

Mark-Houwink-Sakurada Plot (M-H Plot)解析

Mark-Houwink-Sakuradaの式

$$[\eta] = K \cdot M_w^\alpha$$



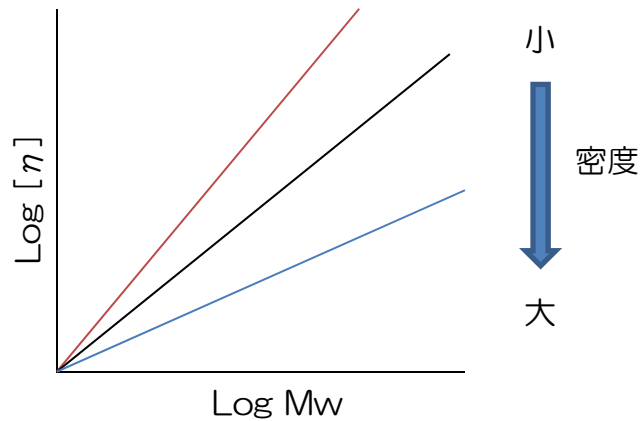
$$\log [\eta] = \underbrace{\log K}_{\text{密度}} + \underbrace{\alpha}_{\text{構造}} \log M_w$$

溶液中でのポリマー分子の状態

- $\alpha < 0.5$ 球体
- $0.5 < \alpha < 0.8$ 柔軟
- $\alpha > 0.8$ 棒状

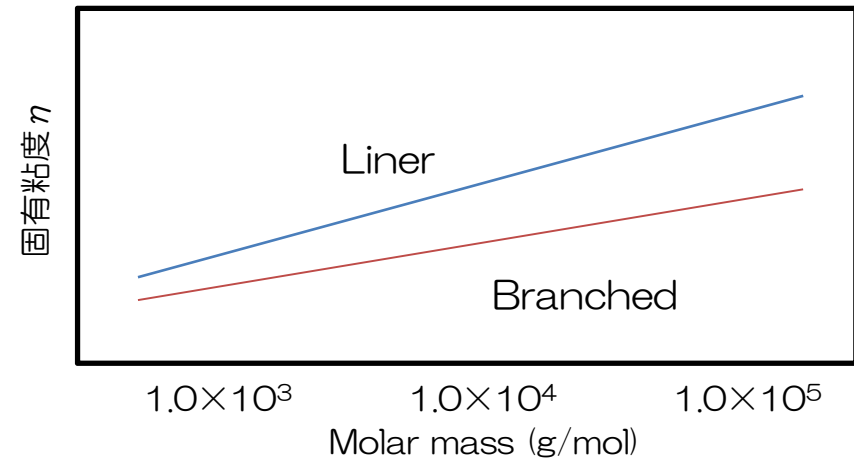


横軸を右クリックし、【Log M】を選択するとM-Hプロットになる。



- 勾配の変化は分岐を示す
- 同じ分子量でより高い固有粘度→低い密度
- y切片は繰り返しユニット（骨格構造）の多さ

Conformation plot



<<直鎖ポリマーと分岐ポリマーの測定例>>

光散乱測定原理

高分子溶液に光を照射するとその光と同じ波長で散乱(レイリー散乱)します。その散乱の強さ(散乱強度)は分子量の大きさに関係しますGPC測定のような非常に希薄な濃度条件下では光散乱強度、散乱角度、分子量の基本関係は以下の式で表せます。

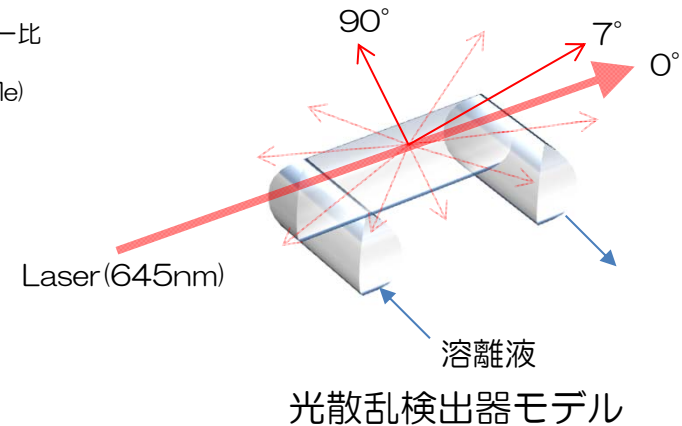
$$\frac{K^*c}{R(\theta)} = \frac{1}{[M_w P(\theta)]} + 2A_2c$$

