

# Gel Permeation Chromatography 法による ポリエチレンの分子量分布の測定

高 木 利 治  
橋 本 勉  
木 戸 士 隴  
佐々木 正 明

## Determination of Molecular Weight Distribution of Polyethylene by Gel Permeation Chromatography

Toshiharu Takagi  
Tsutomu Hashimoto  
Shiro Kido  
Masaaki Sasaki

Gel Permeation Chromatography (GPC) is a new technique that fractionates polymers and determines their molecular weight distribution.

It is a special type of liquid-solid elution chromatography, that uses a column packed with an inert cross-linked polymer gel, eluted with a compatible organic solvent.

The separation is made according to molecular size, based on the depth to which each molecular species is able to diffuse into the gel network.

The GPC method is very excellent compared with the customary methods from the point of view that the data obtained give the weight differential distribution curve.

The determination of the molecular weight distribution is performed rapidly and the sensitivity in the range of the lower molecular weight is very high.

In this paper, firstly the principle and measurement procedure of the GPC method were discussed and secondary, in the case of polyethylene as samples, the comparison between the results obtained by the GPC and column elution method was evaluated, and finally, the reproducibility was discussed in the case of the blending samples.

### 1. まえがき

高分子の分子量分布を測定する方法としては分別沈殿法、カラム分別法、沈殿濁度法、その他いろいろの方法が用いられている。現在では分別効率と迅速性からカラム分別法が一般的に採用されている。

これらの方法はすべて分子量の違いによって溶媒に対する溶解度に差があることを利用して分別する方法であり、原理的には同じと見なされる。

ところが1960年頃より適当な三次元網目構造を持ったゲルに対する溶質分子の大きさによる浸透性の差を利用する分別法が開発された。この一種の分子ふるいの原理

に基づく方法は、まず Porath, Flodin らによって、デキストラン・ゲル（セファデックス）を詰めたカラムによるタンパク質、多糖類の分離について研究された。かれらはこれをゲル濾過法(Gel Filtration)と呼んだ。水溶性物質の分離にはデキストラン・ゲルのほかに、デンブロン、ポリビニールアルコール・ゲル、寒天ゲル、ポリアクリルアミド・ゲル<sup>2)</sup>などがある。

有機溶剤中で膨潤する親油性ゲルを用いた研究としては加硫したゴムラテックスのカラムによるポリイソブテンと鉱物油の分離<sup>3)</sup>、あるいはスチレンとジビニールベンゼンの共重合ゲルによるコレステロールとフルフラ-

ルの分離<sup>4)</sup>、ポリスチレンの分別<sup>5)</sup>などの報告がある。ポリスチレンゲルを用いる方法は J. C. Moore<sup>6)</sup>らによって、さらに研究が進められた。

モノマーに溶解する適当な希釈剤の存在で架橋して溶質の浸透性を調節する Lloyd, Alfrey<sup>7)</sup>らの研究に基づいて  $10^6 \sim 4.5 \times 10^8 \text{ \AA}$  の孔径を持つポリスチレンゲルを合成し、ポリマーの分子量分布測定法を確立した。かれらは Porath らのゲル透過法が短いカラムでモレキュラーシーブとしての分離を対称としているのに対し更に適用範囲の広い分離法として、Gel Permeation Chromatography (G. P. C) と呼ぶことを提案している。G. P. C 法は従来の分別法に比較して所用時間 2~4 時間と非常に迅速であり、得られるデータが重量微分分布曲線であり、また低分子量域で感度が極めてよいことなどの優れた特長を持っている。特に最後の低分子量域での分離能によって、分子量数百から数千の低重合物に対しての分離手段として有効であると考えられる。

この報告では G. P. C 法の原理と測定法を簡単に紹介し、ポリエチレンを試料とした場合のカラム法との比較、およびブレンド試料についての分解能を検討した。

## 2. 原 理

G. P. C 法は溶液中のポリマー分子の大きさよりも少し大きい孔径を持ったポリスチレンゲルを詰めたカラムを用いて、ゲルと同じ極性を持った溶媒によって溶出する一種の Liquid-Solid Elution Chromatography である。

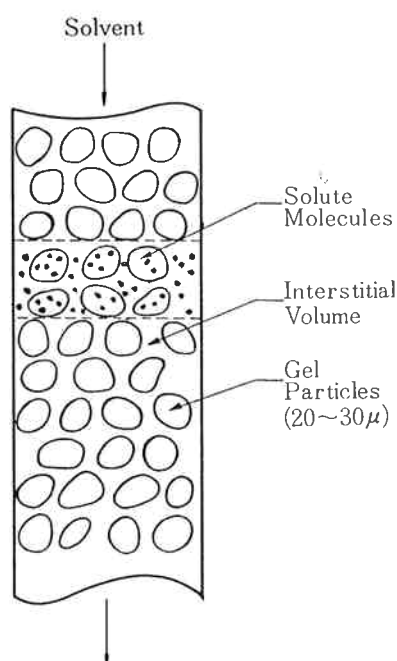


Fig. 1 Gel Permeation Column

Fig 1 においてゲルをつめたカラムの上部からポリマーを溶解した溶液を一定量注入し、続いて、溶媒を流下するとゲルの孔径よりも大きい分子は、ゲルから排出され、カラムの空隙容積で流出する。ゲルの孔径よりも小さい分子はゲルの内部に浸透拡散することによってカラム中の移動が浸透し得る容積だけ遅れて溶出される。従って分子は大きいもの程速く溶出されることになる。

一般のクロマトグラフィーと同様に次の式が成り立つ。

$$V_e = V_o + K_d V_i \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 $V_o$  は溶出容量 (保持容量)、 $V_o$  はカラム中の移動相の量 (Interstitial Volume)、 $V_i$  はゲル粒子内にある溶媒の量、 $K_d$  は溶質に特有の値で、分配系における二液相がゲルの内と外にあり、しかもそれが同じ溶媒から成り立っているとした場合のゲル粒子内の溶媒と外の移動相との間の“分配係数”と考えることが出来る。

G. P. C 装置では 1 本のカラムは内径  $5/16$ "、長さ 4 フィート、 $V_o = 25 \text{ ml}$ 、 $V_i = 25 \sim 30 \text{ ml}$  である。これより 5 ml を 1 カウントとすると、1 本のカラムでは 5 カウントから 10 カウントの間に溶出パターンが得られる。カラムを 4 本直列に接続すると、ポリマーは 20 カウント (100 ml) から 40 カウント (200 ml) の間に分子量の大きいものから順次溶出される。

カウント数は分子量の対数に逆比例している。

ゲルはスチレン、エチル・スチレン、ジビニールベンゼンをトルエン、n-ドデカンなどの inert diluent の存在下に懸濁重合させて合成する。架橋剤と希釈剤の比を適当に調節して、 $10^6 \sim 4 \times 10^8 \text{ \AA}$  の範囲の孔径を持つゲルが作られる。

溶媒 (eluting solvent) はポリマー分子の吸着とか分配効果を出るだけ少くして分子の大きさのみによる分離を行うために化学的性質がポリスチレンゲルと類似したものを選ばなければならない。特に分子量の小さい所では極性の影響が大きい。

