

# スチレン系ポーラスポリマーに関する基礎的研究 とそれを用いたクロマトグラフィー

Fundamental Studies on the Styrene Type Porous Polymer  
and its Application on Liquid Chromatography

高井 信 治\*・山 辺 武 郎\*

Nobuharu TAKAI and Takeo YAMABE

## 1. はじめに

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は分離性のすぐれていること、短時間に分離ができることともにガスクロマトグラフィーに比べて高沸点物質、高分子化合物および加熱によって分解するような不安定な化合物や、生理活性を持つものにまで応用できる可能性があるため、近時多くの分野の人々から期待されている分離法である。

さらに液体クロマトグラフィーは、得られた結果を基にして装置の大型化が容易なため、新しい分離法としての工業化についても検討が行われている。

しかしながら現在知られている高速液体クロマトグラフィー用の充てん剤は、充てん剤内部への拡散の影響をできるだけ小さくするために吸着相が表面にのみ限られたペリキュラー型が大部分であるため、大量高速分取や工業的規模の分離の場合には、このような充てん剤は、死容積が多くあまり得策でない。

そこでこれらのことがらに適合する充てん剤として、種々の粒径や孔径を得ることが容易なポーラスポリマー<sup>1-4)</sup> (ここでは、スチレンジビニルベンゼン系の Hitachi Gel 3010 を選んだ) を用いてカラム温度、流速および溶離液の影響について調べた。

## 2. 実験及び結果

### 2-1) 粒径および孔径分布の測定

高速液体クロマトグラフィーにおける充てん剤の粒径は分離にきわめて大きな影響を与えることが知られておりその関係は次式によって示されている。

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2}{3} R(1-R) \frac{d^2 v}{D_s}$$

ここで  $\lambda$  は充てん状態による補正値、 $d_p$  は充てん剤の粒径、 $R$  は  $t_0/t_R$  (ここに  $t_0$  はカラムの移動相容積を溶離液が通過する時間、 $t_R$  は溶離時間)  $d$  は吸着相の厚さ、 $D_s$  は固定相中への溶質の拡散係数。

一般に上の式からは、 $d_p$  が小さい程 HETP (理論段当りの高さ  $H$  と略す) は小さくなることが知られるが、粒径が小さくなるほど充てん方法が困難となるため、

普通は、20~40  $\mu\text{m}$  程度のものが市販されている。

粒径の測定は、Hitachi Gel 3010 を n-ヘキサン、アセトン、メタノールを用いて順に洗浄し、風乾後真空デシケーター中で、残存する溶媒を取り去った後、大気中で 24 時間放置したものを使用した (この方法で水分の吸着はきわめて少ないので無視した)。このようにして調整した試料に対し光学顕微鏡を用いて視野を変えて数枚の写真を撮り、写真の中の粒子約 2,000 について全て実測し、一枚の写真の中で計らない粒子がないようにした。そして図 1 のような結果を得た。また電子顕微鏡の写真を図 2、図 3 に示す。表面の状態がよく観察できる。

