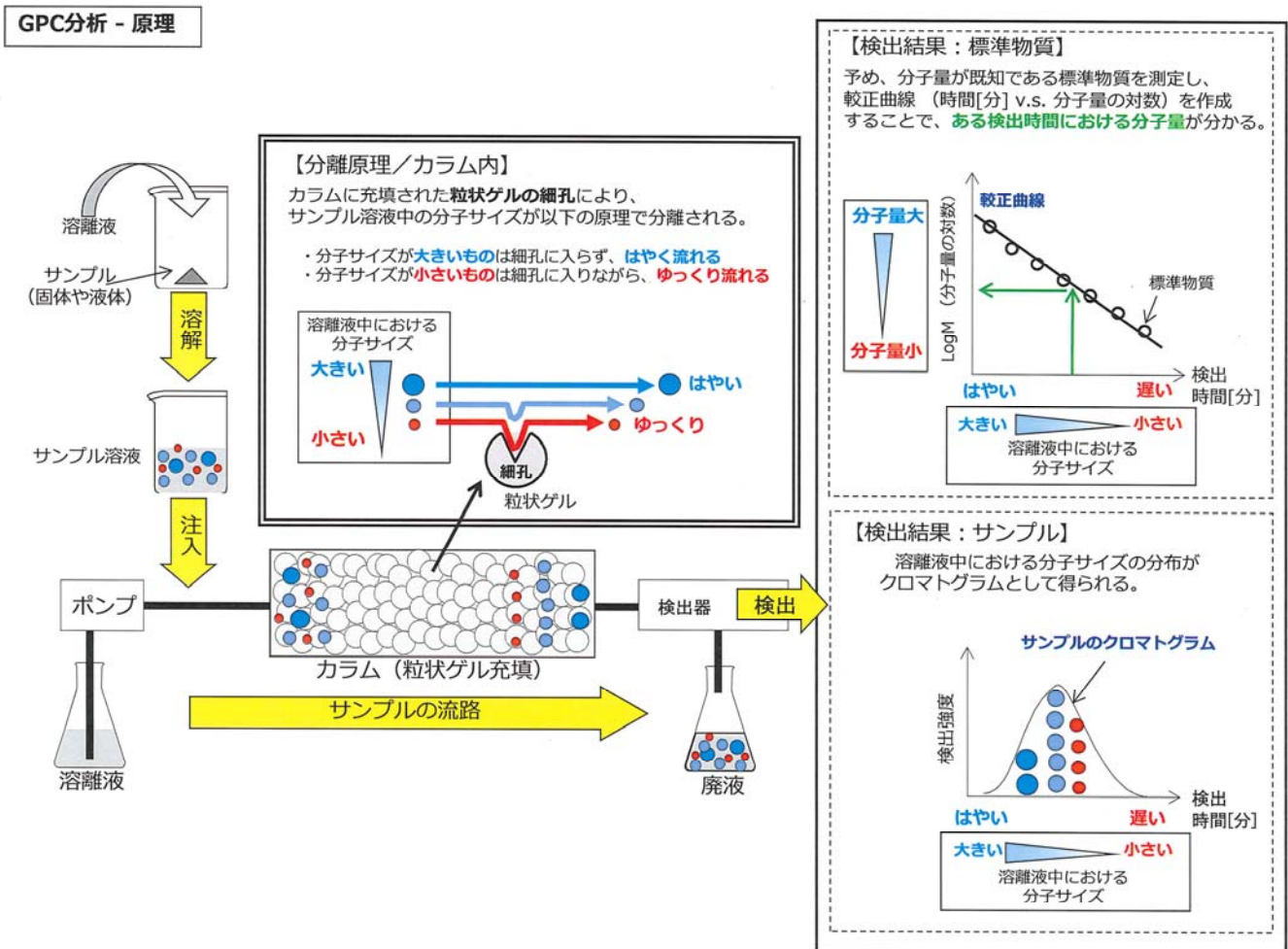


1. GPCとは？

GPC法（Gel Permeation Chromatography；ゲル浸透クロマトグラフィー）は、液体クロマトグラフィーの1種で高分子物質の分子量分布および平均分子量を求める手法です。最近では、分離機構からSEC法（Size Exclusion Chromatography；サイズ排除クロマトグラフィー）と総称されることも多くなりましたが、DJKでは慣用的に使われるGPCで表記しています。

