

最新評価分析講座 (第2講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 93 [6], 189-193 (2020)

液体クロマトグラフィー～ポリマーの共重合体の組成分布解析～

香川 信之*†

* (株)東ソー分析センター四日市事業部 三重県四日市市霞1-8 (〒510-8540)

† Corresponding Author, E-mail: kagawa@tosoh-arc.co.jp

(2020年2月26日受付, 2020年4月3日受理)

要 旨

ポリマーの共重合体の構造解析にとって、分子量とともに組成解析が重要であるが、とくに最近では、従来から行われてきた平均組成解析だけでなく、組成分布、すなわち組成の分子量依存性解析の重要性が増加している。共重合体の組成分布解析のためには、溶媒グラジエントHPLCであるGPECが有効である。さらにGPECとSECを組み合わせた二次元HPLCを用いることによって、共重合体の詳細な組成分布解析が可能となる。本講座では、GPECや二次元HPLCを用いた共重合体の組成分布解析について解説する。

キーワード：GPEC, LCCC, 2D-HPLC

1. はじめに

ポリマーの構造解析において、平均分子量や分子量分布とともに、組成の解析は非常に重要である。とくに共重合体については、平均組成はもとより、その組成分布（組成の分子量依存性）の解析も重要視されている。

共重合体の組成解析については、従来からフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR法) や核磁気共鳴分光法 (NMR法)、あるいは熱分解GC/MS法などが用いられてきた。しかし、これらの方法では、あくまで対象試料の平均組成に関する情報しか得られないため、組成分布を得るためには、サイズ排除クロマトグラフィー (Size Exclusion Chromatography; SEC, またはゲル浸透クロマトグラフィー: Gel Permeation Chromatography; GPCとも呼ばれる) との併用が必須であった。たとえば、フローセルを内蔵したFT-IRをSECと組み合わせたSEC/FT-IRにより、スチレン-MMA-ブタジエン共重合体などの組成分布を解析した例¹⁾ や、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) の組成分布解析を行った例²⁾ が報告されている。また、NMRを検出器としたSEC/NMRにより、シリコンの組成分布を解析した例³⁾ や、SEC/NMRによりEPDMの組成解析を行った例⁴⁾ などが報告されている。

近年、共重合体の組成分布解析に高速液体クロマトグラフィー (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) が用いられるようになってきた⁵⁻¹¹⁾。

HPLCにはいくつかの分離モードが知られているが、高分子

化学の分野では、SECによる平均分子量、および分子量分布測定が最も広く用いられている。最近ではこれに加えて、試料とカラム充填剤との相互作用を利用して、ポリマーの組成や構造の違いに基づいて分離・分析する技術が注目されるようになってきた。そこで本講座では、ポリマーの組成や構造の違いに基づいた分離分析技術と、これを用いた共重合体の組成分布解析について解説する。

2. 相互作用を利用した 液体クロマトグラフィーによるポリマーの分離

ポリマーの液体クロマトグラフィーによる分離に関しては、次のように説明される^{12,13)}。

一般的な化学反応が進行するためには式 (1) が成り立つ。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 ΔG はGibbsの自由エネルギー変化、 ΔH はエンタルピー変化、 T は絶対温度、 ΔS はエントロピー変化である。固定相と移動相への溶質 (ポリマー試料) の分配係数 K は、式 (2) であらわされる。

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \dots\dots\dots(2)$$

式 (2) の右辺のうち、前者 (エンタルピー項) は相互作用の項、後者 (エントロピー項) はサイズ排除の項である。SECでは、溶質 (ポリマー) とカラムとの相互作用が生じないことが前提となるため、 $\Delta H=0$ となる。この場合は、図-1 (a) に示すように、分子量の高い成分から溶出し、分配/吸着のモードの場合は、 $\Delta S=0$ となるため、図-1 (b) に示すように、分子量の低い成分から溶出する。分子量の異なる単分散ポリエチレングリコール/ポリエチレンオキシド (PEG/PEO) を用いて得られた、サイズ排除モードと分配モードの分離例を図-2、図-3に示す。なお、図-3に示した分配モードでは、検出器として、蒸発型光散乱検出器 (ELSD) を用いた。

一方、式 (2) で $K=1$ (すなわち $\Delta G=0$) となる場合は、¹⁾臨



〔氏名〕 かがわ のぶゆき
〔現職〕 (株)東ソー分析センター四日市事業部
〔趣味〕 城模型製作
〔経歴〕 1987年、東京理科大学大学院理学研究科修士課程化学専攻修了。同年、東洋曹達工業 (株) (現: 東ソー (株)) に入社。2000年、(株)東ソー分析センター分社にともない、同社に転出、現在に至る。