

高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

加 藤 芳 男
木 戸 士 隴
山 本 学
橋 本 勉

High-Speed Gel-Permeation Chromatography

Yoshio KATOH
Shiroh KIDO
Manabu YAMAMOTO
Tsutomu HASHIMOTO

High-speed gel-permeation chromatography (GPC) has been investigated using columns packed with polystyrene gels of 5μ diameter. Monodisperse polystyrene standards were measured on the columns of 2 ft length and 0.305 in. inner diameter at a flow rate of 2.5 ml/min. The molecular weight distribution of a polymer mixture was determined in less than 10 min with the same accuracy as by the conventional GPC. Such short analysis time may enable one to use high-speed GPC for in-plant quality control.

1. 緒 言

GPC が急速に発展した理由の一つは測定の迅速さであり、従来の GPC の場合一試料の測定は 4~5 時間で終了する。しかし、測定時間をより短縮することが望まれ、多くの研究が行なわれてきた。測定時間を短縮するためにまず考えられる方法は、流速を上げることとカラムを短かくすることであろう。しかし、両者とも必然的に分解能の低下をきたし、従来の GPC 用カラムでは実用に耐えなかった。しかし、粒子径の小さいゲルを充填した高分解能カラムを使えば、カラムを短かくし、流速を上げて従来の GPC と同程度の分解能を示すことが期待できる。たとえば、直径 5μ のゲルを充填したカラムの場合、低分子量化合物に対する理論段数は 1 フットあたり約 10,000 段であったり。従来の GPC 測定では、1 フットあたり 1,000 段程度のカラムを 16~20 フィートの長さで使用しているから、総理論段数は 16,000~20,000 段ということになり、2 フィートの長さの高分解能カラムと同等になる。

ここでは、2 フィートの長さの高分解能カラムを使っ

て単分散ポリスチレンの高速 GPC 測定を行ない、その分解能を検討する。

2. 実 験

GPC 測定は HLC-801 を使い、 25°C 恒温室中で行なった。カラムは、直径 5μ で公称孔サイズが 10^6 , 10^4 , 10^3\AA であるポリスチレンゲルの 61:18:21 (体積比) の

Table 1 Standard polystyrene samples

Designation	Batch No.*)	Molecular weight*)
P S-05	11 a	4,800
P S-1	8 b	10,000
P S-2	2 a	19,800
P S-5	7 a	51,000
P S-11	4 b	110,000
P S-20	1 c	200,000
P S-50	5 a	498,000
P S-86	6 a	860,000
P S-180	14 a	1,800,000

*) Manufacturer's data (Pressure Chemical Co.).

混合物を充填した、長さ1フット、内径0.305インチのものを2本使用した。溶媒には THF を使用し、流速は 2.5 ml/min とした。試料溶液注入量は 0.05 ml, 溶液濃度は 1 mg/ml とした。

測定試料は Table 1 に示すプレッシャーケミカル社製単分散ポリスチレンである。

3. 結果と考察

ベンゼンで測定したカラム系の総理論段数は23,000段であった。この理論段数は分解能が平均以上の従来の

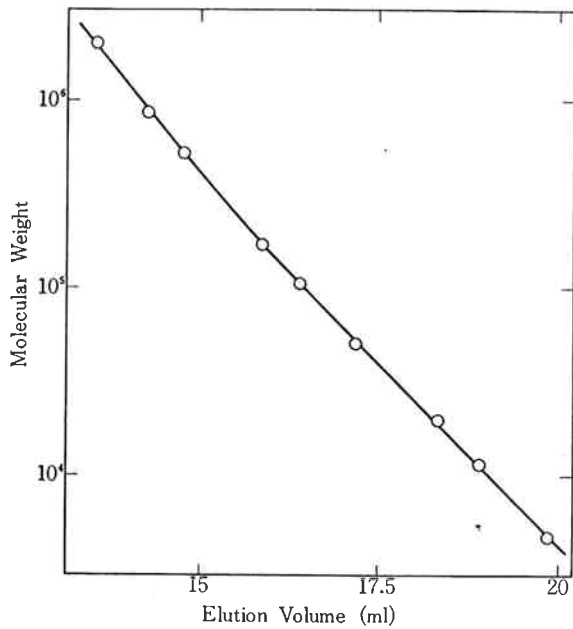


Fig. 1 Calibration curve of the column set for polystyrene**)

