

多分散型細孔径 GPC 用充填カラム TSK-GEL MultiporeH シリーズの開発

徳永邦行
森山弘之

TSK-GEL MultiporeH Series for Gel Permeation Chromatography — Evaluation and Application —

Kuniyuki TOKUNAGA
Hiroyuki MORIYAMA

Size-exclusion chromatography (SEC) has been used widely and routinely for determining molecular mass distribution and mass average of polymers. Commonly used SEC columns are packed with a mixture of packing materials of different pore size distribution, so the chromatograms of polymers obtained on these columns often show inflectional patterns, making it difficult to determine molecular mass distribution with good reproducibility.

SEC analysis of cationic polymers using tetrahydrofuran (THF) or chloroform as the eluent is infeasible due to the interaction between the packing materials and the polymers. Now, we have developed three new types of columns packed with porous polystyrene gels of a broad pore size distribution, *i.e.*, TSKgel MultiporeH_{XL}-M, TSKgel MultiporeH_{HR}-M HT and TSKgel MultiporeH_{XL}-M C. TSK-GEL MultiporeH series show excellent linearity in calibration and no inflection is observed on the SEC chromatograms obtained. Separation of cationic polymers has been effected successfully by SEC on the column of TSKgel MultiporeH_{XL}-M C using THF as the solvent. In this paper, the characteristics as well as several SEC applications of these new types of packing materials, TSK-GEL MultiporeH series, have been presented.

1. はじめに

高分子材料の特性評価のために平均分子量および分子量分布を測定する方法として、間接法（相対法）であるにも関わらず迅速性、操作性および再現性が高い^{1), 2)}という理由からサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）が広く普及している。

SECにおいて、試料の分子量分布の正確性、精度および再現性を高めるためには、測定条件（測定溶離液、測定流速、試料濃度、試料負荷量³⁾、測定温度⁴⁾な

ど）の最適化、ハード上では高感度かつ安定性に優れた検出器および定流量性の高い送液ポンプの採用⁵⁾および較正曲線の直線性に優れ、かつサイズ排除効果以外の二次的要因（イオン的相互作用^{6), 7)}による吸着や反発現象、水素結合性⁸⁾など）が起きないカラムの選定、さらにはデータ処理におけるベースラインや主ピーク終始点の設定統一化⁹⁾などが重要な項目である。

これらの中でも、とりわけ高分離能で広い分子量分画範囲に直線性の優れた較正曲線を有し安定性の高い

SECカラムを採用することは非常に重要なことである。

一般に高分子材料は、分子量分布を持っているため SEC測定においては、細孔径の異なったグレードの複数本、あるいは細孔分布の異なる数種の充填剤を混合した、いわゆるミックスカラム^{7), 10)~12)}を複数本接続する方法が多用されている。

しかし、これら何れの方法においても、フェノール樹脂、アクリル樹脂やエポキシ樹脂などの高分子試料のSECクロマトグラムに凹凸が観察され、試料の分子量分布の測定精度や測定再現性に影響を及ぼすことが予想された。この凹凸部分は、使用したカラム（充填剤）の排除限界分子量に相当する部分に見られ、不連続な局部的に歪みのある細孔分布曲線に起因すると考えられた^{13)~15)}。

また、当社ではアニオノ性およびノニオノ性の試料に対して正常な測定が行えるように設計したSECカラムを販売しているが、カチオノ性を有した試料を通常多用されるテトラヒドロフラン（THF）やクロロホルム（CHCl₃）のような単一溶離液で測定しようとするとカラムとの相互作用のため吸着や反発などの現象が観られ、正常なSEC測定が不可能な状況にある。

したがって、カチオノ性の試料を測定する方法としては、各種の溶離液を使用したり溶離液中に臭化リチウム（LiBr）のような塩やアミンなどの塩基を添加して吸着現象を制御する方法が提案されている^{16)~19)}。

今回、我々は、單一粒子内に幅広い細孔径を持ち、一種類の充填剤で直線性に優れた較正曲線を有した新しいタイプの多分散型細孔径SEC用充填剤でアニオノ性およびノニオノ性試料に対応したTSKgel Multipore H_{XL}-M、カチオノ性試料専用カラムとしてTSKgel MultiporeH_{XL}-M Cおよび高温SECに適したTSKgel MultiporeH_{HR}-M HTの三種類のカラムを開発した。

ここでは、これらのカラムの基本的性質、特徴および応用例について述べる。

2. MultiporeHの特徴

[1] 充填剤

J.C. Mooreが紹介した合成法²⁰⁾をベースとした従来の有機溶媒系SEC充填剤は、比較的狭い細孔径分布を有するものであり、一般に分子量分布を持つ高分子材料のSEC測定には、細孔径の大きさの異なる充填剤を組み合わせる必要がある。この方法ではFig. 1の模式図に示したように合成された較正曲線上に歪曲あるいは段差部分が現われ、これがクロマトグラムの凹凸

現象として観察される。

これに対し、今回開発したMultiporeHシリーズは、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基材とし、特殊な細孔制御法で一つの粒子内に幅広い細孔径分布を有するように調製した充填剤である。Fig. 2の模式図およびFig. 3の走査型電子顕微鏡（SEM）写真に示すようにMultiporeHは、一種類の充填剤で広い分子量分画範囲を有する充填剤である。

Fig. 4には、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと市販品のミックスカラム充填剤のSEM写真を比較した。市販品は、いくつかの異なった充填剤を混合していることがわかり、高分子試料のSEC測定においてクロマトグラムの凹凸が推測できる。

水銀ポロシメーターによるTSKgel MultiporeH_{XL}-Mと現行ミックスカラムTSKgel GMH_{HR}-Mの細孔分布データをFig. 5に示す。

この結果より、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mは、0.02 μm ~0.1 μmの広い細孔径範囲に細孔容積が大きく、またTSKgel GMH_{HR}-Mに比べ特に0.01 μm ~0.05 μmと0.1 μm ~0.6 μmの範囲で大きい細孔容積を持っていることがわかる。このような細孔分布特性の違いがSEC測定における試料のクロマトグラムの凹凸に現われてくると考えられる。

[2] 充填カラム

スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を基材としたMultiporeHシリーズには、Table 1に示すようにタイプの異なる三種類の充填剤を用意している。

高分離能を追求したTSKgel MultiporeH_{XL}-M、架橋度を高め高温測定での安定性を重視したTSKgel MultiporeH_{HR}-M HTおよびカチオノ性を有した疎水性ポリマー測定専用カラムとしてTSKgel Multipore H_{XL}-M Cは、いずれも多分散型細孔径充填カラムである。

これらのカラムの交換可能な溶媒をTable 2に示す。TSKgel MultiporeH_{XL}-MおよびTSKgel MultiporeH_{XL}-M Cは、同等の溶媒交換性であり、ジメチルホルムアミド（DMF）のような特殊溶媒にも対応したカラムも用意している。また、TSKgel MultiporeH_{HR}-M HTは、ポリオレフィンの測定溶媒として使用されるクロルベンゼン類に溶媒交換可能としている。

