

# GPC/SEC による ポリオレフィンの分析

アプリケーション

## 著者

Greg Saunders, Ben MacCreath



**GPC/SEC によるポリオレフィンの分析**

はじめに.....	3
GPC 分離のメカニズム.....	4
ポリオレフィン分析のための GPC システム要件.....	5

**サンプル前処理**

Agilent PL-SP 260VS サンプル前処理システム.....	6
--------------------------------------	---

**システム、ソフトウェア、標準物質**

ポリオレフィン分析用の Agilent PL-GPC 220 インテグレート GPC/SEC システム....	7
Agilent Cirrus GPC ソフトウェア – 汎用的な GPC ソリューション.....	9
ポリオレフィン分析のカラム較正用標準物質.....	10
ポリオレフィン分析における GPC/SEC システム設定に関する推奨事項.....	11

**ポリオレフィン GPC 分析用カラム**

Agilent PLgel Olexis.....	12
---------------------------	----

**ポリオレフィンアプリケーション**

高分子量ポリオレフィン用カラム.....	14
低分子量ポリオレフィン用カラム.....	15
再現性評価 1.....	16
再現性評価 2.....	17

**特別な検出器**

ポリオレフィン分析のためのマルチ検出器オプション.....	19
GPC 粘度検出 – 濃度検出器と粘度検出器を用いた分析.....	19
GPC 光散乱検出 – 濃度検出器と光散乱検出器を用いた分析.....	19
GPC トリプル検出 – 濃度、粘度、光散乱データを用いた分析.....	20
従来の GPC、GPC 粘度検出、GPC 光散乱検出、GPC トリプル検出の比較.....	20

**分岐**

ポリエチレンの長鎖分岐の比較.....	21
Cirrus GPC マルチ検出器ソフトウェアによるポリエチレンの分岐分析.....	22
直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) の分岐分析.....	24
ポリエチレンの GPC/FT-IR 分析.....	25

<b>アジレントのさらなるポリオレフィン分析ソリューション.....</b>	<b>27</b>
--	-----------

# GPC/SEC によるポリオレフィンの分析

## はじめに

ポリオレフィンとは、単純なオレフィン類やアルケン類から合成されたポリマーの総称です。オレフィン類には、もっとも単純なエチレンから、より複雑なアルファオレフィンまで、さまざまな種類が存在します。ポリオレフィンのうち、ポリエチレン [ポリエテン] とポリプロピレンの 2 種類は、世界でもっとも生産量が多いポリマーであり、そのためポリオレフィンはきわめて重要視されています。ポリオレフィン分析への関心が高まっている背景には、特性をカスタマイズした新たな材料や新たな触媒の開発を求めるニーズや、ポリマー製造の品質管理の必要性などがあります。

アジレントは長年にわたり、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC、サイズ排除クロマトグラフィ (SEC) と呼ばれます) によるポリオレフィン分析に取り組んでいます。この資料では、アジレントのポリオレフィン分析用一連の製品、分析機器、ソフトウェア、カラム、標準物質などを紹介し、ポリオレフィンの分析に適した完全パッケージを提案しています。また、幅広いアプリケーションも紹介し、アジレントの提供するポリオレフィン分析のソリューションを包括的に説明します。

ゲル浸透クロマトグラフィは、ポリオレフィンなどのポリマーの分子量分布の分析に広く利用されているテクニックです。表 1 に示すように、分子量は、ポリマーの物理的特性に影響を与えます。一般に、分子量が大きくなると性能が高くなります。分布幅が広がると (多分散度) 性能が低下しますが、加工は容易になります。

ポリオレフィンの大部分は、一般には 10 % 以上のエチレンおよびポリプロピレンモノマーを含み、多くの溶媒で溶解性が制限されます。これは、こうした材料の特徴である高い強度と靱性が、結晶化度の高さから生じているためです。結晶化度が高い材料は、溶解させるために、鎖間結合を断絶する必要があります。使用できる溶媒はいくつかありますが、一般には、もっとも効果の高い溶媒は、トリクロロベンゼンです。トリクロロベンゼンは、特徴的な臭いを持つ粘性溶媒です。一部のラボでは、オルトジクロロベンゼンも使用されていますが、溶解性はトリクロロベンゼンよりも低くなります。

表 1. ポリオレフィンの分子量 (Mw) および Mw の分布幅減少の影響

	強度	靱性	脆性	溶融粘度	耐薬品性	溶解度
Mw 増加	+	+	+	+	+	-
分布幅減少	+	+	-	+	+	+

Polymer Laboratories (PL) は、1976 年の創設以来、GPC/SEC 向けの高品質なカラム、標準物質、機器、ソフトウェアを提供してきました。30 年以上にわたり、PLgel、PL アクアゲル-0H、PlusPore、PLgel Olexis、PolarGel カラム、EasiVial 標準物質など、市場を代表する多くの製品を開発してきました。最先端の社内製造技術をもとに構築された PL の製品は、品質と性能に関して最高の評価を得ています。また、ワールドクラスの技術およびアプリケーションサポートに支えられています。

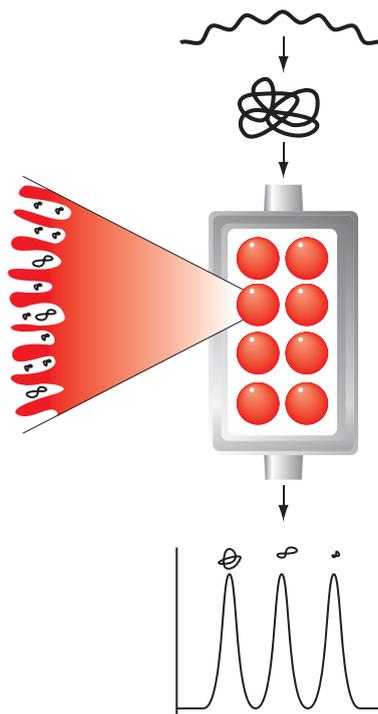
アジレントは PL の買収に伴い、これまで以上に幅広い GPC および SEC ソリューションを提供し、合成ポリマーや生体分子ポリマーを扱うあらゆるタイプの分析に対応できるようになりました。従来の GPC 手法から、マルチカラムおよびマルチ検出メソッドを用いた複雑な測定まで、幅広い選択肢を提供しています。

## GPC 分離のメカニズム

- ポリマー分子が溶液中で溶解し、球状のコイルを形成します。大きさは分子量により異なります。
- カラムを流れる溶離液にポリマーのコイルが導入されます。
- カラムには、特定の細孔構造を持つ不溶性の多孔質ビーズが充てんされています。
- 細孔の大きさは、ポリマーコイルの大きさと同様です。
- ポリマーコイルが細孔の内外に拡散します。
- コイルがサイズに応じて溶出します。大きいコイルが先に、小さいコイルが後に溶出します。
- ポリマー標準物質を用いて作成した較正曲線により、サイズ分離を分子量分離に変換します。

ポリエチレンなどの高結晶化度のポリマーは、高温でのみ溶解します。これは、規則正しい結晶構造を壊すために、温度を高くする必要があります。また、冷却すると、材料が再結晶し、溶液から沈殿します。これらのアプリケーションでは、サンプルを溶液中に保つために、分析全体をつうじて高温を維持する必要があります。そのため、ポリオレフィン分析を成功させるためには、いくつかの機器要件が生じます。

- 溶媒の選択肢は、おもに 1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB) などに限られます。
- 溶解するには、温度を上げる必要があります。分子量や結晶化度によって異なりますが、通常は 1~4 時間のあいだ、高温を維持する必要があります。
- 分子量の溶解範囲や分離効率という要件から、アプリケーションに適したカラムを選択する必要があります。
- すべてのコンポーネントで分析温度を維持するために、高温対応の GPC システムが必要です。分析温度は分子量や結晶化度によって異なりますが、通常は 135~170 °C です。



### ポイント

- 小さいコイルは多くの細孔に入出入りできます。
- ∞ 大きいコイルでは、出入りできる細孔の数が少なくなります。
- ⊕ きわめて大きいコイルは、こくわずかな細孔しか出入りできません。

## ポリオレフィン分析のための GPC システム要件

ポリオレフィン分析に使用するオートサンプラ、検出器、カラム、インジェクションバルブ、トランスファーチューブは、すべて高温に対応できるものでなければなりません。一般的なシステム概略を図 1 に示しています。