R(θ): 散乱角度θでのレイリー比
 C: サンプル濃度(g/mL)
 Mw: 重量平均分子量(g/mole)
 A₂: 第二ビリアル係数
 K*: 光学パラメータ

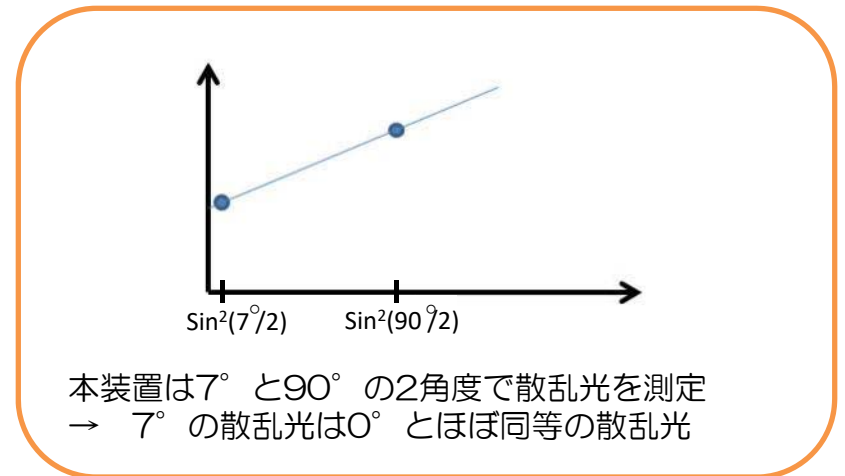
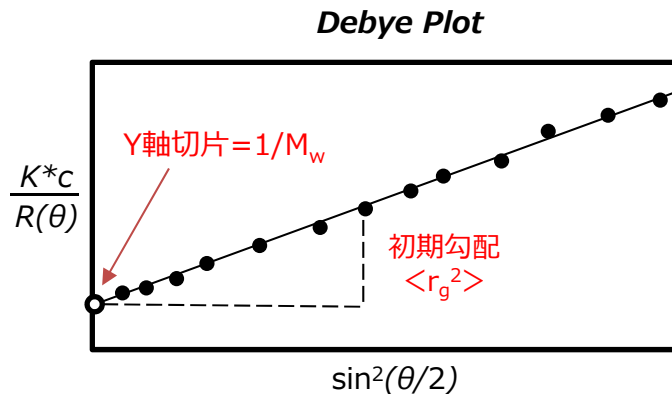
↓ 低濃度では第二項は無視できる