ディテクターは示差屈折計によって溶媒との屈折率の差を利用する方法であるから、ポリマー-溶媒との屈折率の差が大きい溶媒程感度はよい。得られる溶出パターンのベースラインからの高さは分子量  $M_i$ 、分子数  $N_i$  とすると  $M_i \cdot N_i$  値に相当している。

## 3. 実験および結果

### [1] 装置と測定条件

装置は Waters Associates の Gel Permeation Chromatography を使用した。Fig 2 にその系統図を示す。

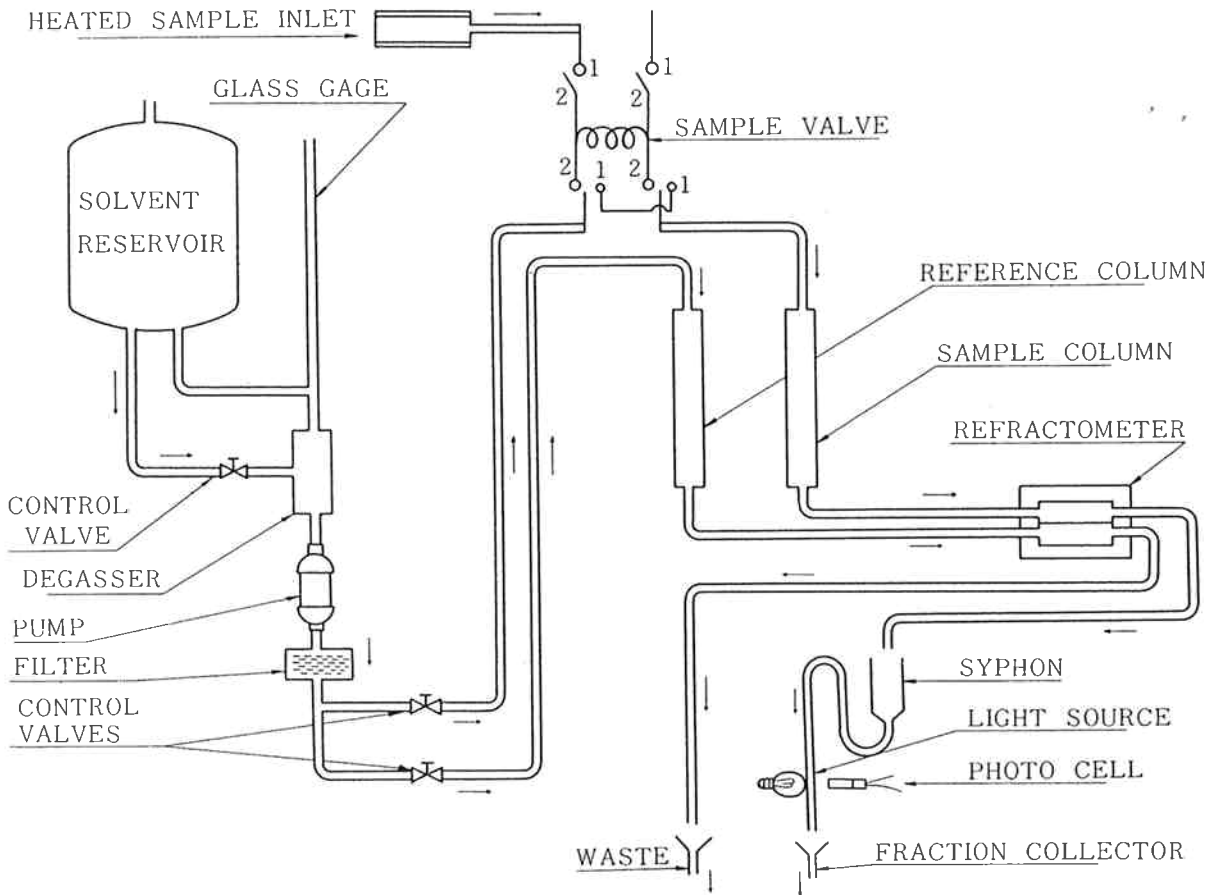


Fig. 2 Waters liquid chromatography assembly

本実験に使用したカラム系は $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $4 \times 10^2$  Åの4本である。分解能は最大孔径が溶液中のポリマー分子の大きさに近いもの程よいが、この実験においては対称とするポリマーの分子量範囲が広いので上記のカラム系を選んだ。Table 1 に各カラムの最大孔径と理論段数を記した。

Table 1 Maximum pore size of each column and plate number per foot

Maximum pore size of column	Number of column	Plates/ft
$10^5$ Å	1	980
$10^4$ //	1	720
$10^3$ //	1	500
$4 \times 10^2$ //	1	530

溶出条件： 溶 媒；トリクロロベンゼン (TCB)  
 0.1%アイオノール  
 カラム； $10^5 + 10^4 + 10^3 + 4 \times 10^2$  Å  
 流 速；1 ml/min  
 試料濃度；0.5%  
 試料採取料；0.5% - 2 ml  
 (注入時間120sec)  
 温 度； { カラム 130°C  
 示差屈折計 130°C  
 脱気槽 160°C

カラム分別については装置及び分別操作は前報<sup>8)</sup>と同一である。カラム法では各フラクションの極限粘度は近似式  $[\eta] \approx (\ln \eta_r / c)c = 0.1 \text{ g}/100 \text{ ml}$  より求め、粘度式はTung<sup>9, 10)</sup>の式を用いて分子量を計算した。

$$[\eta] = 5.10 \times 10^{-4} M_n^{0.725} \dots\dots\dots(2)$$

$$[\eta] = 4.60 \times 10^{-4} M_w^{0.725} \dots\dots\dots(3)$$

[2] 検量線

検量線は Table.2の標準物質を用い、濃度以外の点で

は試料測定と同一の操作条件で溶出パターンを測定する。各パターンのピークの位置カウント数とその標準物質を溶出するために要する溶媒の容積を表わすものとする。

Table 2 Standard materials for calibration.

Material	Straight chain length (Å)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ by the GPC method
Acetone	5.8	—	—
polyglycol p750	50.8	—	—
“ p2000	138.3	—	—
“ p4000	247.4	—	—
poly styrene ( $\bar{M}_w = 122,000$ )	2945.	1.05 (Dow ratio)	1.10
“ ( $\bar{M}_w = 257,000$ ) NBS. No.706	6207.	2.1 (NBS ratio)	1.23

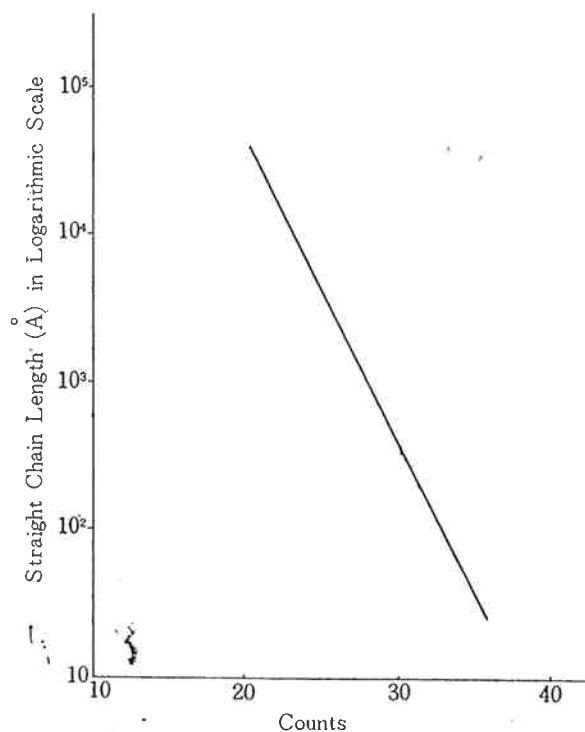


Fig. 3 Calibration curve

Table 3 Data treatment recommended by Waters Associates, Inc.

