

## GPC分析の特徴について

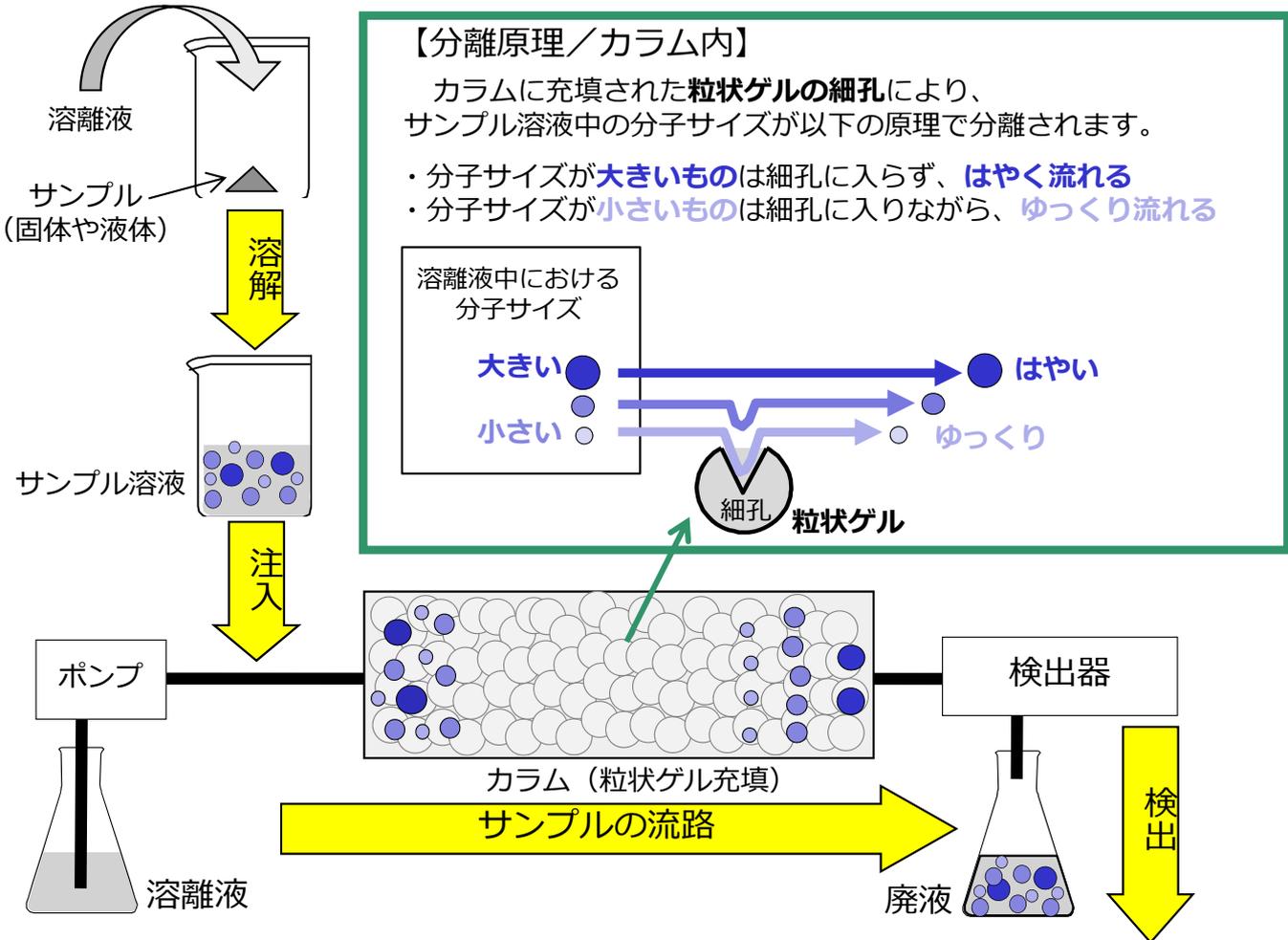
### 利点

- ・平均分子量および分子量分布の測定が可能。
- ・迅速かつ簡便な測定法。

### 注意点

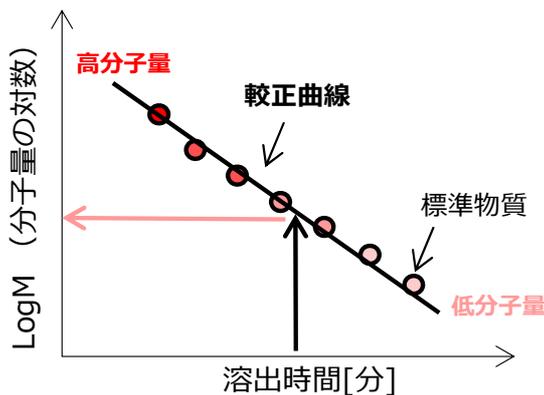
- ・通常の検出器 (RIやUV等) による測定の場合、得られる値はすべて「標準物質換算の相対値」となります。このため、2サンプル以上測定し、数平均分子量、重量平均分子量、多分散度の値や分子量分布曲線を算出し、比較するのが一般的です。