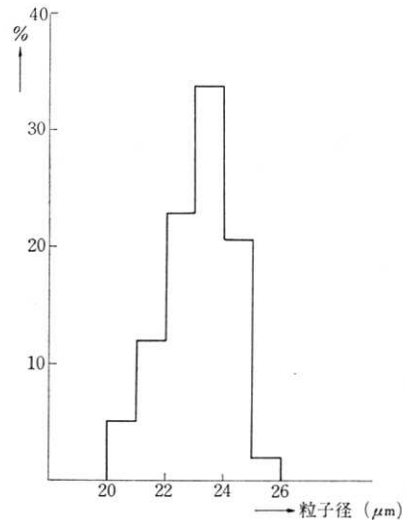


図 1

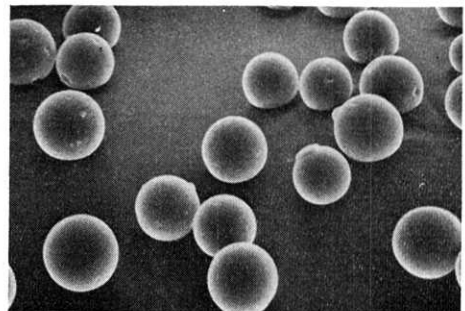


図 2

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

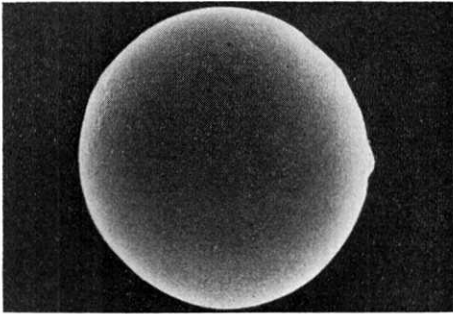


図 3

つぎに表面積および孔径分布の測定を行った。この測定法はポラスポリマーを乾燥状態で測定するので、カラム中でゲルの囲りに溶媒が存在する場合と異なるが充てん剤の性質を知る上で重要である。

測定は試料約 0.05 g を精秤し 120°C 15 時間 10<sup>-3</sup> mmHg で脱気した後、吸着ガスに N<sub>2</sub> を用いて行った。実験に使用した表面積測定装置は ORR 式 Surface-Area Pore-Volume Analyzer 2001 A 型を使用した。

図 4 は  $P/P_0$  と吸着量との関係 (等温吸着曲線) でありまたこの結果から孔径分布図 5 を得た。

以上の結果から Hitachi Gel 3010 (Lot. No. 916) は表面積 288 m<sup>2</sup>/g 孔径分布は、ほぼ 40 Å 付近にシャープなポアーが存在することが知られた。

また測定時、液体窒素温度での N<sub>2</sub> の吸着速度がきわめて遅い (平衡に達するまで約 6 時間かかった) ので、このポラスポリマーの表面には N<sub>2</sub> にたいする活性点がほとんど存在しないことが知られた。しかし第一層の吸着が完了すると第二層以上の吸着は比較的短時間に完了した。

### 2-2) 溶媒による容積変化の測定

高速液体クロマトグラフィーでは、カラム充てん剤が溶離液を変えることによりその粒径が変化すると測定中カラムの上部に空間ができたり、カラム内に空洞ができてチャンネルングなどの大きな原因となるので好ましくない。さらに溶離する際に濃度勾配をもたせたグラジュエント法などを行う場合その影響は一層大きい。

そこで種々の溶媒を用いた時のゲルの容積の測定を行った。測定は粒子径の測定を行った時と同じ前処理を行った試料 1 g を精秤し 10 ml のメスシリンダーに入れ、(この時約 1.9 ml) 大過剰の溶媒を加えて室温で 36 時間後の容積を求めた (約 3 時間毎に測定を行い 24 時間変化しない値をえらんだ)。この結果を表 1 に示す。