Sample: Ziegler type polyethylene

1 Counts	2 Height $H_i = M_i N_i$	3 Cumulative weight	4 $H_i / \sum H_i$	5 $M_i$	6 (2) divided by (5) $N_i$	7 (2) $\times$ (5) $M_i^2 N_i$
19	0			880,000		
20	8	100	1.1	539,000	0	4,312,000
21	26	98.9	3.6	330,000	0.0001	8,580,000
22	47	95.4	6.5	205,700	0.0002	11,783,000
23	67	88.8	9.3	127,600	0.0005	8,549,200
24	85	79.5	11.8	79,200	0.0011	6,732,000
25	102	67.7	14.1	49,500	0.0021	5,047,000
26	112	53.6	15.5	29,700	0.0038	3,326,400
27	105	38.1	14.5	18,700	0.0056	1,963,500
28	79	23.5	10.9	11,550	0.0068	712,500
29	50	12.6	6.9	7,150	0.0070	357,500
30	25	5.7	3.5	4,400	0.0057	110,000
31	11	2.2	1.5	2,750	0.0040	30,300
32	5	0.7	0.7	1,683	0.0030	8,400
33	0			1,034		
Total for Columns	722				0.0399	51,713,800

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = 18,100, \quad \bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = 71,600, \quad Q = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 4.9,$$

Fig. 3に示すように標準物質の Straight chain lengthを溶出液の量 (5 ml を1カウントとする) に対してプロットする。

Straight chain length は鎖の Godfrey Model <sup>11)</sup>, あるいは分子量既知のポリマーをG.P.Cにより分別して逆に計算する Shell 法などがある。しかしG.P.C分別の基礎である溶液中でのポリマーの大きさは, Straight chain length からだけでは一義的に決定できない。理論的にはポリマーの屈曲性と分岐度によってランダムコイルの慣性半径は異ってくる。

従ってこの測定条件では直線状ポリエチレンはアニオン重合によるポリスチレンよりも溶液中での拡がりは小さいので, 検量線は同一の Straight chain length に対しては, カウント数が大きく出ると考えられる。しかし Fig. 6,7 Table. 4 などにおけるカラム法との比較からも推察されるようにこの検量線は線状ポリエチレンについては十分適用し得る。

分岐ポリエチレンでは同一分子量に対して更に分子の拡がりは小さくなり, この検量線では分子量は実際の値

より小さく計算され,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  の値も小さくなると考えられる。

### [3] データーの処理法およびカラム法との比較

Waters法: Waters社によって報告されているG.P.Cデーター処理法を Table. 3 に記す。

第1欄は試料注入点のカウント数をゼロとした時のカウント数であり, 検量線によって対応する分子量(欄5)を求める。第2欄は記録された微分曲線の各カウントに対応するベースラインからの高さである。積算重量%は第4欄の値から計算したものであり, カウント数とは逆に低分子量側から番号を付け,  $i$ 番目の分子量を $M_i$ とすれば,  $M_i$ 迄の分子量を持つ分子の重量%の総和が次式で表わされるとした値が第2欄である。

$$I(M_i) = \sum_{i=2}^1 (H_i/\Sigma H) \dots \dots \dots (2)$$

この積算重量%は, Schulz-Dinglinger 法による値よりも分子量のフラクションの重量%の $1/2$ だけ大きい値を示す。

$$\text{Schulz-Dinglinger 法: } I(M_i) = \sum_{i=0}^{i-1} (H_i/\Sigma H) + \frac{1}{2}(H_i/\Sigma H) \dots \dots \dots (3)$$

