報 文

溶媒グラジエント高速液体クロマトグラフィーによる エチレン-酢酸ビニル共重合体の解析

香川 信之^{®1}, 岡崎 玲子¹, 伊 藤 明¹

逆相モードの溶媒グラジエント高速液体クロマトグラフィーを用いて、共重合組成の異なるエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) の溶出挙動を解析した。本検討のために、酢酸ビニル含有量が 18～80 wt% の EVA を分子量分別して、分子量分布が狭く、酢酸ビニル含有量の異なる試料を調製した。これらの試料を用いた検討により、移動相の組成を貧溶媒であるアセトニトリル 100% から良溶媒であるクロロホルム 100% に直線的に変化させると、EVA は分子量に依存せず、酢酸ビニル含有量の高い成分から順に溶出した。また、EVA が溶出する時点での移動相中のクロロホルム組成は、EVA 中の酢酸ビニル含有量と良好な相関関係があることが明らかとなった。更に、この時の移動相組成は、アセトニトリル/クロロホルム系での EVA の臨界吸着点と一致した。

1 緒 言

有機化合物の成分分離を行うために、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が広く用いられている。この方法では、試料によるカラム充填剤と移動相間の分配平衡や、カラム充填剤と試料との吸・脱着作用を原理としており、分子構造の違いによる分離が行われる。一方、ポリマーについて HPLC を用いた分析を行う場合は、分配平衡や吸・脱着作用に加えて、ポリマー特有の、カラム充填剤の細孔におけるサイズ排除効果も生じるため、同一分子構造であっても、分子量の違いが分離に反映されるため、その分離挙動は、より複雑になる。

HPLC を用いたポリマーの分離としては、Chang¹⁾, Falkenhagen ら²⁾, Adrian ら³⁾, 川口ら⁴⁾により、臨界吸着点 (Critical Point of Adsorption, CPA) を利用した LCCC (Liquid Chromatography at the Critical Conditions) が報告されている。HPLC による分離は、熱力学的には、エントロピーの寄与とエンタルピーの寄与で説明される⁵⁾。ポリマーと固定相との間に相互作用がない場合には、エントロピーのみの寄与となる。この場合はサイズ排除機構による分離となり、分子サイズの大きな分子から順次溶出する。これに対し、ポリマーと固定相との間に様々な相互作用が存在する場合には、エンタルピーが支配因子となる。この際、ポリマーのように同一構造で分子量分布が存在する場合は、分子量の小さい成分から溶出する。このエントロピーの寄与とエンタルピーの寄与が相殺される条件にお

いては、ポリマーは分子量には影響を受けず、同じ保持時間に溶出するようになる。このときの条件が臨界吸着点となる。臨界吸着点はポリマーの構造によって異なるため、特定のポリマーの臨界吸着点を用いることにより、複数のポリマーの混合物から、特定のポリマー成分を分離することが可能となる。

LCCC 以外の方法として、溶媒グラジエント HPLC を用いた GPEC (Gradient Polymer Elution Chromatography) と呼ばれるポリマーの分離が、Staal⁶⁾, Brun ら⁷⁾によって報告されている。この手法では、良溶媒に溶解した試料溶液を貧溶媒 100% の HPLC カラムに導入する。この時点では試料はカラム入り口付近で固定相表面に析出すると考えられる。そして試料が注入されると同時に、移動相の組成を貧溶媒 100% から良溶媒 100% へ直線的に変化させる。移動相中の良溶媒組成がある比率になると、試料は移動相に再溶解してカラムから溶出するが、この方法においては、ポリマーは分子量に依存せず溶出すると言われている。この方法を用いることにより、Staal⁶⁾は、ポリメタクリル酸メチル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体及びポリブタジエンの 5 種類のポリマーからなるブレンドを分離し、Brun ら⁷⁾は構造の異なる 5 種類のメタクリル酸エステルポリマーブレンドの分離や、共重合組成の異なるスチレン-ブタジエン共重合体の分離を報告している。

