

トリフルオロエタノールを溶離液に用いたSEC (Hタイプ)

ナイロンやPET等のSEC溶離液として、常温でSECが可能なことや溶媒自体の取り扱い易さ等から近年HFIPがよく用いられています。しかし、価格が高い、塩が溶け難い等の難点があります。トリフルオロエタノール(TFEA)はHFIPと似たフッ素系アルコールで既にSEC溶離液として文献にも紹介されています(1)。HFIPと比較して溶解可能なポリマーの種類は少ないのですが、最近国内で一般の有機溶媒とあまり変わらない低価格で入手可能となったこと、またトリフルオロ酢酸ナトリウム(STFA)等の塩が易溶であることから、HFIPに替るSEC溶離液として注目されます。ここではHFIPに可溶な一般的ポリマーについての溶解試験とSEC測定の結果を紹介します。

(1) J. Liquid Chromatogr. 10(14), 3059-3071 (1987)

I) 試料の溶解試験結果

HFIPに可溶なポリマーについて溶解試験を行いました。結果を下表に示します。ナイロンの一部、及び酢酸セルロース系ポリマーに適することが分かります。

溶解したポリマー	PMMA, Nylon6, Nylon6/6, Nylon6/9, Nylon6/10, Nylon6/(3)T, Cellulose Acetate, Cellulose Triacetate
溶解しなかったポリマー	Nylon6/12, Nylon11, Nylon12, Polyacetal, PET, PVA

* 各試料にTFEAを加え室温で溶解した。濃度は約0.1%(W/V)となるように調製した。

* Nylon6/10は40°C、4時間の加温で溶解した。

II) 測定条件の検討(流速と塩の添加)

①カラムの溶媒交換; 溶媒交換は0.2ml/minで行いました。BHTはTFEAに可溶なのでTHFで充填されたカラムから直接交換可能です。

②流速; TFEAはHFIPと同様に圧力が高くなるので、0.5ml/minとしました。

③塩の添加; 溶離液としてHFIPやDMF等を用いる場合塩の添加により正常なクロマトグラムが得られる場合があります。以下の試料について塩の添加がクロマトグラム、分子量計算に与える影響を見ました。試料溶液はそれぞれ測定溶媒で約0.1%となるように調製しました。

PMMA, Nylon6, Nylon6/6, Cellulose Acetate, Cellulose Triacetate

TFEAに塩を添加しない場合と塩(5mM STFA, 10mM STFA)を添加した場合を比較した結果、PMMA, Cellulose Acetate, Cellulose Triacetateは塩の添加によるクロマトグラム、分子量の変化は見られませんでした。Nylon6, Nylon6/6は塩を添加しない場合ブロードで一部吸着したクロマトグラムとなりましたが、塩を添加することにより良好なクロマトグラムが得られました(Fig.1)。また、全試料塩濃度によるクロマトグラム、分子量の違いは見られませんでした。

以上から、ナイロン系ポリマーは5mM程度のSTFAを溶離液に添加する必要があると考えられます。(HFIPを溶離液とした場合も同様の理由でSTFAの添加が必要です)

Fig. 2 以下に、今回測定した試料のクロマトグラムと分子量計算結果を示します。HFIPと同様にUVは低波長での検出が可能です。

測定条件

- ・カラム : TSK gel GMHHR-H (7.8mm I.D. × 30cm × 2)
- ・溶媒 : TFEA、または5mM STFAを含むTFEA
- ・流速 : 0.5 ml/min
- ・温度 : 40 °C
- ・圧力 : 70 kgf/cm²
- ・検出 : RI、UV210nm
- ・装置 : CCPMII、AS-8010、CO-8020、UV-8020
RI-8012、SC-8020
- ・分子量標準 : 標準PMMA (AMERICAN POLYMER STANDARDS 社製)

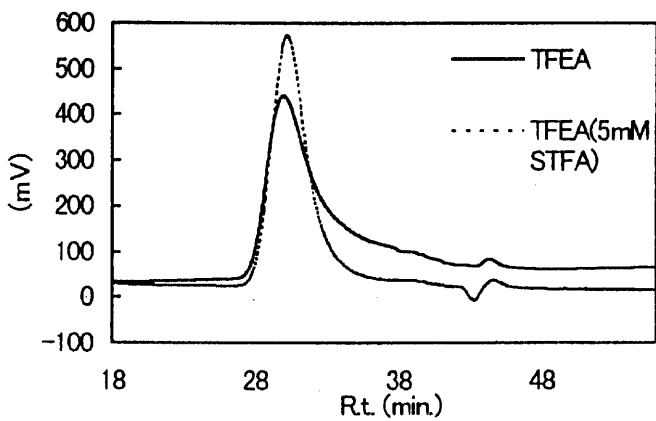


Fig. 1 : Nylon6 のクロマトグラムの重ね書き (UV210nm)