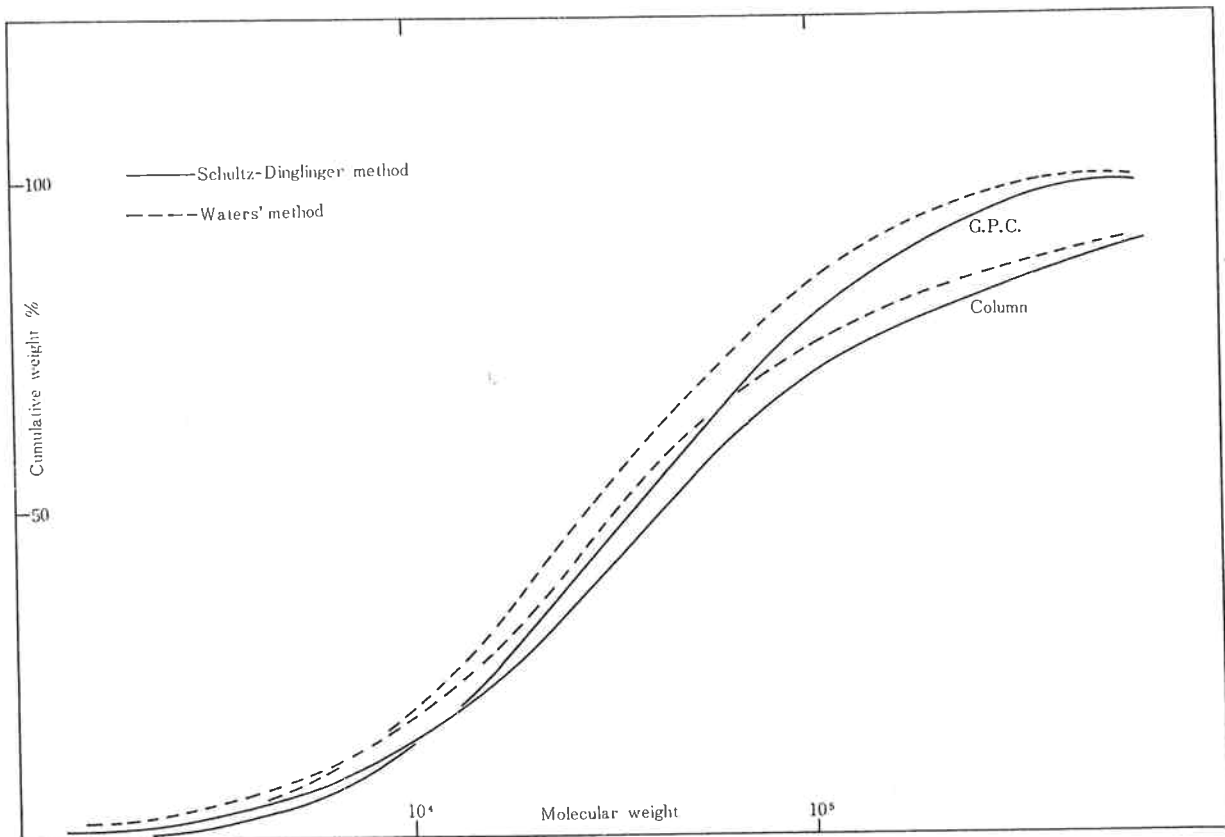


Fig. 4 Integral distribution curves of Ziegler type polyethylene

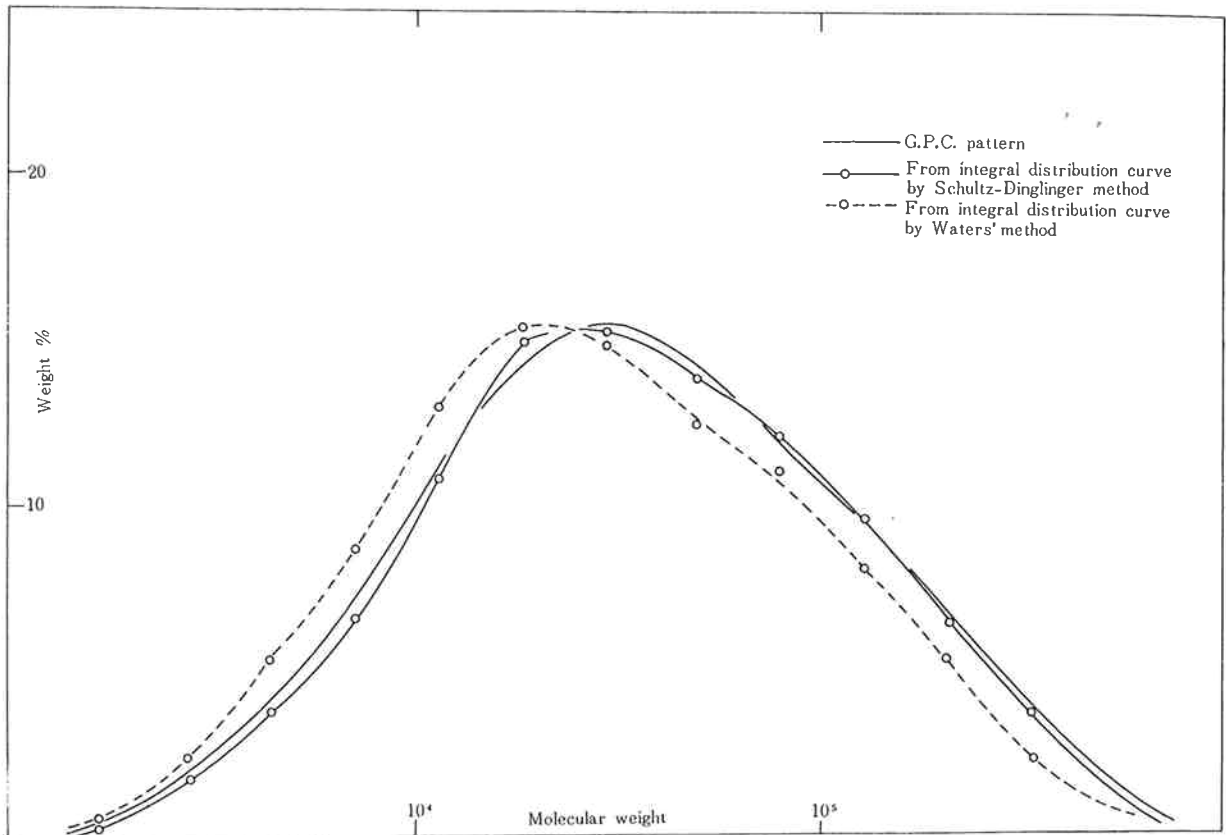


Fig. 5 Differential distribution curves of Ziegler type polyethylene obtained from Gel Permeation Chromatogram

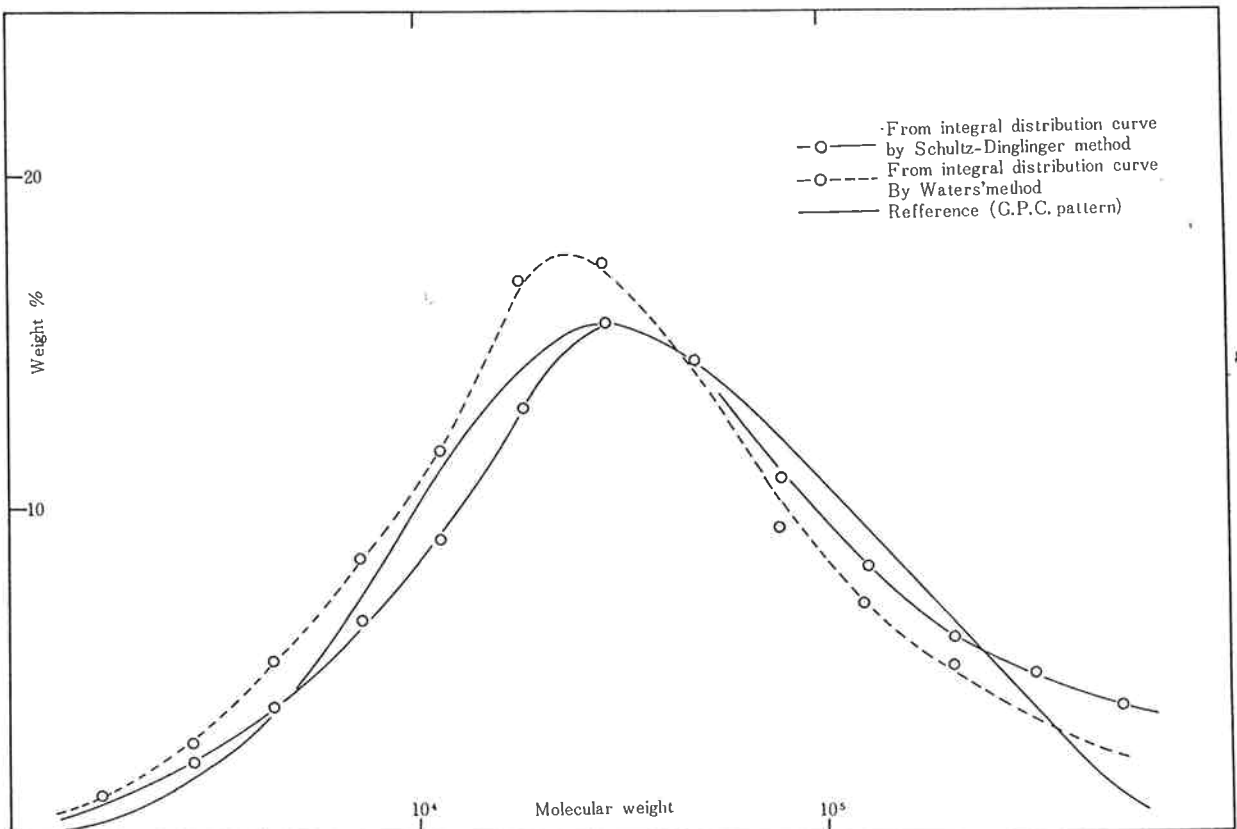


Fig. 6 Differential distribution curves of Ziegler type polyethylene obtained from column method

Fig. 4, 5, 6 は分子量 $M_i$ におけるポリマーの量を( $H_i = M_i \cdot N_i$ )とし、これを Waters 法と Schulz-Dinglinger 法によって処理した場合の相違を示し、さらに同じ試料をカラム法によって分別した結果との比較を示す。試料は Table. 3 に記した線状ポリエチレンを使用した。