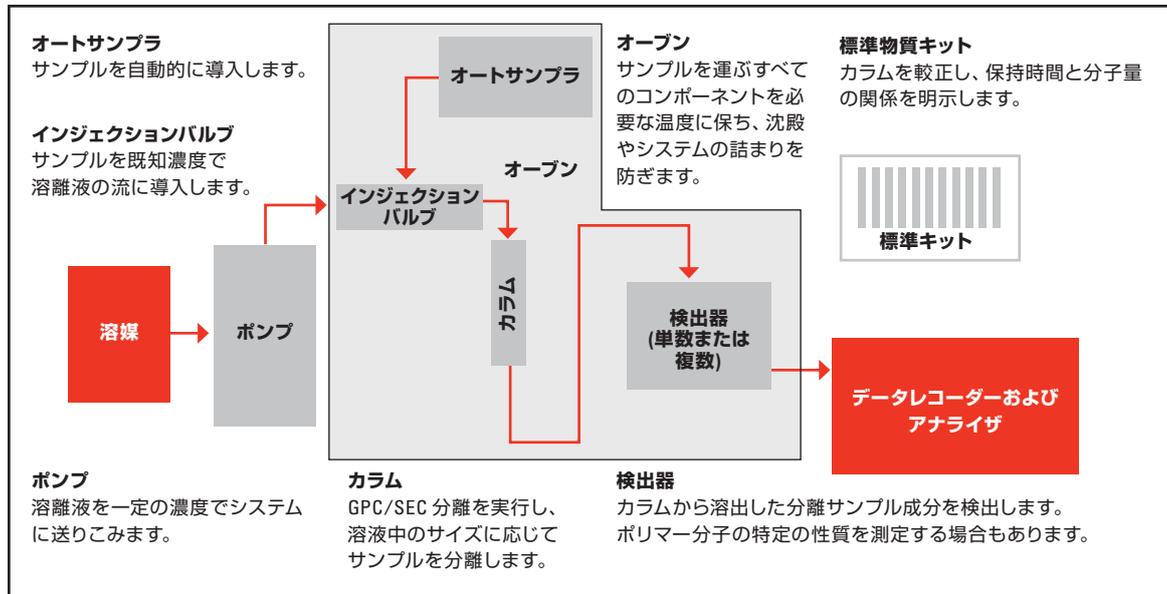


図 1. ポリオレフィン分析用の GPC システムの概略

## サンプル前処理

ポリオレフィンサンプルは、溶解させるために高温と長時間の加熱が必要とされるため、前処理には時間がかかります(表 2)。また、ポリオレフィンの多くは、TCB などの一般的な分析用溶媒よりも密度が低いため、完全に溶解させるためには、サンプルの攪拌も不可欠です。充てん剤などの不溶性の物質を取り除くために、ろ過が必要となることもあります。

表 2. ポリオレフィンサンプルの前処理

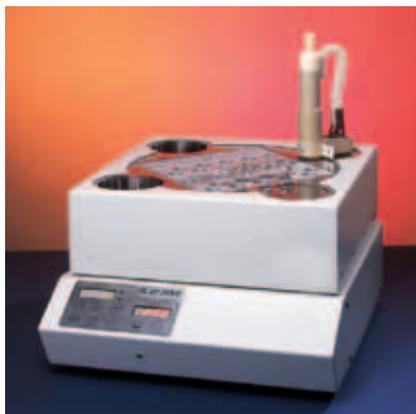
材料	一般的な濃度 (mg/mL)	一般的な前処理加熱温度 (°C)	一般的な加熱時間 (h)
オレフィンワックス	2~3	150	1
一般的な PE または PP	2	150	4
超高分子量 ポリオレフィン	0.25~0.5	150	4~8

### Agilent PL-SP 260VS サンプル前処理システム

PL-SP 260VS は、GPC 分析に先立ち、ポリオレフィンなどのサンプルのマニュアル溶解およびろ過をおこなえるように設計されています。30~260 °C (± 2 °C) の温度範囲の制御加熱機能と、85~230 (± 10 %) rpm の範囲で速度を選択できる弱攪拌機能を備えています。こうした温度範囲および速度の機能を備えた PL-SP 260VS は、幅広い種類のポリマーの前処理に最適です。超高分子量ポリエチレンなどの処理がきわめて難しいサンプルにも対応できます。

#### バイアルタイプの選択

幅広いバイアルタイプに対応する複数のフォーマットで、加熱コンパートメント用の着脱式アルミニウムブロックを提供しています。標準アクセサリキットは、標準サンプル前処理用 20 mL バイアル (付属) か、PL-GPC 220 2 mL オートサンブラバイアルまたは他社製の 4 mL オートサンブラバイアルで使用できます。カスタムアクセサリキットでは、必要に応じてそれ以外のバイアルを選択できます。



Agilent PL-SP 260VS サンプル前処理システム

#### 効率的な分注

独自のピペッター装置により、サンプル前処理用バイアルからろ過されたサンプルを、最小限の処理で効率的に目的の (オートサンブラ) バイアルに分注します。

#### ろ過媒体の選択

ポリオレフィンサンプルでは、不溶性の充てん剤やゲル成分などを除去するために、しばしばろ過が必要となります (図 2)。2 種類のろ過媒体を提供しています：

- グラスファイバー (公称空隙率 1 μm) – 一般的なアプリケーションに適しています (図 2)。
- 多孔性ステンレススチール (公称空隙率 0.5、5、10 μm)



図 2. カーボンブラックポリエチレン溶液のろ過—  
1. ろ過前、  
2. 1 μm グラスファイバーフィルターを用いたろ過後

# システム、ソフトウェア、標準物質

## ポリオレフィン分析用の Agilent PL-GPC 220 インテグレート GPC/SEC システム

PL-GPC 220 は、高温でのポリオレフィン分析に対応する代表的なシステムです。ポリオレフィン分析専用に設計された多くの機能を備えた PL-GPC 220 は、きわめて汎用性の高いゲル浸透クロマトグラフィ機器です。

### きわめて広い温度範囲

PL-GPC 220 は、30~220 °C という市場でもっとも広い温度範囲を備えており、あらゆる溶媒に含まれるほぼすべてのポリマーを分析できます。マルチヒーター式の強制空気加熱オープンは、きわめて安定性が高く、温度を 0.05 °C の精度で正確に制御できます。これにより、検出器ベースラインのドリフトを抑え、GPC できわめて重要となる再現性の高いリテンションタイムを確保します。

### 高精度のアイソクラティックポンプ

#### 比類のない再現性により正確な分析結果を実現

PL-GPC 220 は、最高のポンプ性能を備えた高精度ポンプを搭載しています。周囲温度に近い THF だけでなく、140 °C を超える TCB でも、0.07 % という比類のないフロー再現性が得られます。

### アクセスしやすいオープン

#### カラムの交換やルーチンメンテナンスが容易

カラムオープンには、6本の300 x 7.5 mm GPC カラムを問題なく設置できます。オープンは使いやすいアングルで作動し、カラムやインジェクターの交換時のアクセスが容易なので、簡単で安全な操作が実現されます。



Agilent PL-GPC 220 インテグレート GPC/SEC システム

## 優れた RI 感度と安定性

改良型の示差屈折率 (RI) 検出器では、最新のフォトダイオードとファイバーオプティック技術を採用しています。これにより、GPC/SEC 分析に欠かせない高感度が得られると同時に、ベースラインのドリフトやノイズが抑えられます。この RI 検出器では、220 °C でも優れたシグナル/ノイズ比が得られます (図 3)。

### 条件

カラム: 2 x Agilent PLgel 10 μm MIXED-B,  
300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6100)

流速: 1 mL/min

注入量: 200 μL

検出器: PL-GPC 220

### ピーク番号

1. Mp = 1,460,000、濃度 = 0.62 mg/mL

2. Mp = 9,860、濃度 = 1.08 mg/mL

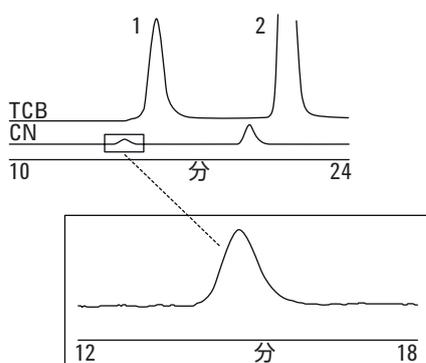


図 3. ポリスチレン標準物質の分離で得られた優れたシグナル/ノイズ比

## 安全第一 – 溶媒リーク検知と自動シャットダウン

アジレントの GPC/SEC システムは、常にシステムを監視する一体型センサーを備えています。ベーパーセンサーは、溶媒モジュールとカラムオープンに設置されています。これらのセンサーは、使用する溶媒に応じて、感度を調節することができます。

無人分析でエラーが生じた場合は、エラーの内容に応じて、システムが適切なシャットダウンシーケンスを選択し、実行します。可能な場合には、低流速の溶媒フローが維持されるので、貴重な GPC カラムの損傷を防ぐことができます。

オーディットトレイル機能では、完全なステータスおよびエラーロギングにより、システムのトレーサビリティを確保します。

### カスタマイズ可能なアップグレードソリューション

オープンな、光散乱や粘度検出といった複数の検出器アップグレードに対応し、TREF (温度上昇溶離分別法)、FT-IR (フーリエ変換赤外分光法)、ELSD (蒸発光散乱検出) などの他のテクニックと容易に連結することができる構成になっています。最大 4 つの検出器を組み合わせることができます。たとえば、RI、粘度検出、光散乱を組み合わせれば、完全なポリマーキャラクタライゼーションが可能です。

### PC コントロール – 使いやすく、プログラムも簡単

220 °C までのポリマーキャラクタライゼーションに対応する PL-GPC 220 システムは、直観的で包括的な PC ソフトウェアコントロールにより、柔軟性の高い全面的なシステム管理をおこなうことができます。安全性を重視した PC コントロールでは、リモート操作が可能なので、ラボにいなくても使用できます。

色分けされた双方向的なグラフィックスは、使いやすい設計になっています。メイン画面で色分けされたモジュールをクリックするだけで、あらゆる分析パラメータを変更できます。流速、温度、オートサンプリングシーケンスを迅速かつ簡単に更新できます。必要に応じて、オンスクリーンのヘルプも使用できます (図 4)。

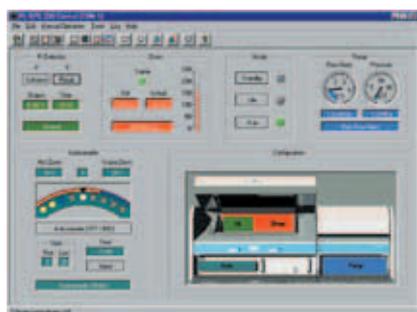


図 4. PL-GPC 220 のソフトウェアコントロール

時間予測機能では、サンプルの分析に必要なとされる溶媒量を計算できます。システムをスタートさせたい日付と時間を入力し、サンプルをオートサンプラにロードすれば、あとは PL-GPC 220 が分析を実行してくれます。

