

GPC によるベンゼン、ナフタリン、アントラセンの挙動

Gel Permeation chromatographic studies of Benzene naphthalene and Anthracene.

山 辺 武 郎*・高 井 信 治*

Takeo YAMABE and Nobuharu TAKAI

1.

G. P. C. (Gel. Permeation Chromatography) による分離方法は、これまでのクロマトグラフィーによる方法たとえばイオン交換クロマトグラフィーなどの吸着クロマトグラフィーは分離しようとする物質間の吸着剤と展開剤との分配比の差をできるだけ大きくするように選んで行なわれるのが普通である。ただしこのような方法の場合、きわめて性質が良く似た物質の分離や、分子量の異なる同種の高分子物質間の分離はむづかしい。

このようなことがらに対して適当な孔径をもつ架橋されたスチレンポリマーがきわめて有効であることがすでに報告され、この目的のための装置も開発され市販されている。

ただし今までに使用された GPC のゲルは重合する際に重合に直接関与しない溶媒の添加を行なって作られるものが多く、精密な孔径が要求されるために架橋度は一般的に小さいのが普通である。このようにして得られたゲルはポリスチレンに対して配位性の大きい溶媒では、きわめて良好な性質を有するが、配位性の小さい極性溶媒中では、ゲルの収縮が大きく径孔の変化が大きいためになり、カラム内に空隙ができチャンネルングの原因となる。

そこでこのようなことがらに対して極性溶媒中でも使用できるゲルが得られれば、さらに広範囲に使用できる可能性があるため架橋度を上げて溶媒によって径孔の変化が比較的少ないポリスチレンを試作し GPC を行なった結果興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実 験

実験に使用したポリスチレンゲルは、スチレンおよびビニルベンゼン (DVB) にエチルベンゼンのような重合に関与しない溶媒を加え常法により重合を行なったもので架橋度はほぼ 30% W/W である。

このようにして得られたゲルの表面積および孔径分布を図 1 に示す。

上記のゲルを内径 10mm 管長 4 フィートのステンレスカラムにつめ、図 2 のような装置にセットして、アセトンおよびメチルアルコールを溶媒として使用し標準物質には各種重合度の PEG (ポリエチレングリコール) を使用した。

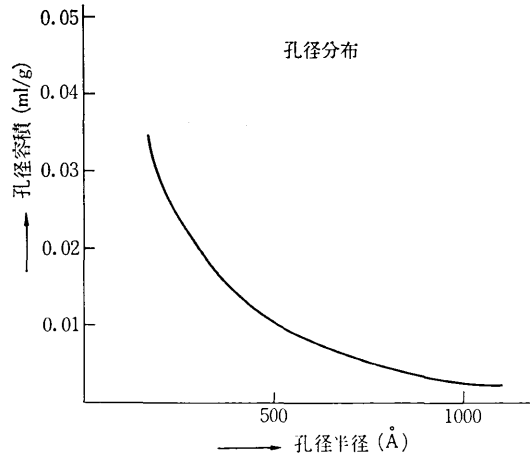
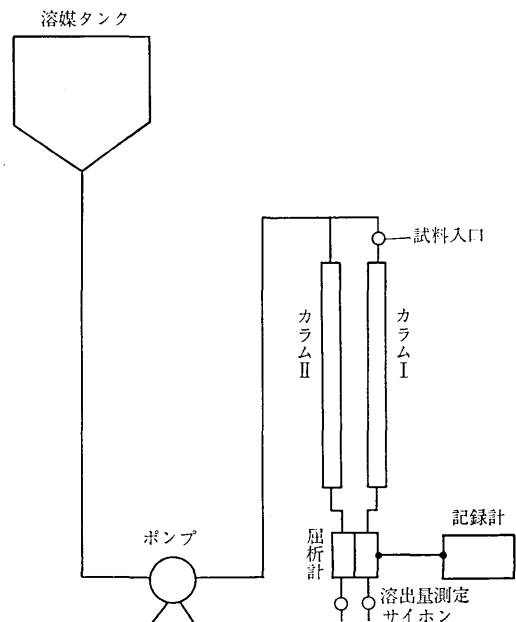
図 1 SA: 374.3m²/g PV: 0.294mL/g