Fig. 4 は G.P.C およびカラム法のデータを Waters 法と、Schulz-Dinglinger 法によって処理した積分分布

曲線である。

当然ではあるが Waters 法は低分子量側にずれる。

Fig. 5, 6 は積分分布曲線上の各点の勾配をプリズム法によって測定して描いた微分分布曲線である。比較のために G.P.C. によって直接得られる微分分布曲線も描いた。

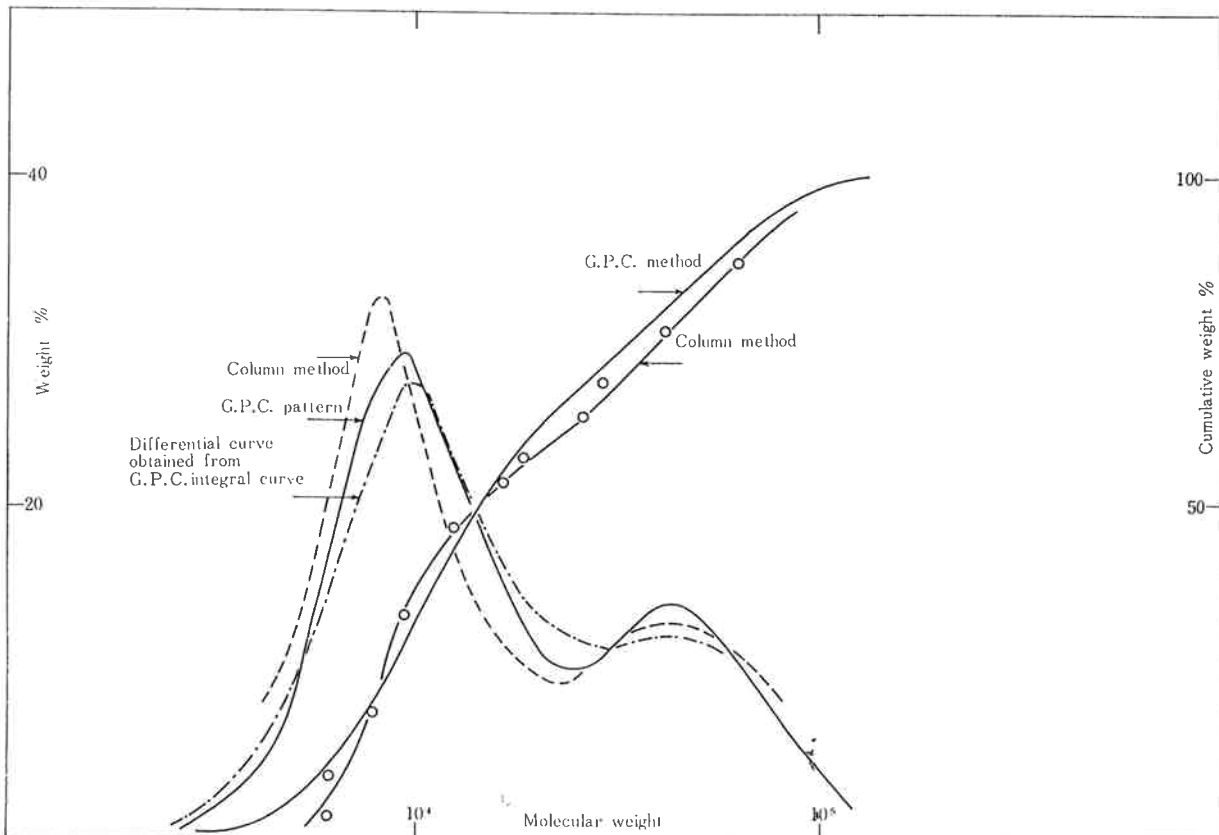


Fig. 7 Integral and differential distribution curves of Ziegler type polyethylene fraction A

Fig. 7 は線状ポリエチレンのフラクションAについての G.P.C とカラム法の結果を Schulz-Dinglinger 法によって処理した微分分布曲線である。

Fig. 5, 6, 7 より次のことが結論される。

1) G.P.C データの Schulz-Dinglinger 法による積分分布曲線から求めた微分分布曲線は直接的に得られるものとよく一致する。

2) カラム法と G.P.C 法による微分分布曲線は実験誤差内で良く一致している。従って積分分布曲線は Waters 法によるよりも Schulz-Dinglinger 法による方が良いと考えられる。

Table. 4 に G.P.C 法およびカラム法によって測定される分子量と Q 値の比較を示す。高圧法ポリエチレンの場合は粘度式(1)は厳密には適用出来ない。

**Table 4** Comparison of the average molecular weight by the GPC and column extraction method.

Sample	M. W		$\bar{M}_w$		Q	
	Method		GPC	Column	GPC	Column
Ziegler Type Fraction A	12,300	13,000	25,100	26,500	2.0	2.0
Ziegler Type (unfractionated)	18,100	18,700	71,600	108,200	4.0	5.8
High Pressure (unfractionated)	10,900	8,700	52,900	42,400	4.9	4.9

[4] 各種ポリエチレンのブレンドの分別と再現性

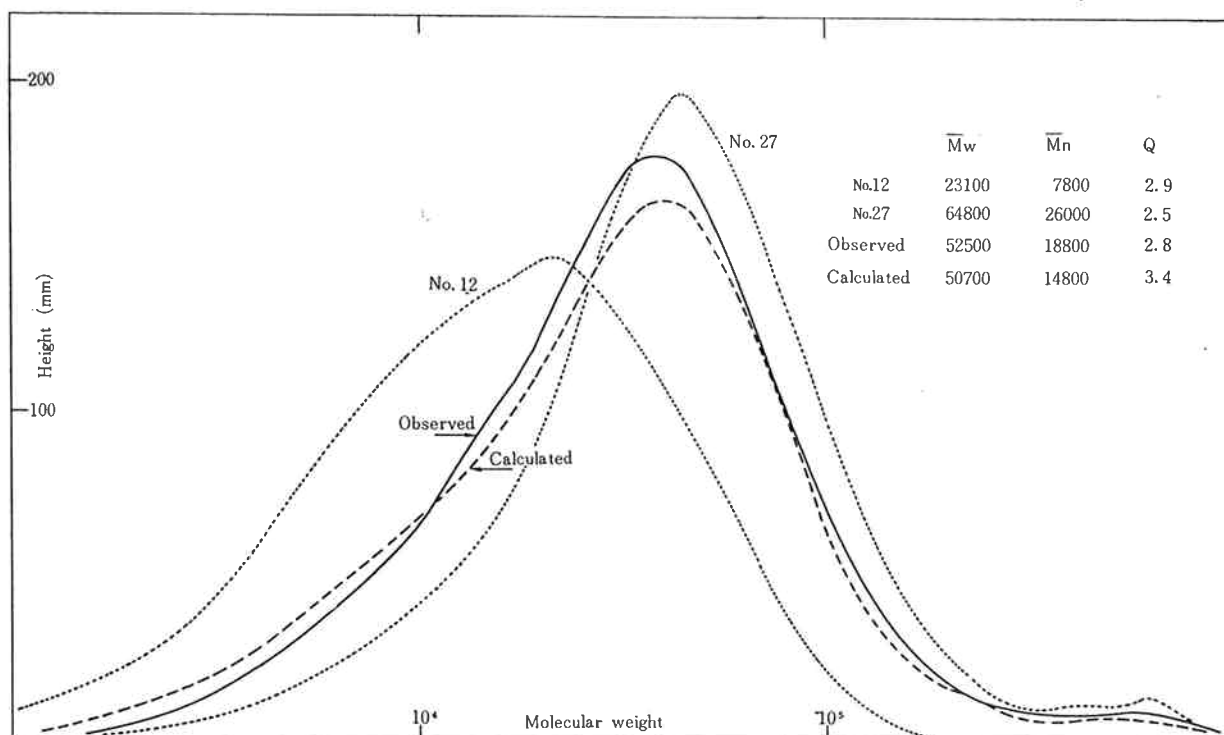
Fig. 8~11に Ziegler type ポリエチレン, 高圧法ポリエチレン及びエチレン酢酸ビニール共重合体の各種