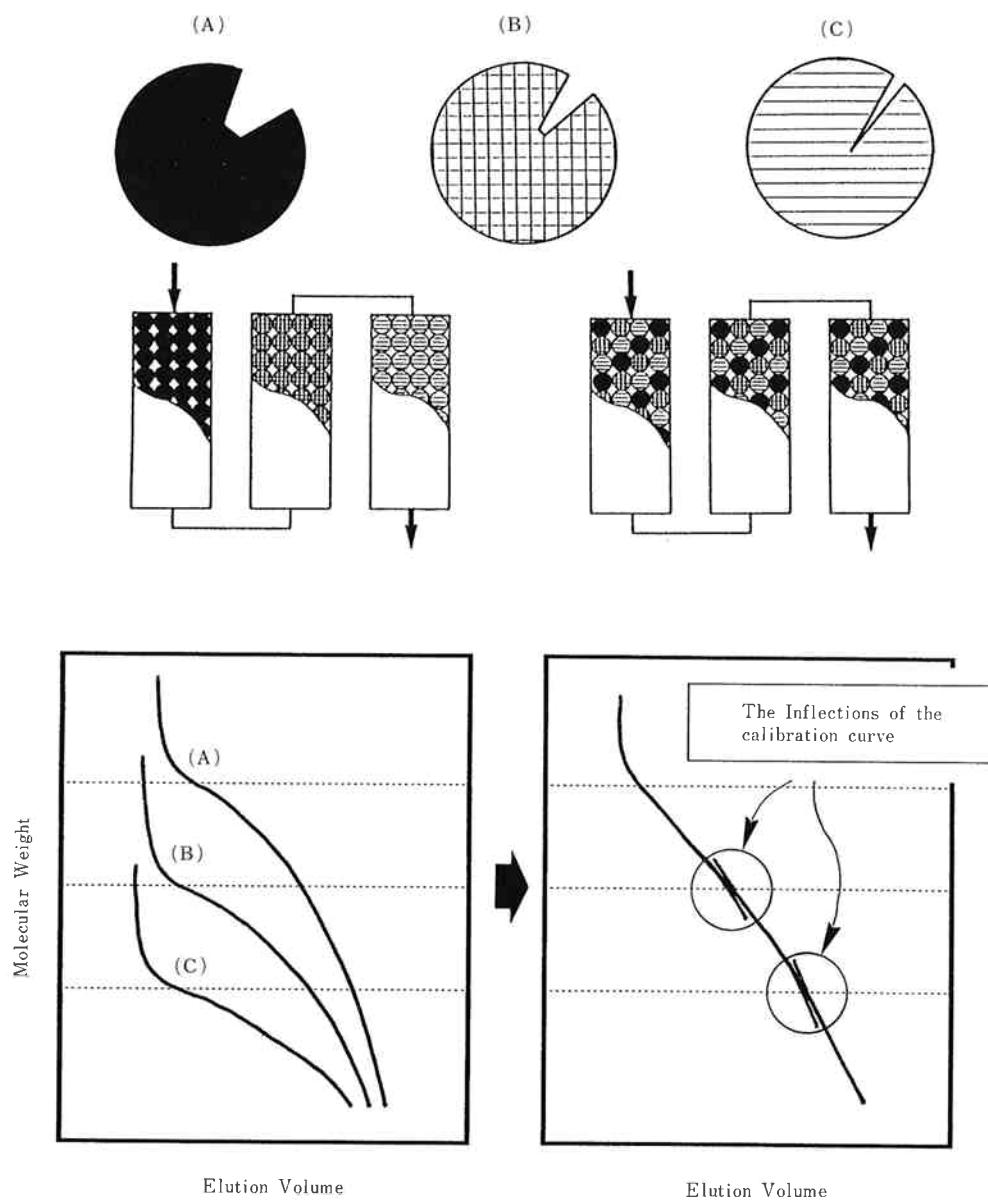


Fig. 1 Schematic representation of calibration curves of conventional SEC packings.

- (A) Large pore size packings
- (B) Middle pore size packings
- (C) Small pore size packings

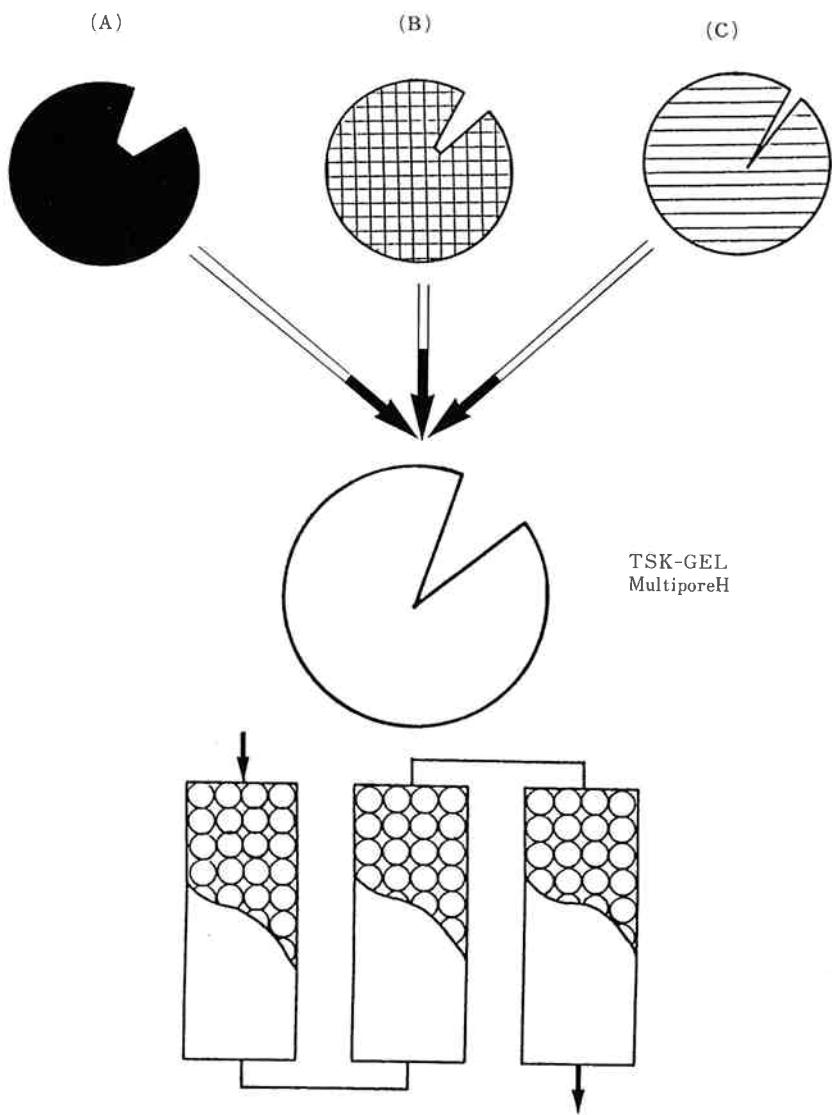


Fig. 2 Schematic representation of TSK-GEL MultiporeH packings.

- (A) Large pore size packings
- (B) Middle pore size packings
- (C) Small pore size packings

