

高分子の分子量

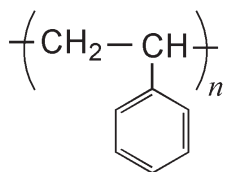
企業の研究所に新たに入ってきた新入社員のAさんが、同じ部署の先輩の指導の下に、高分子の分子量測定を行おうとしています。

1. 高分子の分子量

先輩 ここに、プラスチック製の白くて柔らかいコップと透明で硬いコップがあります(図1)。実は、どちらのコップも同じプラスチック、すなわち同じ高分子でできています。

Aさん 見た目も硬さも全然違うのに、同じ高分子でできているのですか？

先輩 はい、成形加工の仕方が違うだけで、いずれもポリスチレンという高分子でできています。化学構造式は右に示したとおりです。練習として、これらのコップの材料であるポリスチレンの分子量を測ってみましょう。



Aさん 分子量なら、化学構造式から簡単に計算できるのではないのでしょうか？ 化学構造式では、炭素原子が8個、水素原子が8個なので、分子量は $12 \times 8 + 1 \times 8 = 104$ だと思いますが。

先輩 それは、ポリスチレンの繰り返し単位当たりのモル質量で、ポリスチレンの分子量ではありません。この化学構造式には、 n という添え字がありますね。これは、この繰り返し単位が n 個つながってポリスチレ



図1

ン分子ができているという意味です。この n を重合度といいます。

Aさん それでは、この n がいくつの分子がポリスチレンなんですか？

先輩 それは決まっています。通常は100以上で、何千、何万になるものもあります。ポリスチレンはスチレン $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ というモノマーが何度も反応して、繰り返し単位が何百、何千とつながってできていますが、つながるモノマーの数は、合成条件によって異なります。したがって、これら二つのコップは同じポリスチレンでできていますが、それらの分子量が同じだとは限らないのです。

Aさん これまで習ってきた低分子化合物では、化合物ごとに分子量は決まっていたのに、低分子と高分子ではずいぶん違うのですね。

先輩 そうです。ポリスチレンという名称は化学構造の似た(同族列の)一連の化合物、言葉を換えると、繰り返し単位が同じで n の値が異なる化合物の総称だと思ってください。

2. 粘度法による分子量測定

先輩 高分子の分子量を測るのにどんな方法があるのでしょうか？

Aさん インターネットで調べると、粘度法というのとGPCとかいう方法が書いてありました。

先輩 GPCというのはゲル浸透クロマトグラフィー(gel permeation chromatography)の略ですね。最近では、サイズ排除クロマトグラフィー(size exclusion chromatography; SEC)という名称のほうが推奨されています。歴史的には、粘度法のほうがより古くから利用されている分子量測定法です。この方法は高分子を溶媒に溶かすと、分子量の大きい高分子ほど粘度が高くなるという現象を利用しています。まずこの方法を使って、分子量を求めてみましょう。

最初に、これら2種類のプラスチック製コップの材料であるポリスチレンを溶かした溶液を作りますから、コップを1 cm角くらいに切って、重さを天秤で量って

下さい。それからそれらを、トルエンという有機溶剤に溶かしてください。

Aさん どれくらいの量のトルエンに溶かせばよいでしょうか？

先輩 調製した溶液の粘度を測定して固有粘度という量を求めたいのですが、適切な濃度で測定しないと正確な固有粘度が求められません。溶液の粘度が溶媒の粘度の1.1～1.5倍くらいになるような濃度がいいのですが、どれくらいの濃度にすればどれくらいの粘度になるかわかりませんね。ここは勘で、0.01 g/cm³の溶液を作ってみましょう。濃度を正確に決めるために、体積を正確に量った溶媒に溶かしてください。溶液が調製できたら、それぞれの溶液および溶媒のトルエンの粘度を、毛細管粘度計^(S)を使って25℃で測ってください。

Aさん (数時間経ってから)先輩、粘度が測れました。透明なコップのほうの溶液の粘度はトルエンの1.55倍の粘度でしたが、白いコップの溶液のほうは、トルエンの2.3倍の粘度がありました。

先輩 透明なコップのほうは勘が当たりましたね。さらに、粘度計にトルエンを一定量加えて、溶液の濃度が3/4、2/4、1/4になるように希釈し、各濃度で同じように粘度測定をしてください。白いコップの溶液のほうは、ちょっと濃度が高すぎましたね。トルエンを加えて、濃度が2.5分の1(≈0.5/(2.3-1))^(S)になるように希釈してから粘度を測り直してください。また、その溶液を希釈して、やはり3/4、2/4、1/4の濃度でも粘度を測ってください。