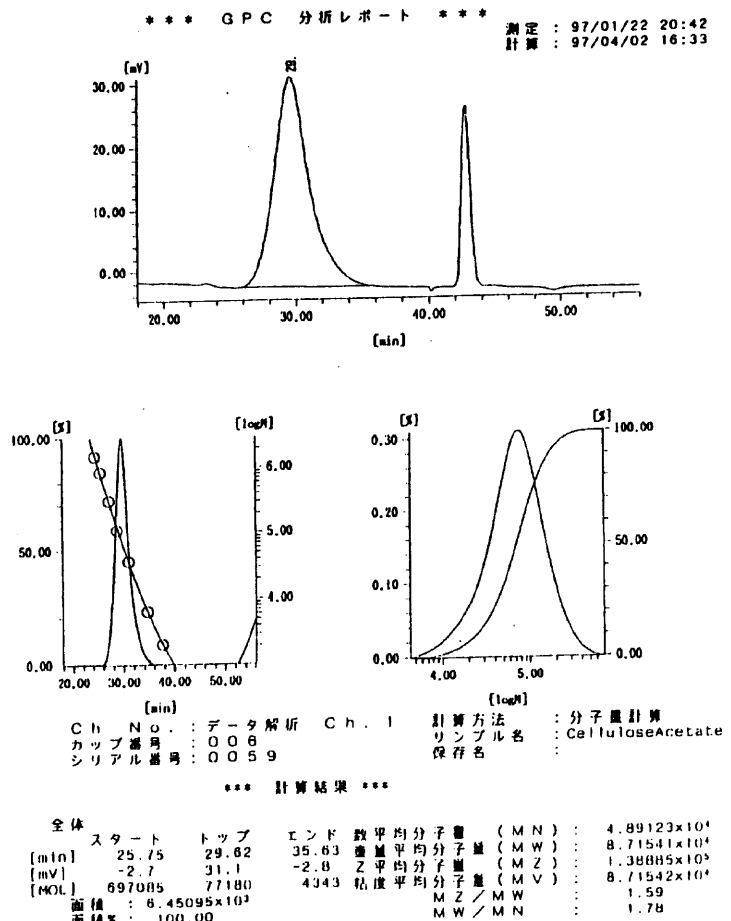
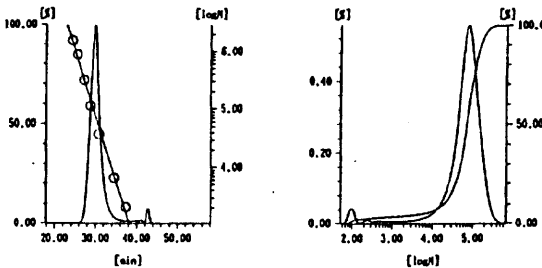
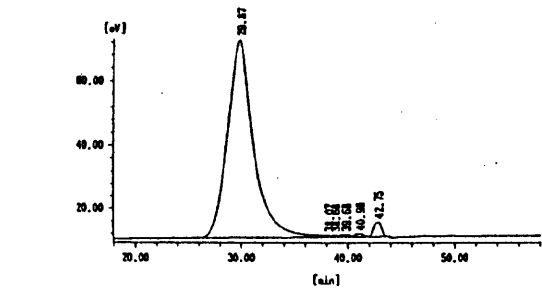


Fig. 2 : Cellulose Acetate のクロマトグラム

測定 : 97/02/07 17:33
計算 : 97/02/10 16:02



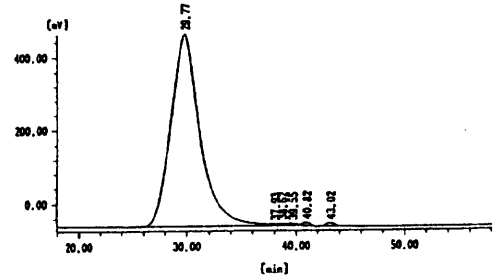
Ch No. : データ解析 Ch. 1 計算方法 : 分子量計算
カップ番号 : 005 サンプル名 : Nylon6/6(0.12%)
シリアル番号 : 0076 保存名 : STA20076