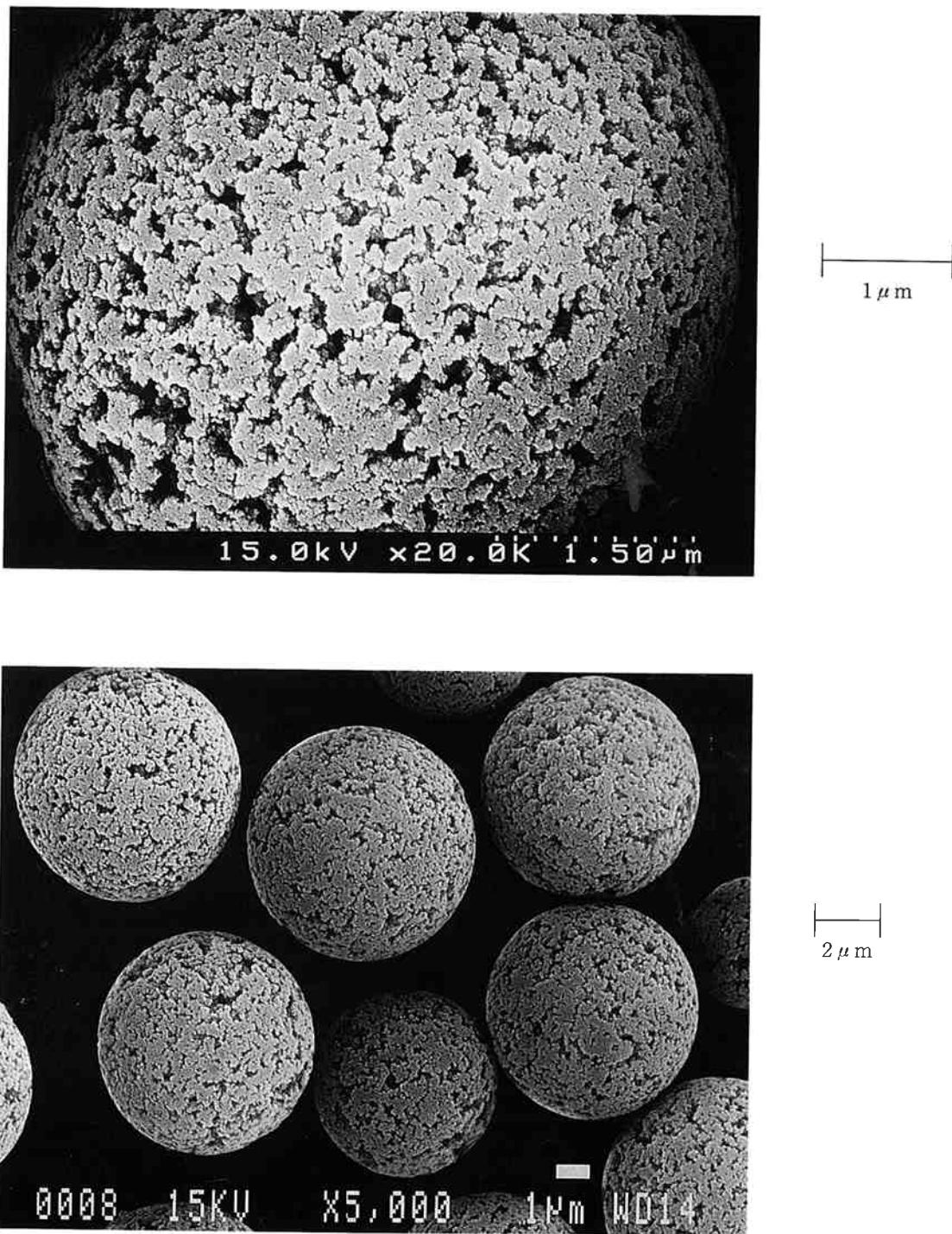


Fig. 3 SEM Photographs of TSKgel MultiporeHXL-M.

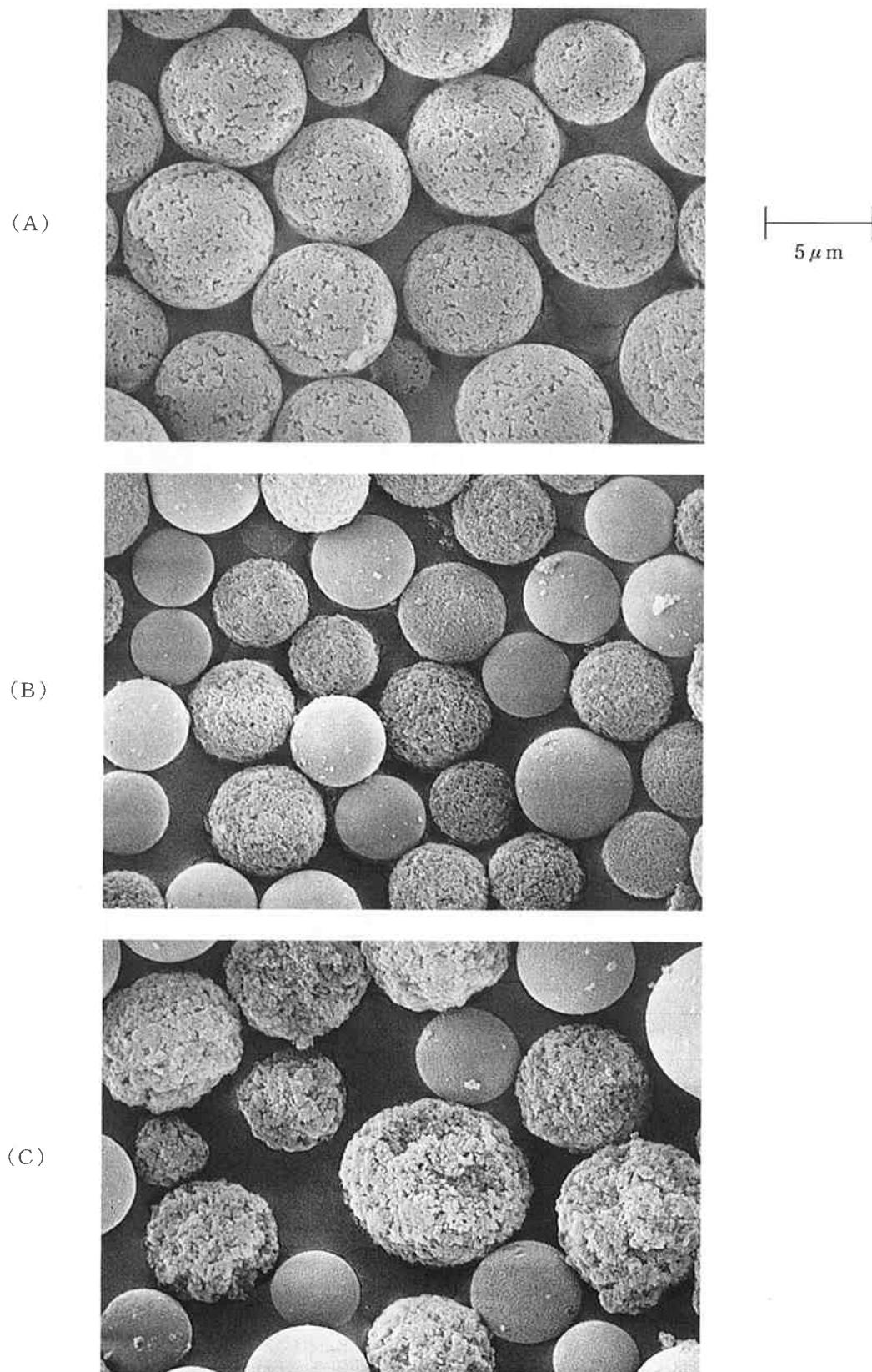


Fig. 4 SEM Photographs of TSKgel MultiporeH_{XL}-M, TSKgel GMH_{HR}-M and commercial MIX column.

(A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M

(B) TSKgel GMH_{HR}-M

(C) Commercial MIX column

3. 基本的性質

[1] 細孔分布特性

(1) 較正曲線

TSK-GEL MultiporeHシリーズの標準ポリスチレンによる較正曲線をFig. 6に示す。

TSKgel MultiporeH_{XL}-MとTSKgel MultiporeH_{XL}-M Cは、溶離液にTHFを用い、TSKgel MultiporeH_{HR}-M HTでは、135°Cのo-ジクロロベンゼン(ODCB)での結果である。

また、Fig. 7にはTSKgel MultiporeH_{XL}-Mと市販品のミックスカラムの較正曲線を示す。TSKgel MultiporeH_{XL}-Mは、現行のミックスカラムに比べ較正曲線の傾きが緩やかであり、直線性にも優れた高性能なカラムであることがわかる。

TSKgel MultiporeH_{XL}-Mにおける較正曲線の測定流速依存性および測定温度依存性を検討した結果、測

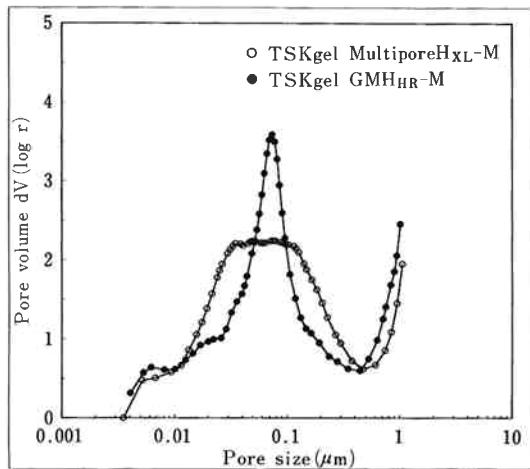


Fig. 5 Pore size distribution of TSKgel MultiporeH_{XL}-M and TSKgel GMH_{HR}-M.

