

GPCによる高極性オリゴマー (エポキシ樹脂用硬化剤, PVC用安定剤など)の分析

日本分析工業株式会社 大栗直毅, 大西彰, 中橋計治, 内野滋己

1. 実験

1.1 測定条件と移動相

SEC装置として、日本分析工業製の分取液体クロマトグラフ LC-908, UV検出器 UV-310B, 示差屈折計 RI-5HCをそれぞれ用いた。カラムは同じく日本分析工業製のもので、内径20mm, 長さ600mmのステンレス管に細孔径100Å (JAIGEL-2H)のものと1000Å (JAIGEL-3H)のスチレン-ジビニルベンゼンゲルを充填したものを直列に接続して使用した。分子量分布測定の計算には日立製インテグレータ D-2520を示差屈折計の出力に接続して算出した。溶離は室温で行った。

使用した移動相はクロロホルム (安定剤として1%エタノール含有), 移動相に添加した試薬としてはカルボン酸分析計用の関東化学製のトリエチルアミンである。トリエチルアミンの添加量は0.5%である。

1.2 試料

トーマイド 296 はジエチレントリアミン等のアミン類と C₂₀ を主成分とする天然物を原料とした二塩基酸との 2:1 の縮合物からなるオリゴマーで、富士化成工業の製品である。ポリ (イミノ-1, 3-フェニレン) (ポリアニリン) は岩村らによって合成⁶⁾されたものをそのまま使用した。Org. Tin はフランスの Atochem 社の製品である。

2. 結果及び考察

2.1 移動相の検討

ポリスチレンゲルを充填した SEC カラムには、移動相として THF やクロロホルムが一般的によく使用されている。これらの移動相に、トリエタノールアミン, トリエチルアミンを添加することは、前述の極性の強い化合物の分離向上に共に有効であった。しかし、THF には抗酸化剤 {一般的に 0.05% ジブチルヒドロキシルエン (BHT)} が添加されていること、THF が高分子化したポリ THF が存在すること、それらの THF 中に存在する化合物が分取後の移動相除去の段階で目的の化合物中に残存するという問題点がある。また一方、トリエタノールアミンの沸点は、335.4°Cと高く、同様に移動相除去の段階で目的の化合物中に残存するという問題点がある。このことから、本実験ではクロロホルムを使用し、添加剤としては沸点の低い (89.7°C) トリエチルアミン (以下、TEA) を使用することにした。

2.2 TEA の添加量の検討

クロロホルムに 0.2% (V/V) 以上の TEA を添加すれば、トーマイド 296 は分子量に相当する保持容量に溶出し、再現性のよい分子量分布測定ができることがわかった。ところが、

TEA の添加量が 1%を超えると、溶出挙動は 0.2%添加時と同じであるが、ポリスチレンゲルの収縮がおこり、カラムの理論段数が低下した。この結果と 2.3 の結果から、本研究では 0.5%の TEA を添加したクロロホルムを移動相として以後の実験を行った。

2.3 トーマイド 296 の平均分子量測定

トーマイド 296 は製造会社の説明によると、Fig. 1 のような複雑な化学構造をしているものと推定される。この化学構造で、 $n=0$, $R=-C-C-N-C-C-$ および C_{20} の二塩基酸と仮定すると、この分子量は 508 となる。同様に $n=1$ では 913 である。トーマイド 296 のクロマトグラムを Fig. 2 に示す。

Fig. 2A はクロロホルムを移動相としてトーマイド 296 のクロマトグラムを示している。このクロマトグラムからトーマイド 296 の平均分子量を求めると、スチレン換算で重量平均分子量は 545 と低い値を示した。この値は以下に述べる理由で低すぎる値である。

また、連続 6 回注入によって得られた M_w の変動係数は 6.4%と高い値であった。

一方、0.5%の TEA を添加したクロロホルムでのクロマトグラムを Fig. 2B に示した。この場合の M_w は 924 となり、同様に連続 6 回注入によって得られた M_w の変動係数は 0.5%と良好な値を得ることができた。また、ピーク間の分離も良好で、テーリングも認められない。上述の二種類の移動相を使用して求めた M_w と変動係数をそれぞれ Table 1 に示した。

