

二次元HPLC法による共重合体の構造解析

香川 信之*†

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

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

(2015年2月16日受付, 2015年3月9日受理)

要 旨

溶媒グラジエントHPLC法を用いることにより, 高分子化合物について, 分子量分布に影響を受けずに組成分離を行うことが可能となる。さらに, これとサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を組み合わせた二次元HPLC法は, 高分子化合物の分子量と組成との関係を明らかにできる, 非常に有効な解析手法となる。本報では, 二次元HPLC法概要と, 高分子化合物のブレンド試料の分離, およびスチレン-メタクリル酸メチル共重合体の組成分布解析結果について解説する。

キーワード: 二次元液体クロマトグラフィー, 臨界吸着点, 溶媒グラジエントHPLC

1. はじめに

高速液体クロマトグラフィー (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) は, 液体を移動相として用い, 主として多孔質充填剤を固定相として用いる分離分析方法である。この方法は, 1960年代に高圧送液ポンプと多孔性充填剤を充填したカラムを用いた装置が用いられるようになって以降, めざましい発展を遂げてきた。

HPLCでは, 液体に溶解する物質であれば試料に制限はなく, ガスクロマトグラフィー (GC) では分析が困難な熱に不安定な物質や高沸点の化合物, さらにイオン性物質, 高分子化合物なども分析が可能である。このため, 一般的な有機化合物の定性, 定量分析はもとより, 高分子化学, 生化学, 合成化学など, さまざまな化合物の分離分析技術として幅広く用いられている。高分子化学の分野では, サイズ排除クロマトグラフィー (Size Exclusion Chromatography: SEC) による分子量, および分子量分布測定が最も広く用いられているが, 最近ではこれに加えて, 高分子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ている。

本報では, 高分子の組成や構造の違いに基づいた分離分析技術と, これを用いた二次元HPLC法について解説する。

2. HPLC 法による高分子の分離

2.1 臨界吸着点を用いた分離

液体クロマトグラフィーによる分離に関しては, 熱力学的に



〔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解析グループSEC・有機分析チームリーダー
 〔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, 同社に出向, 現在に至る。

は次のように説明される^{1,2)}。

一般的な化学反応が進行するためには式 (1) が成り立つ。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \dots\dots\dots(1)$$

ここで, Gは自由エネルギー, Hはエンタルピー, Tは絶対温度, Sはエントロピーである。固定層と移動層への溶質の分配係数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。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) では, 溶質 (試料) と固定層 (カラム充填剤) との間に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。また逆に, $\Delta S = 0$ の場合は, 純粋に相互作用のみによる分離となる。溶質が高分子化合物の場合, これら両者では高分子の溶出に対する分子量依存性が異なるため, 正反対の溶出挙動を示す。溶出に対する分子量依存性の模式図を Fig. 1 に示す。サイズ排除モードの場合 (Fig. 1 (a); $\Delta H = 0$) は, 分子量の高い成分から溶出し, 相互作用の分離モードの場合 (Fig. 1 (b); $\Delta S = 0$) は分子量の低い成分から溶出する。高分子化合物を一般的な分離条件において分離させる場合, 多くは

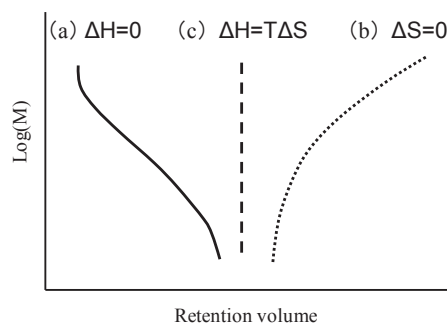


Fig. 1 Chromatographic behavior molar mass versus retention volume in three separation modes. (a) SEC mode, (b) adsorption mode, (c) critical mode.