PL-GPC 220 は、本格的な無人操作に対応する設計です。分析温度まで徐々にシステムを加熱しているあいだも、ポンプにより、カラムセットの溶媒フローが低流速で維持されます。温度が分析温度に達して安定したら、ポンプが徐々に流速を上げ、サンプル分析に必要な流速に達します。その後、PL-GPC 220 が自動的に RI 検出器をパージし、ベースラインをオートゼロに設定します。検出器アウトプットをモニタリングし、アウトプットが安定したら、オートサンプラが最初のサンプルをロードし、注入します。分析シーケンスが完了したら、流速が自動的に低下し、溶媒消費量を節約します。

### 統合型の溶媒送液 – 安全な設計

PL-GPC 220 の溶媒モジュールは、安全で制御された環境で溶媒と廃液を管理します。溶媒処理は完全に統合され、通気経路が整っているので、操作者の安全を守ることができます。また、システムをドラフト内に設置する必要はありません。

PL-GPC 220 は、統合型の溶媒デガッサを備えています。溶媒リザーバは、2 L ボトルから 13 L ステンレス製タンクまでを選択できます。溶媒送液モジュールは、30 °C になるようにサーモスタットで制御されています。これにより、溶媒の粘度が高い場合や、周囲温度で固体になる可能性がある場合でも、効率的で途切れのない、再現性の高い送液を実現します (図 5)。



図 5. Agilent PL-GPC 220 インテグレート GPC/SEC システム

## デュアルゾーン加熱オートサンブラー – 注入前のサンプル分解を防止

アジレントの革新的なオートサンブラーは、業界標準の 2 mL バイアルに 39 サンプルを収納できます。注入は 1 % RSD 以上の精度で測定されます。サンプル間のクロス汚染は生じず、バイアルを洗浄する必要もありません。デュアルゾーン加熱を採り入れた設計により、熱劣化を最小限に抑えています。ウォームゾーンとホットゾーンは、周囲温度から 220 °C までの範囲で個別に設定できるので、注入を待つカラムセル内のサンプルを低い温度で維持し、注入直前に分析温度にまで加熱することが可能です。

バイアルはカラムオープンに移動し、平衡後にサンプルが注入されます。これにより、ベースラインの乱れを最小限に抑え、サンプル沈殿のリスクを完全に排除します。

## Agilent Cirrus GPC ソフトウェア – 汎用的な GPC ソリューション

Cirrus は、アジレントの提供する強力な GPC/マルチ検出ソフトウェアスイートです。アジレントが買収した Polymer Laboratories は、1980 年代から業界標準の GPC ソフトウェアを提供しています。Cirrus ソフトウェアを使えば、濃度検出器を用いた従来の GPC でも、光散乱と粘度検出を用いたマルチ検出分析でも、GPC の計算が容易になります。

### 既存の LC ソフトウェアと統合

パワフルでありながら、操作や習得が簡単な Cirrus は、スタンドアロン型の GPC でも、LC と統合した GPC でも使用できます。最先端のソフトウェアデザインが採用されている Cirrus は、包括的な計算オプション、カスタマイズ可能なレポート作成機能、Agilent PL DataStream による高分解能のデータキャプチャ機能などを備えています。

### モジュール構成、優れた柔軟性と拡張性

Cirrus は、ニーズの変化に応じて拡張できます。一連のモジュールにより、マルチ検出器 GPC、オンライン FT-IR 検出と短鎖分岐 (SCB) 分析といった各種の GPC テクニックに対応します。スタンドアロン型の PC で使用することも、ネットワーク化した GPC ソリューションを構築することも可能です。

## 使いやすいインターフェース

直観的なグラフィカルユーザーインターフェースを採用しているため、経験のないユーザーでも、ソフトウェアのインストールから 1 時間以内に、簡単に分析結果のレポートを作成することができます。アジレントの Workbook コンセプトをベースにした Cirrus には、以下のような機能があります：

- データ、パラメータ、分析結果の簡単な「保管場所」
- クロマトグラム、較正、分析結果の自動アーカイブ化
- データのトレーサビリティおよび完全性
- パラメータやレポートコンテンツをあらかじめ定義できるテンプレート

## 包括的な較正および計算オプション

Cirrus は、多くの較正オプションを備えています。

- 分布の狭いスタンダードを用いた従来の較正
- 粘度分析またはマーク・ホーウィंक係数を用いたユニバーサルキャリブレーション
- 較正点の反復エントリ
- 3 種類のブロードスタンダード較正メソッド
- クロマトグラム中の任意のピーク数について、平均および分布を計算可能
- 特定の MW 限界値について、物質の % をレポート

較正曲線の重ね書き表示機能により、経時的なカラム性能の影響を見ることができます。

## 分析結果のレビュー、照合、要約

Cirrus は、QC/ルーチン環境と研究開発環境の要件をいずれも満たし、完全に自動化された双方向的な分析を可能にします。アーカイブ化したデータや分析結果のレビュー、比較および抽出、最終レポート作成などに対応するパワフルなオプションを数多く備えています。

クロマトグラムと分析結果は、テキストでもグラフでも閲覧できます。こうした情報は、幅広い業界標準フォーマットでエクスポートできます。パワフルなレポートデザイン機能では、レポートコンテンツや表示形式をきわめて柔軟に設定できます。Cirrus では、幅広いエクスポートオプションを用いて、クロマトグラムや分析結果ファイルに関連するすべてのパラメータに容易にアクセスできます。また、すべての操作をつうじて、データの完全性とトレーサビリティが維持されます。

## ポリオレフィン分析の カラム較正用標準物質

アジレントのポリマー標準は、正確で信頼性の高い GPC/SEC カラム較正を可能にする理想的な参照物質で、ISO 9001:2000 品質基準の保証を受けています。独自の特性を

持つアジレントのホモポリマーは、研究や分析メソッド開発のモデルポリマーとしても使用できます。これらの高品質なポリマー標準は、数多くの特性を備えており、個別の幅広いテクニック (光散乱や粘度検出など) や高性能 GPC を利用して、多分散度を実証し、すべての重要なピーク分子量 (Mp) を割り当てることができます。

ポリオレフィン分析では、一般にはポリエチレンおよびポリスチレン標準物質が使用されます。アジレントでは、さまざまな分析のニーズに応じた幅広い標準物質を提供しています。また、個別分子量を持つその他のポリマーや、システムバリデーションや各種標準較正手順のための幅広い分布のポリマーも提供しています。アジレントの提供するポリマー標準物質を、表 3 にまとめています。

表 3. 標準選択ガイド

ポリマーのタイプ	個別分子量	較正キット	Agilent EasiCal	Agilent EasiVial	GPC/SEC のタイプ
ポリスチレン	Yes	Yes	Yes	Yes	有機
ポリメチルメタクリレート	Yes	Yes		Yes	有機
ポリエチレン	Yes	Yes			有機

## ポリオレフィン分析における GPC/SEC システム設定に関する推奨事項

以下の質問は、任意のアプリケーションに適したカラムや標準物質、注入量などのシステムパラメータを選択する際の指針となるものです。

ポリオレフィン GPC/SEC 分析用カラムの選択 太字で示すカラムは、最初の選択肢として適したカラムです。			
質問	回答	推奨事項	コメント
1. 予想される分子量は？	大 (数百万まで)	<b>PLgel Olexis</b>	PLgel Olexis は、ポリオレフィン分析のために設計されており、最適な性能を備えています。光散乱分析にも適しています。
奇妙な質問と思われるかもしれませんが、GPC/SEC では、カラムの分離能は分離範囲と結びついています。予想されるサンプルの分子量がある程度わかっている場合、最適な結果を得られるカラムを選びやすくなります。		PLgel 10 µm MIXED-B または PLgel MIXED-A	PLgel MIXED-A カラムは、PLgel MIXED-B よりも分離能が高くなりますが、粒子径が大きいため、効率は低くなります。
		PLgel MIXED-B LS または PLgel MIXED-A LS	光散乱に適しています。
	中 (数十万まで)	PLgel 5 µm MIXED-C または PLgel 5 µm MIXED-D	この PLgel カラムは、もっとも適用範囲が広く、大多数のアプリケーションに対応できます。
	低 (数万まで)	<b>PLgel 5 µm 500Å</b>	この PLgel カラムは、分離能に優れ、低分子量アプリケーション用に設計されています。
	極低 (数千)	<b>PLgel 5 µm 100Å</b>	この PLgel カラムは、低分子量で高い分離能を得られます。
	不明	<b>PLgel Olexis</b>	この PLgel カラムは、ポリオレフィン分析用に設計されています。
2. 使用するカラムの数は？	カラムの粒子径により異なります。	粒子サイズ 20 µm の場合、カラム 4 つ 粒子サイズ 13 µm の場合、カラム 3 つ 粒子サイズ 10 µm の場合、カラム 3 つ 粒子サイズ 5 µm の場合、カラム 2 つ	粒子径が大きい場合、効率の低さを補うために、必要なカラム数が多くなります。PLgel Olexis は 13 µm です。
3. 最適な標準物質は？	実施する分析により、次の 2 つの選択肢があります。	<b>ポリスチレン (PS)</b> または <b>ポリエチレン (PE)</b>	ポリスチレンは、もっとも広く使用されている標準物質で、便利な EasiVial フォーマットで使用できます。ポリエチレンは、PE ベースの分子量生成に適しています。