Fig. 2B のピーク a を分取して、日立製 M-2000 型二重収束質量分析計 (FD-MS, カーボンエミッタ, エミッタ加熱電流: 0~25mA 5mA/min, 加速電圧: 4KV) でピーク a の成分の同定を行ったところ、 m/z 508 を主成分とするマススペクトルを得た。このマススペクトルから、ピーク a の成分は $n=0$ であることが判明した。ピーク b については、複雑な混合物であることから化学構造を決定することができなかったが、その主成分は m/z 1,604 であることが判明した。このことから、Fig. 2A のクロロ

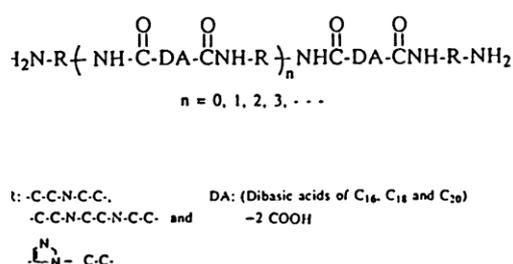


Fig. 1 Chemical structure of Tohmide 296

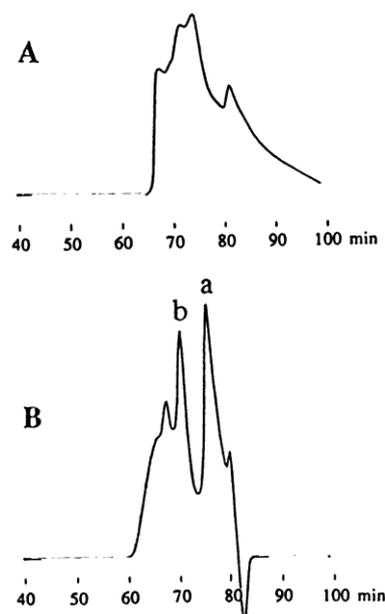


Fig. 2 SEC chromatograms of Tohmide 296

(A) Eluent: Chloroform,
 (B) Eluent: Chloroform(99.5%) + Triethylamine(0.5%)(v/v),
 (a) and (b): $n=0$ and $n=1$ of Tohmide respectively, the n correspond to Fig.1
 Column: JAIGEL-2H and JAIGEL-3H,
 Flow rate: 4 mL/min,
 Sample injection amount: 66 mg in 3 mL of solvent

ホルムを移動相としたクロマトグラムより求めたスチレン換算でMw 545 はあまりにも低すぎる値を示していることになる。それに対して、0.5%のTEAを添加したクロロホルムを移動相として使用することによって、Fig. 2B のMw値は妥当な平均分子量を示しており、しかもMwの変動係数が小さくなり、測定値の再現性が向上したことを示している。

Table 1
Reproducibility of Mw of Tohmide 296 under different eluents.

Repeat No.	Mw	
	Chloroform	Chloroform + Triethylamine
1	502	927
2	512	916
3	538	922
4	561	923
5	568	926
6	594	931
Ave.	545	924
CV%	6.44	0.55

2.4 試料の回収率の測定

分取液体クロマトグラフにおいて、注入した試料の回収率は、未知試料を分析する上で最も重要なことである。また、回収率が悪いと試料の一部がカラム内に残存して、カラム性能をより早く劣化させる原因となる。

回収率の測定方法としては、注入前のトーマイド 296 の重量に対して、注入後クロマトグラムに現れる全ての領域を分取した後、60°Cの水浴上で、できるだけ移動相を除去した後、10mmHg, 70°Cの真空乾燥機で移動相を除去し、その重量を測定して回収率の測定を行った。Fig. 3 はクロロホルムを移動相とした場合 (A) と TEA を添加したクロロホルムを移動相とした場合 (B) の試料注入回数によるトーマイド 296 の回収率を示している。A のグラフより、1 回目の注入では 46.5%しか回収されなかったが、その後、注入回数と共に回収率が向上し8回の注入で回収率が97.5%で一定になった。その後も注入を繰り返したが回収率100%にはならなかった。それに対して、B の場合は1回目の注入時より全て100%の回収率であった。