図 2 GPC 配管図

実験に使用した試料はベンゼン、ナフタリン、アントラセンを使用し、装置は GPC-1A 島津型を使用した。

3. 結 果

種々の重合度の PEG を使用し 4 フィートカラム 2 本用いて試料が溶出するまでの溶媒の溶出量と重合度の関係

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研 究 速 報

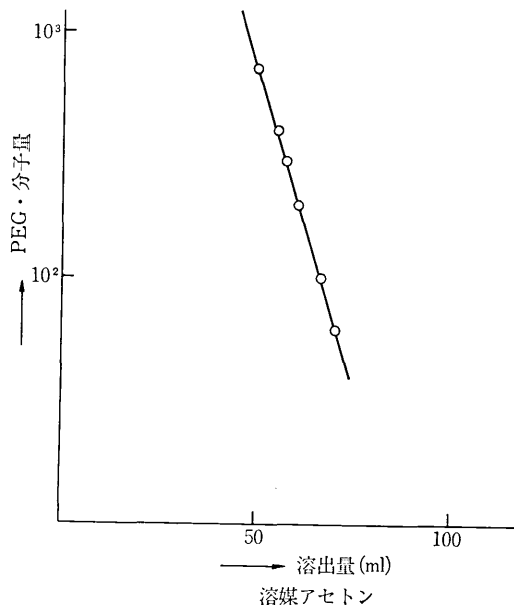


図 3 分子量と溶出量との関係

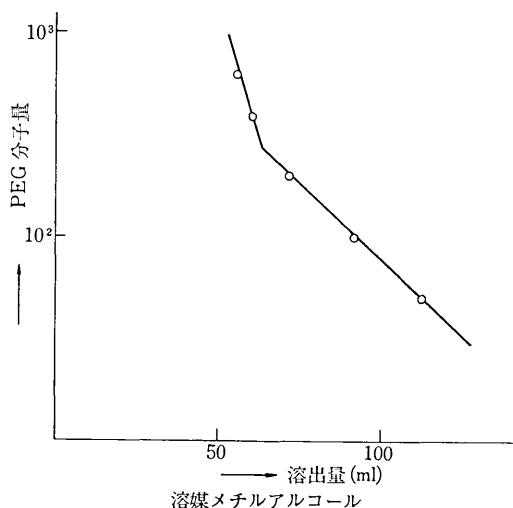


図 4 分子量と溶出量との関係

について溶媒にアセトンを用いた時は図 3, またメチルアルコールを用いた場合は図 4 に示す。

図 3 および図 4 では明らかに, PEG の分子量と試料を溶出するのに必要な溶媒量との関係が異なる。これは再現性のある GPC 曲線が得られチャンネルングなどの影響が見られないことからポラスポリマーの外径は変化しないで, すなわちカラムの中のポラスポリマーの見かけの容積が変化せずに, ポラスポリマーの孔径のみの変化によるものと思われるが, GPC は孔径の変化のみによって異った挙動を示すばかりでなく, 溶液中での分子の広がり方により, すなわち溶液中での分子形が

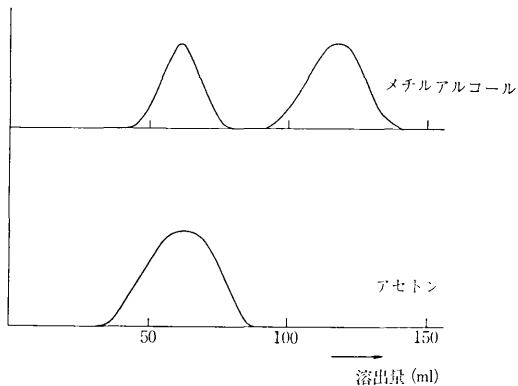


図 5 PEG 4000 と 400 の挙動

重要な因子となることが知られているので, この両者の相互的な影響が出て GPC の値が変化するものと思われる。

したがってこの実験のみではこの差がポラスポリマーの孔径の変化によるものかまたは PEG がアセトンとメチルアルコール中で異った広がり方をしているかは知ることができない。

ただし, いずれにしてもこの程度のカラムを用いることにより分子量 400~6,000 までの分子量分布の測定を行なえることが知られた。

次に, PEG の混合物として PEG 400-PEG-4000 の 1:1 の試料を作り, 同様にして分離を試みた結果, メチルアルコールでは両者は分離し得る事ができ, アセトンでは分離出来ないピークの位置はそれぞれ単独で用いた場合と全く同じ位置に得られ, 分子量の異なる PEG 同志の相互作用は見られなかった。その結果を図 5 に示す。

次に芳香族化合物に同様の実験を試みた。実験に使用した試料は, ベンゼン, ナフタリンおよびアントラセンを用い, PEG の場合と同様, アセトンとメチルアルコールを溶媒に用いて展開した。図 6 にアセトンを用いた時の GPC 図を, また図 7 にメチルアルコールを用いた時の GPC の結果を示す。

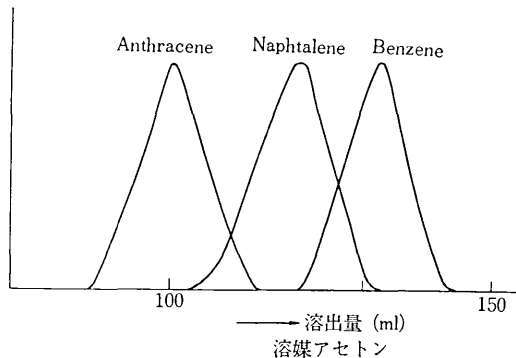


図 6

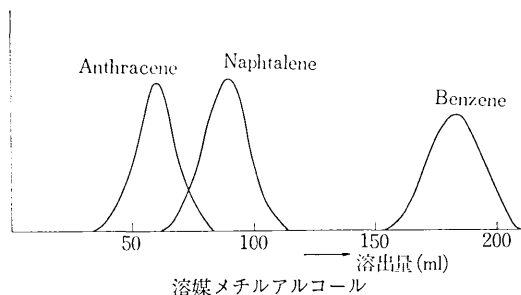


図 7

アセトンを用いた時には PEG の検量線から分子量の変化に対する溶媒の溶出量の差が小さいので分離して得る事は出来なかったが、分子量の分布曲線として得られ単独で用いた場合は検量線の位置と良く一致した。またメチルアルコールを用いた場合には、ナフタリン、アン

トラセンは完全な分離はできなかったが、ベンゼンは完全に前二者と分離して得られた。

したがってこのようにして得られたポラスポリマーは、クロマトの操作を阻害することなしに溶媒により孔径を変化させることができ、精密な孔径を有するものの組合せを変える事なしに広い分子量の分布に適應することができるものと思われる。すなわちこの実験では、アセトンでは分子量の分布の大きな場合に、またメチルアルコールは分子量の比較的近いものの分子量分布または分離に使用できる可能性が得られた。

このようにして、高分子多孔性物質をカラムの担体として用いて溶媒を変えて使用することにより溶液中での見かけの分子の広がりまたは分子量を推定できる可能性が得られた。

(1970年8月24日受理)



10 月号 正 誤 表

ページ	段	行	種 別	正	誤
23		6	ローマ字 ネーム	Takashi SHODA Shuzo MURAKAMI Ryohji SHOHOA	脱 落