Aさん (しばらくして)先輩、粘度がすべて測れました。でも、この粘度から分子量をどうやって求めればよいのかわかりません。

先輩 まず、溶液の粘度 η と溶媒の粘度 η_s 、そして溶液の濃度 c から次の式を使って固有粘度 $[\eta]$ という量を求めてください^{1)~3)}。

$$(\eta/\eta_s - 1)/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

具体的には、上式の左辺の量を実験値から濃度 c ごとに

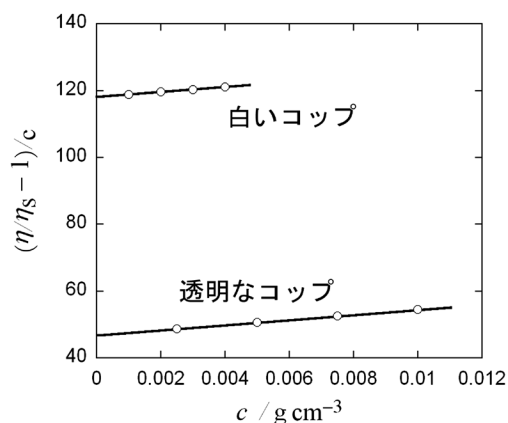


図2

*^(S)は、e! 高分子のSupporting Informationにハイパーリンクされています。

求め、その値を縦軸、濃度 c を横軸にプロットしてください。それを濃度ゼロに外挿した値が $[\eta]$ です。

Aさん プロットしました(図2)。外挿すると、固有粘度は、透明なコップのほうが46.7 cm³/g、白いコップのほうが118 cm³/gとなりました。

先輩 次に固有粘度 $[\eta]$ から分子量 M を求める方法を説明しましょう。Mark-Houwink-Sakuradaの式というのがあって、次のようにあらわされます^{1)~3)}。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2)$$

ここで、 K と α は高分子と溶媒の種類ごとに決まった値をとる定数です。トルエン中でのポリスチレンに対する値はすでに文献に載っていて、 $K = 0.0119$ cm³/g、 $\alpha = 0.72$ です。これらの値と(2)式を使うと、 $[\eta]$ の実測値から分子量 M が求められます。

Aさん 結果が出ました。透明なコップのほうのポリスチレンの分子量は97,000、白いコップのほうのポリスチレンの分子量は360,000となりました。

先輩 ポリスチレンは、室温では固いガラス状態^(S)なので、分子量が変わっても力学的性質はそれほど変わりません。しかし、温度をガラス転移温度^(S)よりも高い温度、たとえば120℃くらいにすると、どろどろの流体となります。実はポリスチレンのコップは、このような熔融状態で成形加工されます。そのときのポリスチレンの熔融粘度(溶液粘度とは違います)は、その成形加工する際の重要な因子で、そのときにポリスチレンの分子量がいくらであるかが問題となってきます。したがって、工業的にも高分子の分子量を知っておくことは非常に重要なのです。

3. SEC法による分子量と分子量分布の測定

先輩 次に、もう一つの分子量測定法であるサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)で測定してみましょう。SECでは、クロマトグラフィー用の細長い円筒カラム内に、表面に非常に小さい穴の開いた微粒子を、あらかじめ充填しておきます。そこに希薄な高分子溶液を注入したのち、溶媒である溶出液を注入して、カラムから高分子を流し出します。その際、サイズの小さい高分子は微粒子表面の穴に入ったり出たりしながら溶出されてきますが、サイズの大きい高分子は穴には入れず、そのまま出てきます。そのため、サイズの大きい高分子ほど速く溶出されます。したがって、溶出するまでに流した溶出液の体積(あるいは溶出時間)から高分子のサイズすなわち分子量が求められます。

Aさん 直感的にもわかりやすい手法ですね。先に粘度測定に使った溶液をそのまま使えばいいのでしょうか？

先輩 溶出してきた高分子は、紫外吸収光度計か屈折率計によって検出します。トルエンはそれ自体に紫外

吸収があるうえ、高分子との屈折率差が小さいので、検出器との相性がよくありません。そこで、SECには紫外吸収がなく屈折率の低い有機溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) がよく用いられます。

溶液の濃度も粘度法の濃度と異なります。通常は、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ 程度の濃度で測定をします。したがって、SEC用の溶液を作り直さなければいけません。

Aさん (翌日) SECの測定結果が出ました。装置のウォームアップに少し時間がかかりましたが、測定自体は溶液を注入するだけで、後は装置が自動的に分子量を計算してくれました。粘度法よりもずっと簡単でした。