Table 1 Characteristics of TSK-GEL MultiporeH series

Grade	Exclusion Limit (Polystyrene)	Theoretical* ¹ Plate (TP/30cm)	Particle Size (μm)	Shipping Solvent
TSKgel MultiporeH _{XL} -M	2×10^6	16,000	5	THF* ²
TSKgel MultiporeH _{HR} -M HT	2×10^6	16,000	5	ODCB* ³
TSKgel MultiporeH _{XL} -M C	2×10^6	16,000	5	THF* ²

* 1 : Conditions

Column size : 7.8mmID*30cm
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 25°C
Detection : UV 254nm
Sample : Dicyclohexyl Phthalate

* 2 : Tetrahydrofuran

* 3 : o-Dichlorobenzene

Table 2 Solvent exchangeability of TSK-GEL MultiporeH series

Grade	Solvent
TSKgel MultiporeH _{XL} -M	Toluene, Xylene, Chloroform, Benzene Dichloromethane, Dichloroethane
TSKgel MultiporeH _{HR} -M HT	Chlorobenzene, Trichlorobenzene
TSKgel MultiporeH _{XL} -M C	Toluene, Xylene, Chloroform, Benzene Dichloromethane, Dichloroethane

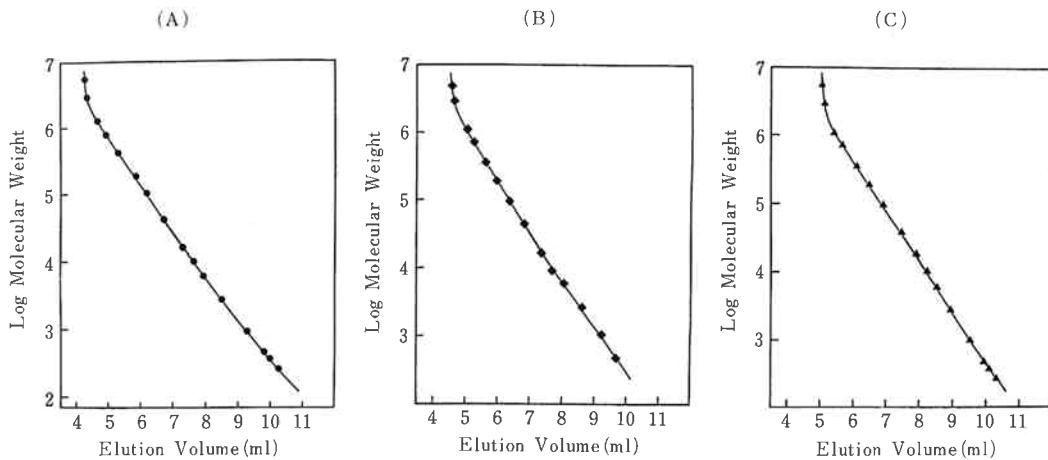


Fig. 6 Calibration curves of TSK-GEL MultiporeH series.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
 (B) TSKgel MultiporeH_{HR}-M HT
 (C) TSKgel MultiporeH_{XL}-M C
 Column size : 7.8mmID*30cm
 Eluent : (A)&(C) THF (B) ODCB
 Flow rate : 1.0ml/min
 Temperature : (A)&(C) 25°C (B) 135°C
 Detection : (A)&(C) UV 254nm (B) RI
 Sample : Polystyrene standards

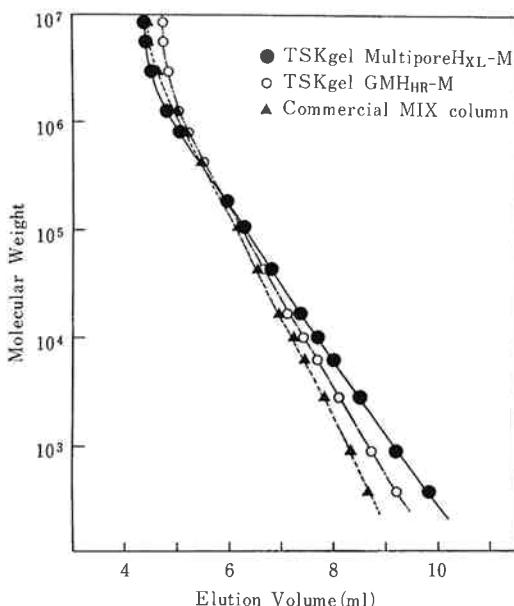


Fig. 7 Calibration curves of TSKgel MultiporeH_{XL}-M and commercial MIXED columns.

Conditions

Column size : TSK-GEL (7.8mmID*30cm)
 Commercial column (7.5mmID*30cm)
 Eluent : THF
 Flow rate : 1.0ml/min
 Temperature : 25°C
 Detection : UV 254nm
 Sample : Polystyrene standards

定流速および測定温度が較正曲線の直線性や傾きに及ぼす影響は小さかった。いずれの条件下でも良好な細孔分布特性を与えるので測定応用範囲が広いことが確認された。

TSKgel MultiporeH_{XL}-MとTSKgel MultiporeH_{XL}-M Cの較正曲線を、THF溶離液とCHCl₃溶離液での測定結果をFig. 8に示す。両溶離液ともに良好な較正曲線である。

(2) 細孔特性

TSK-GEL MultiporeHシリーズと現状のミックスカラムの標準ポリスチレンによる較正曲線から求められた細孔特性値の比較をTable 3に示した。

この表より、TSK-GEL MultiporeHシリーズは、直線性 (r^2) がより1に近く、また(b)の値が大きいことから傾きが緩やかであることがわかり、現状のミックスカラムに比べ優れた直線性および高分離性能を有したカラムである。

[2] 分離性能

(1) 理論段数および分離能の流速依存性

Fig. 9に、TSKgel MultiporeH_{XL}-MとTSKgel GMH_{HR}-Mによる測定流速とフタル酸ジシクロヘキシル (DCHP) の理論段数の関係を示した。またFig. 10には、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mによる測定流速と標

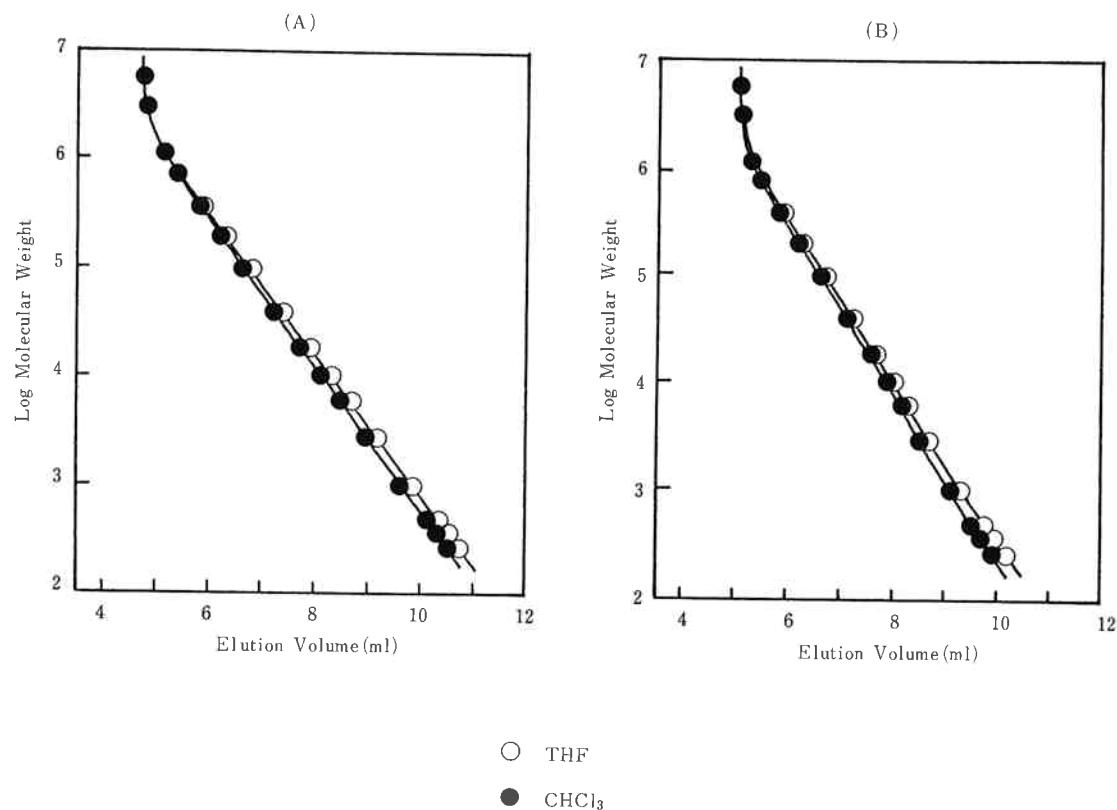


Fig. 8 Calibration curves of TSKgel MultiporeH_{XL}-M and TSKgel MultiporeH_{XL}-M C with polystyrene in THF and CHCl_3 .