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer, EVA) は、農業用フィルムや接着剤などの工業材料として広く用いられている汎用ポリマーである。酢酸ビニル含有量が多くなると結晶性の低下に伴って透明性が

¹ 株式会社東ソー分析センター: 510-8540 三重県四日市市霞
1-8

増加し、柔軟性も増加する特性を持つ。EVA については、これまでも様々な研究が行われており、Lecacheux ら⁸⁾は、粘度検出器を接続したサイズ排除クロマトグラフィー (SEC/VIS) を用いて、3～45 wt% の酢酸ビニル含有量の EVA について長鎖分岐解析を行っている。また、Salyer ら⁹⁾は、9～70 wt% の酢酸ビニル含有量の EVA について溶媒分別し、得られた試料について、光散乱測定及び固有粘度測定を行っている。また、香川¹⁰⁾は、10～32 wt% の酢酸ビニル含有量の EVA について、FT-IR を検出器とした SEC 法 (SEC/FT-IR) を用いた組成分布解析結果について報告している。

一方、溶媒グラジエント HPLC を用いた EVA の組成分離としては、Albrecht ら¹¹⁾により、5～80 wt% の酢酸ビニル含有量の EVA について、140℃ において、良溶媒としてトリクロロベンゼン、貧溶媒としてシクロヘキサノンを用いた検討が報告されている。しかし彼らの検討では、分子量分布の広い市販品について測定されており、組成や分子量の違いに関する系統的な検討や考察も十分ではないと考えられる。そこで本研究では、逆相モードの溶媒グラジエント HPLC を用いた EVA の組成分離について、より詳細な解析を行うことを目的とした。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

今回用いた EVA は Scientific Polymer Products 製で、酢酸ビニル含有量が 18, 28, 33, 40, 45, 50, 80 wt% のものを用いた。ポリ酢酸ビニル (PVAc) は Polymer Source Inc. 製で、分子量が異なる 6 種類のものを用いた。また、分子量測定の標準試料として、東ソー製の単分散ポリスチレン (PS) を用いた。

HPLC の移動相溶媒として、和光純薬工業製の HPLC 級クロロホルム及び関東化学製の HPLC 級アセトニトリルを用いた。また、各試料の分子量を求めるための SEC 測定用溶離液として、和光純薬工業製の HPLC 級クロロホルム及びキシダ化学製の 1 級テトラヒドロフラン (THF) を用いた。

試料中の酢酸ビニル含有量測定のための NMR 溶媒として、和光純薬工業製の NMR 用クロロホルム-d を用いた。

EVA を分子量分別するために、和光純薬工業製の特級クロロホルム及び和光純薬工業製の特級 THF を用いた。

2.2 試料の調製

HPLC 測定のために、EVA 及び PVAc 試料 10 mg を精秤し、クロロホルム 10 mL を加え、一晚、静置溶解させた。その後、緩やかに振り混ぜ、0.5 µm のテフロン®カートリッジフィルターで汙過した。

2.3 装置及び測定条件

HPLC 装置は、東ソー製ビルドアップ HPLC システム (SD-8022, DP-8020, DP-8020, PX-8020, MX-8010, AS-8020, CO-8020) を用いた。検出器は、東ソー製の UV 検出器 UV-8020 と Varian 製の蒸発型光散乱検出器 (ELSD) Varian 380-LC を直列に接続して用いた。UV 検出器の検出波長は 260 nm とし、クロロホルムによるバックグラウンド吸収の増加を測定し、実際の移動相の組成を算出した。ELSD はネブライザーの温度を 40℃、エバポレータの温度を 70℃、窒素ガス流量を 1.0 L/min とした。

カラムは、充填剤のシリカゲル表面をオクタデシルシリル基で修飾した逆相クロマトグラフィー用カラムである、東ソー製 TSKgel ODS-80Ts (4.6 mmφ × 250 mm) を用いた。移動相は、良溶媒としてクロロホルム、貧溶媒としてアセトニトリルを用い、アセトニトリル 100% から 10 分間でクロロホルム 100% へと組成を直線的に変化させ、その後、5 分間クロロホルム 100% で送液した。流速は 0.8 mL/min、カラム温度は 40℃、試料注入量は 10 µL とした。

