

GPC 測定結果におよぼす流速の影響

加 藤 芳 男
木 戸 士 隴
古 川 幸 一
橋 本 勉

Flow Rate Effect on the Result of GPC

Yoshio Katou
Shiro Kido
Kouichi Hurukawa
Tsutomu Hashimoto

\bar{M}_n , \bar{M}_w and molecular weight distributions of various polystyrene samples were measured by GPC at flow rate of 0.5 ml/min. to 4.0 ml/min. to examine the flow rate effect on the accuracy of GPC.

The results are following. (1) For both low molecular weight materials and polymers resolution becomes lower with increasing flow rate, but at flow rate higher than 2.0 ml/min, the lowering in resolution becomes very slight. (2) Molecular weight distribution becomes a little wider with increasing flow rate. (3) \bar{M}_w is not affected by flow rate. (4) \bar{M}_n becomes smaller with increasing flow rate. (5) High resolution can be obtained even by measurement at high flow rate if proper correction for broadening effect is made.

1. ま え が き

高分子の分子量分布の測定法として、GPC が考案されて以来、数年しか経過していない現在であるが、GPC は高分子の研究になくはならないものとなった。

その最大の特徴は、測定の迅速性にあり、一試料の測定時間が3~4時間というのは、分別法などと比較すると、非常に短時間である。

しかし、低分子物質の分析法であるガスクロマトグラフィなどの測定時間はさらに短かく、GPC においても、今より短時間で測定することが望まれている。このためには、カラムを短かくするか、測定において流速を速くするかという方法をとればよいわけだが、種々の問題があつて、簡単にはいかないようである。

流速に関しては、現在までに相当研究されており、一般に、流速を速くするほど分解能が悪くなることが報告されている^{1), 2), 3), 4)}。しかし、それらのうちの大部分は、実際の測定における場合よりも短かいカラムを使っていたり、低分子物質で測定した理論段数だけを扱っており、高分子物質に対して、実際に流速を速くして測定時間を短縮することが可能なのかどうかわからない。

そこで、われわれは、実際の高分子測定における場合

と同じ20フィートのカラムを使い、流速を 0.5 ml/min から 4.0 ml/min まで変化させて、種々のポリスチレンの分子量分布、 \bar{M}_n , \bar{M}_w を測定して、結果を比較検討した。さらに、流速 4.0 ml/min での測定結果に対し、Broadening Effect の補正を行なつて、他の結果との比較も行なつた。

2. 実 験

〔1〕試 料

分子量分布、 \bar{M}_n , \bar{M}_w の測定用試料としては、Table 1 に示したような、分布の広いポリスチレン4種類、分

Table 1 Samples used in experiment

Broad Sample	BS-1 BS-2 BS-3 BS-4
Narrow Sample	NS-2 NS-16 NS-86 NS-408
Mixture of Narrow Sample	MS-1 MS-2

布の狭いポリスチレン4種類, 分布の狭いポリスチレンの混合物2種類を使用した。

検量線および Resolution Factor は, Pressure Chemical 社のリビング重合ポリスチレンにより測定した。

[2] GPC 測定

GPC 測定は, 島津製作所製 GPC-1A 装置を使用し, つぎの条件で行なった。

溶 媒	: THF	
測定温度	: 25°C	
流 速	: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ml/min	
溶 液 濃 度	: 分布の広い試料	0.2 %
	: 分布の狭い試料	0.04 %
	: 分布の狭い試料の混合物	0.08 %
溶液注入量	: 2 ml	
カラム系	: 4 フィートカラム 5 本	
	($10^7 + 10^6 + 10^5 + 10^4 + 10^3 \text{ \AA}$)	

Broadening Effect の補正に必要な Resolution Factor は, Tung の提案した Reverse Flow Technique⁵⁾ によって測定した。この測定においては, 試料溶液を調製する直前に, 各試料共二昼夜45°Cで真空乾燥を行なった。

3. 結果および考察

[1] カラム系の理論段数, 圧力損失, 検量線

各流速での理論段数, 圧力損失を Fig. 1, Fig. 2 に示した。

理論段数はアセトン溶質として測定した値であるが, 測定した流速の範囲では, 流速が速くなるほど, 理

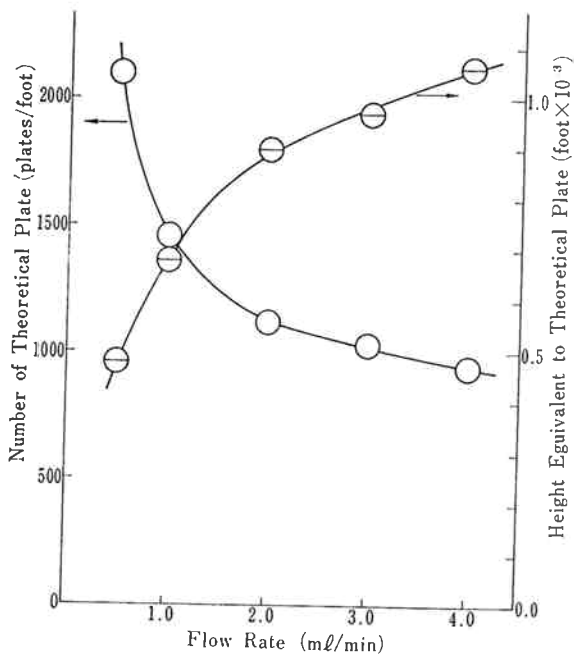


Fig. 1. Dependence of number of theoretical plate and height equivalent to theoretical plate upon the flow rate.

