

# 新規調製法を用いた高性能ポリマーモノリスカラムの開発

名古屋工業大学大学院 工学研究科 物質工学専攻 平野 友彦

近年 HPLC 分野で、ポリマーモノリスと呼ばれるスポンジ状の有機高分子連続多孔体を分離媒体とするカラムが開発され注目を集めている。HPLC で広く用いられているシリカゲル微粒子充填カラムと比較して、ポリマーモノリスカラムは流路抵抗が低いという大きな特徴を持つ。また、一般に、ポリマーモノリスカラムはビニル基をもつモノマー、細孔を形成するための溶媒、ラジカル重合開始剤を混合した溶液を、空カラム中で *in situ* 熱重合あるいは光重合により調製する。この反応に用いるモノマーの選択により、逆相、順相、イオン交換などの多様なカラムを調製できる点も大きな魅力である。

従来のポリマーモノリスカラムは高分子試料に対して良好な分離性能を示してきた。しかし、ポリマーモノリスの比表面積は一般に数十  $\text{m}^2/\text{g}$  程度であり、シリカゲル微粒子充填剤の数百  $\text{m}^2/\text{g}$  と比較して小さい。そのため低分子に対する分離性能が低いという欠点があり、応用範囲の制限となっていた。一方、ポリマーモノリスカラムの低分子に対する分離性能を向上させるための新しい調製法が近年いくつか開発され注目されている。本稿では Table 1 に示す新規調製法を紹介する。

Urban らは、一旦調製したポリマーの表面の高分子鎖を良溶媒で膨潤・ゲル化させ、その状態で高分子鎖同士を新たに架橋させるという、ハイパークロスリンク反応をポリマーモノリスカラムの調製法に導入したり、あらかじめ調製したポリマーモノリスカラムにハイパークロスリンク反応処理を施すことにより、反応前 58  $\text{m}^2/\text{g}$  だった比表面積を反応後 631  $\text{m}^2/\text{g}$  まで増加させることに成功した。反応後、分離性能の指標である理論段数はアルキルベンゼンに対して 80,000 段/m と、シリカゲル充填カラムと同等以上の分離性能が得られた。

光重合反応をポリマーモノリスカラムの調製に利用する場合、熱重合と比較して利用可能な重合温度の範囲が広い。従来、ポリマーモノリスカラムの調製において光重合反応は常温で行われるのが普通であったが、Szumski らは-15 $\sim$ 0 $^{\circ}\text{C}$ 程度の低温下における紫外線光重合によりポリマーモノリスカラムを調製した<sup>2)</sup>。この反応における低温の作用機構はまだ明らかにされていないが、20 $^{\circ}\text{C}$ で調製したカラムと比較して、アルキルベンゼンに対して理論段数で最大 4 倍程度の分離性能が得られることを報告した<sup>2)</sup>。

ポリマーモノリスカラムの調製では、仕込みモノマーの転換率が 100%程度になるまで重合反応を進行させるのが

主流だった。Trojer らは、メチルスチレン及び 1,2-ビス(*p*-ビニルフェニル)エタンをモノマーとして用いる系で、重合反応の転換率を 30%程度まで低下させると、生成するポリマーモノリスの表面積が増大し、分離性能が大幅に向上することを明らかにした<sup>3)</sup>。また、Nischang らはメタクリル酸ブチル及びジメタクリル酸エチレンをモノマーとして用いる系で、同様に低転換率重合によりカラムを調製したところ、分離性能の大幅な向上がみられたことから<sup>4)</sup>、この低転換率重合法の汎用性に期待が集まっている。加えて、転換率を下げると生成する高分子量も減るため多孔体の空隙が増加し、カラムの流路抵抗が低下するという好ましい効果も得られる。実際、Nischang らが調製したカラムは数気圧程度の背圧で移動相送液が可能である<sup>4)</sup>。一般的な HPLC では数十 $\sim$ 数百気圧程度の背圧が必要であることを考慮すると、これは非常に低い値であるといえる。これにより HPLC で必須であった高压送液ポンプを用いず、シリンジポンプ、ペリスタポンプなど、より簡便な送液手法でポリマーモノリスカラムを運用できる可能性も出てきた。

このように、ポリマーモノリスカラムの低分子に対する分離性能は実用的なレベルにまで向上してきた。現在も分離性能向上に関する研究は盛んであり、また、今後ポリマーモノリスカラムの応用範囲も広まると考えられる。

Table 1 新規ポリマーモノリス調製法

重合法名称	使用モノマー(共重合)	文献
ハイパークロスリンク法	スチレン/ <i>p</i> -クロロスチレン/ジビニルベンゼン	1
低温紫外線光重合法	メタクリル酸ブチル/ジメタクリル酸エチレン/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	2
低転換率重合法	メチルスチレン/1,2-ビス( <i>p</i> -ビニルフェニル)エタン	3
低転換率重合法	メタクリル酸ブチル/ジメタクリル酸エチレン	4

1) J. Urban, F. Svec, J. M.J. Fréchet: *J. Chromatogr. A*, **1217**, 8212 (2010).

2) M. Szumski, B. Buszewski: *J. Sep. Sci.*, **32**, 2574 (2009).

3) L. Trojer, C.P. Bisjak, W. Wieder, G. K. Bonn: *J. Chromatogr. A*, **1216**, 6303 (2009).

4) I. Nischang, O. Brüggemann: *J. Chromatogr. A*, **1217** 5389 (2010).