

ディビジョン番号	13
ディビジョン名	高分子

大項目	2. 高分子の構造と物性
中項目	2-1. 基本物性の評価法
小項目	2-1-1. 化学構造・分子量

概要（200字以内）			
<p>クロマトグラフィー、核磁気共鳴分光法ならびに質量分析法は、有機化合物全般の構造決定と分析に不可欠であり、今後も一層の進歩が期待される。これらの測定法を合成高分子の特性解析（キャラクタリゼーション）に役立てるためには、低分子や生体高分子の場合とは異なるアプローチが必要である。高分子材料に要求される特性が日々高度化している現在、高分子の分子量をはじめとする構造パラメータの平均値だけでなく、それらの分布や連鎖の測定に基づく物性の理解が重要になっている。</p>	<div style="background-color: #e0f2f1; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p>高分子の一次構造解析（モレキュラーキャラクタリゼーション）</p> </div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-right: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>平均分子量と分子量分布 共重合組成と連鎖構造</p> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> <p>立体規則性、幾何異性 末端基、分岐、異種結合</p> </td> </tr> </table> <div style="background-color: #e0f2f1; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p>主要な測定法の適用範囲と期待される今後の発展</p> </div> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>クロマトグラフィー</b> — 分子量分布測定、混合物の分離 検出器の多様化（光散乱検出器など）と高感度化 測定時間の短縮、MSとのオンライン化</li> <li>2. <b>核磁気共鳴分光法（NMR）</b> — 化学構造決定と定量 パルス磁場勾配関連技術（DOSYなど）の発展 クライオプローブシステムの普及による高感度化</li> <li>3. <b>質量分析法（MS）</b> — 分子量測定、分子種の特定 ソフトイオン化技術のさらなる発展 質量分解能の向上（フォーリエ変換型MSなど）</li> </ol>	<p>平均分子量と分子量分布 共重合組成と連鎖構造</p>	<p>立体規則性、幾何異性 末端基、分岐、異種結合</p>
<p>平均分子量と分子量分布 共重合組成と連鎖構造</p>	<p>立体規則性、幾何異性 末端基、分岐、異種結合</p>		
現状と最前線			
<p>エレクトロニクスやバイオメディカル、航空宇宙分野をはじめとして、先端的な用途に用いられる高分子材料は、その要求特性の向上が日々求められており、それを満たす高分子の化学構造はますます複雑になっている。現在の高分子特性解析（モレキュラー・キャラクタリゼーション）は、このような実用高分子のスピーディーな技術開発に必ずしも対応できていない。この分野における企業と大学・公的研究機関との連携強化が望まれる。</p> <p>現在、高分子特性解析の主要な方法は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、核磁気共鳴分光法（NMR）ならびに質量分析法（MS）である。</p> <p>高分子の HPLC に係る要素技術は着実に進歩しており、その主たる方向は、①検出器の多様化と高感度化、②測定時間の短縮による「ハイスループット」化の2つである。とくに、高分子の平均分子量と分子量分布の測定に多用されるサイズ排除モードの HPLC（SEC）において、多角度レーザー光散乱検出器（MALLS）が普及し、従来に比べてより信頼性の高い分子量の測定値と、分岐度や高分子鎖の形状に関する情報が容易に得られるようになったことは重要な進歩である。HPLC と NMR や MS を直結し、一度の測定でより多くの構造情報を得る測定法の進展も注目される。また、SEC 以外の分離モードとして、吸着モードならびに臨界吸着モードの分離に関する研究が進み、実用的な高分子特性解析への応用が始まっている。このような分離モードの実用化には、蒸発光散乱検出器（ELSD）の発達と普及が貢献している。分離カラムの</p>			

高性能化は送液系の小型化を促進し、測定時間の短縮と溶媒消費量の削減が進んでいる。

NMR による生体高分子の構造解析はここ 20 年あまりで高度に発展し、2002 年のノーベル化学賞に結びついたことはまだ記憶に新しい。この発展を支えた超伝導磁石の高磁場化は 1 GHz を目前に足踏状態が続いており、現在はクライオプローブの導入による感度向上、パルス磁場勾配技術 (PFG) ならびに分光計の電子工学で着実な進展がみられる。これらの NMR 技術の進歩は、合成高分子の特性解析の高度化にも寄与している。例えば、ppm レベルの末端基や不規則構造の同定と定量、5 連子以上の立体規則性の同定と定量などが、近年の精密合成技術の進歩に大きく貢献している。しかし、生体高分子の解析技法がそのまま合成高分子に適用できるわけではない。NMR の対象となる大部分の生体高分子は単一の化学種であるのに対して、合成高分子は多数の化学種の複雑な混合物だからである。冒頭で述べた実用高分子の高度化は、混合物の構造パラメータの平均値にとどまらず、分布や連鎖の解析を必要としている。この意味で、HPLC と NMR を組み合わせた LC-NMR 法、ならびに、PFG を利用して混合物のスペクトルを分離する DOSY 法と呼ばれる新しい手法の発展が期待されている。

2002 年ノーベル化学賞のもう一つの対象となった、生体高分子の MS は、合成高分子の特性解析にも大きなインパクトを与え、ここ数年の発展はめざましい。田中耕一氏が発見したマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法を用いることにより、平均分子量数千から数万の合成高分子について、精度の高い MS の測定結果が続々と報告されている。多くの合成高分子は重合同族体の混合物なので、原理的には、観測されたすべての分子イオンピークの強度比を測定することで平均分子量が計算できる。しかし、MALDI によるイオン化効率には分子量依存性があるため、その補正法に関する研究が進められている。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法などの方法を用いた合成高分子の MS に関する研究も盛んである。分光計技術も飛躍的に進歩しており、質量分解能 20000、質量精度 10 ppm の飛行時間型 (TOF) MS が市販されはじめた。高分子試料に含まれる化学種の質量数が正確に測定できることにより、末端基や異種構造の決定が容易に行えるようになりつつある。高分子特性解析における HPLC と MS とのオンライン化 (LC-MS) も始まっており、今後の発展が大いに期待される。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

3 元共重合体などの複雑なポリマーに適用できる構造解析法の進歩、DOSY-NMR 法によるポリマーの構造解析に適したハードウェアとソフトウェアの進歩、より高質量の分子イオンピークをより効率よく発生できる新しいイオン化法の実現

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

NMR 用クライオプローブシステム、フーリエ変換型 MS の小型化と低価格化

#### キーワード

クロマトグラフィー、核磁気共鳴分光法、質量分析法、光散乱法、オンライン化

(執筆者： 右手 浩一)