## GPC分析の原理・測定 (標準物質およびサンプルの測定)



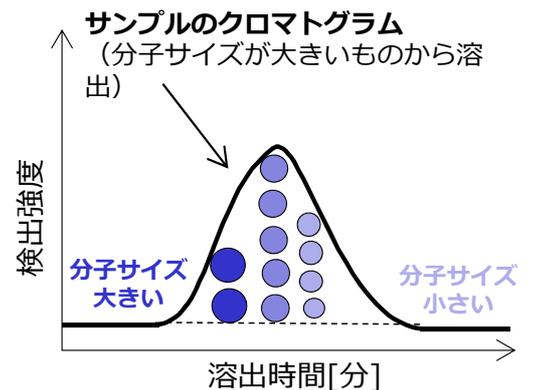
### 【測定結果(1)：標準物質】

予め、分子量が既知である標準物質 (PS、PMMA、PEOが一般的) を測定し、校正曲線 (時間[分] v.s. 分子量の対数) を作成することで、**ある溶出時間における分子量**が分かります。



### 【測定結果(2)：サンプル】

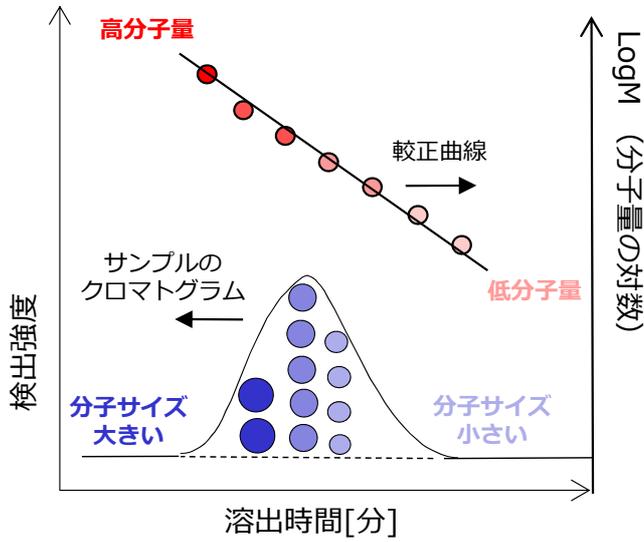
溶離液中における分子サイズの分布がクロマトグラムとして得られます。



・結果チャートには、①～③ が記載されます

【測定結果まとめ】

① サンプルのクロマトグラムと較正曲線の重ね書き



解析

【解析結果】

※解析結果は、標準物質換算の相対値となります。

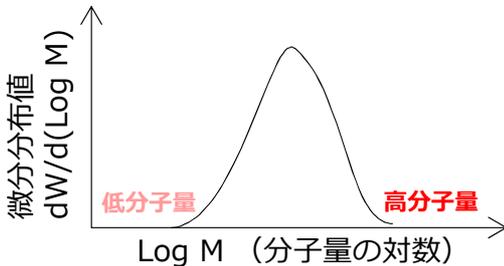
② 平均分子量

- ・ Mn (数平均分子量)、
- ・ Mw (重量平均分子量)、
- ・ Mw/Mn (多分散度) など平均数値化

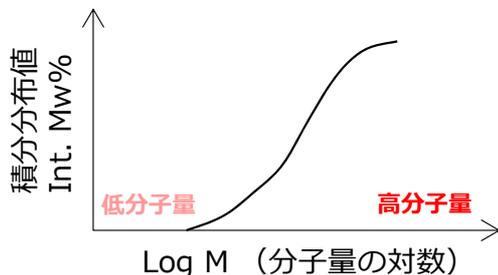
③ 分子量分布曲線

(結果チャートには、下記2曲線の重ね書きが表示)