論段数は小さくなった。しかし, 2 ml/min の流速をこえると, 理論段数の変化は小さい。また, Fig. 1 には, Height Equivalent to Theoretical Plate (HETP) の流速依存性も同時に示したが, この曲線の形は, Giddings

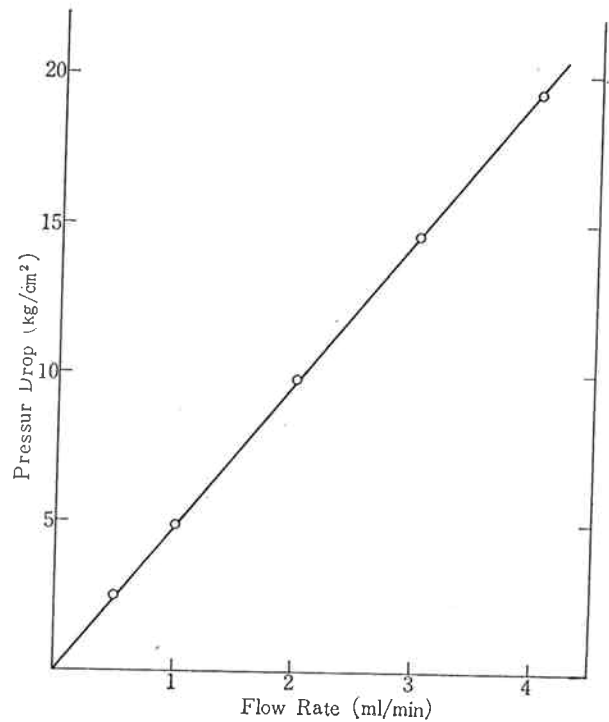


Fig. 2. Dependence of pressure drop upon the flow rate.

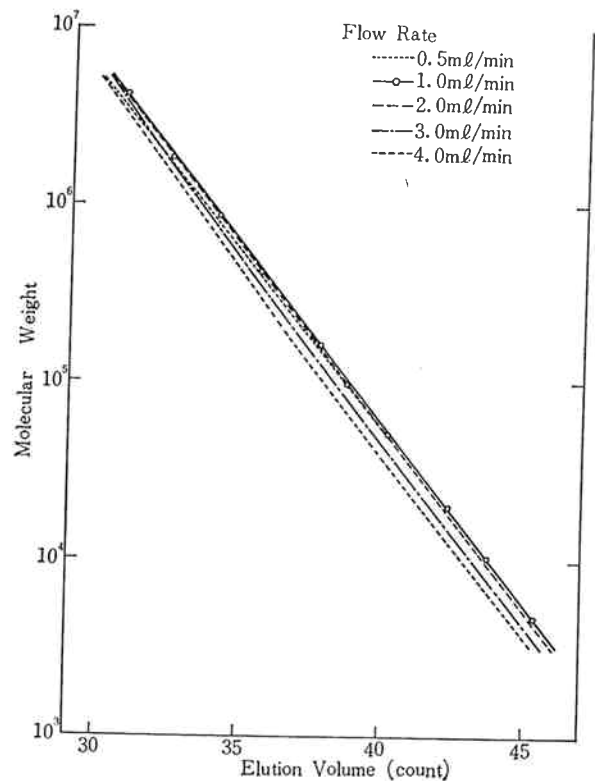


Fig. 3. Calibration curves for polystyrene.

の理論⁶⁾から予想されるものと一致している。

圧力損失は流速と比例関係にある。

各流速での検量線を Fig. 3 に示した。これによれば、流速とともに検量線が移動しているようであるが、1 カウントの容量の流速依存性が考慮してないので、実際に変化しているのかどうかは結論できない。

〔2〕分布の狭いポリスチレンに対する結果

各試料に対して得られた分子量分布を、Fig. 4~Fig. 7 に示した。各試料共、流速が速くなるほど分布は広がって、分解能が悪くなっていることを示している。

また、実験結果から計算した各試料の \bar{M}_w/\bar{M}_n の値を流速に対してプロットし、Fig. 8 に示した。

GPC 測定により得られる \bar{M}_w/\bar{M}_n の値 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{GPC} は、検量線が直線で、Resolution Factor が一定なら、真の \bar{M}_w/\bar{M}_n の値 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{TRUE} とつぎのような関係がある⁷⁾。

$$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{GPC} = (\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{TRUE} \cdot \exp\{D_2^2/2h^2\}$$

ここで、 h (1/カウント)、 D_2 (1/カウント) は、それぞれ、Resolution Factor と検量線 (log MW v. s. Ve) の傾きを $\ln(10)$ で割った値である。

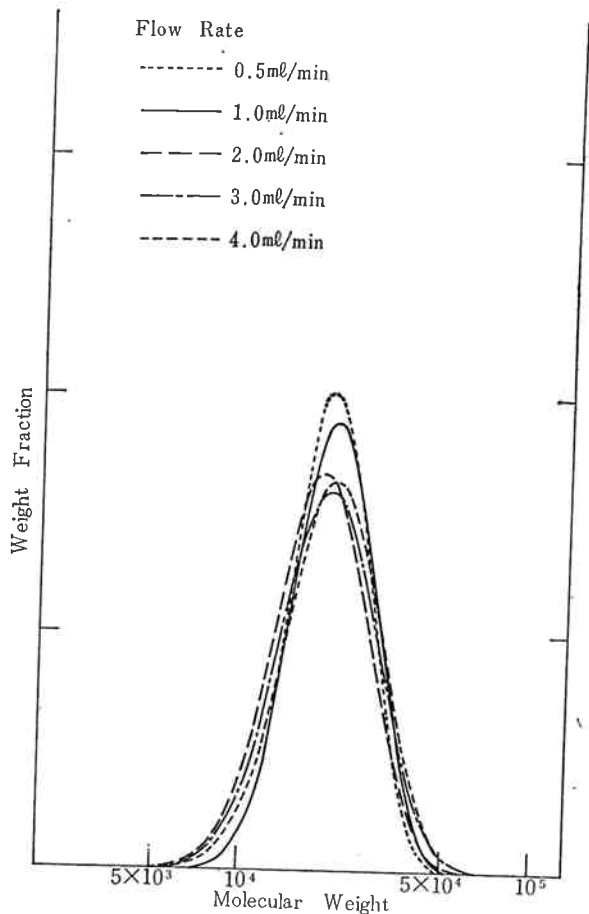


Fig. 4. Molecular weight distribution curves for NS-2.