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
 (B) TSKgel MultiporeH_{XL}-M C
 Column size : 7.8mmID*30cm
 Eluent : THF& CHCl_3
 Flow rate : 1.0ml/min
 Temperature : 25°C
 Detection : UV 254nm
 Sample : Polystyrene standards

準ポリスチレン混合物の分離能の関係を示す。

高分離を得るために、高分子試料では低流速測定が望ましいことがわかる。一方、低分子試料では0.8ml/min付近の比較的高流速が良いことがわかる。高分子試料は分子量分布を持っていることと測定時間の関係から実際には0.5~1.0ml/minが適正な流速として設定される。

(2) 試料注入量

TSKgel MultiporeH_{XL}-Mによる標準ポリスチレン混合物の注入量と分離能の関係をFig. 11に示す。この結果での最大試料注入量は、20 μl 程度であるが分子量分布を持つ実際の高分子試料の測定においては、少し多めの50 μl ~100 μl が選択される。

[3] クロマトグラム特性

TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと現状のカラムシステムによるエポキシ樹脂のクロマトグラムの比較をFig. 12に示す。現状品では、いずれの場合もクロマトグラムに凹凸が観察されるが、单一粒子内に幅広く細孔分布を有する新しいタイプの多分散型細孔径GPC用カラムTSKgel MultiporeH_{XL}-Mでは、この様な現象は観られず理想的でスムースなクロマトグラムを示している。

Fig. 13には、三種類のTSK-GEL MultiporeHシリーズによるエポキシ樹脂のクロマトグラムを示す。三者の性質は異なるが、いずれも多分散型細孔径GPC用カラムであるため、それぞれのクロマトグラムには凹凸は観察されない。

Table 3 Properties of TSK-GEL MultiporeH series and commercial columns

Column designation	Exclusion Limit (Polystyrene)	Mean Pore size $\Phi_m(\text{\AA})^{*1}$	Porosity (\epsilon)^{*2}	Calibration Linearity (r^2)^{*3}	Slope (b)^{*3}
TSKgel MultiporeH _{XL} -M	2×10^6	135	0.70	0.9993	-0.701
TSKgel MultiporeH _{HR} -M HT	2×10^6	135	0.70	0.9992	-0.753
TSKgel MultiporeH _{XL} -M C	2×10^6	135	0.70	0.9993	-0.730
MIX-BED Columns					
TSKgel GMH _{HR} -M	2.5×10^6	140	0.64	0.9991	-0.839
Commercial column (A)	4×10^6	160	0.60	0.9990	-0.932
Commercial column (B)	3×10^6	190	0.64	0.9981	-0.746

* 1 : The diameter of the probe molecules (Φ , in Å) was calculated from the equation given by Halász and Martin²¹

$$\Phi_m(\text{\AA}) = 0.62(Mw_{1/2})^{0.59}$$

Where $Mw_{1/2}$ is the gram-molecular weight of the probe

* 2 : $\epsilon = Vt - Vo / Vcol - Vo$

Where Vt is the total permeation volume, Vo is the void volume and $Vcol$ is the empty column volume

* 3 : Linearity(r^2) and slope(b) of calibration were calculated from the following equations

$$r^2 = \frac{a \cdot \sum Y + b \sum XY - 1/n(\sum Y)^2}{\sum Y^2 - 1/n(\sum Y)^2}$$

$$a = 1/n(\sum Y - b \sum X)$$

$$b = \frac{\sum XY - 1/n \sum X \cdot \sum Y}{\sum X^2 - 1/n(\sum Y)^2}$$

Y : $\log_{10}(Mw)$, X : Elution volume(ml)

$$y = a + bx$$

[4] 吸着特性

カチオン性の試料を、THFやCHCl₃単独溶離液で正常なSEC測定を行なうことは、容易ではない。

Fig. 14にTSKgel MultiporeH_{XL}-M Cと現状カラムによるカチオン性アクリル系樹脂のクロマトグラムを示す。

TSKgel MultiporeH_{XL}-M Cでは、この試料のSEC溶出を可能としているが、現状のカラムでは、いずれの場合も試料がカラムへの強い吸着現象のため溶出していない。

また、標準ポリスチレンと標準ポリ(2-ビニルピリジン)を用いて作成した較正曲線を比較したところ、標準ポリスチレンの較正曲線とカチオン性試料である標準ポリ(2-ビニルピリジン)の較正曲線が良く一致していることがわかった。

4. SEC測定

[1] TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと現状品による各種試料のSECクロマトグラムの比較

Figs. 15~16に、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと細孔分布の異なった4グレードのTSK-GEL H_{XL}カラムシステムによるフェノール樹脂とアルキド樹脂のSECクロマトグラムの比較を示す。TSK-GEL H_{XL}カラムシステムの場合は、いずれの試料においてもクロマトグラムに凹凸(←で示した)が観察された。これは、使用された各グレードの排除限界分子量部分に相当している。

Fig. 17には、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと細孔分布の異なった充填剤の混合比率を最適化し、較正曲線の直線性を良好にしたミックスカラムであるTSKgel GMH_{HR}-Mおよび他社ミックスリニアーカラムによるアクリル樹脂のクロマトグラムの比較を示した。較正

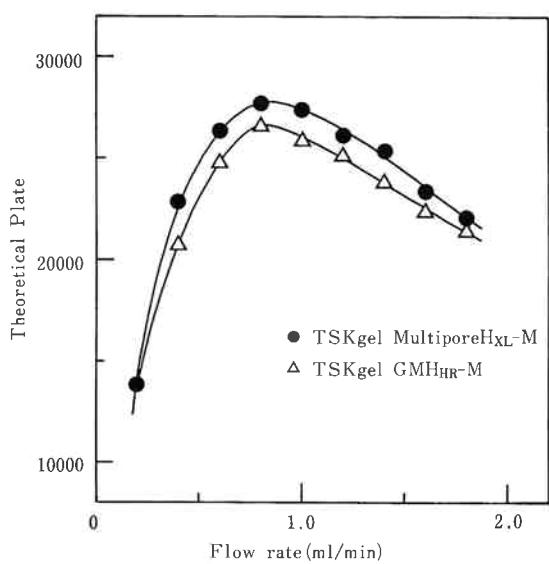


Fig. 9 The effect of flow rate on theoretical plate on TSKgel MultiporeH_{XL}-M and TSKgel GMH_{HR}-M.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cm
Eluent : THF
Flow rate : 0.2~1.8ml/min
Temperature : 25°C
Detection : UV 254nm
Sample : Dicyclohexyl Phthalate 20μl(0.1%)