Table 2 M_n , M_w , and M_w/M_n of standard polystyrene samples calculated from fast GPC measurements

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$M_w/M_n^{*)}$
P S-05	0.42	0.47	1.11 ₃	—
P S-1	1.07	1.16	1.08 ₃	—
P S-2	1.79	1.96	1.09 ₃	1.109
P S-5	4.83	5.20	1.07 ₅	1.090
P S-11	9.8	10.4	1.05 ₆	—
P S-20	15.5	16.6	1.07 ₁	—
P S-50	42.2	48.8	1.15 ₇	—
P S-86	74.3	85.0	1.14 ₄	1.160
P S-180	104	157	1.51 ₄	2.451

*) Determined by ordinary GPC.²⁾

GPC 用カラムに匹敵する。ポリスチレンに対する検量線を Fig. 1 に示す。単分散ポリスチレンの溶出曲線を Fig. 2 に示す。測定流速は 2.5 ml/min であるから、分子量が最も低い試料 P S-05 でも 10分以内に測定が終了していることがわかる。

この検量線と溶出曲線とから計算した M_n , M_w を Table 2 に示す。Table 2 には Tung と Runyon が従来の GPC で同一試料を測定した結果も示してあるが²⁾, 高速 GPC で得られた M_w/M_n の方が少し小さい。これは、10分以内の測定時間で、従来の GPC と同程度の分解能が得られたことを示している。したがって、従来の GPC でも分解能が問題にならなかったような分子量分布の広い試料に対しては、直径 5 μ 程度のゲルを充填したカラムを使用すれば、10分以内の測定時間

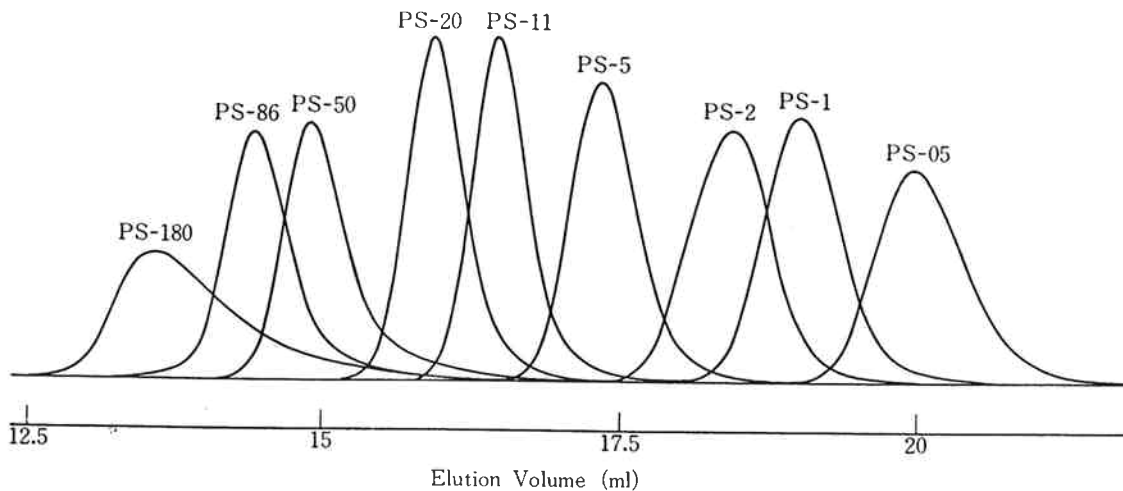


Fig. 2 GPC elution curves of standard polystyrene samples**)

** J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., Vol. 12, No. 7, Page 1344, 1345 (1974). から転載

で精度よく分子量分布が決定できることになり，GPC
による高分子製造の工程管理も可能であろう。

文 献

- 1) Y. Katoh, S. Kido, and T. Hashimoto; *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **11**, 2329 (1973).
- 2) L. H. Tung and J. R. Runyon; *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 2397 (1969).