## ポリオレフィン GPC 分析用カラム

アジレントでは、合成ポリマー分析用に幅広いカラムを提供しています。その多くは、ポリオレフィン分析にも適しています。PLgel Olexis カラムは、幅広い分子量のポリオレフィン分析専用設計されています。

### Agilent PLgel Olexis

PLgel Olexis は、ポリオレフィンなどの高分子量ポリマーの分析に適したカラムです。高分子量ポリマー専用設計および製造されているこのカラムは、100,000,000 g/mol (THF 中ポリスチレン) までの分離に対応します。ポリマーせん断を最小限に抑えながら、分離能を最大限に高める 13  $\mu\text{m}$  粒子が充てんされており、最高 220  $^{\circ}\text{C}$  の温度に対応できるため、高結晶化度の化合物の分析も可能です。カラム充てん剤は、PLgel 製品に共通する優れた構造的安定性と堅牢性を備えています。

### せん断分解を防止

このカラムでは、30,000 段数/m を超える優れた効率が得られる 13  $\mu\text{m}$  の粒子径が採用されています。また、粒子径の均一性が高く (図 6)、粒子径分布の幅がきわめて狭いため、せん断分解を防止できます。

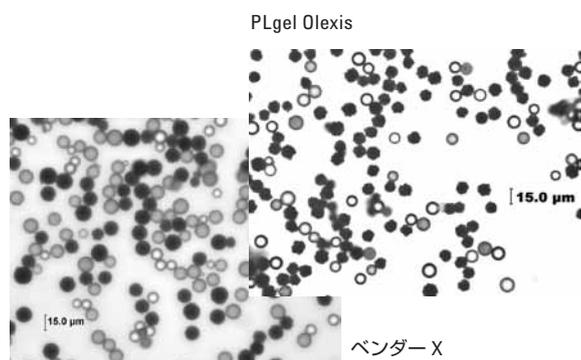


図 6. PLgel Olexis 粒子の優れたサイズ均一性が明確に示されています。

### 優れた分離範囲

最近では、きわめて高い多分散性を持つ、新しいタイプのポリオレフィンが数多く開発されています。こうした新しいポリマーの研究開発では、多分散性とモダリティを正確に測定することが重要です。PLgel Olexis は、100,000,000 g/mol までのあらゆるポリオレフィンアプリケーションに対応し、このニーズに完璧に応えます。

### 容易な外挿

粒子のポアサイズが大きいため、さまざまなタイプのポリオレフィンに効果的に対応できます。アジレントの製造プロセスでは、品質管理基準として直線性が導入され、オペレーション範囲全体で直線的な分離が得られるように確認されています (図 7)。そのため、較正における外挿が容易です。

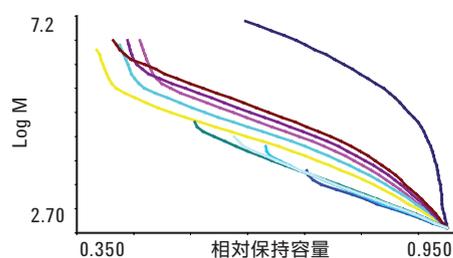


図 7. PLgel Olexis の一部の成分により、アーチファクトの発生を防いでいます。

## あらゆるポリオレフィンアプリケーションに 1種類のカラムで対応

PLgel Olexis の充てん剤は、多くの化合物が正確に混合されており、サンプル組成を正確に反映したなめらかな分布が得られます (図 8)。転位が生じないので、異常なピーク形状が現れた場合は校正曲線の一部の歪みによる乱れではなく、サンプルの性質に起因していると確信を持って判断できます。

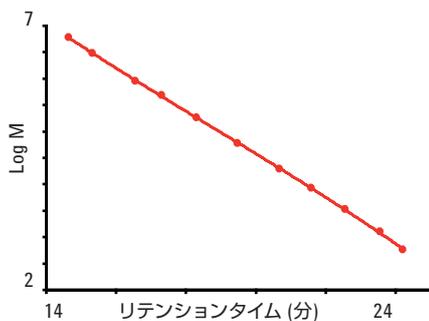


図 8. 成分が慎重に混合された PLgel Olexis を使えば、TCB におけるポリスチレンの分析で、優れた直線性の校正曲線が得られます。

優れた混合クオリティを備えた PLgel Olexis カラムなら、同一のカラムセットを用いて、多様な多分散度を持つポリオレフィンを確実に分析することができます。信頼性の高い、クリーンで単一のピークが得られます。



## ポリオレフィンアプリケーション

本書で紹介するアプリケーションは、ポリオレフィンサンプルの多様性を示すと同時に、ポリオレフィン分析における PLgel カラムの柔軟性や、PL-GPC 220 の重要性を表しています。

### 高分子量ポリオレフィン用カラム

ポリオレフィンには、低分子量の炭化水素ワックスから、超高分子量の硬質プラスチックまで、多岐にわたります。ポリオレフィンの分子量分布は、靱性、熔融粘度、結晶化度といった物理的特性と直接関連しています。高分子量のポリオレフィンは、きわめて広い分子量分布 (MWD) を示す傾向があります。こうしたサンプルでは、せん断劣化が生じる可能性があるため、小さい細孔サイズの小さい粒子は適していません。そのため、細孔サイズの大きい粒子を用いた PLgel Olexis を推奨します。

#### 条件

サンプル: ポリエチレン  
カラム: 3 x PLgel Olexis, 300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6400)  
溶媒: TCB + 0.015 % BHT  
流速: 1 mL/min  
注入量: 200  $\mu$ L  
温度: 160  $^{\circ}$ C  
検出器: PL-GPC 220 (RI) + 粘度検出器

ミックスカラムでは、混合する成分のポアボリュームの不和により、転位と呼ばれるアーチファクトが生じることがあります。転位が生じると、実際とは異なる見せかけのモダリティや多分散性が生じます。PLgel Olexis カラムでは、転位を避けるための独自の設計が採り入れられています。成分を正確に混合することで、MWD の形状を忠実に反映する、なめらかな分子量分布が得られるようになっています (図 9)。PLgel Olexis は、正確な多分散度インデックスやモダリティ情報が求められる分析に最適です。

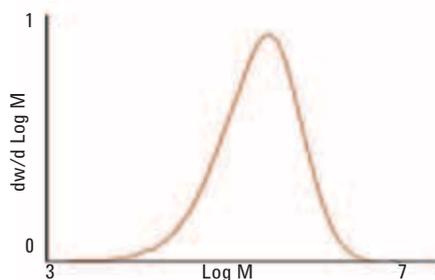


図 9. ポリオレフィンの分子量分布を忠実に示す PLgel Olexis

図 10 は、PLgel Olexis カラムを用いて、さまざまな分子量のポリオレフィンサンプルを分析した結果を示しています。転位は生じておらず、きわめて幅広いサンプルにおいて、正確なモダリティを示すピーク形状が得られています。

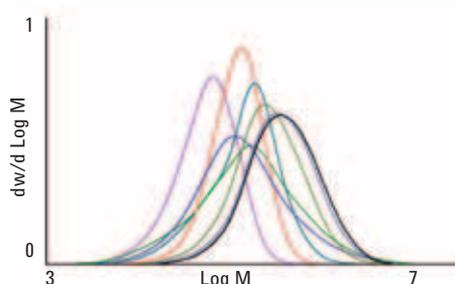


図 10. 幅広いポリオレフィンで正確なモダリティが得られる PLgel Olexis

正確な分離性能を備えた PLgel Olexis なら、通常とは異なるピーク形状が得られた場合、それがアーチファクトではなく、実際の分析結果であると確信することができます。通常とは異なるピーク形状は、サンプルのモダリティを忠実に反映しています。反応メカニズムや触媒挙動の研究では、こうした機能が重要となります (図 11)。

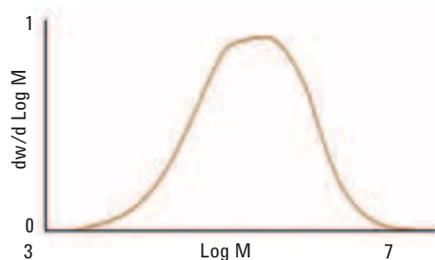


図 11. マルチサイト触媒から製造されたマルチモーダル材料の分析において、ピーク形状の正確な変化を明らかにする PLgel Olexis

## 低分子量ポリオレフィン用カラム

原油や石油は、産業用有機化学物質のおもな原料です。主要な化学物質は、石油を構成するキシレンおよびナフサという2つの成分から派生させたものです。その後、これらの原材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エラストマー、アスファルト、液化炭化水素などのより基礎的な物質に分解されます。こうした物質のキャラクタライゼーションには、一般にGPCが用いられています。GPCでは、液体クロマトグラフィ分離がおこなわれます。この分離により、適切なポリマー標準を用いたシステム較正後に、分子量分布を計算できるようになります。石油製品は多様であるため、最適な分析をおこなうためには、さまざまなGPCカラムが必要となります。低分子量の液化炭化水素では、各成分の高分離能が求められます。この点を図12に示しています。この図では、比較的短い分析時間内で、3つの直鎖状炭化水素がベースラインで容易に分離されています。

### 条件

サンプル：直鎖炭化水素

カラム： 2 x Agilent PLgel 5  $\mu\text{m}$  100Å、  
300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6520)

溶媒： TCB

流速： 1 mL/min

温度： 145 °C

検出器： PL-GPC 220

ピーク番号

1.  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}$
2.  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$
3.  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$