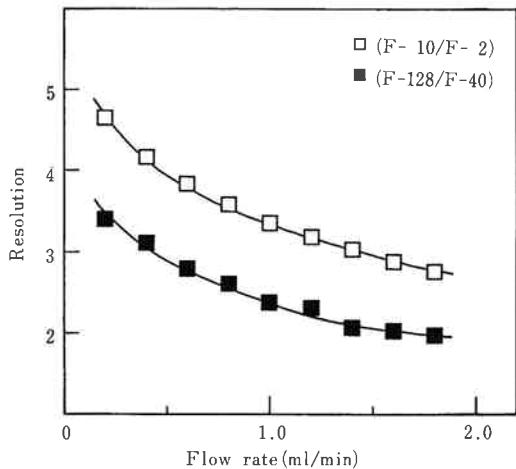


Fig. 10 Relationship between resolution and flow rate on TSKgel MultiporeH_{XL}-M.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cm
Eluent : THF
Flow rate : 0.2~1.8ml/min
Temperature : 25°C
Detection : UV 254nm
Sample : Polystyrene standards mixture 20μl
Sample concentration : F-128(0.02%)/F-40(0.05%)
F- 10(0.05%)/F- 2(0.1%)

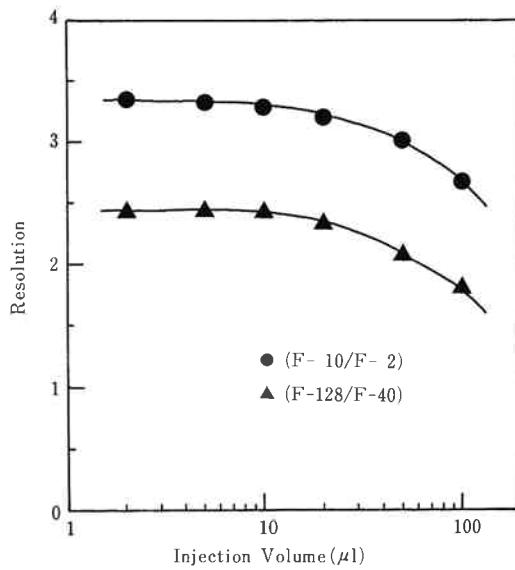


Fig. 11 Relationship between resolution and injection volume on TSKgel MultiporeH_{XL}-M.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cm
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 25°C
Detection : UV 254nm
Sample : Polystyrene standards mixture 2~100μl
Sample concentration : F-128(0.02%)/F-40(0.05%)
F- 10(0.05%)/F- 2(0.1%)

→ Inflections of the chromatograms

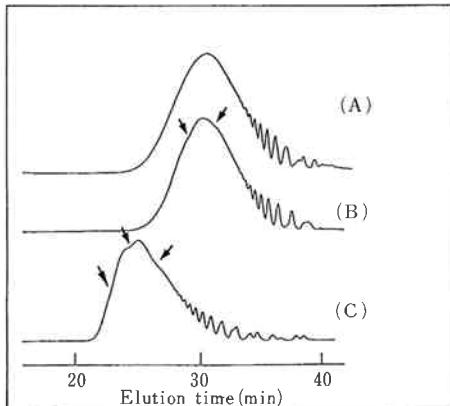


Fig. 12 Chromatograms of epoxy resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M and conventional columns.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
(B) TSKgel GMH_{HR}-M
(C) TSKgel G4000H_{XL}+G3000H_{XL}
+G2500H_{XL}+G2000H_{XL}
Column size : 7.8mmID*30cmx4
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : Epoxy resin (Epikote 1009)

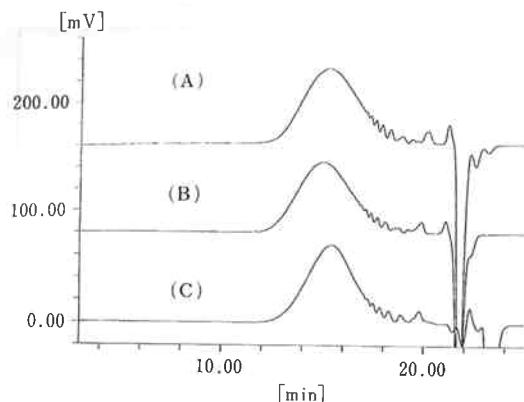


Fig. 13 Chromatograms of epoxy resin on TSK-GEL MultiporeH series.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
 (B) TSKgel MultiporeH_{HR}-M HT
 (C) TSKgel MultiporeH_{XL}-M C

Column size : 7.8mmID*30cmx2

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : Epoxy resin (Epikote 1009)

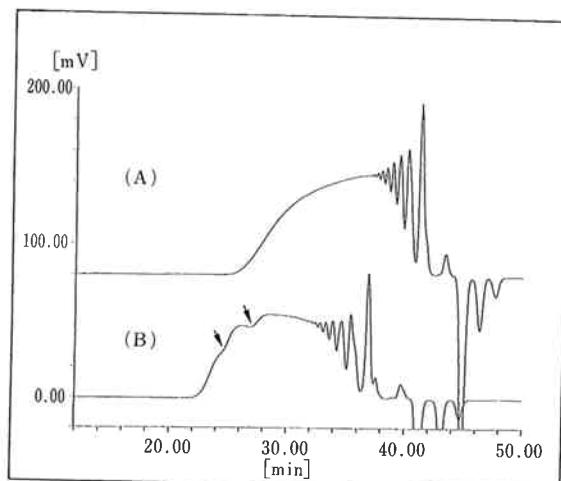


Fig. 15 Comparison of chromatograms of phenolic resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M and TSK-GEL H_{XL} columns.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
 (B) TSKgel G4000H_{XL}+G3000H_{XL}
 +G2500H_{XL}+G2000H_{XL}

Column size : 7.8mmID*30cmx4

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : Phenolic resin

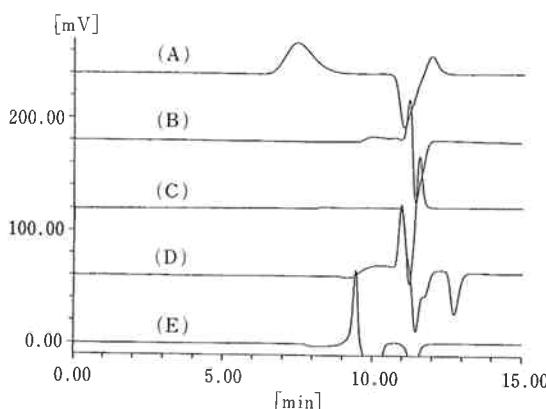


Fig. 14 Comparison of chromatograms of cationic acrylic resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M C and commercial columns.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M C
 (B) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
 (C) TSKgel G4000H_{XL}

(D) Commercial column A

(E) Commercial column B

Column size : TSK-GEL(7.8mmID*30cm)

Commercial columns(7.5&8.0mmID*30cm)

Eluent : CHCl₃

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : Cationic acrylic resin

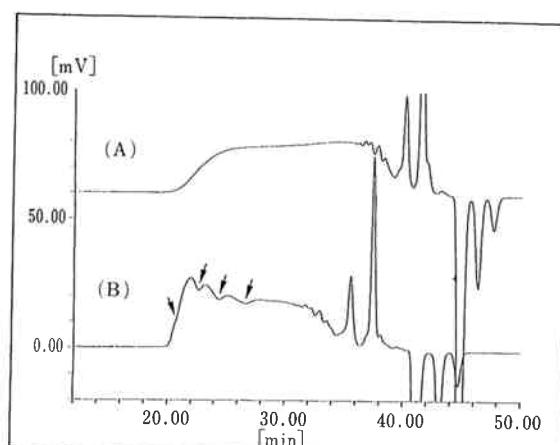


Fig. 16 Comparison of chromatograms of alkyd resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M and TSK-GEL H_{XL} columns.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
 (B) TSKgel G4000H_{XL}+G3000H_{XL}
 +G2500H_{XL}+G2000H_{XL}

Column size : 7.8mmID*30cmx4

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : Alkyd resin

曲線における歪曲部分の低減化を行い、直線性を良好にしたミックスカラムでも、使用された各グレードの排除限界分子量相当部分のクロマトグラムに凹凸が観られる。

Fig. 18には、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと2グレードの他社ミックスリニーカラムによるアクリル樹脂のクロマトグラムの比較をした。他社品ミックスカラムにおいては、クロマトグラムに凹凸が観察された。