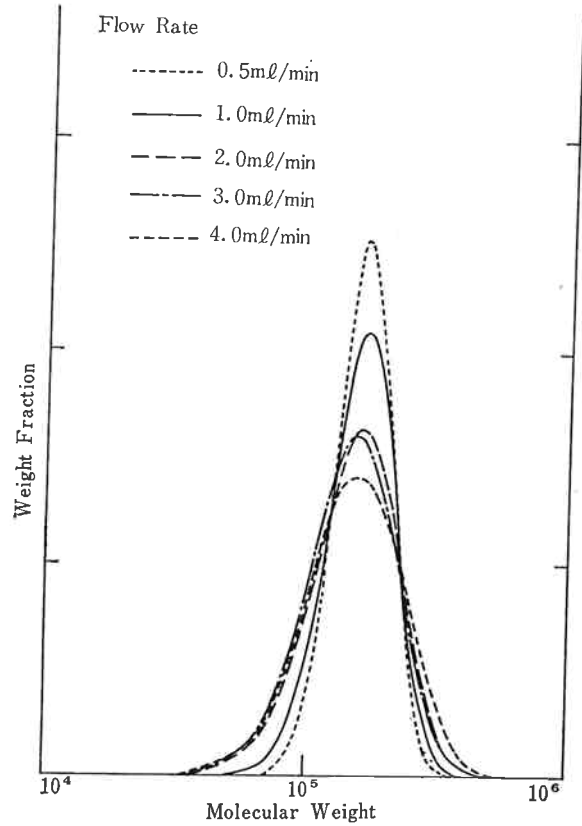


Fig. 5. Molecular weight distribution curves for NS-16.

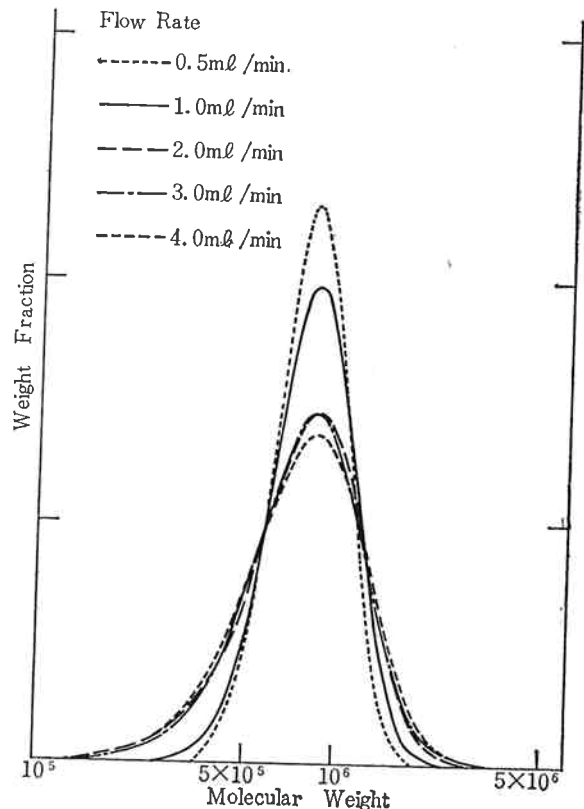


Fig. 6. Molecular weight distribution curves for NS-86.

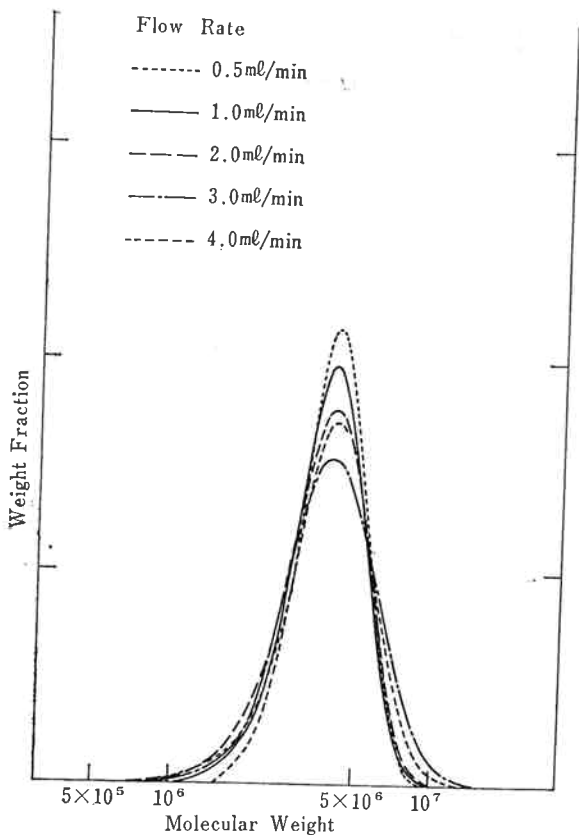


Fig. 7. Molecular weight distribution curves for NS-408.