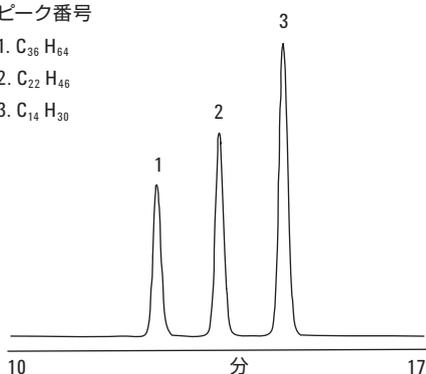


図 12. PLgel カラムセットにより、ベースラインで分離された直鎖炭化水素

図 13 は、低分子量の直鎖炭化水素の分離を示しています。

### 条件

サンプル：直鎖炭化水素

カラム： 2 x Agilent PLgel 3  $\mu\text{m}$  100Å、300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6320)

溶媒： TCB

流速： 0.8 mL/min

注入量： 20  $\mu\text{L}$

温度： 145 °C

検出器： PL-GPC 220

ピーク番号

1.  $\text{C}_{36}$
2.  $\text{C}_{24}$
3.  $\text{C}_{20}$
4.  $\text{C}_{16}$
5.  $\text{C}_{12}$

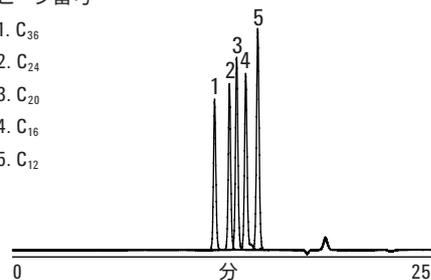


図 13. 低分子量炭化水素の分離

PLgel 100Å カラムの GPC 排除限界は、分子量 4,000 (ポリスチレン換算) です。排除限界が分子量 400,000 程度という分子量の直線の分離範囲を備えた PLgel MIXED-D カラムを用いれば、中間生成物を分析できます。5  $\mu\text{m}$  の粒子径により、カラムの効率が維持されるので、必要なカラムの数が少なく、分析時間も比較的短くなります。

図 14 は、PLgel 5  $\mu$ m MIXED-D カラムにより得られた、比較的分子量の小さい炭化水素ワックスのクロマトグラムを示しています。

**条件**

サンプル：直鎖炭化水素  
 カラム： 2 x Agilent PLgel 5  $\mu$ m MIXED-D、  
 300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6504)  
 溶媒： TCB  
 流速： 1 mL/min  
 注入量： 200  $\mu$ L  
 温度： 160  $^{\circ}$ C  
 検出器： PL-GPC 220

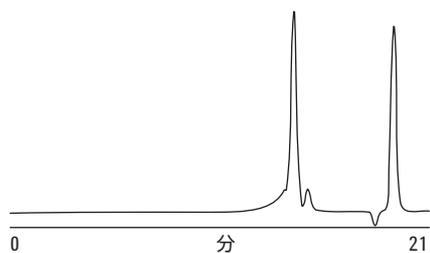


図 14. 低分子量ワックス

図 15 は、路面に用いられるアスファルトの分析結果を示しています。この分析から得られる、材料の分子量分布に関する情報は、材料の加工適性や最終的な特性を判断するうえできわめて重要となります。

**条件**

カラム： 2 x PLgel 5  $\mu$ m MIXED-D、300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6504)  
 溶媒： THF  
 流速： 1 mL/min  
 温度： 40  $^{\circ}$ C  
 検出器： RI

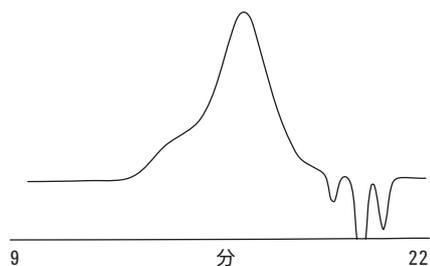


図 15. PLgel 5  $\mu$ m MIXED-D カラムを用いたアスファルトの高速分析

## 再現性評価 1

高密度ポリエチレン (HDPE) の市販サンプルを、PL-SP 260VS サンプル前処理システムを用いて 2 mg/mL に調製しました。溶解温度は 160  $^{\circ}$ C、溶解時間は 2 時間です。マスターバッチ溶液から、8 つのアリコートを採取して PL-GPC 220 オートサンプリングバイアルに分割し、PL-GPC 220 オートサンプリングセルに配置しました。カラーセルのホットゾーン温度は 160  $^{\circ}$ C、ウォームゾーンは 80  $^{\circ}$ C です (図 16)。

**条件**

カラム： 3 x PLgel 10  $\mu$ m MIXED-B、300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6100)  
 溶媒： TCB + 0.0125 % BHT  
 流速： 1 mL/min  
 注入量： 200  $\mu$ L  
 温度： 160  $^{\circ}$ C  
 検出器： PL-GPC 220

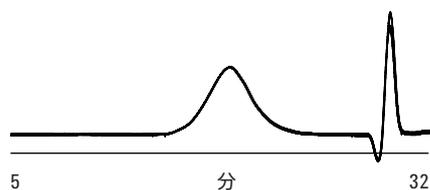


図 16. HDPE の 8 回連続注入で得られた未処理クロマトグラムの重ね表示

ポリスチレン標準に照らした較正をおこない、以下のマーク・ホーウィंकパラメータを用いてデータを解析しました。表 4 に示すように、ポリエチレンに相当する平均分子量が得られました。

$$\text{TCB}^1 \text{ 中のポリスチレン} = K \times 12.1 \times 10^{-5} \alpha = 0.707$$

$$\text{TCB}^2 \text{ 中のポリエチレン} = K \times 40.6 \times 10^{-5} \alpha = 0.725$$

表 4. HDPE の 8 回注入により得られた結果の概要

注入回数	Mn	Mp	Mw
1	17,289	76,818	333,851
2	16,988	77,434	335,496
3	17,428	77,514	332,616
4	17,521	77,052	335,635
5	17,348	76,520	334,212
6	17,487	77,728	333,511
7	16,898	77,578	335,642
8	17,457	77,288	334,923
平均	17,302	77,241	334,485
標準偏差	220	387	1,048
% 変動	1.3	0.5	0.3

図 17 では、HDPE サンプルの 8 回連続注入により算出した分子量分布を重ねて表示しています。PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B カラムを用いた PL-GPC 220 分析により、優れた再現性を得られることが示されています。

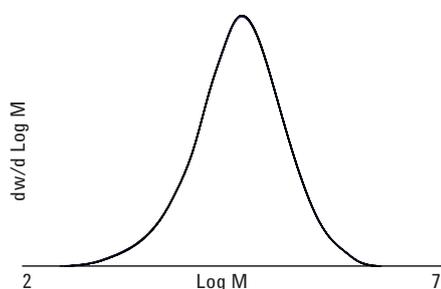


図 17. HDPE の 8 回連続注入により得られた分子量の重ね表示

## 再現性評価 2

高密度ポリプロピレン (HDPP) の市販サンプルを、PL-SP 260VS サンプル前処理システムを用いて 1.5 mg/mL に調製しました。溶解温度は 160 °C、溶解時間は 2 時間です。マスターバッチ溶液から、6 つのサンプルを採取して PL-GPC 220 オートサンプリングに分割し、PL-GPC 220 オートサンプリングセルに配置しました。カローセルのホットゾーン温度は 160 °C、ウォームゾーンは 80 °C です。

図 18 では、HDPP の 6 回連続注入で得られた未処理クロマトグラムを重ねて表示しています。

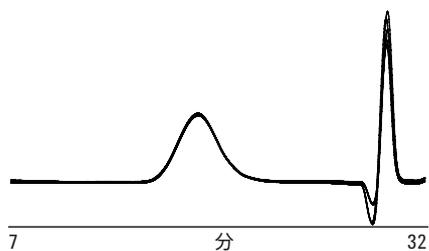


図 18. HDPP の 6 回連続注入で得られた未処理クロマトグラムの重ね表示

ポリスチレン標準に照らした較正をおこない、以下のマーク・ホーウィंकパラメータを用いてデータを解析しました。表 5 に示すように、ポリプロピレンに相当する平均分子量が得られました。

$$\text{TCB}^1 \text{ 中のポリスチレン} = K \times 12.1 \times 10^{-5} \alpha = 0.707$$

$$\text{TCB}^2 \text{ 中のポリプロピレン} = K \times 19.0 \times 10^{-5} \alpha = 0.725$$

表 5. HDPP の 6 回連続注入により得られた結果の概要

注入回数	Mp	Mn	Mw
1	127,132	65,086	185,795
2	131,893	65,089	185,236
3	128,673	66,802	186,202
4	132,062	67,417	188,048
5	131,625	69,320	188,679
6	130,227	69,677	186,188
平均	130,202	67,232	186,691
標準偏差	1,693	1,815	1,239
% 変動	0.13	2.70	0.66

#### 条件

カラム: 3 x PLgel 10  $\mu$ m MIXED-B、300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6100)  
 溶媒: TCB + 0.0125 BHT  
 流速: 1 mL/min  
 注入量: 200  $\mu$ L  
 温度: 160  $^{\circ}$ C  
 検出器: PL-GPC 220

図 19 では、HDPP サンプルの 6 回連続注入により算出した分子量分布を重ねて表示しています。PLgel 10  $\mu$ m MIXED-B カラムを用いた PL-GPC 220 分析により、優れた再現性を得られることが示されています。

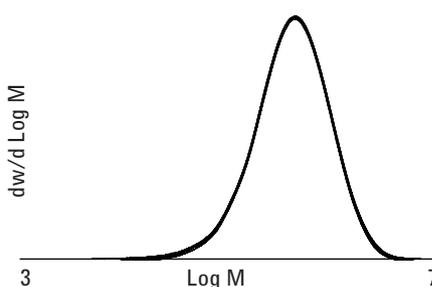


図 19. HDPP の 6 回連続注入により得られた分子量の重ね表示

#### 参考文献

<sup>1</sup> H. Coll and D. K. Gilding (1970) Universal calibration in GPC: a study of polystyrene, poly- $\alpha$ -methylstyrene, and polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 8, 89-103.