*** 計算結果 ***

全体	スタート	トップ	エンド	数平均分子量 (MN)	重平均分子量 (MW)	Z平均分子量 (MZ)	粘度平均分子量 (MV)	MZ/MW	MW/MN
[min]	25.78	29.87	42.95	3.42107×10^3	8.17901×10^4	1.22946×10^5	8.17901×10^4	1.50	23.91
[mV]	10.5	72.8	11.0						
[MOL]	639928	71823	54						
面積 :	1.11507×10^4								
面積%	100.00								

Fig. 3: Nylon6/6 のクロマトグラム (RI)

測定 : 97/02/07 17:33
計算 : 97/02/10 16:05



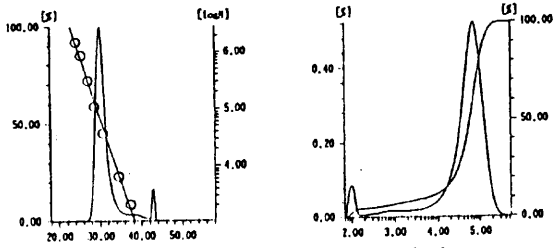
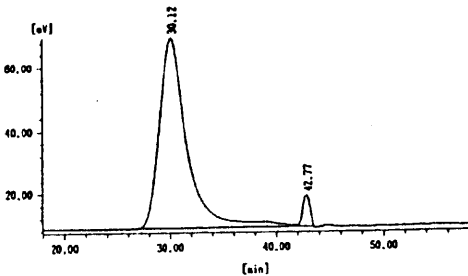
Ch No. : データ解析 Ch. 2 計算方法 : 換算値
カップ番号 : 005 サンプル名 : Nylon6/6(0.12%)
シリアル番号 : 0076 保存名 : STU20076

*** 計算結果 ***

No.	保持時間	高さ	半幅値	面積	理論点数	分離係数	非対称係数
1	29.767	524.78	180.532	9.72512×10^4	686		1.34
2	37.933	8.37		2.29237×10^2			
3	38.817	6.88		2.40923×10^2			
4	39.550	7.75		5.00177×10^2			
5	40.817	10.57	52.573	5.73822×10^2	12678		
6	43.017	9.11	56.018	5.37500×10^2	11854	1.45	1.35
合計				9.93329×10^4			

Fig. 4: Nylon6/6 のクロマトグラム (UV)

測定 : 97/02/07 16:05
計算 : 97/02/10 15:46



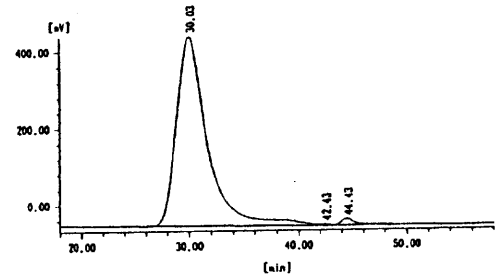
Ch No. : データ解析 Ch. 1 計算方法 : 分子量計算
カップ番号 : 004 サンプル名 : Nylon6(0.12%)
シリアル番号 : 0074 保存名 : STA20074

*** 計算結果 ***

全体	スタート	トップ	エンド	数平均分子量 (MN)	重平均分子量 (MW)	Z平均分子量 (MZ)	粘度平均分子量 (MV)	MZ/MW	MW/MN
[min]	24.25	30.12	43.52	1.92275×10^3	6.24143×10^4	9.52189×10^4	6.24143×10^4	1.53	32.48
[mV]	8.8	63.5	9.0						
[MOL]	502287	68405	68						
面積 :	1.15866×10^4								
面積%	100.00								

Fig. 5: Nylon6 のクロマトグラム (RI)

測定 : 97/02/07 16:05
計算 : 97/02/10 15:48



Ch No. : データ解析 Ch. 2 計算方法 : 換算値
カップ番号 : 004 サンプル名 : Nylon6(0.12%)
シリアル番号 : 0074 保存名 : STU20074

*** 計算結果 ***

No.	保持時間	高さ	半幅値	面積	理論点数	分離係数	非対称係数
1	30.033	491.79	182.851	9.61433×10^4	678		1.71
2	42.433	3.62		1.58493×10^2	22020	4.31	
3	44.433	16.93	72.362	1.47850×10^3	7512	1.25	2.17
合計				9.77803×10^4			

*** 分析条件 ***

Fig. 6: Nylon6 のクロマトグラム (UV)