

高分子材料リサイクルのための分子特性解析

藤原 智徳*、吉田 昌充**、衣笠 晋一***

高分子工業において、材料の分子量・分子量分布の測定は重要である。材料の物性がこれらに依存しているためである。これらの測定において、サイズ排除クロマトグラフィー（Size Exclusion Chromatography、以下 SEC と略記）が汎用機器として普及している。また SEC の欠点を補う装置として、多角度光散乱光度計（Multi-Angle laser light scattering photometer、以下 MALLS と略記）やマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法（Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization- Time of Flight Mass Spectrometry、以下 MALDI - TOFMS と略記）がある。近年ポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略記）製ボトル容器の生産量が増大しつつあり、これに伴って排出される廃 PET のリサイクルが検討されている。そこで SEC-MALLS による PET の分子量測定について検討した。

キーワード：SEC，SEC-MALLS，MALDI-TOFMS，PET

Measurement of Molecular Weight in Polymer for Recycling.

FUJIWARA Tomonori, YOSHIDA Masamitsu, KINUGASA Shinichi

Molecular weight and its distribution have influence on properties of material, therefore, measurement of them are important for polymer industry. Size Exclusion Chromatography (SEC) is one of the most significant equipment for these measurement. Moreover, SEC-Multi Angle laser light scattering photometer (SEC-MALLS) and Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization Time of Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOFMS) are applied, which make up for the fault of SEC. Recently, amount of production of bottle made from Poly-ethylene Terephthalate (PET) is increasing in recent years, and, therefore, the recycling of exhausted PET is examined. Then, the molecular weight measurement in PET by SEC-MALLS was practiced.

key words: SEC, SEC-MALLS, MALDI-TOFMS, PET

1 緒 言

高分子材料、特に合成高分子は分子の大きさ（鎖長、分子量、重合度）が異なる同族体の集合である。その物性は、分子量や分子量分布に依存している。特にガラス転移温度に影響を及ぼし、以下の関係がある。

$$T_g = T_{g_{\infty}} - K / M_n$$

$T_{g_{\infty}}$ ：分子量無限大におけるガラス転移温度

K ：定数 M_n ：数平均分子量

したがって高分子材料のプロセスにおいては、分子量分布を可能な限り正確に知ることが重要である。これは新規に製造される材料だけでなく、リサイクルの対象となる廃プラスチックでも同様である。

高分子材料の分子量の平均値には、以下のような表記がある^{1)~3)}。

$$\text{数平均分子量} : M_n = \sum M_i / \sum i$$

M_i ：分子量 i ：分子数

$$\text{重量平均分子量} : M_w = \sum M_i W_i / \sum W_i = \sum M_i^2 i / \sum M_i i$$

W_i ：重さ $W_i = M_i i$

$$z \text{ 平均分子量} : M_z = \sum M_i^3 i / \sum M_i^2 i$$

M_w/M_n を平均分子量分布といい、値が大きいほど分子量分布が広いこと、すなわち分子の大きさのばらつきが大きいことを意味する。ばらつきが小さいこと、すなわち

すべて同じ大きさの分子からできているものを単分散といい、

M_n M_w M_z となる。一般にイオン付加重合より得られる高分子や天然高分子は単分散で、ラジカル重合や重縮合より得られる高分子は多分散である。

本報では SEC と SEC-MALLS、MALDI-TOFMS による高分子材料の分子量測定方法について検討した内容を報告する。SEC と SEC-MALLS の装置概略図を図 1 に示す。

2 実験内容

2-1 SEC による分子量測定

高分子の分子量を測定する最も一般的な機器として、SEC が普及している⁴⁾。ゲル浸透クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography、GPC）とも呼ばれている。分離の機構は、固定相と試料溶液の間に相互作用がないことを前提とし、固定相として用いる充填材の細孔を利用して、試料分子を分子サイズの大きいものから分離する。同じ分子サイズのもの