したがって、 D_2/h の値が大きい程カラムの分解能は悪いことになり、 $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{GPC}$ は $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{TRUE}$ よりも大きくなる。

一般には、 h 、 D_2 は溶出量とともに変化するが、試料の分子量分布が狭い場合は、その GPC 溶出曲線も狭いために、 h と D_2 に対し、ピーク位置の値を用いると、上式は正しいと考えられる。

Fig. 8 を見ると、各試料とも、流速が 0.5 ml/min から 2.0 ml/min に変化すると \bar{M}_w/\bar{M}_n の値は大きくなり、2.0 ml/min から 4.0 ml/min の流速範囲ではほとんど一定になっている。したがって、高分子に対する分解能も、アセトンによる理論段数の場合と同じように、流速が 0.5 ml/min から 2.0 ml/min と速くなるにつれて悪くなるが、これ以上流速を速くしても少しずつしか悪くならないようである。また、流速が速くなった場合の \bar{M}_w/\bar{M}_n の値の大きくなりかたの分子量依存性を見てみると、分子量が 2 万から 86 万までは、分子量が大きくなるほど \bar{M}_w/\bar{M}_n の流速依存性は大きい。しかし、分子量が 400 万ぐらいに大きくなると、 \bar{M}_w/\bar{M}_n の流速依存性は再び小さくなっている。

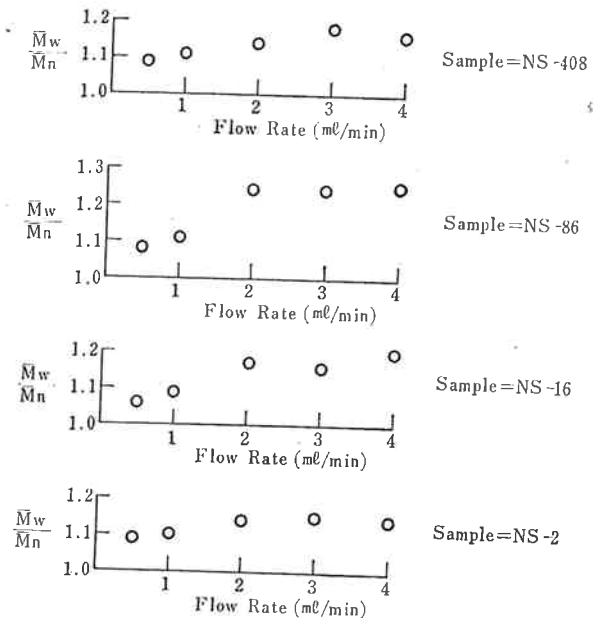


Fig. 8. Plots of \bar{M}_w/\bar{M}_n against flow rate for narrow samples.

一般に、分子量が大きくなるほど、溶液中での分子の拡散速度が小さくなる。したがって、GPC 測定においては、分子量が大きい分子ほどスチレンゲルの Pore 中への拡散および Pore 中から外への拡散に時間がかかるので、Pore の中と外での濃度平衡が成り立ちにくい。このことは、流速を速くするほど顕著になるので、分子量が大きいほど、流速を速くした場合、分解能はより悪くなると考えられる。一方、GPC の本質的な性格として、分子量が大きくなるほど、Pore 中への拡散は少なくなり、ついには全く Pore 中へはいらなくなる。したがって、拡散速度は遅いが、拡散距離が短くなり、Pore の中と外で濃度平衡になりやすくなる。この二つの効果の相殺で、上のような実験結果が得られたものと推論される。

[3] 分布の狭いポリスチレンの混合物に対する結果

二つの混合試料に対して測定された分子量分布を、Fig. 9, Fig. 10 に示した。

GPC の分解能とは、結局のところ、分子量の異なる高分子をどの程度分離することができるかどうかということであるので、これらの図から、3-[2] でのべたよ

うな分解能の流速依存性が理解できる。

〔4〕分布の広いポリスチレンに対する結果

ここでは、分子量分布の広い普通の高分子の測定結果に、流速の変化がどの程度影響をあたえるかを調べた。

Fig. 11~Fig. 14 に、各試料に対する分子量分布を示した。これによれば、流速が速くなれば分子量分布は広くなり、BS-4 のピークの分離状態は悪くなっている。しかし、この分布の広くなりかたはわずかであって、われわれが一般に考えている高分子の分子量分布の精度からすれば、許容できる範囲と思われる。したがって、このような分布の広い試料に対し、流速を速くして測定することは可能と考えられる。

また、これらの図および3-[2] の分布の狭い試料の分子量分布の図の中で、同じ試料に対する分子量分布曲線のピークの位置がずれているものがあるが、これはカウンターの誤差で、分解能の変化に依存するものではないと考えられる。

各試料の \bar{M}_w , \bar{M}_n の計算結果を Table 2 に示した。各流速に対する値を比較してみると、 \bar{M}_w の値は比較的一定しており、流速を速くして得られた結果も十分な精度があると考えられる。 \bar{M}_n の値は、流速を速くした場合少し小さくなる傾向がある。これは、流速を速くするほど、得られる分子量分布が低分子量側に少しずつずそを引くためと考えられる。