表 1 の結果から、水-メタノール系では、水の混合割合が増加するにしたがって容積の減少が見られるが、有機溶媒内での容積変化はきわめて少ない。

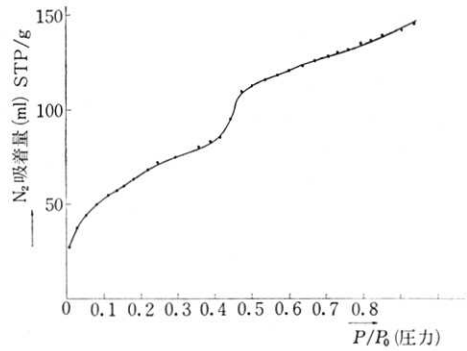


図 4

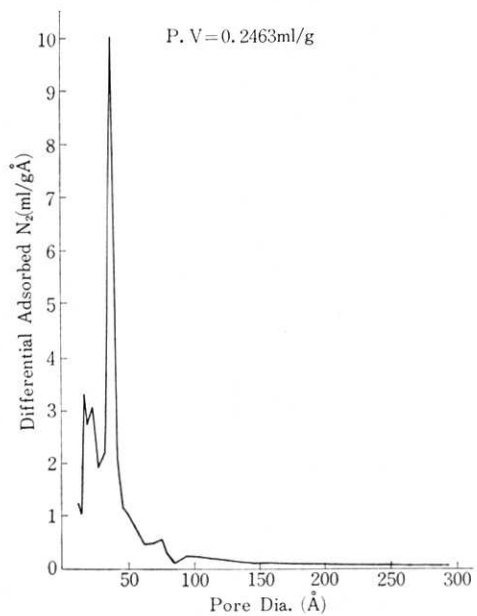


図 5

表 1 Hitachi Gel 3010 の種々の溶媒における膨潤率

| 溶 媒           | 膨潤率 (×/Mton) |
|---------------|--------------|
| メタノール         | 1.000        |
| メタノール：水 90：10 | 0.962        |
| メタノール：水 70：30 | 0.958        |
| メタノール：水 50：50 | 0.954        |
| メタノール：水 30：70 | 0.943        |
| メタノール：水 20：80 | 0.885        |
| メタノール：水 10：90 | 0.840        |
| エタノール         | 1.003        |
| イソプロピルアルコール   | 1.004        |
| アセトン          | 0.989        |
| クロロホルム        | 1.000        |
| n-ヘキサン        | 1.004        |

このことは、水を含まない溶媒内で、グラジュエントが行える可能性を示している。

(注)：これは容積変化から得た結果で、実際には水-メタノール系でグラジュエントを行ってもよい結果が得

研 究 速 報

られている。

2-3) クロマトグラフィー

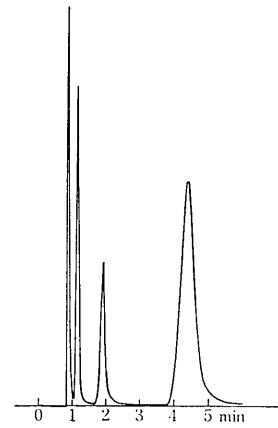
次にこのポーラスポリマー (Hitachi Gel 3010) を使用して高速液体クロマトグラフィーを行い、その溶離挙動をしらべた。実験に使用した装置は、日立 634 型で、カラム充てんは、取扱説明書に従った。使用した試料は、ベンジルアルコール、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンをえらんだ。また使用した試薬はすべて試薬 1 級を用いた。

まず、カラム温度の影響を見る目的で、20°C、40°C、60°Cにおける溶離挙動をしらべた。その結果を表 2 に示す。

また、この充てん剤は、水の添加<sup>4)</sup>により、溶離挙動が変ることが知られているので、それらの影響についてしらべた。その結果を表 3 に示す。

さらに流速の影響について表 4 の結果を得た。

最後に、このこの実験で得られた典型的なクロマトグラムを図 6 に示す。



Sample: ベンジルアルコール, ベンゼン  
ナフタン, アントラセン

Detector: 251 nm  
Column: Hitachi Gel. 3010  
Length: 50 cm Diam: 2.1 mm  
Particle Size: 23 μm  
Temperature: 60°C  
Eluent: メタノール  
Flow Rate: 2 ml/min.