組合せによるブレンドについて分別し, それぞれ元の分布から計算される分布との比較を行った。

**Table 5**

Fig. No	Blending samples*		Blending ratio
7	No. 12	No. 27	No.12 : No.27 = 1:2
8	Fraction A	Fraction B	A : B = 1 : 1
9	Fraction A	No. 27	A : No.27 = 1 : 1
10	No. 27	No. 34	No.27 : No.34 = 1 : 1

Note:  
 \* No. 12 ... High Pressure (unfractionated)  $\bar{M}_w$  23,100  $\bar{M}_n$  7,800  
 No. 27 ... High Pressure (unfractionated)  $\bar{M}_w$  64,800  $\bar{M}_n$  26,000  
 No. 34 ... VAc-Copolymer  $\bar{M}_w$  71,800  $\bar{M}_n$  21,200  
 Fraction A and B are crude fractionate samples obtained by the column extraction of Ziegler type polyethylene.

**Fig. 8** The comparison between observed and calculated curves for a mixture of No. 12 and No. 27



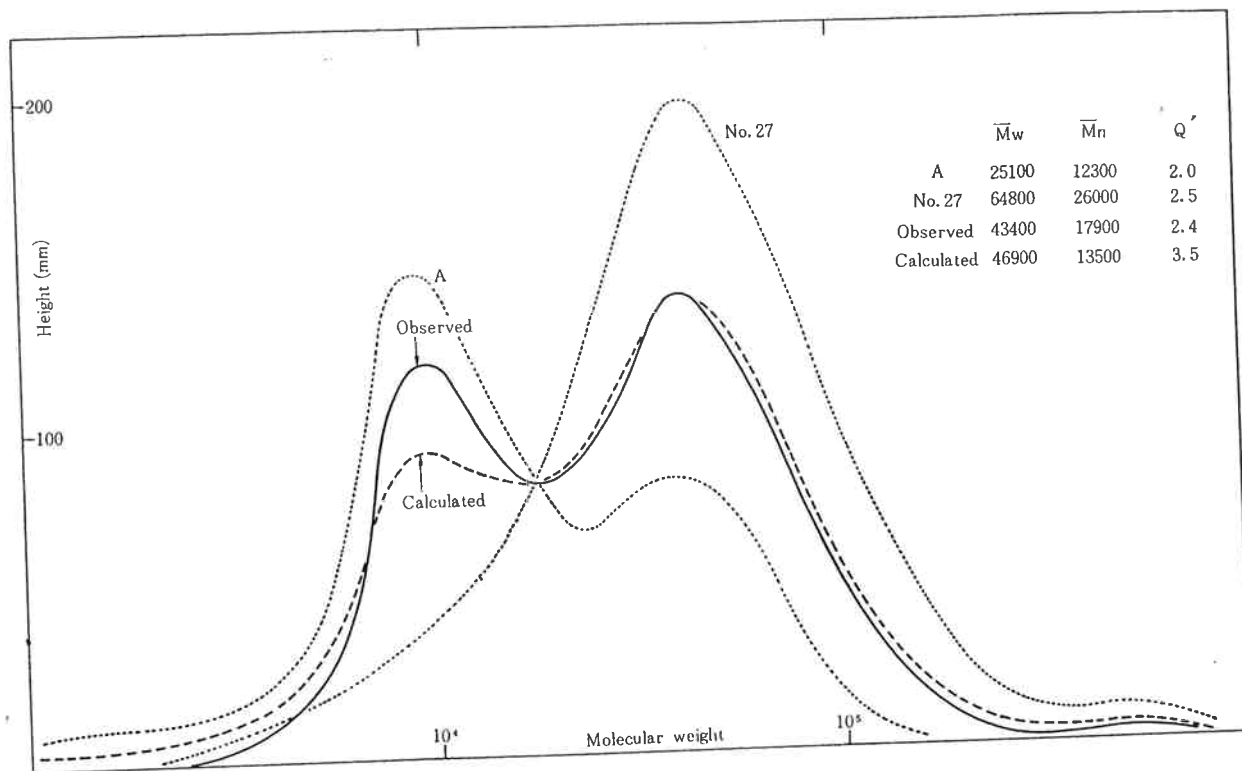


Fig. 10 The comparison between observed and calculated curves for a mixture of A and No. 27

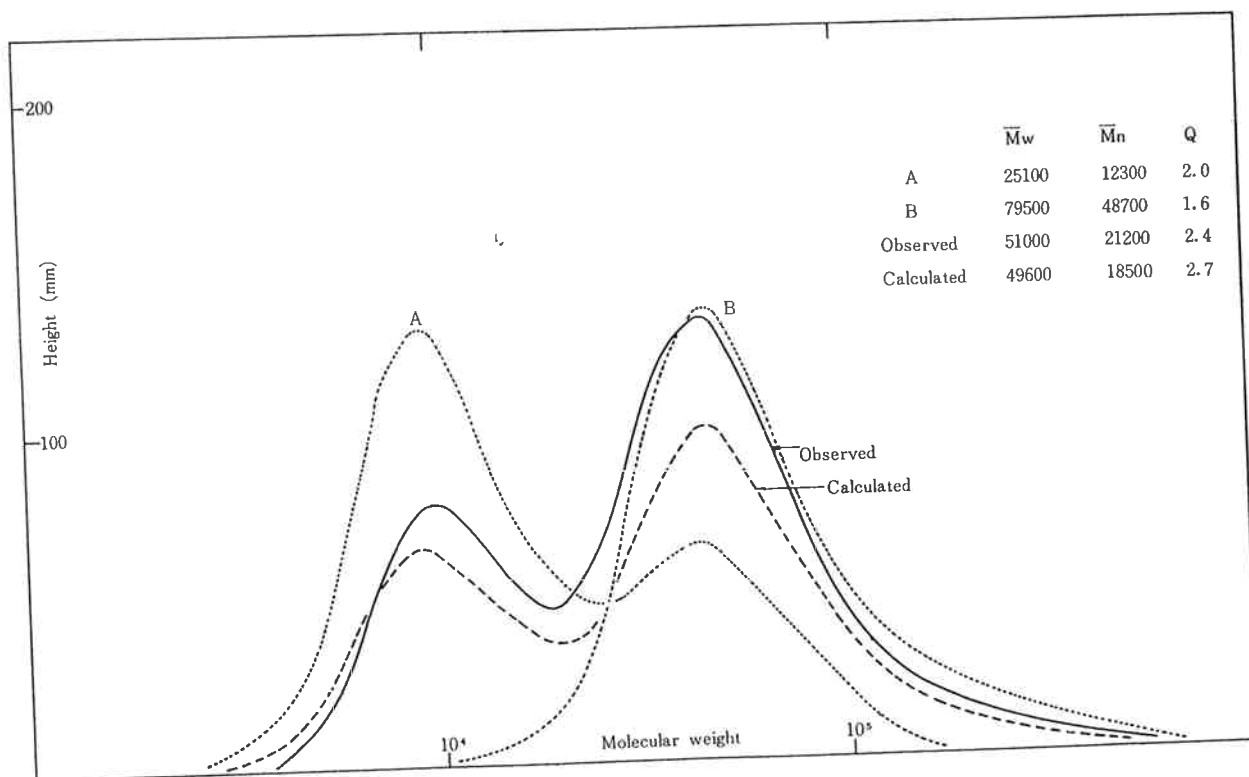


Fig. 9 The comparison between observed and calculated curves for a mixture of A and B

