%程度高く見積もることが示された。

異常溶出の原因として、異常溶出成分と通常溶出成 分の間に分子間相互作用が働く可能性について調査し た結果、分子間相互作用が働かないことが示された。

5. 参考文献

- [1] César A. García-Franco, Bruce A. Harrington, David J. Lohse, *Macromolecules*, 39,7 (2006)
- [2] D. Yan, W.-J.Wang, S. Zhu, *Polymer*, 40, 7 (1999)
- [3] Wasserman, S. H., Graessley, W. W., Polym. Eng. Sci., 36,6 (1996)
- [4] C. K. Chai, J. Creissel, H. Randrianantoandro, *Polymer*, 40, 15 (1999)
- [5] F. Snijkers, E. van Ruymbeke, P. Kim, H. Lee, A. Nikopoulou, T. Chang, N. Hadjichristidis, J. Pathak, D Vlassopoulos, *Macromolecules*, 44, 21 (2011)
- [6] M. Gauthier, J. Chung, L. Choi, T. T. Nguyen, *J. Phys. Chem.* B, **102**, 17 (1998) .
- [7] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Pechan, and J.
 M. J. Fréchet, *Macromolecules*, 26, 7 (1993)
- [8] M. Kurata, M. Fukatsu, H. Sotobayashi, and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **41**, 139 (1964)
- [9] W. Burchard, Adv. Polym. Sci., 143, 113 (1999)
- [10] S.Podzimek, Wiley 2011. DOI: [978-0470386170].
- [11] S. Podzimek, T. Vlcek, and C. Johann, J. Appl. Polym. Sci., 81, 7 (2001)
- [12] K.Tribe, G.Saunders, and R.Meissner, *Macromol. Symp.*, 236 (2006)
- [13] F. J. Stadler, J. Kaschta, H. Münstedt, *Rheologica Acta*, 48, 5 (2009)
- [14] S. Podzimek, T. Vlcek, J. Appl. Polym. Sci., 82, 2 (2001)
- [15] M. Wintermantel, M. Antonietti, and M. Schmidt. J. Appl. Polym. Sci., 52 (1993)
- [16] M. Kikuchi, R. Nakano, Y. Jinbo, Y. Saito, S. Ohno, K. Enomoto, A. Narumi, O. Haba, and S. Kawaguchi, *Macromolecule*, 48, 16 (2015)
- [17] Y. Nakamura, Y. Wan, J. W. Mays, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **33**, 22 (2000)