* 岩手県工業技術センター 化学部

** 北海道立工業試験場 材料技術部 高分子材料科

*** 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 有機分析科 高分子標準研究室

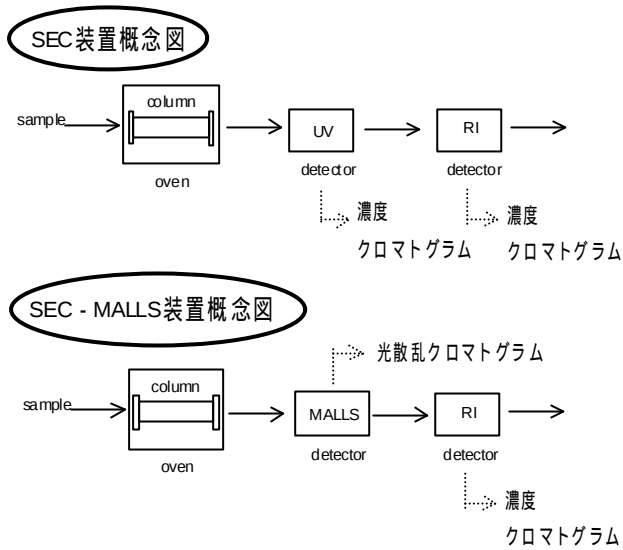


図1 SEC, SEC-MALLS装置概念

は、種類にかかわらず同じ位置に溶出する。分離された分子は、示差屈折計 (RI) や紫外吸収検出器 (UV) などにより検出される。

従来行われてきた粘度や浸透圧、沈降速度による方法と比較して簡易に短時間で測定できる。

SEC で求められる分子量は、標準試料に換算した相対分子量である。予め標準試料を測定し、分子量と溶出ピーク時間の関係から校正曲線を作成する。これより未知試料の分子量を計算する。

標準試料には、リビングアニオン重合により分子量分布の狭いポリスチレン (以下、PS と略記) とポリメチルメタクリレート (以下、PMMA と略記) がよく用いられている。本実験では測定試料に National Institute of Standards and Technology, USA (以下、NIST と略記) から市販されている分子量既知の SRM 705a PS と SRM 706 PS を用いた。公証値を表1に示す。分子量分布は SRM 705a が単分散、SRM 706 は多分散である。

表1 供試試料公証値

	NIST SRM	
	705a	706
M_w	1.79E+05	2.58E+05
M_n	1.71E+05	1.37E+05
M_w/M_n	1.05	1.88

標準試料には、TOSOH 製 TSK standard POLY-STYRENE を用いた。これは分子量が異なる 12 点の PS 試料セットで、各溶出ピーク時間から三次式の回帰曲線を作成し、これを校正曲線とした。測定時間は 30min とした。

日を変えて校正曲線を 2 回作成し比較したところ、異なった回帰式が得られた。これはピーク時間の違い (ずれ) に起因するものと思われる。したがって、校正曲線の作成は測定の直前

が望ましい。標準 PS 試料のうち F-4 の溶出ピークを図 2 に示す。

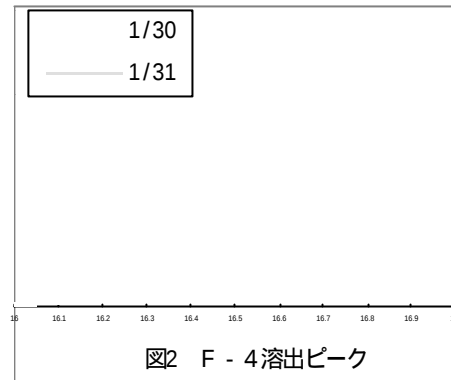


表2 標準試料の違いによる結果の比較

	RI		UV
	PS	PMMA	PS
M_w	2.45E+05	4.12E+05	2.45E+05
M_n	8.76E+04	1.20E+05	9.77E+04
M_w/M_n	2.80	3.42	2.51

表3 解析結果の比較

	RI		UV	
	Program	MS-Excel	Program	MS-Excel
M_w	2.45E+05	2.43E+05	2.45E+05	2.44E+05
M_n	8.76E+04	8.75E+04	9.77E+04	9.76E+04
M_w/M_n	2.80	2.78	2.51	2.50

< 測定条件 >

溶離液: THF

カラム: TSKgel GMHHR-H

カラム温度: 40

流量: 1.0ml/min 試料注入量: 50 μ l

また、標準試料として Polymer Laboratories 製 PL PMMA を用いた。これは分子量が異なる 10 点の PMMA 試料セットで、PS と同様に校正曲線を作成し、SRM 706 を測定・解析した。

測定装置は、GPC-8020 (TOSOH) を用いた。溶離液にはテトラヒドロフラン (以下、THF と略記) を用いた。1mg-sample/ml-THF 溶液を調製し、測定に供した。測定時間は 30min である。

各標準試料を用いて NIST SRM 706 の分子量、分子量分布を測定した結果を表 2 に示す。PMMA は紫外外部の吸収を持たないので、UV 検出器では測定できない。RI 検出器を用いた測定結果を比較すると、用いた標準試料により測定値が異なることがわかった。

溶出曲線のクロマトグラムを MS-EXCEL 上で処理することにより分子量ならびに分子量分布を計算し、装置の解析結果と比較した。結果を表 3 に示す。両計算値間での大きな値の違いは見られなかった。しかし M_n は公証値と異なり、検出器間でも異なった値となった。