先輩 装置をあまり信用しすぎてはいけません。装置のパソコンに溶出曲線というのが描かれていると思います。まず、これを見てください (図3の太い曲線)。溶出体積 V_e の大きい側にサンプルに含まれている低分子不純物のピーク (右側の小さいピーク) があります。これに高分子の溶出曲線がかぶっているようではいけません。また、溶出体積の小さい側で溶出曲線の急激な立ち上がりがあるような場合も正しい測定が行えていません。SECはカラムに詰めた微粒子表面の穴で高分子を分けるので、測定したい高分子サイズと微粒子の穴のサイズとがほどよくつりあっていないと、うまく分離できず、正しい分子量測定はできません。分離がうまくいかない場合は、高分子サイズに適應したカラムに交換する必要があります。いまの場合には、そのようなことは起こっていないようなので大丈夫でしょう。

この溶出曲線の横軸の溶出体積 V_e は高分子の分子量 M と次の関係にあります。

$$\log M = aV_e + b \quad (3)$$

ここで、 a と b は高分子、溶出液、およびカラムに依存した定数です。これらの定数は、分子量がすでにわかっている試料 (標準試料) の溶液を同じ条件のカラムに注入して決める必要があります。

Aさん パソコンには、すでに分子量まで表示されていますが、

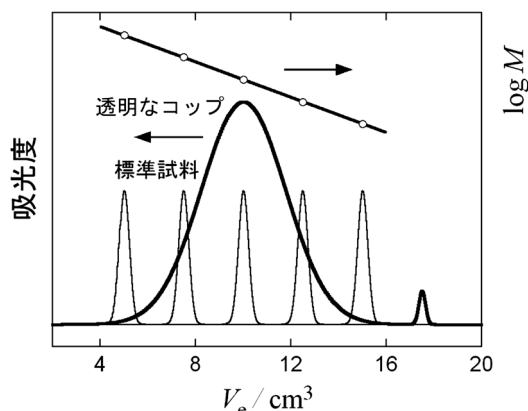


図3

*⑤は、e! 高分子のSupporting Informationにハイパーリンクされています。

先輩 それは、誰かが以前に標準試料を用いて決めた定数を用いてパソコンが勝手に計算した結果です。そのときと今とで、カラムの状態⑤が同じだという保証がないので、もう一度決めなおしましょう。ここに、ポリスチレンの標準試料が5種類あるので、これらをTHFに溶かして、SECに注入してください。

Aさん 標準試料のほうは、非常にシャープな溶出曲線になりました (図3の細い曲線)。プラスチック製コップの試料の曲線とはずいぶん違いますが、これはなぜですか？

先輩 それは、ポリスチレン試料の分子量分布が違うからです。ポリスチレンの化学構造式中に重合度 n というのがありましたね。コップの材料であるポリスチレンはこの n がさまざまなポリスチレン分子、つまり分子量がさまざまなポリスチレン分子の混合物なのです。一方、標準試料は、 n の近いポリスチレン分子が集まったもので、分子量の分布が狭くなっています。これが溶出曲線の違いの理由です。

Aさん プラスチック製コップは分子量に幅があるポリスチレンの混合物でできているということですね。

先輩 はい。ただし、その混合物は相分離しませんし、密度とか屈折率とか吸光度とかは同じなので、低分子化合物の混合物とはずいぶんニュアンスが違います。一方、熔融粘度などの力学的性質は分子量分布の影響を強く受けるので、ポリスチレンを加工するときには、平均分子量だけではなく、分子量分布も考慮する必要があります。

Aさん 標準ポリスチレン試料を使って、(3)式中の定数 a と b を決めなおしました (図3上側の白丸と直線)。それらをパソコンに入力すると、自動的に分子量分布の曲線が出てきました。

先輩 パソコンが、(3)式を使って、先の溶出曲線の横軸を V_e から M に変換したのですね。SECは、平均分子量だけでなく、分子量分布までわかるので、非常に有用な分析手段です。いまでは、高分子試料の分子量測定は、ほとんどの場合、このSECが使われていて、粘度法はあまり使われなくなっています。

Aさん さっきから気になっていたのですが、パソコン上には M_w と M_n という2種類の分子量が表示されています。これらは、どんな分子量なのですか？

先輩 M_w は重量平均分子量、 M_n のほうは数平均分子量と呼ばれている2種類の平均分子量です^{1)~3)}。

話を簡単にするために、 $n = 100$ の短いポリスチレン分子と $n = 300$ の長いポリスチレン分子とが1分子ずつ含まれている混合物を考えましょう。

それぞれ1分子ずつなので、単純な算術平均をすると $(100 + 300)/2 = 200$ ですね。これが数平均重合度で、これに繰り返し単位のモル質量104をかけると M_n になります。一方、繰り返し単位を基準に考えると、混合物中に全部で400個ある繰り返し単位のうち、100個は短いポ