図 6

3. 考 察

実験の結果種々興味ある知見が得られた。先ず粒径は

表 2 カラム温度の影響

|           | 20°C          |       |             | 40°C          |       |             | 60°C          |       |             |
|-----------|---------------|-------|-------------|---------------|-------|-------------|---------------|-------|-------------|
|           | $V_R$<br>(ml) | $N$   | $H$<br>(mm) | $V_R$<br>(ml) | $N$   | $H$<br>(mm) | $V_R$<br>(ml) | $N$   | $H$<br>(mm) |
| ベンジルアルコール | 2.03          | 1,140 | 0.43        | 1.95          | 1,373 | 0.36        | 1.83          | 1,419 | 0.35        |
| ベンゼン      | 2.91          | 1,458 | 0.34        | 2.66          | 1,736 | 0.28        | 2.39          | 1,977 | 0.25        |
| ナフタリン     | 5.79          | 966   | 0.52        | 4.81          | 1,321 | 0.38        | 3.93          | 1,666 | 0.36        |
| アントラセン    | 17.08         | 559   | 0.89        | 12.69         | 582   | 0.86        | 9.05          | 1,283 | 0.39        |

$V_R$ : 溶離容積,  $N$ : 理論段数,  $H$ : HETP ( $H=L/N$ )  $L$ はカラムの長さ。

Column: 2.1φ×500mm. 使用機種: Hitachi 634 型. Solvent: メタノール. Flow Rate: 1 ml/min

表 3 メタノール、水の混合比の影響

|           | メタノール-水 (100:0) |       |             | メタノール-水 (90:10) |       |             | メタノール-水 (80:20) |     |             |
|-----------|-----------------|-------|-------------|-----------------|-------|-------------|-----------------|-----|-------------|
|           | $V_R$<br>(ml)   | $N$   | $H$<br>(mm) | $V_R$<br>(ml)   | $N$   | $H$<br>(mm) | $V_R$<br>(ml)   | $N$ | $H$<br>(mm) |
| ベンジルアルコール | 1.84            | 1,419 | 0.35        | 2.00            | 948   | 0.53        | 2.24            | 619 | 0.81        |
| ベンゼン      | 2.39            | 1,977 | 0.25        | 3.20            | 1,134 | 0.44        | 4.62            | 919 | 0.54        |
| ナフタレン     | 3.93            | 1,666 | 0.30        | 7.00            | 928   | 0.54        | 14.16           | 740 | 0.68        |
| アントラセン    | 9.05            | 1,283 | 0.39        | 22.80           | 842   | 0.59        | —               | —   | —           |

記号は表 1 に同じ。

Column: 2.1×500 mm. 使用機種: Hitachi 634. Temperature: 60°C. Flow Rate: 1 ml/min

表 4 流速の影響

|           | 0.5 ml/min    |       |             | 1.0 ml/min    |       |             | 2.0 ml/min    |       |             |
|-----------|---------------|-------|-------------|---------------|-------|-------------|---------------|-------|-------------|
|           | $V_R$<br>(ml) | $N$   | $H$<br>(mm) | $V_R$<br>(ml) | $N$   | $H$<br>(mm) | $V_R$<br>(ml) | $N$   | $H$<br>(mm) |
| ベンジルアルコール | 1.90          | 1,889 | 0.26        | 1.83          | 1,419 | 0.35        | 1.72          | 1,030 | 0.48        |
| ベンゼン      | 2.40          | 1,995 | 0.25        | 2.39          | 1,977 | 0.25        | 2.29          | 1,077 | 0.46        |
| ナフタレン     | 3.69          | 2,139 | 0.23        | 3.93          | 1,666 | 0.30        | 3.76          | 821   | 0.61        |
| アントラセン    | 8.30          | 1,882 | 0.27        | 9.05          | 1,283 | 0.39        | 8.65          | 489   | 1.02        |

記号は表 1 に同じ。

Column: 2.1×500 mm. 機種: Hitachi 634. Temperature: 60°C. Solvent: メタノール

22~23  $\mu\text{m}$  のものが全体の約 1/3 を占め両側に 23  $\mu\text{m}$  を中心として 3  $\mu\text{m}$  の幅で分布し、これ以外のものは見当らない。しかしこの幅をさらにせまくすることができれば、理論段数がさらに大きく値をとりうるものと思われる。