2. 原理

図に示したように、多孔質の粒状ゲルが充填されたカラムに試料溶液を注入すると、分子サイズの大きいポリマーは細孔の深部に侵入できずに早くカラムを通過しますが、分子サイズの小さいポリマーは細孔の奥まで達する（浸透）ためカラム通過の時間が長くなります。したがって、分子サイズの大きいポリマーから順にカラム出口に到達することになります（サイズ排除機構）。



3. 得られる情報

カラムを出たポリマーの溶出量はRI（屈折率）やUV（紫外線）吸収などの変化を検出し溶出曲線が求められます。これが得られる情報です。

GPC分析では質量分析計のように直接、ポリマーの分子量を求めることは出来ませんので、以下の方法で溶出時間を

分子量に置き換える必要があります。

分子量への置き換えは、分子量分布が狭く分子量既知の標準ポリマー（異なる分子量のものを数点）を試料ポリマーと同じ条件で分析し溶出時間を求めます。溶出時間と分子量との関係を示すグラフ（検量線）を作成し、「標準ポリマー換算分子量」を算出します。

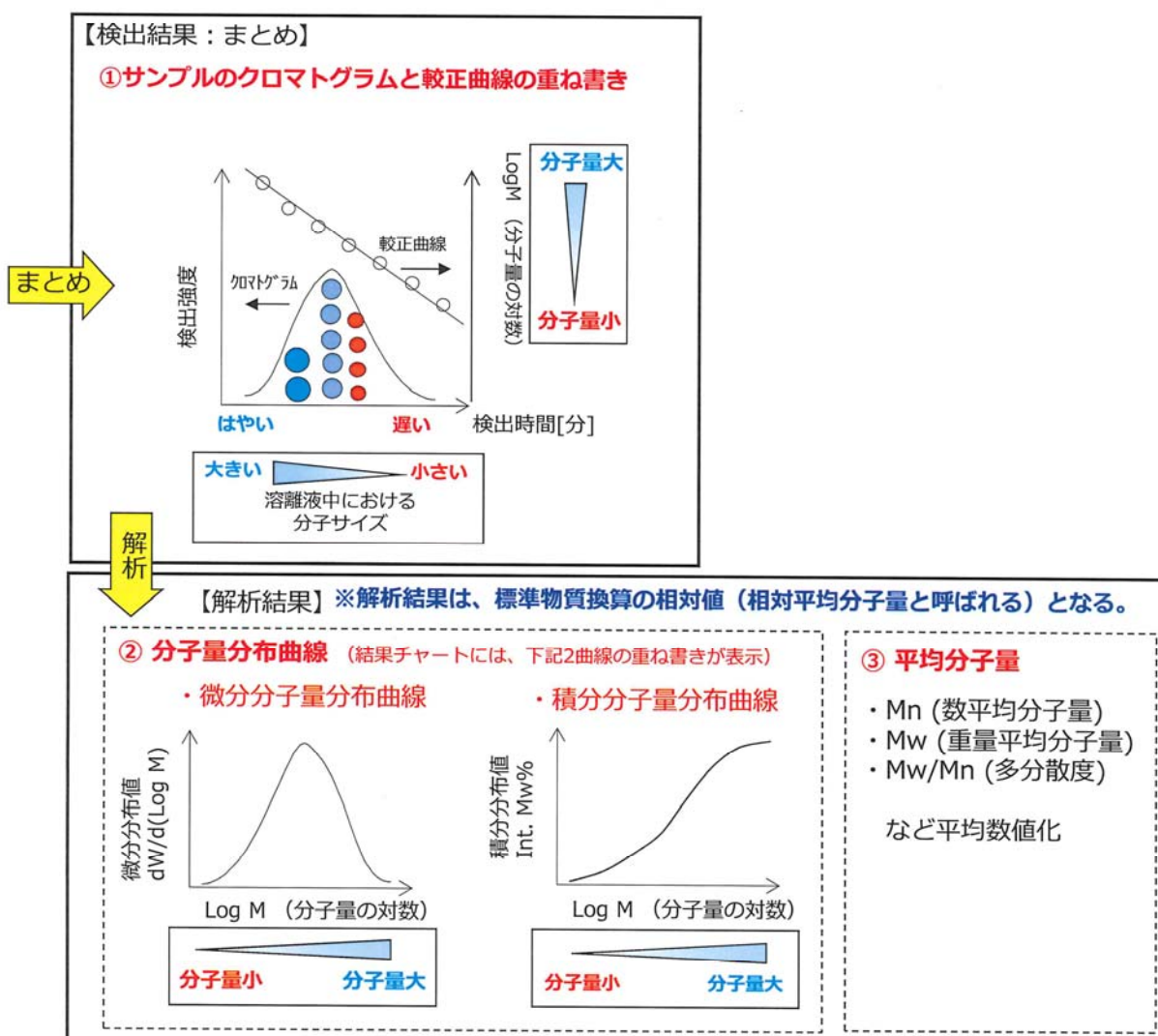
「標準ポリマー換算分子量」は絶対分子量ではありません。

前述したようにカラムを通過する際は「分子サイズ」で分離されますが、分子サイズは必ずしも分子量と一致しません。溶離液との親和性が高いポリマーはサイズが大きくなり、低い場合は小さくなります。また、極性基をもつポリマーもサイズが大きくなります。