EVA 及び PVAc の分子量測定のために、東ソー製 SEC 装置 HLC-8220 を用いた。カラムは東ソー製 TSKgel GMH_{HR}-H (7.8 mmI.D. × 30 cm) を 2 本接続して用い、溶離液の流速は 1.0 mL/min、カラム温度は 40℃、試料濃度は 1 mg/mL、試料注入量は 100 µL とした。溶離液は、EVA-18, EVA-28, EVA-33, EVA-40, EVA-45 及び EVA-50 についてはクロロホルムを用い、EVA-80 及び各 PVAc については THF を用いた。各々の分子量は、標準 PS によりあらかじめ作成した校正曲線を用いて算出した。

EVA 試料中の酢酸ビニル含有量測定のために、各試料をクロロホルム-d に溶解し、日本電子製 NMR GSX-400 を用いて、測定核種を ¹H、パルス幅 5 sec、積算 256 回で測定した。

EVA-18, EVA-28, EVA-33, EVA-40, EVA-45 及び EVA-50 について、酢酸ビニル含有量の分子量依存性を確認するために、SEC 装置の検出器に FT-IR を用いた SEC/FT-IR 法を用いた¹⁰⁾。SEC 装置は、東ソー製ビルドアップ SEC システム (SD-8011, CCPD, CO-8010) を用い、FT-IR 装置は、Thermo Nicolet 製 Avatar370 を用いた。カラムは、東ソー製 TSKgel GMH_{XL} (7.8 mmI.D. × 30 cm) を 2 本接続して用いた。溶離液はクロロホルムを用い、溶離液の流速は 1.0 mL/min、カラム温度は 40℃、試料注入量 300 µL、試料濃度は 2 mg/mL とした。各々の分子量は、標準 PS によりあらかじめ作成した校正曲線を用いて算出した。EVA 中の酢酸ビニル含有量は、あらかじめ酢酸ビニル含有量既知の EVA を用いて 1725 cm⁻¹ の C=O 伸縮振動と 2927 cm⁻¹ の CH₂ 伸縮振動の吸収強度比を用いた検量線から計算した。

EVA を分子量分別するために、東ソー製の分取 SEC システム (CCPS, AS-8071, CO-8020, UV-8020, RI-8020, FC-8020)

Fig. 1 The elution chromatograms of PS with linear gradient from 100% acetonitrile to 100% chloroform in 10 minutes

The thin line and right y axis show the composition of chloroform in the eluent. (a): $M_w = 500$; (b): $M_w = 1050$; (c): $M_w = 2630$; (d): $M_w = 5970$; (e): $M_w = 10200$; (f): $M_w = 18100$; (g): $M_w = 37900$; (h): $M_w = 96400$; (i): $M_w = 19 \times 10^4$; (j): $M_w = 35.5 \times 10^4$; (k): $M_w = 70.6 \times 10^4$; (l): $M_w = 109 \times 10^4$; (m): $M_w = 384 \times 10^4$; (n): $M_w = 677 \times 10^4$.

Fig. 2 Relation between weight average molecular weight of PS and elution time by the gradient HPLC

を用いた。カラムは、東ソー製分取用カラム TSKgel GMH_{HR}-H (21 mmI.D. $\times$ 30 cm) を 2 本接続して用い、溶離液の流速は 4 mL/min、カラム温度は 40°C、試料濃度 5 mg/mL、試料注入量は 1.5 mL とした。溶離液は、EVA-18, EVA-28, EVA-33, EVA-40, EVA-45 及び EVA-50 についてはクロロホルム、EVA-80 は THF を用いた。

分子量分別した各 EVA の分子量は、前述の方法と同様に SEC 法により求めた。また、酢酸ビニル含有量は、Thermo Nicolet 製 Avatar370 を用いて、C=O 伸縮振動と CH₂ 伸縮振動の吸収強度比から算出した。

