

【技術資料】 高分子の知識 (5) SEC(GPC)と高分子の大きさ

概要

高分子の性質を理解するために必要な知識についてシリーズで解説しています。

高分子の分子量と分子量分布は SEC(GPC)で測定されることが主流となっています。SEC(GPC)はサイズ排除クロマトグラフィーと呼ばれるように、高分子のサイズと関係しています。今回は、この SEC(GPC)と高分子のサイズ(大きさ)との関係を解説します。

サイズ排除クロマトグラフィー (SECあるいはGPC)で用いられるカラムで、充てん剤や溶離液、カラムの管壁と高分子に引力や斥力が働かないとします。さらに、一定の流速でカラムの入り口から出口まで溶離液が流れているとします。カラムの模式図を図 1 に示しました。内部に充てん剤があり、溶離液は充てん剤の隙間を流れると考えます。また、高分子を一定の半径を持つ球体と考えます。充てん剤に半径 R_{PORE} の図 2 のような円筒形の孔が開いているとします。

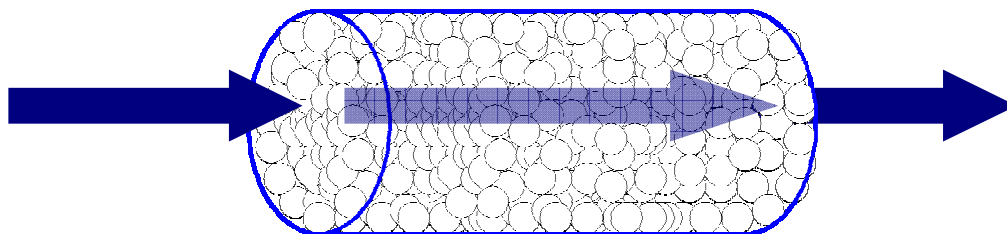


図 1 カラムのモデル

円筒形の管に直径 $3\sim 250\ \mu\text{m}$ の充てん材が充てんされています。その中を溶離液が流れます。

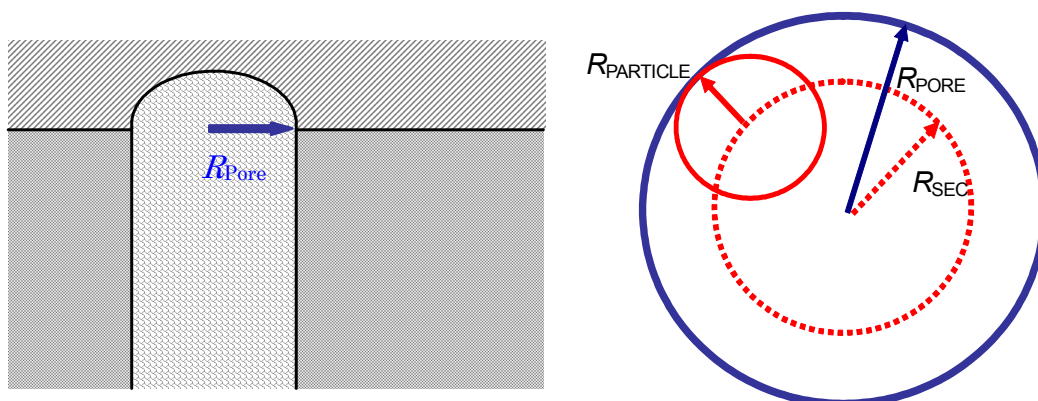


図 2 充てん剤の細孔のモデル

右: 直径 R_{PORE} の円筒形の孔が開いているモデル。左: 孔を上から見た模式図。半径 $R_{PARTICLE}$ の球体の中心は赤い破線で示した R_{SEC} の円周の外には入れない。

この孔に半径 $R_{PARTICLE}$ の球体が侵入するとします ($R_{PARTICLE} < R_{PORE}$)。このとき、の球体と孔の関係を図2の左側に示してあります。

侵入した球体は孔の壁面より外には行けません。そのため、球体の中心は R_{PORE} から $R_{PARTICLE}$ を差し引いた R_{SEC} (図2の赤い点線) から外には入り込めなくなります。つまり、球体の中心の濃度を考えると、 R_{SEC} と $R_{PARTICLE}$ との間では濃度が 0 となります。この当りの事情を図3に示しました。図3での破線で球体が剛体球である場合の穴の中での濃度を示しました。

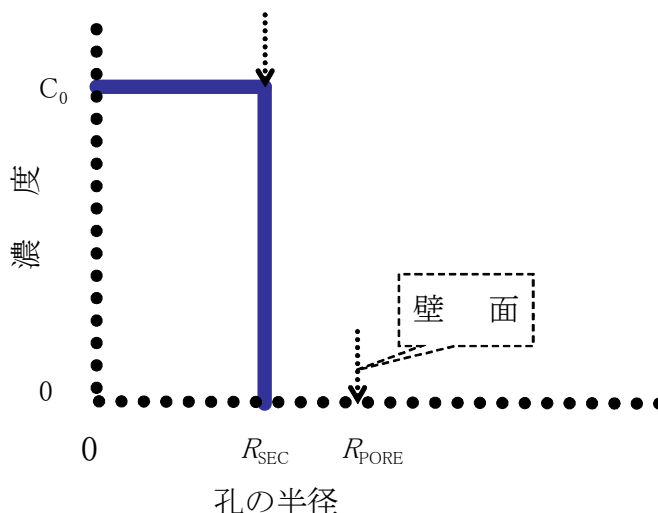


図3 穴の中の球体の濃度分布

図2と図3からわかるように、球体の半径が大きいほど、孔の中での球体の平均濃度は低くなります。

さて、孔の外側の濃度 C_0 と細孔内部での濃度 C_{PORE} の比が SEC における分配係数 K_{SEC} となります。この K_{SEC} は、細孔の体積を考慮することで、次式で計算できます。

$$K_{SEC} = \frac{C_{pore}}{C_0} = \frac{R_{SEC}^2}{R_{PORE}^2} = \frac{(R_{PORE} - R_{PARTICLE})^2}{R_{PORE}^2} \quad (1)$$

一方、 K_{SEC} は溶出曲線から得られるデータから

$$K_{SEC} = \frac{V_R - V_0}{V_T - V_0} \quad (2)$$

によって計算できます。(V_0 : 排除体積限界、 V_T : 全浸透体積、 V_R : 測定している球体の溶出体積)

孔の半径 R_{PORE} がわかっているならば、(1)、(2)式から球体の半径を算出できます。逆に $R_{PARTICLE}$ として、高分子の流体力学的半径や粘度半径あるいは回転半径を考え、(2)式で求めた K_{SEC} を用いると孔の半径 R_{PORE} を計算することができます。この方法を Inverse-SEC と呼びます。(逆相 SEC と訳したくなりますが、誤訳となってしまう。)

【参考文献】

高取永一, 日本ゴム協会誌, 82, 515 (2009)