試料ポリマーと同一構造の標準ポリマーを用いて検量線を作成すれば精度は向上しますが、現実的には難しいため、構造が異なる市販の標準ポリマー（PS, PMMA, PEO 等）を使用し分子量に換算します。

GPC分析 - 結果

・結果チャートには、①～③が記載される



4. 弊社で対応可能なポリマーの例

当社は様々な高分子材料に対応するため 6 種類の溶離液で測定を行っております。特に、HFIP を溶離液とした場合、汎用エンブラ（ナイロン、熱可塑性ポリエステル、POM など）を常温で測定することができます（下表参照）。

溶離液組成	標準物質	温度	対象ポリマー例		
		[°C]	ポリマー名	略称	備考
THF	ポリスチレン (PS)	40	ポリカーボネート	PC	CHCl ₃ でも可
			ポリメタクリル酸メチル	PMMA	CHCl ₃ でも可
			ポリカプロラクトン	PCL	
CHCl ₃	PS	40	ポリ乳酸	PLA	その他、脂肪族ポリエステル
			ABS樹脂	ABS	(※溶解分のみ)
トルエン	PS	50	シリコーン		シロキサン系ポリマー
DMF LiBr 10 mmol/L	PEO、PEG	50	ポリエーテルサルホン	PES	
			ポリアクリロニトリル	PAN	
			ポリアミドイミド	PAI	
			ポリサルフォン	PSF	
HFIP CF ₃ COONa 5 mmol/L	PMMA	40	ポリアミド	PA	ナイロン 6、66、610、6T、9T
			ポリエチレンテレフタレート	PET	その他、芳香族ポリエステル
			ポリブチレンテレフタレート	PBT	
水系 (GFC) 緩衝溶液など	PEO、PEG	35~40	ポリアクリルアミド	PAM	
			ポリビニルピロリドン	PVP	

下表の詳細や、記載されていないポリマーの測定の可否については、お問い合わせください。

5. 平均分子量について

通常のポリマー合成では、生成あるいは分解の反応が確率的に進むため、分子量に分布を持つようになります。

連鎖重合では、成長・連鎖移動・停止反応が1本1本の高分子鎖ごとに異なるため、様々な分子量を持った高分子鎖の混合物となります。逐次重合の場合も、化学平衡を伴う反応のため分子量分布が生じます。

平均分子量の算出は、「数平均・重量平均・Z平均」といった統計力学の概念に基づいて算出されますが、特に数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w が重要となります。

数平均分子量 M_n は単純な分子1本あたりの分子量の平均で「本数分率(X_i)」をもとに計算されます。いっぽう、重量平均分子量 M_w は「重量分率(ω_i)」をもとに計算した平均分子量で、ポリマーの本数ではなく「重さ(分子量×本数)」を指標とした平均です。式で表すと次のようになります。

$$M_n = \sum M_i N_i / \sum N_i$$

$$M_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i$$

M_n は単なる平均なので理解し易いですが、 M_w は普段こういう平均を取らないので理解し難いかもしれません。

一般論として、物性値は M_n よりも M_w に依存します。簡単な計算例を以下に示します。

〔例1〕

分子量 10000 が 5本 分子量 5000 が 10本 分子量 1000 が 5本

$$\sum N_i = 5 + 10 + 5 = 20$$

$$\sum M_i N_i = 10000 \times 5(\text{本}) + 5000 \times 10(\text{本}) + 1000 \times 5(\text{本}) = 105,000$$

$$\sum M_i^2 N_i = 10000 \times \{10000 \times 5(\text{本})\} + 5000 \times \{5000 \times 10(\text{本})\} + 1000 \times \{1000 \times 5(\text{本})\} = 560,000,000$$

$$M_n = 105,000 / 20 = 5,250$$

$$M_w = 755,000,000 / 105,000 = 7,190$$

$$M_w / M_n = 1.37$$

株式会社DJK 【問い合わせ先】Mail: info@djklab.com