3 結果及び考察

3.1 標準ポリスチレンの溶出挙動の確認

EVA を用いた検討に先立ち、分子量の異なる標準 PS を用いたグラジエント HPLC 測定を行った。得られたクロマトグラムを Fig. 1 に示す。更に、ピークトップの溶出時間と分子量との関係を Fig. 2 に示す。本測定条件では、分子量が約 1 万以下では溶出時間に分子量依存性が見られ、低分子量ほど溶出時間が短くなっている。この溶出挙動は、高分子量成分から溶出するサイズ排除機構とは逆であり、エンタルピーが支配因子である試料とカラム充填剤との分配平衡に起因していると考えられる。一方、約 1 万以上の高分子量領域では、分子量によらず、ほぼ等しい溶出時間に溶出している。この結果より、本測定条件では、低分子量成分は分子量に依存して溶出するが、約 1 万以上の高分子量成分は、分子量に依存せずに溶出すると考えられる。

3.2 EVA の溶出挙動

検討に用いる EVA 及び PVAc の分子量、及び酢酸ビニル含有量を Table 1 に示す。なお、分子量測定で用いた SEC の溶離液としては、EVA-18, EVA-28, EVA-33, EVA-40, EVA-45 及び EVA-50 についてはクロロホルムを用いたが、EVA-80 及び各 PVAc については THF を用いた。この理由は、溶離液にクロロホルムを用いると、酢酸ビニル含有量の高い EVA-80 及び PVAc は、試料がカラム充填剤に吸着して溶出しないためである。

アセトニトリル 100% からクロロホルム 100% へのグラジエント HPLC で得られた、各 EVA 試料のクロマトグラムを Fig. 3 に示す。本測定では、EVA-18 を除き、分布の狭いピークが検出され、PVAc、ついで酢酸ビニル含有量の高い EVA から順に溶出することが確認された。EVA-18 については、ピーク後半の裾部分に小ピークが検出されている。

今回用いた EVA については、酢酸ビニル含有量の分子量依存性は不明確なため、Fig. 3 からは溶出時間と酢酸ビニル含有量との関係を詳細に議論することができないと考えられる。そこで、各 EVA について、SEC/FTIR により共重合組成の分子量依存性の測定を行った。EVA-18, EVA-28,

EVA-33, EVA-40, EVA-45 及び EVA-50 について得られた分子量分布と酢酸ビニル含有量の関係を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、いずれの試料についても、共重合組成の分子量依存性が小さいことが確認された。なお、EVA-80 については、溶離液にクロロホルムを用いた場合に、試料がカラム充填剤に吸着して、カラムから溶出できないこと、更に溶離液に THF を用いた場合には、THF 自身の赤外吸収によるバックグラウンドの妨害のために SEC/FTIR 測定ができないことから測定を行わなかった。しかし、EVA-80 についても、他の EVA と同様に組成の分子量依存性が小さいと仮定して以後の実験を行った。

今回用いた EVA 試料については、共重合組成の分子量依存性が小さいことから、これらを分子量分別することにより、酢酸ビニル含有量がほぼ同等で、分子量の異なる試料を得ることが可能と考えられる。そしてこの様な試料を用いることにより、溶出時間と EVA の組成及び分子量との関係をより詳細に検討することができると考えられる。そこで、各 EVA について分取 SEC を用いて分子量分別を行った。分子量分別によって得られた各成分を Table 2 に示す。大部分の成分は Mw/Mn が 2 以下と分子量分布が狭く、酢酸ビニル含有量が同等で分子量の異なる試料が得られた。

分子量分別した各成分及び PVAc について、グラジエント HPLC 測定を行った。得られたピークトップの溶出時間と重量平均分子量 Mw との関係を Fig. 5 に示す。本測定により、EVA は分子量には依存せず、ほぼ組成のみに依存して溶出することを確認した。なお、EVA-18 の高分子量成分である EVA-18-1 及び EVA-18-2 は溶出時間が遅れているが、