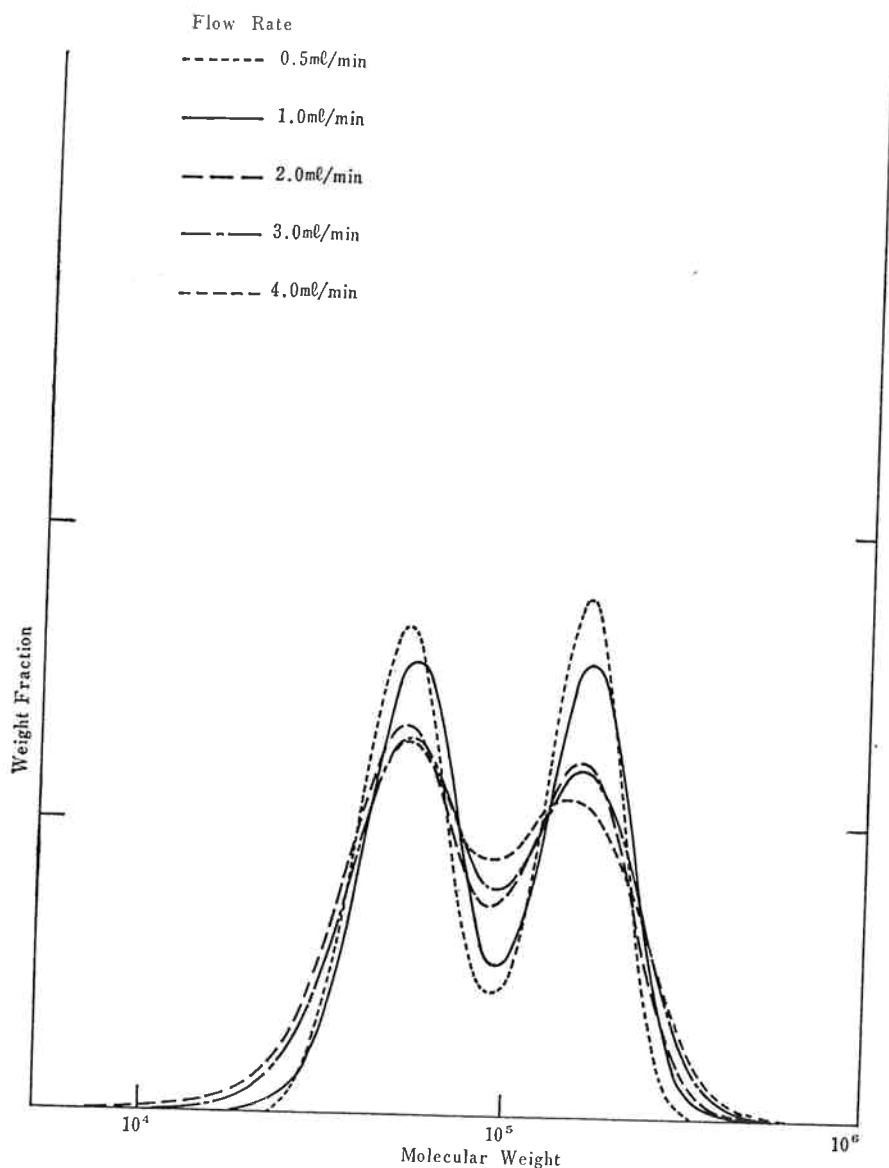


Fig. 9. Molecular weight distribution curves for MS-1.

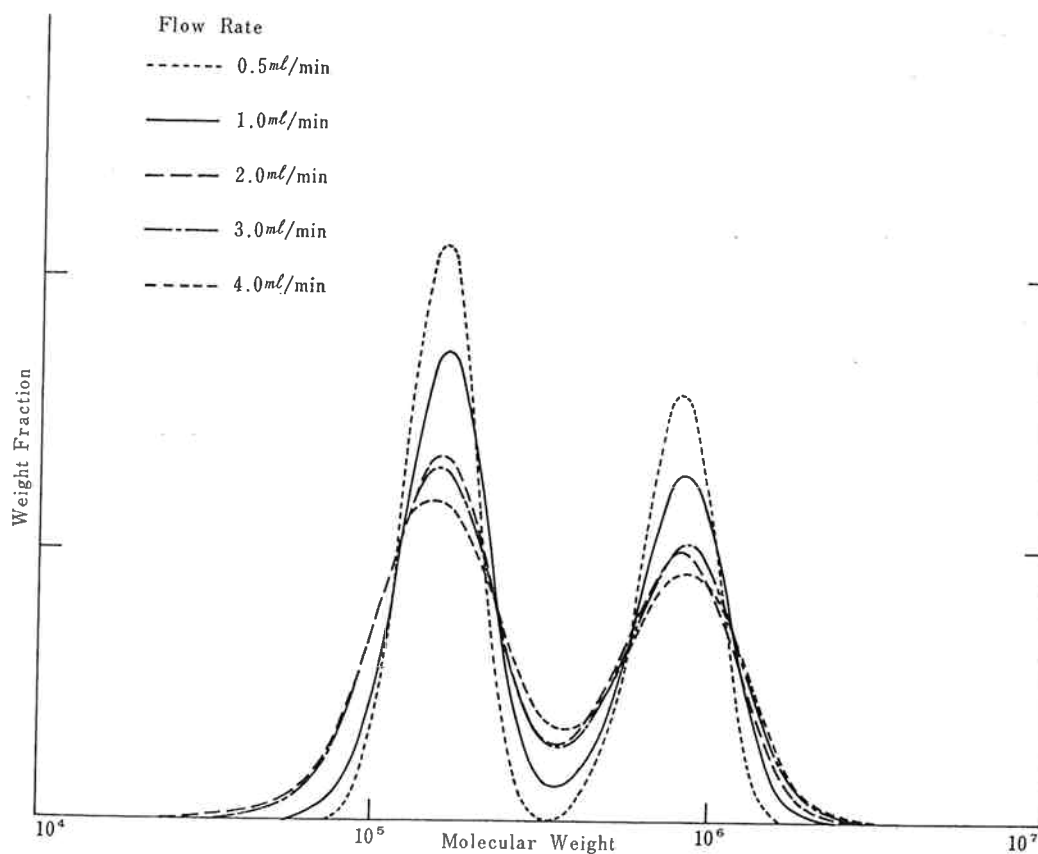


Fig. 10. Molecular weight distribution curves for MS-2.