$$R(\theta) = K \cdot c \cdot M_w$$

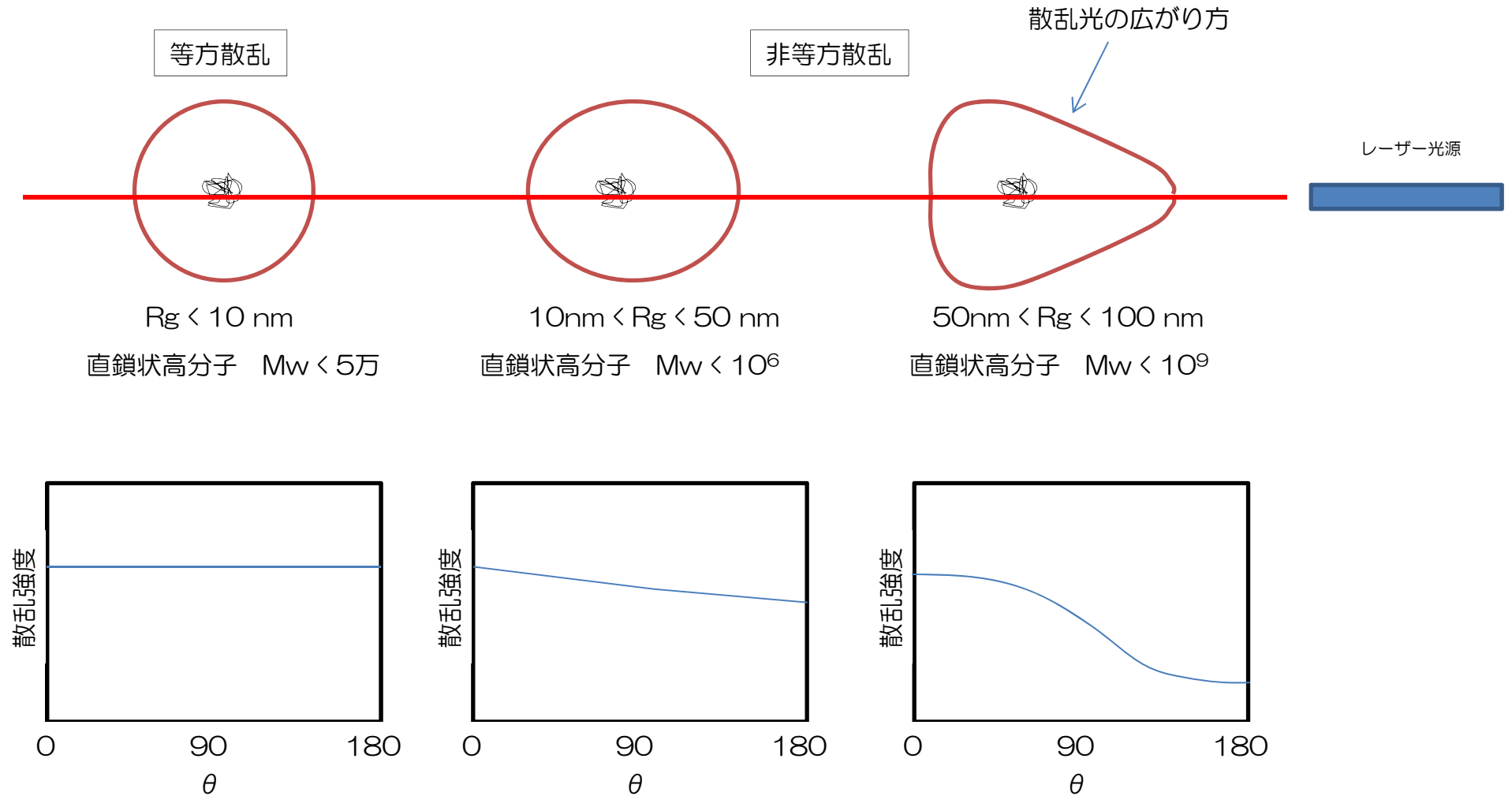
散乱光が検出できると絶対分子量が測定できる。



P(θ)は散乱光の角度依存性を示します。低角度ではこの変化は平均二乗回転半径$\langle r_g^2 \rangle$にのみ依存し、分子構造や分岐には依存しません。HPLC測定のような希薄濃度条件下での$K^*c/R(\theta)$と$\sin^2(\theta/2)$のプロットはその切片からMwが、低角での傾きからは$\langle r_g^2 \rangle$が求められます。



光散乱の角度依存性



➡ 角度依存性を測ると、分子量（粒子径）がわかる

流体力学的半径 (R_h) と慣性半径 (R_g) の関係

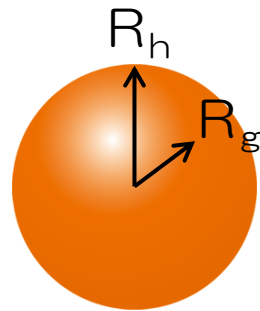
流体力学的半径 (R_h)

- 拡散係数の等しい球としての半径
- : 粘度から計算

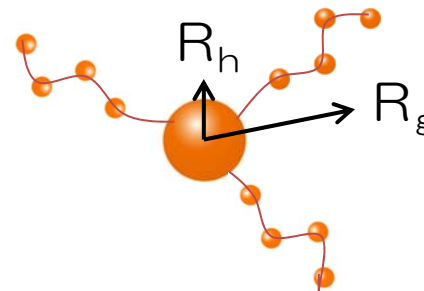
慣性半径 (R_g)

- 分子の重心からの距離を平均化
- : 光散乱から計算 (極低角度の光散乱強度は溶媒中のゴミ等、含有微粒子の影響を受けやすく、ノイズが大きい。本装置は極低角度を含む2角度で計算しており、十分に評価できない)

サイズ情報の違い (参考)



$$\rho = \frac{R_g}{R_h} = 0.77$$



$$\rho = \frac{R_g}{R_h} = 1.4$$

※論文レベル

各検出器シグナルと各パラメータの関係

$$RI \propto C \cdot dn/dc$$

$$Visc \propto C \cdot IV$$

$$LS \propto (C \cdot K_{opt} \cdot Mw \propto) C \cdot (dn/dc)^2 \cdot Mw$$

C：濃度

IV：固有粘度

Mw：絶対分子量

dn/dc：屈折率増分