Table 1 EVA and PVAc samples

Name	Mw (10^3 g/mol)	Mw/Mn	VAc ^{a)} (mol%)
EVA-18	83	2.9	6.9
EVA-28	130	3.1	11.1
EVA-33	110	2.5	13.9
EVA-40	100	2.5	18.0
EVA-45	290	4.8	20.7
EVA-50	280	5.2	25.4
EVA-80	310	4.3	56.7
PVAc-1	20	1.7	100
PVAc-2	75	2.2	100
PVAc-3	120	2.2	100
PVAc-4	250	3.4	100
PVAc-5	480	3.5	100
PVAc-6	940	5.2	100

a) determined VAc content in the EVA samples by $^1\text{H-NMR}$

Fig. 3 The elution chromatograms of EVA and PVAc with linear gradient from 100% acetonitrile to 100% chloroform in 10 minutes

The thin line and right y axis show the composition of chloroform in the eluent.

Fig. 4 The molecular weight distribution curves of EVA and distribution plots of vinyl acetate (VAc) content in the EVA

□: EVA-18; △: EVA-28; ◇: EVA-33; ○: EVA-40; ■: EVA-45; ▲: EVA-50.

これらについては, Fig. 3 の EVA-18 のピークの裾に検出された小ピークに相当すると考えられる. 溶出が遅れた理由として, EVA-18-1 については, 酢酸ビニル含有量が低いことも考えられるが, EVA-18-2 について溶出が遅れた明確な理由は明らかではない. しかし, 次のような可能性が考えられる. EVA-18 の平均酢酸ビニル含有量は 6.9 mol% と今回の EVA の中で最も低いため, よりポリエチレンに近く, 結晶性が最も高いと考えられる. 今回の溶媒グラジエント HPLC 法では, 注入された試料は貧溶媒中で析出し, 特定の溶離液組成になると再溶解するが, 再溶解の速度は, 非晶部と結晶部では異なり, 結晶部ほど再溶解しにくいと推定される. 更に EVA-18-1 と EVA-18-2 は分子量が高いことから, この点からもより再溶解しにくい可能性がある. 従って, EVA-18-1 や EVA-18-2 については, 結晶性が高いこと及び分子量が高いことから溶出が遅れた可能性が考えられる. また, EVA-18-6 が EVA-18-1 とほぼ等しい酢酸ビニル含有量であるにもかかわらず, 溶出時間が遅れていない理由は, この成分の分子量が低く, Fig. 2 に示した PS と同様の分子量依存性のために溶出時間が早まる効果と, 組成により遅れる効果が相殺されたと考えられる. 同様に酢酸ビニル含有量が高分子量成分よりも低い EVA-33-6, EVA-40-6, EVA-45-6, EVA-50-6 及び EVA-80-5 についても, 分子量が低いことにより溶出が早まる効果と, 酢酸ビニル含有量が低いことによる溶出の遅れの効果が相殺された可能性が推定される.

PVAc については, 各 EVA とは異なり, 低分子量ほど溶出時間が遅れる傾向が見られる. この理由は, PVAc に対してアセトニトリルが貧溶媒として作用せず, 結果的にサイズ排除効果が優先的に作用したためと考えられる.

各試料のうち, 分子量が比較的近い EVA-18-3, EVA-28-3, EVA-33-3, EVA-40-3, EVA-45-4, EVA-50-4, EVA-80-4 及び PVAc-2 について, 溶出時間と酢酸ビニル含有量 (mol%) との関係及びこれらの試料の重量平均分子量 M_w を Fig. 6 に示す. EVA については, 溶出時間と酢酸ビニル含有量 (mol%) は良好な相関関係が見られるが, PVAc については, EVA の近似直線から外れる結果となった. この理由については, Fig. 5 に示されたように, PVAc は EVA とは異なり, サイズ排除機構が作用したためと考えられる. Fig. 3 に示した移動相中クロロホルムの組成曲線を用い, Fig. 6 に示した溶出時間を各 EVA の溶出時のクロロホルム組成に換算した. 得られた EVA 中の酢酸ビニル含有量と, 溶出時のクロロホルム組成との関係を Fig. 7 に示す. EVA 中の酢酸ビニル含有量と, 溶出時のクロロホルム組成は良好な相関関係が見られた.