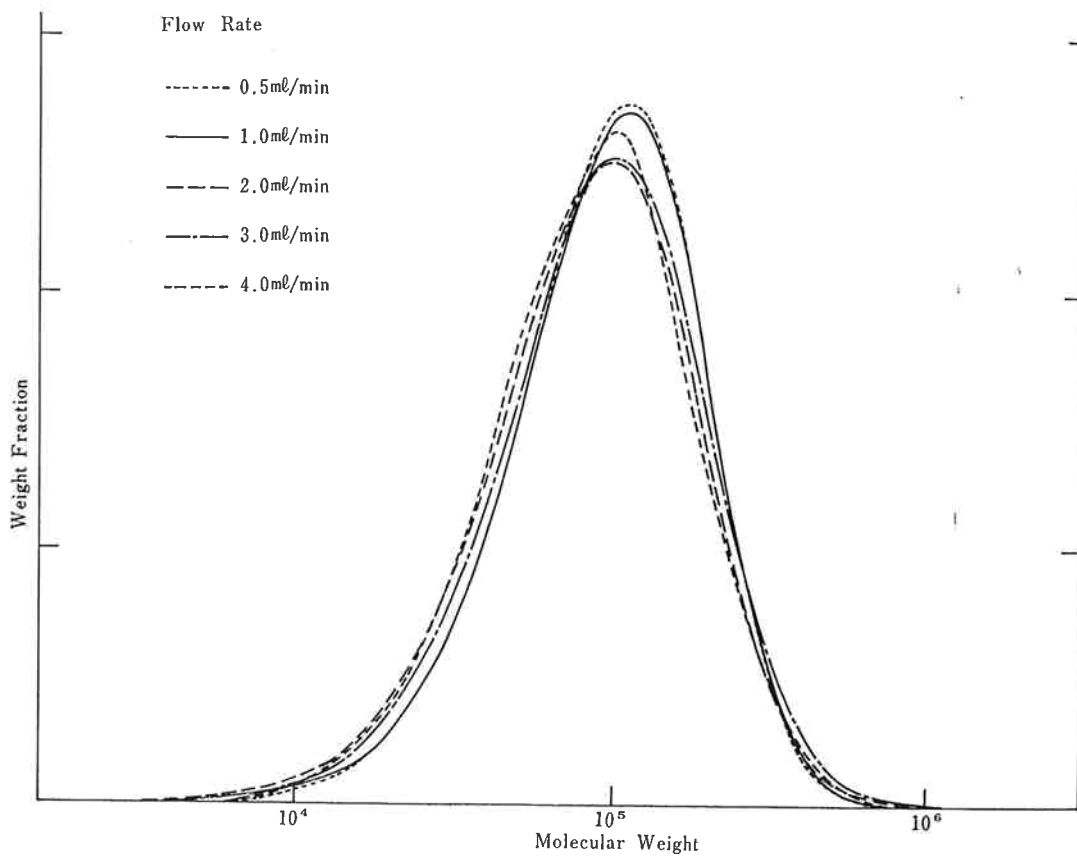


Fig. 11. Molecular weight distribution curves for BS-1.

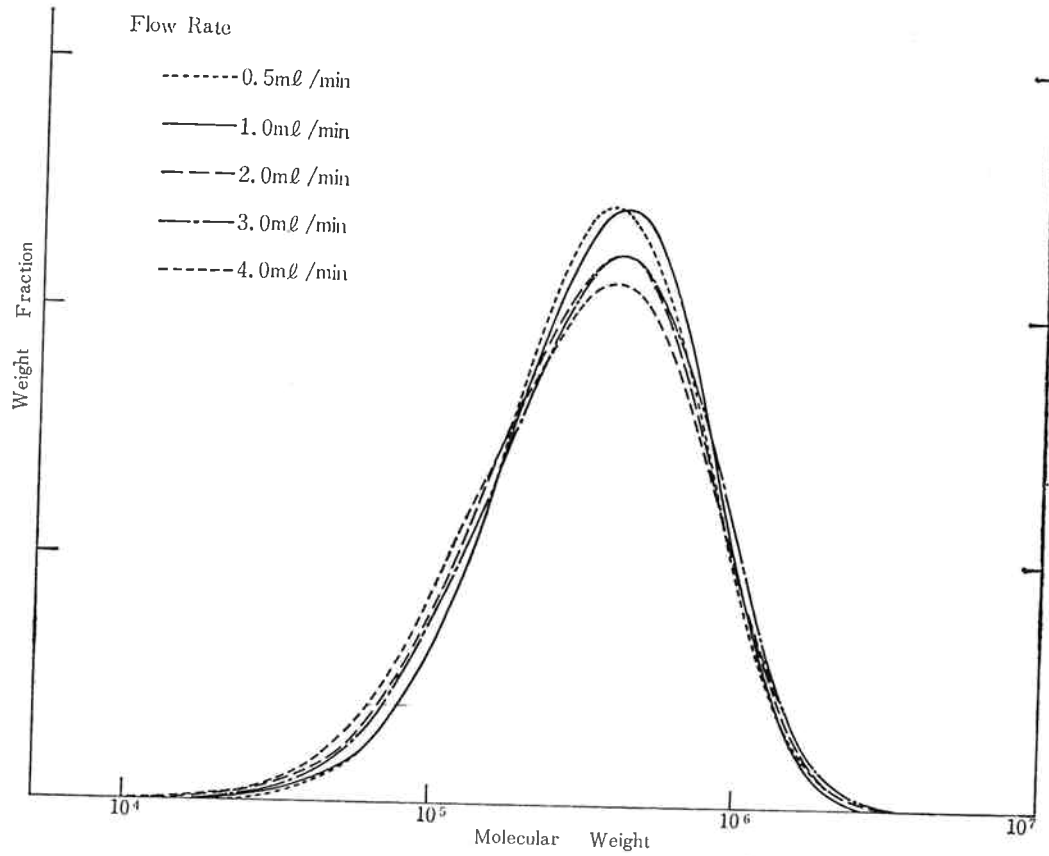


Fig. 12. Molecular weight distribution curves for BS-2.