[2] TSK-GEL MultiporeHシリーズによる

各種ポリマーの分離

(1) TSKgel MultiporeH_{XL}-Mによる

各種ポリマーの分離

Figs. 19~22にTSKgel MultiporeH_{XL}-Mによる各種ポリマーの分離クロマトグラムを示す。

(2) TSKgel MultiporeH_{XL}-M Cによる

各種カチオン性ポリマーの分離

Figs. 23~26にTSKgel MultiporeH_{XL}-M Cによる各種カチオン性ポリマーの分離クロマトグラムを示す。

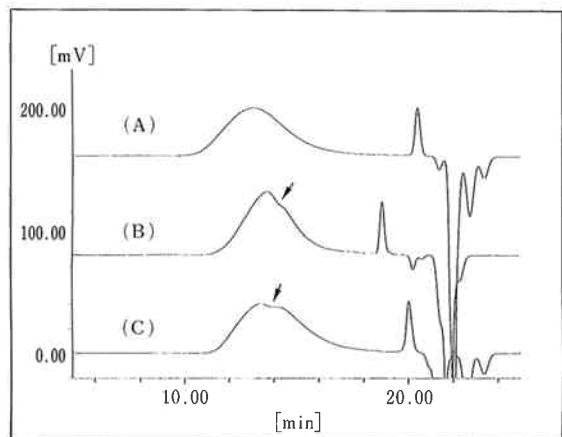


Fig. 17 Comparison of chromatograms of acrylic resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M, TSKgel GMH_{HR}-M and commercial column.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
(B) TSKgel GMH_{HR}-M
(C) Commercial column

Column size : TSK-GEL(7.8mmID*30cmx2)
Commercial column(8.0mmID*30cmx2)

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : Acrylic resin

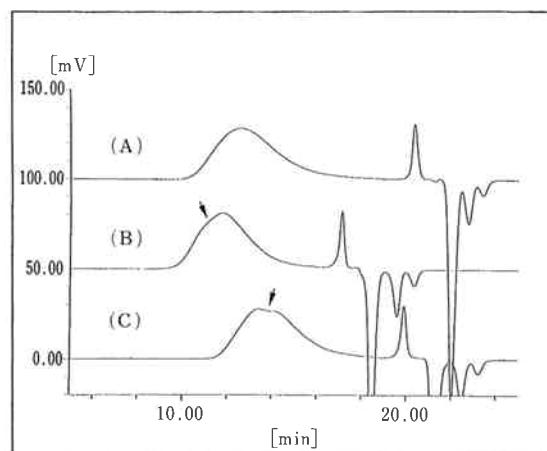


Fig. 18 Comparison of chromatograms of acrylic resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M and commercial columns.

Conditions

Column : (A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M
(B) Commercial column A
(C) Commercial column B

Column size : TSK-GEL(7.8mmID*30cmx2)

Commercial columns

(7.5&8.0mmID*30cmx2)

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : Acrylic resin

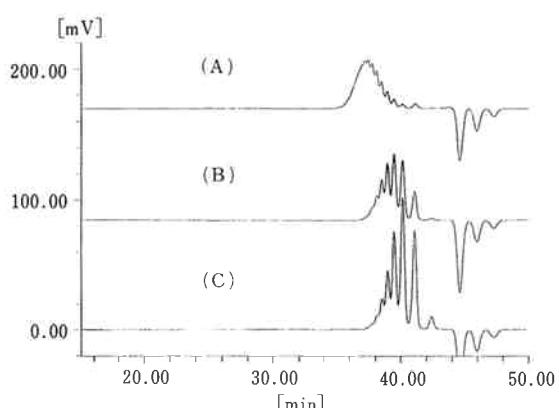


Fig. 19 Chromatograms of styrene oligomer on TSKgel MultiporeH_{XL}-M.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx4

Eluent : THF

Flow rate : 1.0ml/min

Temperature : 40°C

Detection : RI

Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)

Sample : (A) Styrene oligomer(TOSOH) A-1000

(B) Styrene oligomer(TOSOH) A- 500

(C) Styrene oligomer(TOSOH) A- 300

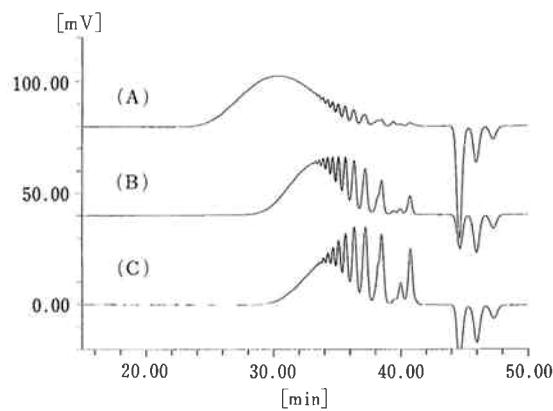


Fig.20 Chromatograms of epoxy resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx4
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : (A)Epoxy resin (Epikote 1009)
(B)Epoxy resin (Epikote 1004)
(C)Epoxy resin (Epikote 1001)

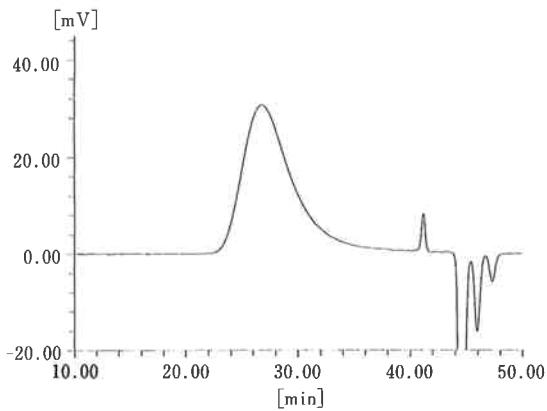


Fig.22 Chromatogram of styrene-acryl-maleic acid copolymer on TSKgel MultiporeH_{XL}-M.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx4
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : Styrene-acryl-maleic acid copolymer

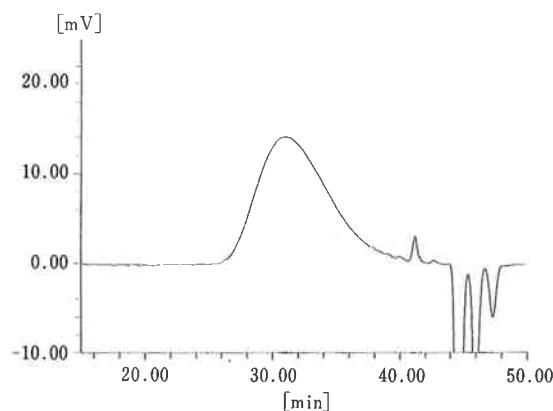


Fig.21 Chromatogram of styrene-ester acrylate copolymer on TSKgel MultiporeH_{XL}-M.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx4
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : Styrene-ester acrylate copolymer

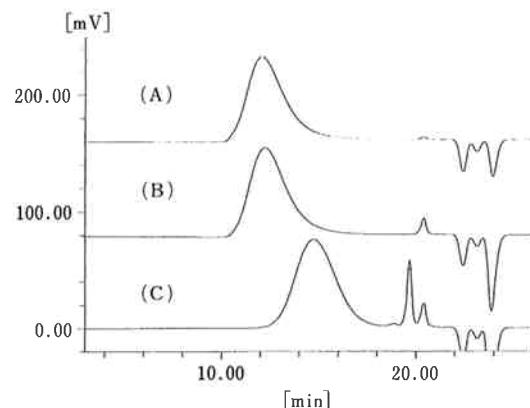


Fig.23 Chromatograms of poly(2-vinylpyridine) on TSKgel MultiporeH_{XL}-M C.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx2
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : (A)Poly(2-vinylpyridine) Mw350,000
(B)Poly(2-vinylpyridine) Mw200,000
(C)Poly(2-vinylpyridine) Mw 50,000