<sup>2</sup> T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers and A.M.G. Brands (1984) Mark-Houwink equation and GPC calibration for linear short chain branched polyolefins, including polypropylene and ethylene-propylene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 3763.

## 特別な検出器

### ポリオレフィン分析のためのマルチ検出器オプション

従来の GPC では、示差屈折率検出器か、その他の濃度検出器が用いられます。しかし、ポリオレフィンの場合、濃度検出器と粘度検出器、静的光散乱検出器などを組み合わせたマルチ検出器 GPC による分析が可能です。

### GPC 粘度検出 – 濃度検出器と粘度検出器を用いた分析

粘度検出器を PL-GPC 220 のオープン内に設置すれば、GPC 粘度検出によるポリオレフィン分析が可能です。GPC 粘度検出を用いる場合は、ユニバーサルキャリブレーションメソッドにより分子量を測定します。方程式 1 および 2 の関連性をもとに、一連のナロースタンダードについて、リテンションタイムに対する分子サイズの対数 (分子量 × 固有粘度) のプロットを作成します。

方程式 1 :

流体力学的容積  $\propto$  分子量 × 固有粘度

方程式 2 :

Log (MW × 固有粘度) VS. リテンションタイム  $\approx$  log (流体力学的容積) VS. リテンションタイム

PLgel Olexis カラムでは、サイズをもとに分離および較正をおこなうので、ユニバーサルキャリブレーションが可能です (図 20)。

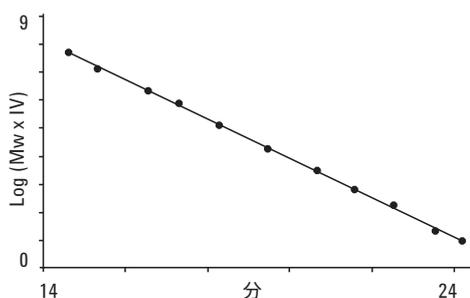


図 20. PLgel Olexis カラムのマルチ検出器 GPC ユニバーサルキャリブレーション

ユニバーサルキャリブレーションテクニックでは、分析で使用するキャリブラントにかかわらず、ポリオレフィンの分子量が得られます。これにより、ポリスチレンなどの安価なキャリブラントを用いて、正確なポリオレフィン分析結果を得ることができます。

- 固有粘度は、粘度検出器および濃度検出器により測定されます。
- 正確な分子量は、サンプルがユニバーサルキャリブレーションに従うという前提で算出されます (純粋なサイズ排除がおこなわれます)。
- 溶液中のポリマー挙動のモデルを用いて、回転半径が算出されます。

### GPC 光散乱検出 – 濃度検出器と光散乱検出器を用いた分析

デュアルアングル光散乱検出器を PL-GPC 220 オープン内に設置すれば、非対称メソッドを用いた GPC 光散乱検出によるポリオレフィン分析が可能です。GPC 光散乱検出では、方程式 3 で表されるように、光散乱検出器のレスポンスと光散乱の強度を用いることで、正確な分子量を直接測定します。

方程式 3 :

$$R_{\theta} = CM (dn/dc)^2 P_{\theta} K_{\theta}$$

$R_{\theta}$  は検出器レスポンス、 $CM$  は濃度 × 質量、 $dn/dc$  は固有の屈折率増分です。 $P_{\theta}$  は粒子散乱関数、 $K_{\theta}$  は光散乱定数です。

- 分子量は、光散乱レスポンスから直接算出されます。15° および 90° の強度比から粒子散乱関数が算出されます。
- 回転半径は、2 つの角度を比較し、粒子散乱関数から決定されます。ただし、分子のサイズが 10 nm を超えている場合に限りません。散乱強度は角度により異なります。
- 固有粘度は、溶液中のポリマー挙動のモデルを用いて算出されます。

## GPC トリプル検出 – 濃度、粘度、光散乱データを用いた分析

このテクニックでは、粘度検出器とデュアルアングル光散乱検出器の両方を PL-GPC 220 内に設置します。GPC トリプル検出では、分子量は前述のように、光散乱検出器のレスポンスを用いて直接測定されます。

- 分子量は、光散乱レスポンスから直接算出されます。15° および 90° の強度比から粒子散乱関数が算出されます。
- 回転半径は、2つの角度を比較し、粒子散乱関数から決定されます。ただし、分子のサイズが 10 nm を超えている場合に限りです。散乱強度は角度により異なります。
- 固有粘度は、粘度検出器のトレースから算出されます。

## 従来の GPC、GPC 粘度検出、GPC 光散乱検出、GPC トリプル検出の比較

濃度検出器のみを用いた従来の GPC では、一連の較正標準物質の比較をもとに分子量を算出します。しかし、GPC カラムでは、分子量ではなくサイズをもとに分離がおこなわれるため、標準とサンプルの化学特性が同じで、任意の分子量における溶液中のサイズが同じでない限り、得られる結果は相対的なものになります。従来の GPC では、サンプルと同じ化学特性の標準物質を使用できる場合のみ、正確な結果が得られます。

GPC 粘度検出、GPC 光散乱検出、GPC トリプル検出では、サンプルの「絶対的な」分子量を測定できます。GPC 粘度分析は、カラム較正に用いられる標準の化学特性の影響を受けません。また、GPC 光散乱検出および GPC トリプル検出は、カラム較正そのものの影響を受けません。

分子量の値は、各種のテクニックにより異なることがあります。これは、粘度検出器と光散乱検出器が、ポリマーの異なる特性に反応するためです。粘度検出器は分子密度に、光散乱検出器は溶液中のサイズに反応します。そのため、これらのアプローチで算出された分子量は、必ずしも同じ値にはなりません。

## 分岐

### ポリエチレンの長鎖分岐の比較

分岐計算と組み合わせたマルチ検出器 GPC は、異なる種類のポリエチレンの比較や同定をおこなうための優れた手法となります。こうした異なる種類のポリエチレンは、基本的な化学構造は同じですが、製法が異なり、物理的特性も大きく異なります。

#### LDPE – 低密度ポリエチレン

低密度ポリエチレンは、1930 年代に開発されたファーストグレードのポリエチレンです。他のポリエチレン形態に比べて、ポリマー主鎖に長い分岐が存在するため (炭素原子の約 2 %)、結晶化度が比較的低くなっています。そのため、引っ張り強度は低い一方で、反発弾性は高くなります。これらの長鎖分岐は、製造に用いられる合成プロセスにおける「バックバイティング」反応により生じます。マルチ検出器 GPC では、LDPE の分岐レベルを測定することができます。

#### HDPE – 高密度ポリエチレン

高密度ポリエチレンは、主鎖の分岐がきわめて低いレベルになるように、LDPE とは異なる触媒を用いて製造されます。そのため、HDPE は LDPE に比べて、密度と結晶化度が高くなるため、靱性と温度安定性が高くなります。HDPE には長鎖分岐はありません。

#### LLDPE – 直鎖状低密度ポリエチレン

直鎖状低密度ポリエチレンは、ブタン、ヘキサン、オクテンなどの少量のアルファオレフィンにポリマーに組み込んで製造される、新しい種類の材料です。LLDPE は、LDPE より結晶化度が高い一方で、弾性に優れ、引っ張り強度と穿刺抵抗抗力が高くなります。粘度検出器または光散乱検出器を用いたマルチ検出器 GPC では、LLDPE の分岐を分析することはできません。これは、直鎖構造を持つ材料に対する密度や分子の大きさの変化がきわめて小さく、検出できないためです。短鎖分岐の分析には、24 ページで説明するように、GPC-FT-IR が用いられます。

### ポリオレフィンの分岐分析

マルチ検出器 GPC では、分子量の増加に対する分子サイズや固有粘度の変化により、分岐が測定されます。同じ化学特性を持つポリマーの場合、分岐分子の Rg 値と IV 値は、分岐点が存在することから、直鎖状アナログよりも常に低くなります。

いずれのメソッドでも、分岐計算は、固有粘度 (測定または算出) データか回転半径 (測定または算出) データをもとにおこなわれます。分岐計算結果のクオリティは、もとのデータ (固有粘度または回転半径) のクオリティにより左右されます。収縮因子は、式 4 の関連性を用いて、マーク・ホーウィंक (MW の対数に対する固有粘度の対数) プロットまたは形態あるいはコンフォメーション (MW の対数に対する回転半径の対数) プロットから求められます。

方程式 4 :

回転半径の収縮因子

$$g = \left( \frac{Rg \text{ 分岐}}{Rg \text{ 直鎖}} \right) MW$$

固有粘度の収縮因子

$$g' = \left( \frac{IV \text{ 分岐}}{IV \text{ 直鎖}} \right) MW$$

$$g = g'^{(1/\varepsilon)}$$

$\varepsilon$  (構造因子) = 0.5~1.5、通常は 0.75

$g$  の値 (直接の値、または  $g'$  の値と構造因子 (通常は 0.75) の概算から求めたもの) と分岐の繰り返しユニット (モノマーの分子量に 1000 をかけたもの) から、分岐モデルを用いて分岐数を算出します。サンプルの構造データがない場合は、方程式 5 に示すように、数平均 3 官能分岐モデルを使用します。