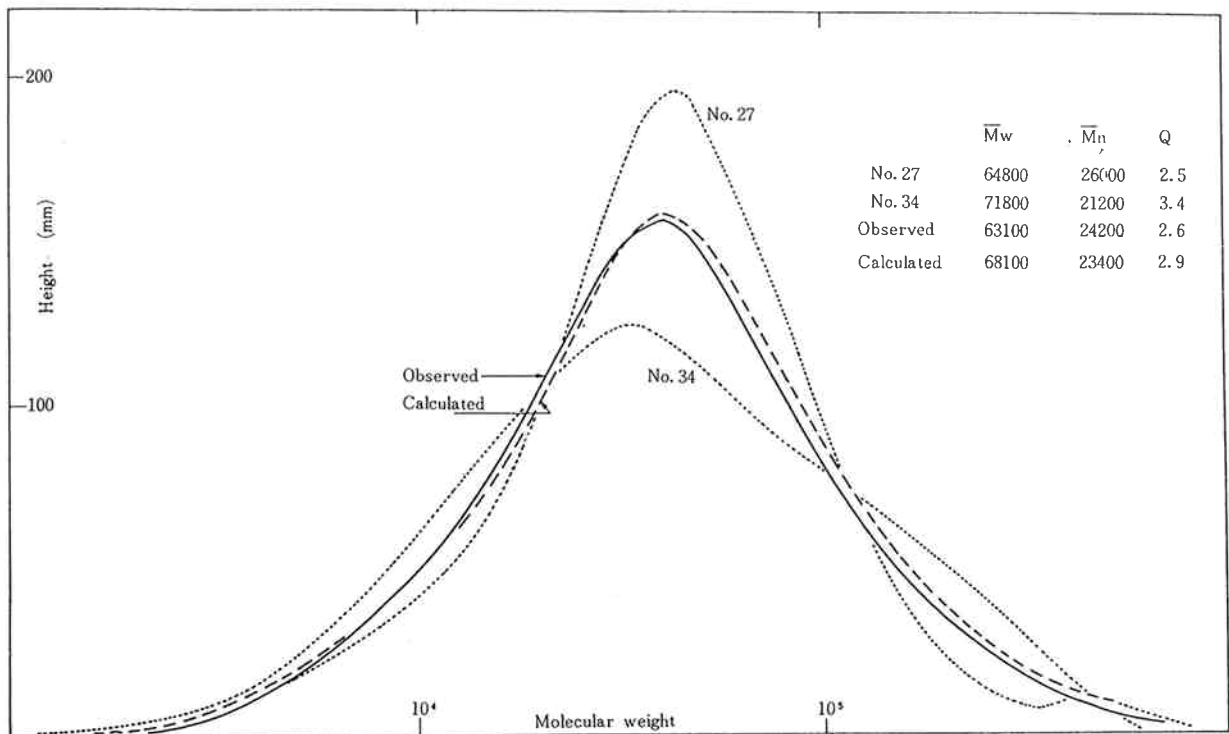


Fig. 11 The comparison between observed and calculated curves for a mixture of No. 27 and No. 34

分布曲線のピークの高さは注入量を約0.5%—2mlと一定にした場合の示差屈折計の読みであって、正規化した値ではない。

ブレンド前の各試料の分布から計算した分布曲線と実測した分布曲線は、低分子量域で実測値が少し低くなる傾向はあるが、よく一致しているといえる。

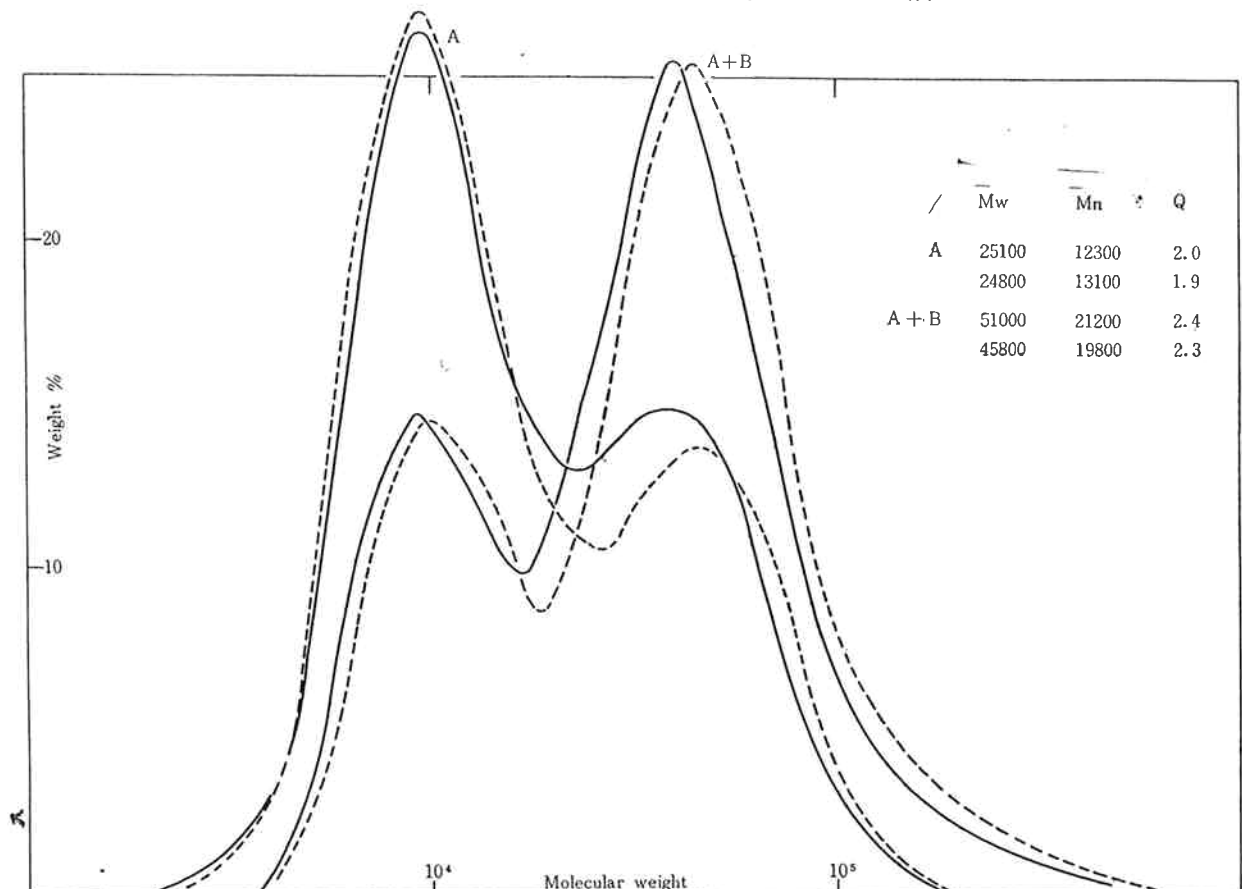


Fig. 12 Reproducibility of differential distribution curves obtained from Gel Permeation Chromatography