- ・ 微分分子量分布曲線



- ・ 積分分子量分布曲線



※平均分子量および多分散度について

高分子は、分子量の異なる分子の混合物であるため、平均値は計算方法によって異なる結果となります。

一般的に平均分子量は、数平均Mn および重量平均Mw で表され、下式で定義されています。

数平均分子量 (数分率で表示される平均分子量)

$$M_n = \frac{\sum (M_i \cdot N_i)}{\sum N_i}$$

重量平均分子量 (重量分率で表示される平均分子量)

$$M_w = \frac{\sum (M_i^2 \cdot N_i)}{\sum (M_i \cdot N_i)}$$

多分散度  $\frac{M_w}{M_n}$

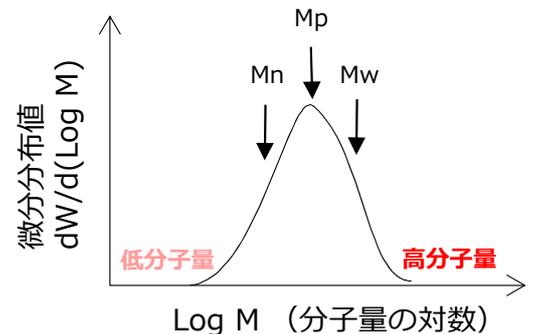
低分子のように単一分子であれば、Mn と Mw が一致し、高分子になるにつれて、分布を持つため、Mn < Mw となります。

分布の広がり、多分散度Mw/Mnで表され、Mw/Mnの値が大きいほど分布が広く、小さいほど分布が狭くなり、1に近いほど分子量のばらつき幅が小さくなります。

Mn値は低分子量体、Mw値は高分子量体の影響を受けやすい為、低分子量体および高分子量体が多くなれば、多分散度は大きくなります。

※平均分子量と微分分子量分布曲線の関係

一般的に、Mn、Mw、Mp (ピークトップ分子量) は、 $M_n \leq M_p \leq M_w$  となり、微分分子量分布曲線との関係は、下図のようになります。



**GPC分析の平均分子量の算出について**

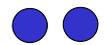
GPC測定による平均分子量の算出は、得られたクロマトグラムから、下の関係式により算出されています。

$$\begin{aligned} \text{数平均分子量 } Mn &= \frac{\sum(M_i \cdot N_i)}{\sum N_i} = \frac{\sum H_i}{\sum(H_i/M_i)} \\ \text{重量平均分子量 } Mw &= \frac{\sum(M_i^2 \cdot N_i)}{\sum(M_i \cdot N_i)} = \frac{\sum(H_i \cdot M_i)}{\sum H_i} \end{aligned}$$

「MnおよびMwの算出方法の違い」と「クロマトグラムから平均分子量の求め方の概要」について説明します。

**【MnおよびMwの算出方法の違い】**

例) 分子量100,000が2本



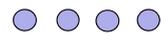
総分子数 →  $\sum N_i = 2 + 5 + 4 = 11$

分子量50,000が5本

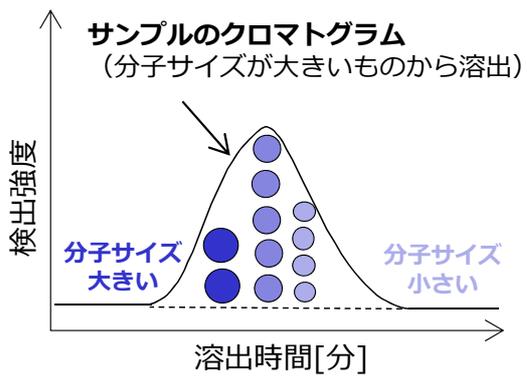


分子の総重量 →  $\sum(M_i \cdot N_i) = 100,000 \times 2 + 50,000 \times 5 + 10,000 \times 4 = 490,000$

分子量10,000が4本



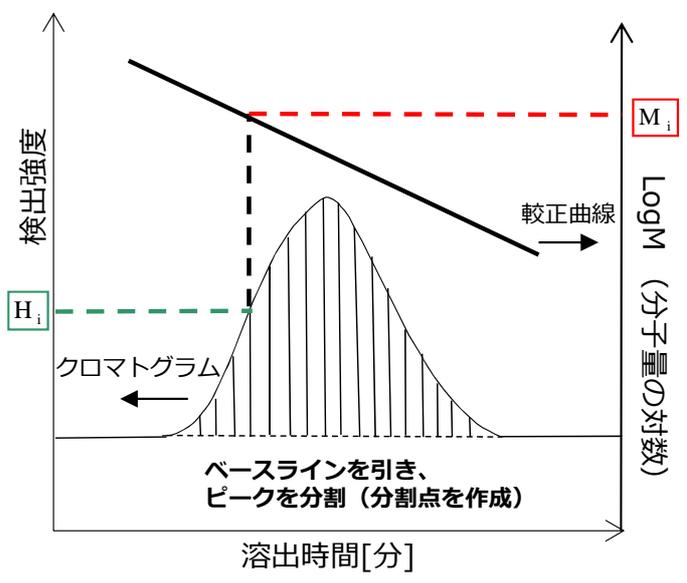
$$\sum(M_i^2 \cdot N_i) = (100,000)^2 \times 2 + (50,000)^2 \times 5 + (10,000)^2 \times 4 = 32,900,000,000$$