2 - 2 SEC-MALLS による分子量測定

SEC を用いて未知試料の分子量を測定する場合、同一の組成、形状をもつ標準試料が入手できない場合がある。

SEC-MALLS では分離した分子を、RI と MALLS で検出することにより、絶対分子量が求められる。

MALLS は検出器のひとつで、試料セルの周囲にフォトダイオードアレイが配置されており、レーザー光を当て異なる 18 角度における散乱光強度を同時測定できる。

本実習では、DAWN DSP LASER PHOTOMETER (Wyatt Technology) を用いた。

未知試料の測定に先立ち、分子量既知の試料を用いて検出器を補正する必要がある。本実習では TSK standard POLYSTYRENE の F-4 を用いた。測定試料には、NIST SRM 705a を用いた。溶離液には THF とクロロホルムを用いて各々測定し、結果を比較した。

試料は 1mg-sample/ml-solvent となるように調製した。測定時間は 30min とした。結果を表 4 に示す。溶離液間で顕著な差はみられなかった。材料により、溶媒に対する溶解度が異なる。測定には適切な溶離液を選択する必要がある。

表4 SEC-MALLSによるSRM 705aの測定結果

solvent	THF	CHCl ₃	(公称値)
M _w	1.78E+05	1.80E+05	1.79E+05
M _n	1.77E+05	1.72E+05	1.71E+05
M _w /M _n	1.00	1.04	1.05

<測定条件>

MALLS温度：25

カラム：TSKgel GMHHR-H

カラム温度：40

流量：1.0ml/min 試料注入量：50μl

2 - 3 MALDI-TOFMS による分子量測定

MALDI-TOFMS は、試料マトリックスにレーザー光を照射することにより、イオン化し (MALDI)、その質量電荷比 m/z の違いにより、イオンの飛行する時間が異なることを利用して質量分析する (TOFMS) ものである。SEC や SEC-MALLS の測定時間は、一試料当たり 30~60min を要す。一方 MALDI-TOFMS による分子量の測定時間は、一試料当たり 3~5min である。絶対分子量が求められるが、分子量分布は狭くなる。生体高分子や合成途中の高分子の簡易的な分子量の測定に適当である。装置の概略を図 3 に示す。

測定装置は、KOMPACTMALDI (SHIMADZU)を用いた。測定試料には、TSK standard PS A-2500 を用いた。文献を参考にして Ag-TFA : Retinoic Acid:sample = 1:10:1 の割合で混合し⁵⁾、測定に供した。表 5 に結果を示す。一部を除いて、M_w は概ね一致した。しかし M_n は低値となり、その結果 M_w/M_n は高値と

なった。このことについて検討し、リフレクションパワーを上げれば良かったのではないかとと思われる。

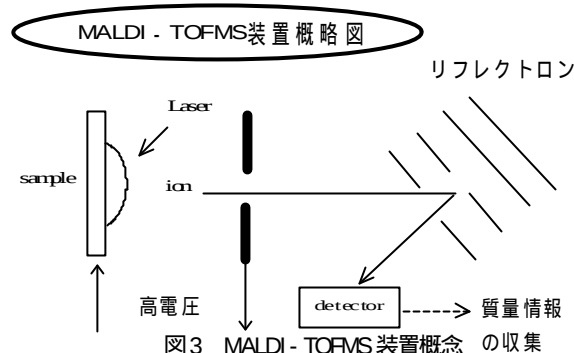


図3 MALDI-TOFMS装置概念の収集

表5 MALDI-TOFMSによる分子量測定結果

	パワー	M _n	M _w	M _w /M _n
1	80	2.32 E+03	2.62 E+03	1.13
2	70	2.29 E+03	2.62 E+03	1.14
3	80	1.95 E+03	2.41 E+03	1.23
4	70	2.22 E+03	2.60 E+03	1.17
5	70	2.20 E+03	2.53 E+03	1.15
6	80	1.99 E+03	2.42 E+03	1.22
7	80	2.18 E+03	2.53 E+03	1.16
8	80	2.23 E+03	2.56 E+03	1.15
9	80	2.14 E+03	2.50 E+03	1.17
10	80	2.27 E+03	2.55 E+03	1.12
表示値			2.50 E+03	1.05

2 - 4 SEC-MALLS によるPET 樹脂の分子量測定

容器包装に係る分別収集および再商品化の促進等に関する法律が平成 7 年 6 月に制定された。近年 PET 製ボトルの生産量が増大し、それに伴って排出される廃 PET のリサイクルが課題となっており、フレークやペレットなど成型原料や、エステル原料化が検討されている⁹⁾。