方程式 5 :

$$g = [(1 + B_n/7)^{1/2} + 4B_n/9 \pi]^{-1/2}$$

$B_n = 1000$  炭素あたりの分岐数

分岐数は、1000 炭素あたりの分岐数として表されます (ポリエチレンの分析にもとづく)。分析対象のポリマーがポリエチレンではない場合、実際分岐数は、直接的な意味を持たないことがあります。ただし、その場合でも、サンプル間の比較は可能です。

### ポリエチレンの分岐分析

PL-GPC 220 を用いて、トリプル検出により LDPE、HDPE、LLDPE の各サンプルを分析しました。

#### 条件

カラム: 3 x PLgel Olexis, 300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6400)  
 溶媒: TCB + 0.015 % BHT  
 流速: 1.0 mL/min  
 注入量: 200  $\mu$ L  
 温度: 160  $^{\circ}$ C  
 検出器: PL-GPC 220 (RI) + 粘度検出器 + デュアルアングル光散乱検出器

示差屈折率、粘度、デュアルアングル光散乱の各検出器を使用し、Cirrus GPC マルチ検出器ソフトウェアによりデータを解析しました。ポリスチレン標準を用いて、トリプル検出分析の検出器定数を算出しました。

図 21 は、3 つのサンプルの分子量分布を示しています。一部でオーバーラップしていますが、サンプルが大きく異なる分子量を持つことが明確になっています。

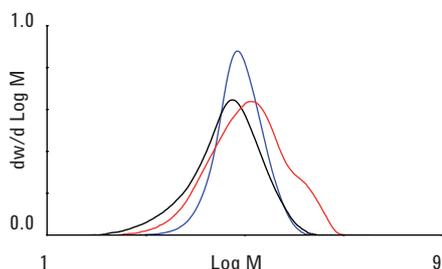


図 21. 3 種類のポリエチレンサンプル (HDPE – 黒、LLDPE – 青、LDPE – 赤) の分子量分布の重ね表示

図 22 は、3 つのサンプルのマーク・ホーウィングプロットを示しています。粘度検出器で測定した固有粘度と、光散乱検出器で測定した分子量を用いて得られたものです。

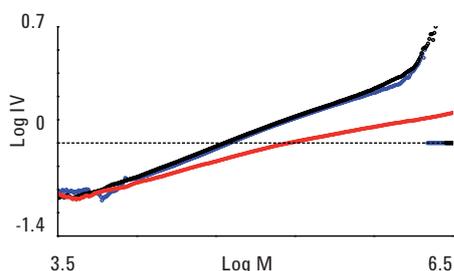


図 22. 3 種類のポリエチレンサンプル (HDPE – 黒、LLDPE – 青、LDPE – 赤) のマーク・ホーウィングプロットの重ね表示

マーク・ホーウィングプロットは、分子量の増加に対するポリマーの粘度の変化を示しています。マーク・ホーウィングプロット上の HDPE および LLDPE サンプルのグラフは、この両者がきわめて類似性の高い構造を持つことを示しています。これらのサンプルのマーク・ホーウィングパラメータ  $K$  (切片) および  $\alpha$  (傾き) は、マルチ検出器 GPC により検出可能な分岐が含まれないことを示しています。一方、LDPE は、HDPE および LLDPE のグラフと明らかに異なり、分子量の増加に伴い傾きが小さくなっています。これは、LDPE の分岐が他のサンプルに比べて多いので、分子量が増加すると、粘度が低下するためです。

### Cirrus GPC マルチ検出器ソフトウェアによるポリエチレンの分岐分析

ポリオレフィンにおける長鎖分岐 (炭素 6 つ以上の長さ) の存在は、熔融粘度や構造的強度といった物理的特性に大きく影響します。ポリオレフィンの鎖分岐の分布は、重合構造により測定されます。特定の用途に応じて明確に定義および特徴づけられた分子量と分岐分布を持つポリオレフィンの製造は、きわめて重視されています。

PL-GPC 220 を用いて、GPC/粘度分析により、3つのポリエチレンサンプル (HDPE が 1 つ、LDPE が 2 つ) を分析しました。サンプルのうち 2 つは、分岐を促進するメカニズムにより合成されたもので、残りの 1 つは、直鎖の標準物質 SRM 1475 です。

示差屈折率検出器と粘度検出器を使用しました。Cirrus GPC マルチ検出器ソフトウェアを用いて、ユニバーサルキャリブレーション手法によりデータを解析しました。ポリスチレン標準物質を用いてユニバーサルキャリブレーションをおこないました。分岐のないサンプルを直鎖モデルとして使用し、分岐を測定しました。

図 23 は、3つのサンプルの分子量分布を示しています。黒のプロットは分岐のないサンプルのもので、一部でオーバーラップしていますが、サンプルが大きく異なる分子量を持つことが明確になっています。

図 24 は、3つのサンプルのマーク・ホーウィングプロットを示しています。一番上が分岐のないサンプルのもので、その他の 2 つのサンプルは、いずれの分子量でも固有粘度が低くなっています。分岐のないポリマーに照らして見ると、分岐の存在がわかります。この点は、方程式 6 で定義されるように、 $g$  (分岐パラメータ) として示すことができます。 $\epsilon$  は定数です。

方程式 6 :

$$g = \left( \frac{\text{IV 分岐}}{\text{IV 直鎖}} \right)^{1/\epsilon}$$

#### 条件

サンプル: ポリエチレン  
 カラム: 3 x PLgel Olexis, 300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6400)  
 溶媒: TCB + 0.015 % BHT  
 流速: 1.0 mL/min  
 注入量: 200  $\mu$ L  
 温度: 160  $^{\circ}$ C  
 検出器: PL-GPC 220 (RI) + 粘度検出器

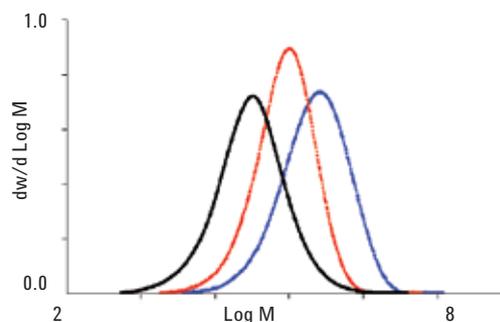


図 23. 3つのポリエチレンサンプルの分子量分布プロット (黒いプロットは分岐のないサンプル)

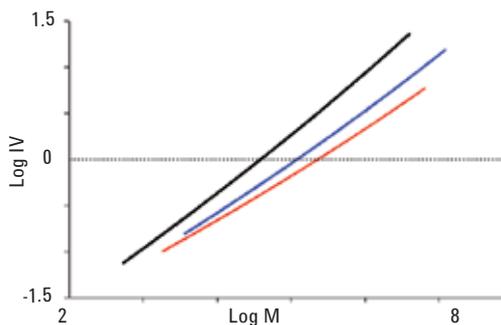


図 24. 3つのポリエチレンサンプルのマーク・ホーウィングプロット

分岐のないサンプルを線形モデルとして使用しました。これにより、1のg値が得られます(ただし、データが分散する高分子量は除きます)。残りの2つのサンプルは、いずれも分子量の増加に対してg値が減少しています。このことは、分子量が増加すると、分岐数も増加することを示しています。これらの算出したg値をもとに、分岐数または炭素原子1000個あたりの分岐数を求めることができます。データをモデルにあてはめれば、この数字が求められます。Cirrus GPCマルチ検出器ソフトウェアは、このアプローチに使用できる一連の分岐モデルを備えています。このケースでは、ポリマーの分岐がランダムに分布すると仮定し、モデルを用いて数平均分岐数を算出しました。図25および26は、サンプルから得られたgプロットと分岐数プロットを示しています。

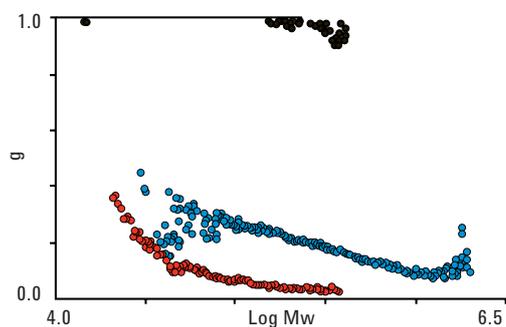


図 25. 3つのポリエチレンサンプルの分岐パラメーターgプロット(黒いプロットは分岐のないサンプル)

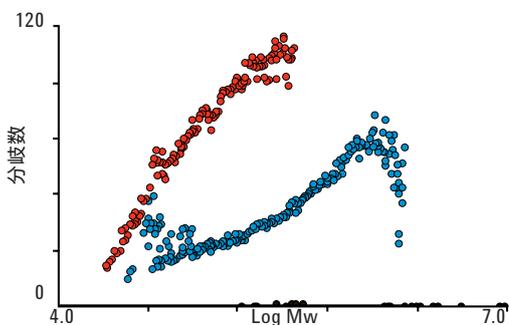


図 26. 3つのポリエチレンサンプルにおいて、分子量に対して算出した分岐数(黒いプロットは分岐のないサンプル)

この結果は、2つの分岐サンプルでは、分子量分布の傾向が、分岐分布の傾向と一致しないことを示しています。任意の分子量において分岐の多いサンプルは、もう1つのサンプルよりも分子量が小さくなっています。分子量分布と分岐分布の両方を解明すれば、2つのサンプルの加工性をより深く理解できることは明らかです。

## 直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)の分岐分析

フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光光度計は、振動吸収バンドの測定による材料の組成分析に広く用いられているテクニックです。ポリマーは一般に、比較的シンプルな吸収スペクトルを示すため、ライブラリデータとの比較による同定が容易で、FT-IRによる分析に適しています。FT-IR検出とゲル浸透クロマトグラフィの組み合わせでは、FT-IR検出を用いて、濃度検出器による分子計算も、分光分析ツールによる組成分析もおこなえるため、特に大きな利点があります。この組み合わせにより、1回のGPC分析から得られる情報が大幅に増加します。