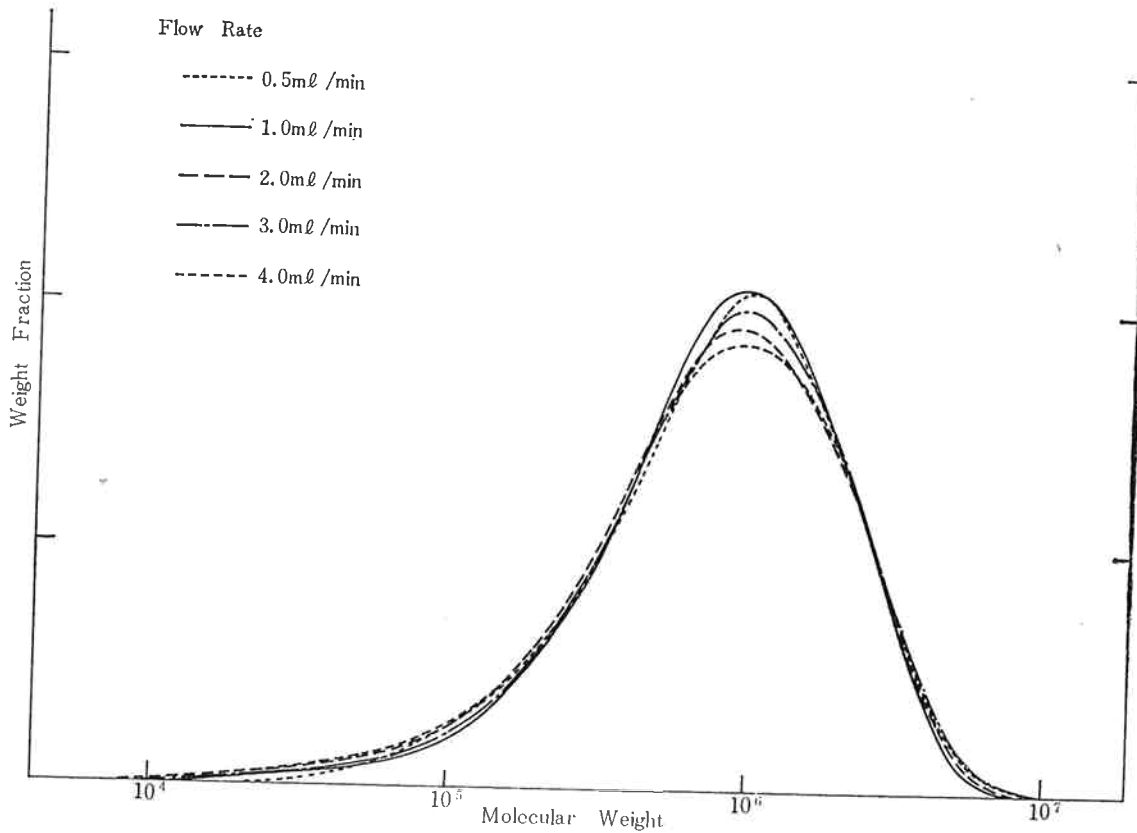


Fig. 13. Molecular weight distribution curves for BS-3.

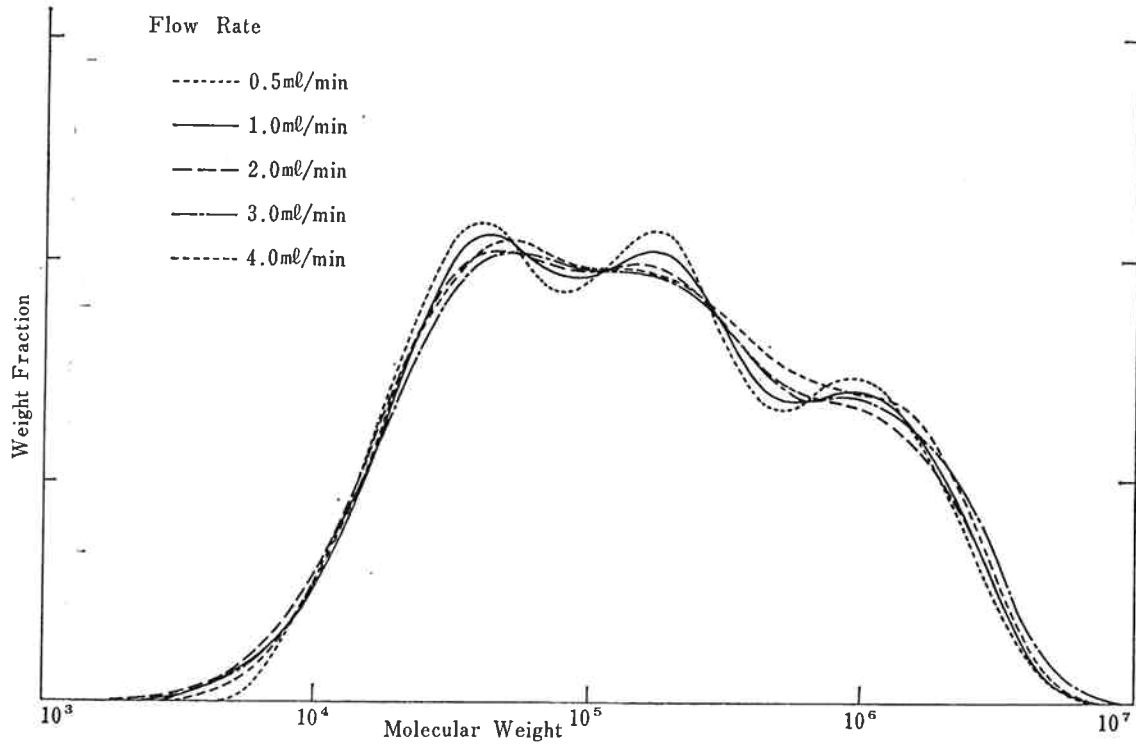


Fig. 14. Molecular weight distribution curves for BS-4.