そこで SEC-MALLS による PET の分子量測定方法について、試料溶液の調製法や結果の解析法を検討した。

PET は表 6 に示す試料を用意し、測定に供した。IV とはフェノールテトラクロロエタン (6:4) 混合溶液中で測定した極限粘度に相当する値である。

溶離液には、ヘキサフルオロイソプロパノール（以下、HFIP と略記）を用いた。PET が、通常 SEC に溶離液としてよく用いられる THF やクロロホルムに溶解しないためである。また HFIP がカラムのゲルに吸着されるため、吸着防止剤として、Na-TFA を 5mM となるように添加した。約 4mg-sample/ml-solvent となるように試料溶液を調製した。24 時間振とう後、0.2 μm テフロン製フィルターでろ過し、測定に供した。一方、HFIP は PET や PMMA を溶解するが、PS は溶解しない。PET 試料の測定に先立って、shodex PMMA M-4.86 を用いて溶出遅れ容量と検出器の感度補正を行った。また HFIP

表6 供試試料

試料名		性状等
1	LR	IV = 1.0 白色 ペレット状
2	IV1.2	IV = 1.2 白色 ペレット状
3	IV1.4	IV = 1.4 緑色透明 バンド状
4	Y社バー ジン材	白色 ペレット状
5	280 加 熱成形品	試料4を板状に加工 無色透明
6	市販PET ボトル粉 砕片	白色 フレーク状

表7 PET分子量測定結果

試料	Mw	Mn	Mw/ Mn
1	9.06E+04	4.94E+04	1.83
2	9.90E+04	6.05E+04	1.64
3	1.70E+05	1.91E+04	8.90
4	8.43E+04	4.92E+04	1.71
5	6.34E+04	3.49E+04	1.82
6	4.59E+04	2.60E+04	1.77

< 測定条件 >

溶離液：HFIP

カラム：TSKgel GMHHR-H

カラム温度：40

流量：0.5ml/min 試料注入量：100μl

MALLS温度：40

の粘度が THF やクロロホルムに比べて高く、沸点が低いことから表中の測定条件を設定した。流量の減少に伴い、測定時間は60minとなった。PETの分子量測定結果を表7に示す。

試料1~3については、IV値が高くなるほど、 M_w が高くなる傾向がみられた。また、バージン材である試料4に比べて、加工品である試料5の M_w は低値であった。これは成型時に受ける熱履歴によるものと思われる。分子量の低下により機械的特性が低下する⁷⁾。

PETのクロマトグラムは低分子側にすそを引いていた。これは多分散なためである。解析時ベースラインと積分する領域により、 M_w が異なった値を示した。

またクロマトグラムには、主なピークの他に小さなピークが確認された。これは環状オリゴマーの特徴的なピークである。こ

の理由として、PET中に環状オリゴマーが一定程度存在していることが挙げられる。これは成型段階で必然的に発生する（熱平衡）成分であるといわれ、特に環状3量体が多く存在する。

良溶媒中の屈曲性高分子の場合、回転半径（R.M.S. Radius）の分子量依存性は、

$$R_g \propto M^{0.6-0.58}$$

の関係が成立すると予想されている。この関係が見られると測定が正常であるという傍証になる。

このように PET の分子量測定は、適切な解析条件を検討する必要がある。

3 結 言

高分子材料の分子量測定方法はいくつかあり、試料や装置の特徴を考慮して選択する必要がある。本実習において使用した装置については、以下の三点が挙げられる。

- (1)SEC は、標準試料換算の相対分子量が求められる。
- (2)SEC-MALLS は、絶対分子量が求められる。
- (3)MALDI-TOFMS は、絶対分子量が求められる。生体高分子や簡易的な分子量測定に適当である。

本実験の実施にあたり御指導頂いた、(独)産業技術総合研究所計測標準研究部門有機分析科高分子標準研究室の衣笠晋一室長、松山重倫氏、板倉正尚氏、島田かより氏に深く感謝いたします。

なお、本報告は平成13年度中小企業支援担当者研修課程1ヵ月コース「資源リサイクル技術」の実習として実施したものである。

文 献

- 1) 片山将道:高分子概論, 日刊工業新聞社 (1971)
- 2) GPC および GPC-MALLS 読本, 東ソー
- 3) 芝哲夫監修:機器分析のてびき(2), 化学同人 (1996)
- 4) 森定雄:サイズ排除クロマトグラフィー, 共立出版 (1991)
- 5) Charles M. Guttman et al.: Anal. Chem. **73**, 1252-1262 (2001)
- 6) 土居敬和:廃棄物学会誌 **13**(2), 81-90 (2002)
- 7) 日下石進ら:高分子論文集 **59**(1), 29-34 (2002)