ポリスチレンに、300個は長いポリスチレンに属しています。この繰り返し単位の比率から平均重合度を計算すると、 $100 \times 100/400 + 300 \times 300/400 = 250$ となります。これが重量平均重合度、それに104をかけたのが M_w です。繰り返し単位の比率はその成分の重量の比率でもあるので、この名前がつけられています。紫外吸収や屈折率から求めたこの溶出曲線の縦軸の値は、各 V_e で溶出してくる成分の繰り返し単位数に比例するので、先に表示されていた分子量分布の曲線を使って平均分子量を計算すると M_w が出てきます。 M_n の計算法については、高分子科学の教科書で調べてみてください^{1)~3)}。

Aさん ところで、先に粘度法から求めた分子量はなんだったんですか？

先輩 厳密には、粘度法からは M_w でも M_n でもない平均分子量が求まります。粘度法から求められるので、粘度平均分子量と呼ばれていますが、普通は M_w に近い値になっています。

Aさん パソコン上には、 M_w/M_n という比も表示されていますが、この比はどういう意味があるのですか？

先輩 重合度 n が完全に揃った高分子試料では1種類しか分子量がないので、 M_w も M_n もその分子量に等しく、 $M_w/M_n = 1$ です。実は、この比は分子量分布の広さをあらわしていて、分子量分布が広いほど、この比は1より大きくなります^{1)~3)}。分子量分布の曲線を直接比較しても分布の広さはわかりますが、数値で広さが示せれば便利でしょう。もちろん、分子量分布が変な形をしている場合は、それをこの比だけから判断するのは難しいですが^⑤。

4. SEC法はどんな高分子に適用できるか

Aさん (2)式とか(3)式中の定数は、高分子の種類ごとに違った値をとるといわれました。たとえば、 K や α の場合、今回の実験では、プラスチック製コップがポリスチレンでできていると教えていただいたので、ポリスチレンに対する定数を用いましたが、もし高分子の種類がわからないときには、どの定数を用いばよいのですか？

先輩 いい質問ですね。高分子の種類がわからなければ、粘度法から分子量は求められません。ただし、何らかの化学分析法で高分子の種類がわかれば、文献値が利用できます。これまでに、非常にたくさんの高分子について、(2)式で与えられる関係式が調べられていて、各高分子に対する定数 K と α はPolymer Handbook⁴⁾という本に載っています。

Aさん (3)式中の定数 a と b の場合は、どうすればいいんですか？

先輩 定数 a と b は、使っているカラムに依存するので、文献値は利用できません。ポリスチレンは標準試料があるのでよかったです。どんな高分子でも分子量が*^⑥は、e! 高分子のSupporting Informationにハイパーリンクされています。

わかった標準試料が入手できるわけではないので、定数 a と b を決めるのも容易ではありません。

そこでポリスチレン標準試料で決めた a と b を用いて、分子量を測定したいポリスチレン以外の試料の分子量を求めることがよくあります。これをポリスチレン換算分子量と呼びますが、ポリスチレン以外的高分子試料については正しい分子量ではありません。同じ種類の高分子の分子量の大小関係を調べるだけならば、このポリスチレン換算分子量が使えますが、異なる種類の高分子試料のポリスチレン換算分子量をそのまま比較するのは危険です。

Aさん 便利なSECなのに、標準試料がない高分子には使えないのですか？

先輩 いいえ。(3)式の代わりに

$$\log([\eta]M) = a'V_e + b' \quad (4)$$

という関係式を利用すると、今度の定数 a' と b' は、同じカラムならば高分子や溶出液の種類にはほとんど依存しないことが経験的にわかっています^{1)~3)}。この $[\eta] \times M$ 対 V_e の曲線を普遍校正曲線といいます。この関係式を使えば、分子量 M と固有粘度 $[\eta]$ がわかっている標準ポリスチレン試料を使って a' と b' を決定し、未知試料のSEC測定をすると、各 V_e における未知試料の M と $[\eta]$ の積がわかります。そして、この試料高分子に対する溶出液中での(2)式の K と α を使えば、 M が計算できるというわけです($[\eta]M = KM^{\alpha+1}$)。

A君 それでは K も α もPolymer Handbookには載っていない、新しい種類の高分子を合成した場合は、どうすればいいのでしょうか？

先輩 その場合は、分子量既知の標準試料を必要としない分子量測定法が必要です。そのような測定法を、絶対分子量測定法といいます。たとえば、光散乱法とか沈降平衡法とかがあります。光散乱法はチンダル現象を利用して高分子の分子量を決める方法です。その詳細については、高分子科学の教科書を参照してください^{1)~3)}。

文 献

- 1) “基礎高分子科学”，高分子学会編，東京化学同人（2006）
- 2) “基礎高分子科学 演習編”，高分子学会編，東京化学同人（2011）
- 3) “高分子化学（第5版）”，村橋俊介他編，共立出版（2007）
- 4) J. Brandrup, et al. eds., “Polymer Handbook (4th edition)”, John Wiley & Sons, New York (2003)



佐藤尚弘

大阪大学大学院理学研究科高分子化学専攻
www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/sato/