$$\Rightarrow Mn = \frac{\sum(M_i \cdot N_i)}{\sum N_i} = \frac{490,000}{11} = 44,500$$

$$\Rightarrow Mw = \frac{\sum(M_i^2 \cdot N_i)}{\sum(M_i \cdot N_i)} = \frac{32,900,000,000}{490,000} = 67,100$$

**【クロマトグラムから平均分子量の求め方 (概要)】**



$\sum(H_i/M_i)$  ... 分割点 i 番目における溶出時間の高さ (Hi) を分子量 (Mi) で割った値 (Hi/Mi) の総和

$\sum H_i$  ... 分割点 i 番目における溶出時間の高さ (Hi) の総和

$\sum(H_i \cdot M_i)$  ... 分割点 i 番目における溶出時間の高さ (Hi) と分子量 (Mi) をかけた値 (Hi \* Mi) の総和

$$\Rightarrow Mn = \frac{\sum H_i}{\sum(H_i/M_i)}$$

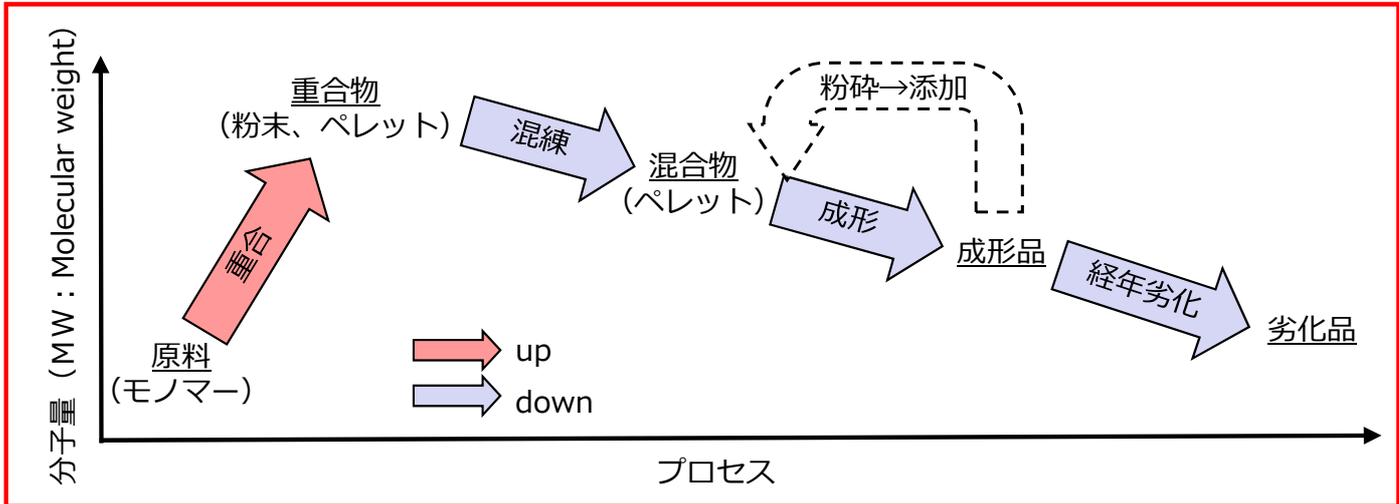
$$\Rightarrow Mw = \frac{\sum(H_i \cdot M_i)}{\sum H_i}$$

## 高分子材料における分子量情報の有用性

高分子（ポリマー）材料の分子量情報は、生産プロセスと密接な関係があり（下図参照）、例えば、

- 材料の成形時における品質確認
- リサイクル製品の妥当性確認
- 使用環境による経年劣化の原因調査

における重要な因子となっております。



高分子材料の生産プロセスと分子量

## 高分子材料の分子量の測定方法

高分子材料の一般的な分子量測定方法は、下表を参照ください。

分子量測定方法	分子量情報		当社対応
ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC)	数平均、重量平均分子量、分子量分布	相対値	○
溶液粘度法	粘度平均分子量	相対値	△
浸透圧法	数平均分子量	絶対値	×
光散乱法	重量平均分子量	絶対値	×