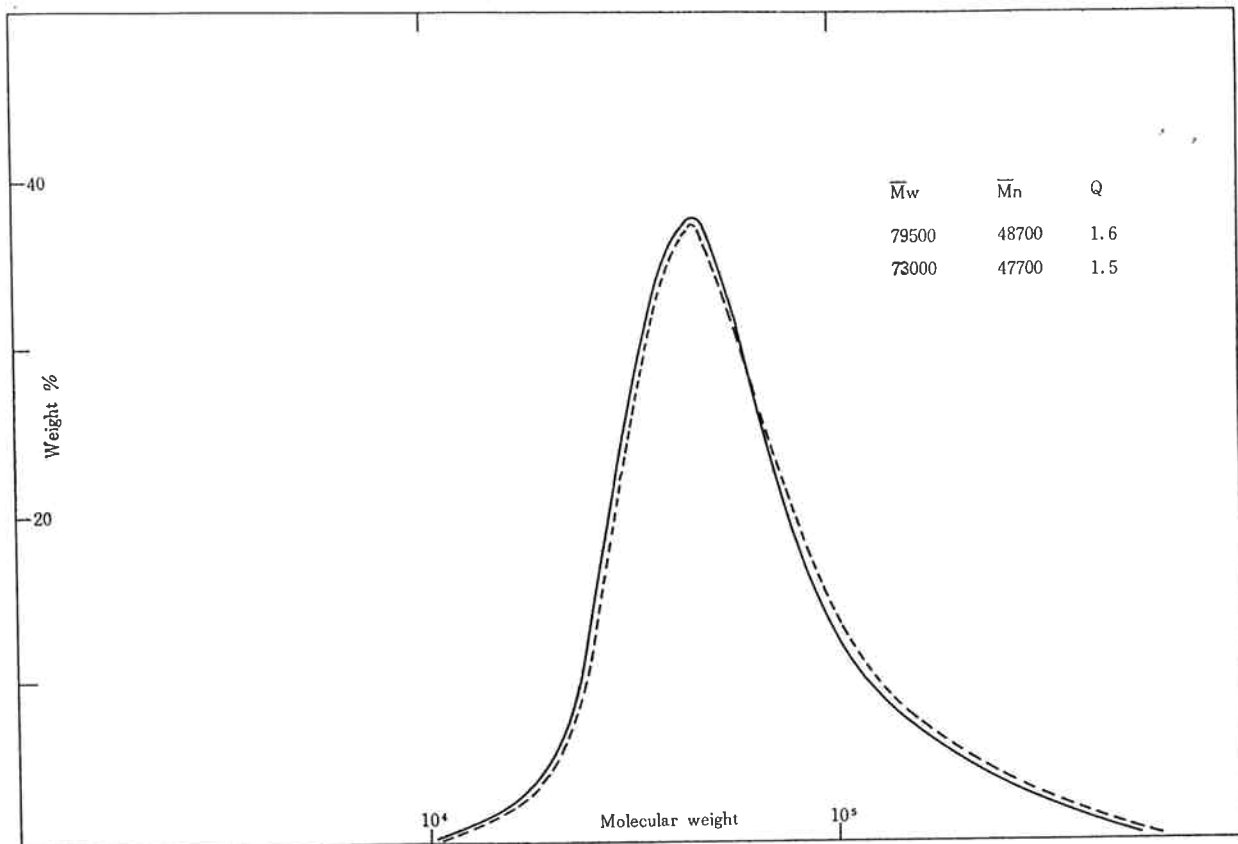


Fig.13 Reproducibility of differential distribution curves obtained from Gel Permeation Chromatograms

Table 6 Reproducibility of the GPC method

Sample	$\bar{M}_w$		$\bar{M}_n$		Q	
	3/Sept.	7/Sept.	3/Sept.	7/Sept.	3/Sept.	7/Sept.
A	24,800	25,100	13,100	12,300	1.9	2.0
B	73,000	79,500	47,700	48,700	1.5	1.6
A + B	45,800	51,000	19,800	21,200	2.3	2.4

The distribution curves obtained from the experiment on the 3rd, Sept. '65 are shown with the solid line in Fig. 12 and 13, and on the 7th Sept. '65 with the dotted line.

Fig. 12, 13 は Ziegler type ポリエチレンの粗分別試料, Fraction A, Fraction B およびそのブレンド (A + B) について測定時日をえた場合の再現性を示す。Table. 6 は G.P.C データーから得られる  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$ , Q 値の再現性のデーターである。

ベースラインの変動が再現性に最も大きく影響し、これが安定しておれば再現性は非常によい。ポリスチレンゲルの安定性については 2~3 週間では劣化は認められなかった。

#### 4. む す び

以上ポリマーの分子量分布の新しい測定法である G.

P.C 法について、原理と装置を簡単に説明し、さらにポリエチレンを試料とした場合について測定条件、データー処理法および分解能についてカラム分別法と比較しながら検討を加えた。

G.P.C は溶液中のポリマーの大きさのみを分離のパラメータとしているところから、線状ポリマーについてはポリマー鎖が伸びきった状態での長さ (straight chain length) という共通のパラメーターで検量線を作成することが出来る。

従って分別条件のチェックが簡単であり相当厳密なデーターの比較が可能となる。

再現性もカラム法に比較して優れておりベースライン

の変動のみが問題であるが、流速と室温を一定にコントロールすればよい繰返し精度を示す。

G.P.C法の特長は従来の方法と比較して30~50倍という迅速性にあるが、低分子量域において感度がよいことから、分子量が数百から数千の範囲の現在適当な分別法、定量法のない物質に対して有効な解析手段となると考えられる。

#### 文 献

- 1) J. Porath and P. Flodin; *Nature*, **183**, 1657(1959)
- 2) K. Sun and A. H. Schon; *Canadian J. Chem.*, **43**, 969 (1965)
- 3) P. S. Brewer; *Nature*, **188**, 935 (1960)
- 4) B. Cortis-Jones; *ibid.*, **191**, 272 (1961)
- 5) M. F. Vaughan; *ibid.*, **188**, 55 (1960)
- 6) J. C. Moore; *J. Polymer Sci., A*, **2**, 835-43(1964)
- 7) W. G. Lloyd and T. Alfrey; *J. Polymer Sci.*, **62**, 301 (1962)
- 8) 高木利治, 橋本勉, 多田秀雄; 東洋曹達研究報告, **9**, 57 (1965)
- 9) L. H. Tung; *J. Polymer Sci.*, **24**, 333 (1957)
- 10) L. H. Tung; *ibid.*, **36**, 287 (1959)
- 11) J. C. Godfrey; *J. Chem. Education*, **36**, 140(1959)