Table 2 \bar{M}_n and \bar{M}_w calculated from GPC measurement for broad samples

Flow Rate		0.5 ml/min	1.0 ml/min	2.0 ml/min	3.0 ml/min	4.0 ml/min
BS-1	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	7.06	6.77	5.90	6.35	6.25
	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	11.5	11.6	10.8	11.5	10.7
BS-2	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	24.7	24.6	21.5	23.2	20.6
	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	43.4	43.2	42.6	44.6	42.7
BS-3	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	44.7	41.3	33.9	37.8	34.6
	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	113.	110.	109.	115.	111.
BS-4	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	5.68	5.38	5.05	5.45	5.33
	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	43.6	44.7	44.1	49.8	44.7

〔5〕 Broadening Effect の補正の結果

4.0 ml/min の流速で測定した結果に対し、Broadening Effect の補正を行なうため、Resolution Factor (h) と溶出量 (V_e) の関係を測定した。その結果を Fig. 15 に示した。

この関係を使って、Hamielec の方法⁶⁾により、MS-1, MS-2 に対して補正した結果を Fig. 16, Fig. 17 に示し

た。Fig. 9, Fig. 10 と比較すると、混合物中の分子量の異なる二つの分子種は、0.5 ml/min での測定結果と同程度か、それ以上によく分離されている。したがって、流速を速くして測定した場合でも、適当な方法で Broadening Effect の補正を行えば、0.5 ml/min の流速で測定したのと同じか、それ以上の精度で分子量分布、 \bar{M}_n , \bar{M}_w を得ることができる。

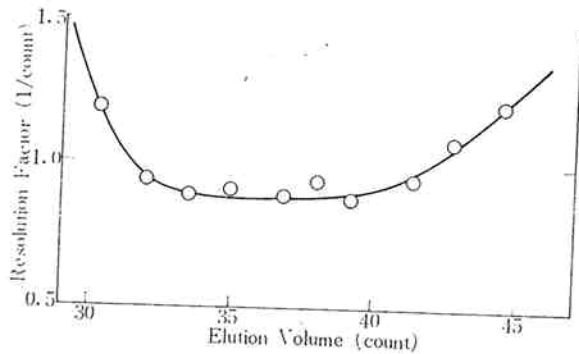


Fig. 15. Plots of resolution factor against elution volume : flow rate=4.0ml/min.

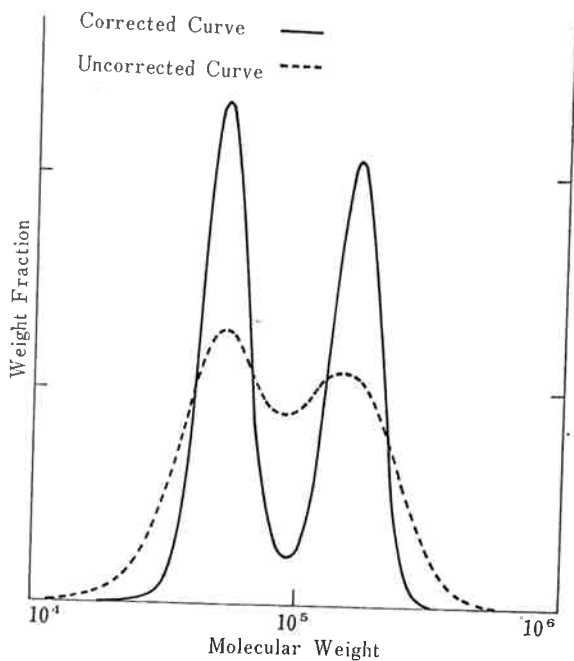


Fig. 16. Corrected molecular weight distribution curves for MS-1.

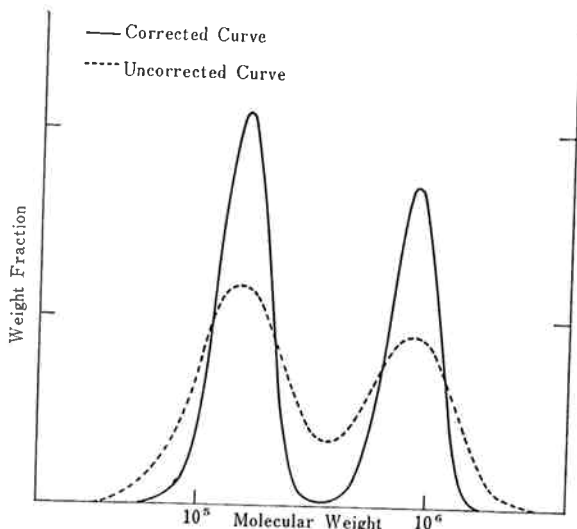


Fig. 17. Corrected molecular weight distribution curve for MS-2.

4. む す び

流速を 0.5 ml/min から 4.0 ml/min まで変化させて、種々のポリスチレンの GPC 測定を行ない、分解能の流速依存性と、得られる分子量分布、 \bar{M}_n , \bar{M}_w の変化を検討した。その結果、つぎのことがわかった。

低分子物質に対しても、高分子物質に対しても、流速が速くなるほど分解能が悪くなるが、2 ml/min よりも速くなると (4 ml/min までは) あまり変化しなくなる。

分子量分布は流速が速くなるほど広がるが、ほんの少しずつ広がる程度である。

\bar{M}_w の値は流速にはほとんど影響されない。

\bar{M}_n の値は流速が速くなるにしたがって少し小さくなる傾向がある。

Broadening Effect の補正をすれば、4 ml/min の測定結果も 0.5 ml/min の流速での測定結果と同程度以上の精度にすることができる。

今回は 4 ml/min までしか流速を速くしなかったが、Fig. 8 から考えて、さらに流速を速くして、高分子の分子量分布をかなりの精度で測定することも可能かと思われる。

文 献

- 1) J. N. Little, J. L. Waters, K. J. Bombaugh, and W. J. Pauplis; *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **7**, 1775 (1969).
- 2) J. G. Hendrickson; *ibid.*, **A-2**, **6**, 1903 (1968).
- 3) J. E. Hazell, L. A. Prince, and H. E. Stapelfeldt; "4th Intern. GPC Seminar Reprint", 92 (1967).
- 4) F. W. Billmeyer, and R. N. Kelly; "ibid.", 17 (1967).
- 5) L. H. Tung; *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 375 (1966).
- 6) J. C. Giddings, and K. L. Mallik; *Analytical Chemistry*, **38**, 997 (1966).
- 7) S. T. Balke, and A. E. Hamielec; *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1381 (1969).
- 8) T. Ishige, S. I. Lee, and A. E. Hamielec; *ibid.*, **15**, 1607 (1971).