グラジエント HPLC による分離と CPA との関係を明らかにするために, 各 EVA 及び PVAc について, クロロホルム/アセトニトリル溶媒系における CPA を求めた. 各 EVA の酢酸ビニル含有量と, CPA におけるクロロホルム組成との関係を Fig. 7 に示す. なお, PVAc については, クロロホルム/アセトニトリル溶媒系での CPA を確認することができなかった. Fig. 7 より, CPA におけるクロロホルムの組成と, 溶媒グラジエント HPLC において EVA が溶出するときのクロロホルム組成は良好な一致を示した. この結果から, 溶媒グラジエント HPLC において EVA が分子量に依存せずに溶出するのは, CPA における EVA の溶出と密接な関係があると考えられる. すなわち, 貧溶媒 100% の移動相中に注入された試料は, カラム入り口付近の固定相表面で析出する. 溶媒グラジエントにより移動相中の良溶媒

Table 2 The fractionated EVA samples

Name	Mw (10^3 g/mol)	Mw/Mn	VAc ^{a)} (mol%)
EVA-18-1	650	1.2	5.5
EVA-18-2	220	1.3	7.0
EVA-18-3	83	1.3	6.8
EVA-18-4	35	1.5	6.6
EVA-18-5	11	1.3	6.8
EVA-18-6	3.1	1.7	5.6
EVA-28-1	700	1.2	9.5
EVA-28-2	240	1.3	11.3
EVA-28-3	93	1.4	11.5
EVA-28-4	49	1.7	11.5
EVA-28-5	16	1.6	11.3
EVA-28-6	3.6	1.8	11.1
EVA-33-1	630	1.1	12.6
EVA-33-2	190	1.2	13.2
EVA-33-3	71	1.2	13.4
EVA-33-4	33	1.6	13.8
EVA-33-5	11	1.5	13.2
EVA-33-6	1.8	1.6	8.7
EVA-40-1	490	1.1	16.0
EVA-40-2	180	1.3	17.7
EVA-40-3	81	1.4	17.5
EVA-40-4	38	1.7	17.5
EVA-40-5	16	1.7	15.8
EVA-40-6	3.9	1.9	13.8
EVA-45-1	1000	1.3	20.0
EVA-45-2	340	1.5	22.1
EVA-45-3	160	1.9	21.1
EVA-45-4	75	2.4	20.7
EVA-45-5	18	1.9	21.2
EVA-45-6	4.9	2.5	17.6
EVA-50-1	820	1.3	23.5
EVA-50-2	330	1.4	25.1
EVA-50-3	150	1.6	24.5
EVA-50-4	89	2.3	24.7
EVA-50-5	37	2.4	24.0
EVA-50-6	10	3.0	22.6
EVA-80-1	920	1.7	51.0
EVA-80-2	390	1.4	58.7
EVA-80-3	170	1.6	58.7
EVA-80-4	74	1.7	54.7
EVA-80-5	19	1.7	48.6

a) determined VAc content in the fractionated EVA samples by FT-IR

組成が増加すると、ある移動相組成においてポリマーが再溶解するが、ここでポリマーと固定相との間に相互作用が生じ、移動相組成が臨界吸着条件に達した段階で、分子量によらずカラムから溶出すると考えられる。溶媒グラジエント HPLC による共重合体の溶出挙動が臨界吸着点と関係するという点については、松木ら¹²⁾による順相系 HPLC での検討でも報告されているが、今回の逆相系での検討であらためて示されたと考えられる。また、Fig. 7 に示すプロットの外挿直線から、酢酸ビニル含有量が 75 mol% 以上の場合、クロロホルム/アセトニトリル溶媒系では臨界吸着

Fig. 5 Relation between the weight average molecular weight of fractionated EVA and PVAc samples and elution time by the gradient HPLC

■: EVA-18; ◆: EVA-28; ▲: EVA-33; ●: EVA-40; □: EVA-45; ◇: EVA-50; △: EVA-80; ○: PVAc.