PL-HTGPC-FT-IRインターフェースを用いれば、PL-GPC 220システムにアジレントのFT-IR分光光度計製品のいずれかを組み合わせることができます。このインターフェースは、加熱フローセル、加熱トランスファーライン、温度制御ボックスで構成されています。フローセルとトランスファーラインは、±0.5°Cの精度で175°Cまで加熱できるので、ポリオレフィンアプリケーションにも対応できます。良好な品質のスペクトルを得るために、FT-IR分光光度計では、高速MCT(水銀カドミウムテルル)検出素子を採用しています。データの取り込みは、分光光度計の時間分解データ採取ソフトウェアによりおこなうことができます。

## ポリエチレンの GPC/FT-IR 分析

結晶化度の高いポリエチレンは、ほとんどの有機溶媒で溶解性が低く、溶解させるために高温 (通常は 135 °C 以上) が必要となるため、GPC による分析が困難です。こうした物質の溶媒としては、トリクロロベンゼン (TCB) がもっとも広く用いられます。TCB は、>C-H 伸張領域に相当する 3,500 から 2,700  $\text{cm}^{-1}$  のあいだが良好な吸収帯であるため、FT-IR 検出を組み合わせた GPC 分析にも適しています。CH 振動は、ポリエチレンの固体スペクトルに影響を与えるため、この吸収領域は重要なポイントとなります。

>C-H 伸張領域に注目すると、サンプルにおける  $>\text{CH}_2$  および  $-\text{CH}_3$  基の比率の違いを、吸収バンドの相対強度として表すことができます。こうした  $-\text{CH}_3$  および  $>\text{CH}_2$  基の存在による赤外スペクトルの変化を用いれば、ポリエチレンの短鎖分岐 (SCB) のレベルを測定できます<sup>1</sup>。SCB は、炭素数 6 つ未満の分岐で、エチレンと他のアルファオレフィンの共重合により導入されますが、ポリマーの粘度に影響を及ぼさないため、従来のマルチ検出器 GPC 分析では検出できません。しかし、SCB のレベルは、ポリエチレンの結晶化度、密度、抗応力亀裂に大きな影響を与えます。SCB を含むポリエチレンのスペクトルを測定すれば、 $-\text{CH}_3$  および  $>\text{CH}_2$  基に由来する伸縮振動の相対強度を測定することが可能です。また、SCB の導入に用いられるモノマーが既知のものである場合は、ケモメトリックス分析により、SCB レベルを推定することができます。FT-IR 検出器と GPC システムを組み合わせれば、(分子量と関連付けた) SCB の分析が可能です。

### GPC/FT-IR によるエチレンヘキセン共重合体の分析

Agilent FT-IR と組み合わせた PL-GPC 220 を用いて、ヘキセンと共重合したエチレンのサンプルを分析し、短鎖分岐のレベルを調べました。

#### 条件

カラム:	2 x PLgel Olexis, 300 x 7.5 mm (部品番号 PL1110-6400)
溶媒:	トリクロロベンゼン (BHT を含む)
注入量:	200 $\mu\text{L}$
流速:	1.0 mL/min
温度:	160 °C
データ取り込み:	時間分解型 Agilent Resolutions Pro ソフトウェア、分解能 8.0 $\text{cm}^{-1}$ で取り込み、11 分間で 16 スキャンを集積、範囲 3,500~2,700 $\text{cm}^{-1}$ 、自動溶媒バックグラウンド減算を使用
検出:	Agilent PL-HTGPC-FT-IR に、MCT 検出素子を備えた Agilent FT-IR 分光光度計を連結

Cirrus GPC-FT-IR SCB ソフトウェアを用いて実験をおこない、堅牢なケモメトリックスアプローチをもとに SCB を算出しました。分子量の測定にあたっては、濃度情報として FT-IR データを用いて、図 27 を作成しました。この図では、エチレンとその他のアルファオレフィンの重合体を FT-IR により分析して得られたポリマー分子量および短鎖分岐の分布プロットを重ねて表示しています。このケースでは、共重合体のレベルが分布全体で均一であることが明らかに示されています。

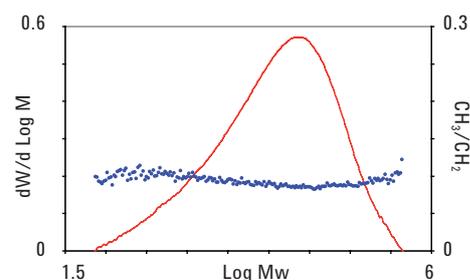


図 27. エチレンヘキセン共重合体サンプルにおけるポリマー分子量および短鎖分岐分布のクロマトグラムの重ね表示

#### 参考文献

- <sup>1</sup> P.J. DesLauriers, D.C. Rohlffing and E.T. Shieh (2002) Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olephin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR). Polymer, 43, 159-170.

## 製品情報

カラム	
内容	部品番号
Agilent PLgel 3 µm 100Å、300 x 7.5 mm	PL1110-6320
Agilent PLgel 5 µm 100Å、300 x 7.5 mm	PL1110-6520
Agilent PLgel 5 µm MIXED-D、300 x 7.5 mm	PL1110-6504
Agilent PLgel 10 µm MIXED-B、300 x 7.5 mm	PL1110-6100
PLgel 10 µm MIXED-B LS、300 x 7.5 mm	PL1110-6100LS*
PLgel 20 µm MIXED-A、300 x 7.5 mm	PL1110-6200
PLgel 20 µm MIXED-A LS、300 x 7.5 mm	PL1110-6200LS*
Agilent PLgel Olexis、300 x 7.5 mm	PL1110-6400

標準	
内容	部品番号
Agilent PS-H EasiVial 2 mL 計量済みポリスチレン校正キット	PL2010-0201
Agilent PS-M EasiVial 2 mL 計量済みポリスチレン校正キット	PL2010-0301
Agilent E-M-10 ポリエチレン校正キット、10 x 0.2 g	PL2650-0101
Agilent E-MW-10 ポリエチレン校正キット、10 x 0.1 g	PL2650-0102
Agilent E-SCB ポリエチレン短鎖分岐校正キット、10 x 0.1 g	PL2650-0103

機器	
内容	部品番号
Agilent PL-SP 260VS サンプル前処理システム**	
Agilent PL-GPC 220 インテグレート GPC/SEC システム	PL0820-0000
Agilent PL-HTGPC-FT-IR**	
Agilent PL-BV 400HT オンラインインテグレート粘度検出器	PL0810-3050
Agilent PL-HTLS 15/90 光散乱検出器	PL0640-1200
Agilent カスタムアクセサリキット**	

ソフトウェア	
内容	部品番号
Agilent Cirrus GPC マルチ検出器ソフトウェア	PL0570-2020
Agilent Cirrus GPC ソフトウェア	PL0570-2000
Agilent GPC-FT-IR SCB ソフトウェア	PL0570-2300

\* 光散乱アプリケーション用の低シェディング

\*\* 各種オプションについては、お近くの営業所または販売店にお問い合わせください。

## アジレントのさらなるポリオレフィン分析ソリューション

高温 GPC のほかにも、アジレントはポリオレフィン分析用のソリューションを提供しています。

### FT-IR

フーリエ変換赤外分光光度計は、ポリマー薄膜などの材料の分析に欠かせないツールです。その用途は、原材料の品質テストから大型サンプルの故障分析まで、多岐にわたります。アジレントのソリューションは、高性能 600-IR シリーズ分光光度計や顕微鏡、ソフトウェア、アクセサリなどで構成されています。

600-IR シリーズは、スプレー液体、樹脂、プラスチック、コーティング材など、さまざまな種類のポリマーや材料サンプルに対応します。もっとも簡単なメソッドは、サンプル前処理の必要がない減衰全反射 (ATR) です。Agilent ATR アクセサリやグレーティング角アクセサリを使えば、機能付与や風化といったポリマー表面の変化を分析できます。

Agilent 600-IR シリーズは、最高の感度を備えています。また、構造や組成に関する詳細なデータにより、豊富な情報にもとづく検出を可能にします。



Agilent 600-IR シリーズは、最高の感度を備えています。また、構造や組成に関する詳細なデータにより、豊富な情報にもとづく検出を可能にします。

### NMR

Agilent NMR は、ポリマーのキャラクタライゼーションに役立つツールとして、長年の実績を誇っています。1D および 2D NMR メソッドは、長年にわたってルーチン分析で使用されています。アジレントの開発したさらに高度なメソッドでは、パルスフィールドグラジエント異核多重結合相関法と 2D NMR を用いて、より大きな共鳴が存在する場合に生じる弱いシグナルを検出できます。このテクニックを使えば、鎖末端や欠陥などの小さな構造のシグナルの特定が可能です。こうした分析は、複雑な合成化合物を包括的に理解するうえで欠かせません。

Agilent 400-MR では、DirectDrive および DirectDigital 分光光度計アーキテクチャの優れた性能と使いやすいソフトウェアを組み合わせることで、さまざまな化学アプリケーションに対応できる比類のない生産性が実現しています。ボタンを押すだけの実験機能や、使いやすい処理およびデータエクスポート機能を備えた 400-MR は、化合物の検出、定量、構造確認に最適なシステムです。

**ホームページ**

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

**カスタムコンタクトセンタ**

**0120-477-111**

本書に記載の情報は、予告なく変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2011

Printed in Japan January 28, 2011

5990-6971JAJP



**Agilent Technologies**