また表面積については、ほぼ他の同じような吸着剤、例えば Amberlite XAD-1 と、同様の値であるが、孔径分布は 40  $\text{\AA}$  付近に集中し、溶積で膨潤した時には、さらに孔径が小さくなることが予想されるので、比較的分子量の大きい物質については、ゲルの表面のみが分離に関与しているものと思われる。

また  $\text{N}_2$  の吸着速度がきわめて遅いのは、ゲルの表面が、不活性な性質を持っていることを示し、NMR<sup>3)</sup> による水の非吸着の結果とよく一致する。

クロマトグラフィーの溶離挙動については、ここにえらんだ試料(ベンジルアルコール、ベンゼン、ナフタリン、アントラセン)の溶離順序は、流速、温度、溶離液の組成を変化させても、変化なく、すべてベンジルアルコール、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの順であった。

カラム温度の影響は、20°C から 60°C までの間では、高温になるほど、溶離時間  $t_R$  (または溶離容積  $V_R$ ) が

速くなり、特に後に溶出する物質ほどその影響は著しい。またこの系では、高温になるほど高い理論段数( $N$ )が得られた。これは低温の時にくらべて収着機構が単純になるためと思われる。

つぎにメタノール、水の混合割合を変化した場合、水の含量の多いほど、すなわち溶離液の誘電率( $\epsilon$ )の大きいほど、溶離時間が遅くまた理論段数( $N$ )も小さい。したがって、吸着機構が同じような物質の分離には、水の添加はあまりよい結果を与えない。

最後に流速の影響については、0.5 ml/min~2 ml/min の内で  $V_R$  の差はあまり大きくないが、理論段数に与える影響は比較的大きい。したがってこの系で流速がクロマトグラムに与える影響は、ほとんど得られるクロマトグラムのピークの幅の広がりについてのみである。

しかし  $t_R$  (溶離時間) は、流速を大きくした方が当然早く得ることができる。(1974年5月22日受理)

#### 文 献

- 1) 高井, 山辺: 分析機器, 10 153 (1972)
- 2) 山辺: 化学教育, 21, 181 (1973)
- 3) 山辺: フェルマシア, 8, 512 (1972)
- 4) 山辺: Hitachi S. I. news 15 No. 5, 10 (1972)
- 5) 梅沢, 山辺: 日化 1973 秋, 特別討論会

(P. 28 よりつづく)

### 6. 数値計算および実験との比較

上記の手法を用いて行った数値計算の結果と実験結果を比較したものを示す。

図5, 図6は各々円錐容器および球型容器内の液体の1次の液面動揺の固有周期を計算したものである。これらの図より理論計算結果と実験結果は良く一致していることが分る。

数値計算は FACOM 230/55 を用いて行った。図5, 図6の場合ともに要素分割数 100 で水深 5 cm 毎に固有周期を計算したが計算時間は両方合わせて約 5 秒であった。

### 7. ま と め

軸対称剛体容器内の液体の液面動揺の固有周期を評価する手法を開発し、これを用いて数値計算を行い実験結

果と比較したが良く一致した。この手法を用いると液面動揺の固有周期の計算が非常に簡便かつ迅速に行なえることが実証されたので液体貯槽の耐震設計に有用であると考えられる。

おわりに終始御指導いただいた柴田碧教授はじめ有益な御討論をいただいた柴田研究室の皆様へ深く感謝申し上げます。(1974年4月25日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 曾我部: 流体容器の防振・耐震に対する基礎的研究, 東京大学大学院工学系研究科修士論文, (昭 46.3)
- 2) 曾我部, 柴田: 流体・弾性系の固有値解析, 機械学会講演論文集, No. 710-12, (1971.10), p. 167
- 3) 武藤清: 構造物の動的解析, (昭 43.8), p. 154, 丸善
- 4) 通産省: LPG タンクの耐震性に関する研究, 第 13 回高圧ガス及び火薬類保安審議会高圧ガスプラント地震対策分科会資料, (昭 48.10), p. 18