Fig. 6 Relation between VAc content in fractionated EVA and PVAc and elution time by the gradient HPLC

(●); The weight average molecular weight of these EVA and PVAc are indicated by the square marks (■).

点が存在しないことが予測される。従って、今回、PVAc について、他の EVA と異なった溶出挙動を示したことは、Fig. 7 の結果とも矛盾しないと考えられる。

4 結 言

逆相モードの溶媒グラジエント HPLC を用いて EVA の分離挙動を検討した。その結果、移動相の組成を貧溶媒であるアセトニトリル 100% から良溶媒であるクロロホルム 100% に直線的に変化させることにより、EVA は分子量に依存せず、酢酸ビニル含有量の高い順に溶出することを確

Fig. 7 Relation between VAc content and composition of chloroform in the eluent

○ : by the gradient HPLC ; ■ : by LCCC.

認した。また、その溶出時間と EVA 中の酢酸ビニル含有量は良好な相関関係があった。更に、この際の移動相の溶媒組成は、臨界吸着点の組成と一致することが明らかとなった。

(2009 年 11 月 5 日 第 14 回高分子分析討論会において発表)

文 献

- 1) T. Chang : *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **43**, 1591 (2005).
- 2) J. Falkenhagen, H. Much : *Macromol.*, **33**, 3687 (2000).
- 3) J. Adrian, E. Esser, G. Hellmann, H. Pasch : *Polymer*, **41**, 2439 (2000).
- 4) 川口大輔, 高野敦志, 松下裕秀 : 高分子論文集, **64** (7), 397 (2007).
- 5) 森 定雄 : “サイズ排除クロマトグラフィー”, p. 16 (1991), (共立出版).
- 6) W. J. Staal : *Int. GPC Symp.* '96, 444 (1996).
- 7) Y. Brun, P. Alden : *J. Chromatogr. A*, **966**, 25 (2002).
- 8) D. Lecacheux, J. Lesec, C. Quivoron, R. Prechner, R. Panaras, H. Benoit : *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1569 (1984).
- 9) I. O. Salyer, A. S. Kenyon, M. Ohta : *J. Polym. Sci. : A-1*, **10**, 419 (1972).
- 10) 香川信之 : 第 10 回高分子分析討論会講演要旨集, p. 97 (2005).
- 11) A. Albrecht, R. Brull, T. Macko, H. Pasch : *Macromol.*, **40**, 5545 (2007).
- 12) 松本 大, 林 佑己, 松本 徹, 松元 洋, 川井忠智, 寺町信哉 : 第 10 回高分子分析討論会講演要旨集, p. 169 (2005).

Characterization of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer by Eluent Gradient HPLC

Nobuyuki KAGAWA¹, Reiko OKAZAKI¹ and Akira ITOU¹

¹ TOSOH Analysis and Research Center Co., Ltd., 1-8, Kasumi, Yokkaichi-shi, Mie 510-8540

(Received 12 April 2010, Accepted 28 May 2010)

The elution behaviors of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) with different composition were characterized by gradient high-performance liquid chromatography. In this study, EVA samples having a narrow molecular-weight distribution containing vinyl acetate (VAc) from 18 wt% to 80 wt% were prepared by size exclusion chromatography for fractionation. EVA samples were eluted depending on the VAc content without depending on the molecular weight with a linear gradient from 100% acetonitrile to 100% chloroform. The relation between the VAc content in EVA and the composition of chloroform in the eluent at the time of EVA eluting indicated a good correlation, and the composition of chloroform in the eluent agreed with the critical adsorption point in the chloroform and acetonitrile eluent.

Keywords : ethylene vinyl acetate copolymer ; gradient HPLC ; critical point of adsorption.