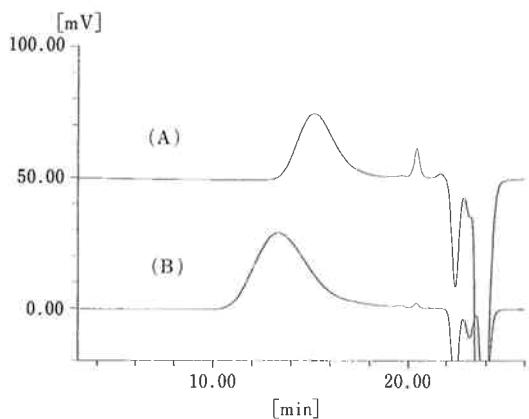


Fig. 24 Chromatograms of cationic acrylic resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M C.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx2
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : (A)Cationic acrylic resin Mw 18,000
(B)Cationic acrylic resin Mw120,000

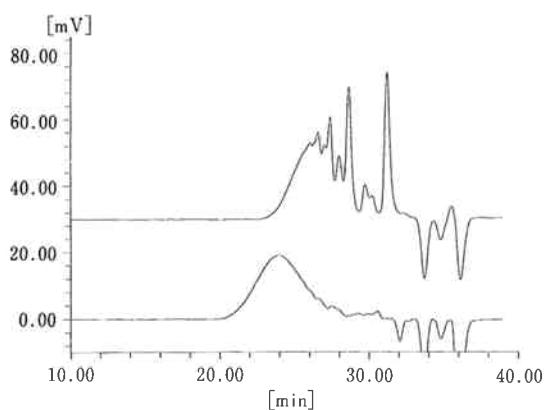


Fig. 26 Chromatograms of cationic epoxy resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M C.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx3
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : Cationic epoxy resin

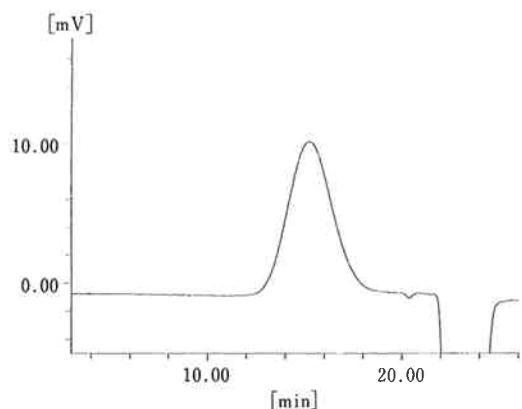


Fig. 25 Chromatogram of amine adduct chlorosulfonated polyethylene on TSKgel MultiporeH_{XL}-M C.

Conditions

Column size : 7.8mmID*30cmx2
Eluent : THF
Flow rate : 1.0ml/min
Temperature : 40°C
Detection : RI
Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
Sample : Amine adduct chlorosulfonated polyethylene

[3] TSKgel MultiporeH_{XL}-Mによる分子量分布測定

THF溶離液でアクリル樹脂の分子量分布を、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mと現状のカラムシステムで測定し、重量平均分子量とその再現性を比較した。

その結果、Table 4に示すように較正曲線の直線性に優れ、かつ一種類の充填剤に幅広く細孔分布を有しているTSKgel MultiporeH_{XL}-Mが最も相対標準偏差が小さく再現性に優れていた。

5.まとめ

多分散型細孔径GPC用充填カラムTSK-GEL Multipore Hシリーズの特徴、基本的性質および各種ポリマーの測定例について紹介した。

TSK-GEL MultiporeHシリーズは、单一粒子内に幅広い細孔径分布を有しているため、較正曲線に歪曲がなく1次式で近似可能な直線性に優れた充填カラムである。

すなわち、本商品群は、従来の異種グレードの接続やリニアータイプのミックスカラムなどのSEC測定で観察されていた高分子試料のクロマトグラムに凹凸が観察されず、理想的なクロマトグラムが得られるため、測定精度および再現性が大幅に向上した。

また、従来では、測定が困難であったカチオン性試

Table 4 Molecular weight averages (Mw) and relative standard deviations (RSD) for acrylic resin on TSKgel MultiporeH_{XL}-M and conventional columns

Grade	Mw (Acrylic resin)	
	Mean	RSD(%)
TSKgel MultiporeH _{XL} -M	87,100	0.28
TSKgel GMH _{HR} -M	80,200	0.94
TSK-GEL H _{XL} (TSKgel G4000H _{XL} +G3000H _{XL} +G2500H _{XL} +G2000H _{XL})	83,400	1.53
Commercial column	58,600	3.91

Conditions

Column : TSKgel MultiporeH_{XL}-M(7.8mmID*30cmx2)
 TSKgel GMH_{HR}-M(7.8mmID*30cmx2)
 TSK-GEL H_{XL}(7.8mmID*30cmx4)
 Commercial column(7.5mmID*30cmx2)
 Eluent : THF
 Flow rate : 1.0ml/min
 Temperature : 40°C
 Detection : RI
 Instrument : HLC-8120GPC(TOSOH)
 Sample : Acrylic resin
 Data processor : SC-8020(TOSOH)

料の測定にも有効な充填カラムも商品群にラインナップさせたことにより、さらに測定応用範囲が広がった。

したがって、TSK-GEL MultiporeHシリーズは、高分子材料の品質管理や工程管理におけるSEC用充填カラムとして最適である。

参考文献

- 1) H.G.Barth, B.E.Boyes and C.Jackson, *Anal. Chem.*, 66, 595R (1994)
- 2) T.Provder, H.G.Barth and M.W.Urban (Editors), *Chromatographic Characterization of Polymer*, Advances in Chemistry Series 247, ACS, Washington, DC, (1995)
- 3) S.Mori, *J.Appl.Polm.Sci.*, 20, 2157 (1976)
- 4) S.Mori, *Anal.Chem.*, 52, 1625 (1980)
- 5) 相田博、松尾斗伍朗、橋谷茂雄、漆崎美智遠、高分子論文集、48, 507 (1991)
- 6) C.Y.Cha, *J.Polym.Sci.*, B7, 343 (1969)
- 7) セパレーショントレポート No.83 (東ソー、1992)
- 8) A.Rudin, C.A.Fyfe, S.M.Vines, *J.Appl. Polym.Sci.*, 28, 2611 (1983)
- 9) 森 定雄ほか、分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 46, 159 (1997)
- 10) Y.Kato, S.Kido and T.Hashimoto, *J.of Chromatography*, 332, 39 (1985)
- 11) セパレーショントレポート No.88 (東ソー、1993)
- 12) T.H.Mourey and T.G.Bryan, *J.Liq.Chromatogr.*, 14(4), 719 (1991)
- 13) 絹川明男、高分子学会予稿集、44, 5, 845 (1995)
- 14) 徳永邦行、ポリマー材料フォーラム 講演要旨集 177 (1995)
- 15) 永田公俊、加藤忠哉、古谷晴代、高分子学会予稿集, 46, 5, 1018 (1997)
- 16) William G.Rand and Anil K.Mukherji Schieroni, *J.Liq.Chromatogr.*, 17(16), 3323 (1994)
- 17) Nancy D.Hann, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, 15, 1331 (1977)
- 18) 大栗直毅、大西彰、中橋計治、内野滋巳、分析化学, 42, T37 (1993)
- 19) 五十嵐敏昭、珍田充、日本分析化学会第45年会, 110 (1996)
- 20) J.C.Moore, *J.Polym.Sci.*, A-2, 2, 835 (1964)
- 21) I.Halasz, K.Martin, Ber.Busenges, *Phys. Chem.*, 79, 731 (1975)



著 者
氏名 德永邦行 氏名 森山弘之
Kuniyuki TOKUNAGA Hiroyuki MORIYAMA
入社 昭和43年3月4日 入社 昭和55年4月1日
所属 科学計測事業部 所属 科学計測事業部
ゲル製造部 ゲル製造部
セパレーションセンター セパレーションセンター
主任研究員 センター長