この事実は、クロロホルムを移動相とした場合、注入した試料がスチレンゲル充填剤に吸着し、その吸着量が増すにしたがって、回収率が向上したものと考えられる。この現象に同時に、ピークの保持時間は回収率の向上にもなって短くなり、注入回数 8 回を超えると、TEA を添加したクロロホルムを移動相として使用した場合とほぼ同一の保持時間となった。

このことから、極性の強いトーマイド 296 を分離するにはあらかじめ TEA を添加した移動相を流し、カラム内を添加剤で飽和させた後、TEA を添加した移動相を流しながら、その試料を注入すればよいことが判明した。

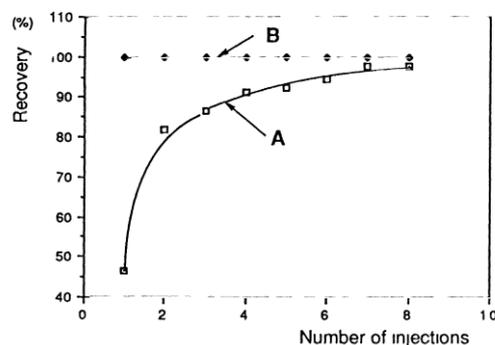


Fig. 3 Recovery of Tohmide 296 by preparative chromatography
(A) Eluent: Chloroform,
(B) Eluent: Chloroform(99.5%) + Triethylamine(0.5%)(v/v),
Sample injection amount: 62.7 mg in 3.8 mL of solvent

2.5 ポリアニリンの分子量分布測定

Fig. 4 に示したポリアニリンは、有機磁性体の材料として有力視されているオリゴマーである⁵⁻⁶。クロロホルムを移動相とする SEC カラムで、ポリアニリンの分子量分布測定を行う目的で測定したクロマトグラムを Fig. 4A に示した。このクロマトグラムもトーマイド 296 と同様に分子量に相当する保持容量に溶出せず、大幅に遅れて溶出し、また、試料注入濃度によって分子量分布が変化する等、再現性のないクロマトグラムしか得られなかった。一方、0.5%の TEA を添加したクロロホルムを移動相とし、同一カラムによるクロマトグラムを Fig. 4B に示した。TEA を添加した場合のクロマトグラムは、再現性及び分離度も向上し、いくつかの成分に分離することができた。また、 $\overline{M}_n=442$, $\overline{M}_w=831$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1,879$ という分子量分布の値を求めることができた。

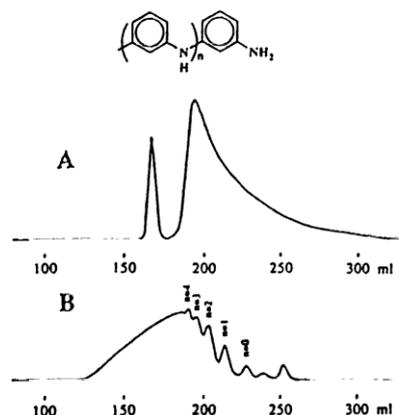


Fig. 4 SEC chromatograms of polyaniline

(A) Eluent: Chloroform,
(B) Eluent: Chloroform(99.5%) + Triethylamine(0.5%)(v/v),
Column: JAIGEL-2H, 2 pcs,
Flow rate: 4 mL/min,
Sample injection amount: 4 mg in 3 mL of solvent

2.6 Org. Tin の分子量分布測定

Org. Tin は塩化ビニール安定剤として製造されたいわゆる複合安定剤である。この安定剤の IR スペクトル、元素分析の結果から、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ジブチルスズ-ビス-オクチルチオグリコレート、硫化ジブチルスズなどを主成分としており、スズを中心に一部オリゴマー化したものと推定される。

この安定剤をアルコールに溶解すると、容易にエステル交換反応を起こし組成が変化する。また、水に対しても不安定な化合物である。このことから、逆相クロマトグラフィーでこの試料を溶離すると、試料濃度の違い、試料溶解後の放置時間の違いなどによってクロマトグラムが容易に変化する厄介な試料である。

そこで、この試料はクロロホルム中では化学組成が変化しないものと考え、分離の手段として SEC に着目しその試料の分離を試みた。Fig. 5A は、クロロホルムを移動相として使用した場合の SEC クロマトグラムである。このクロマトグラムが

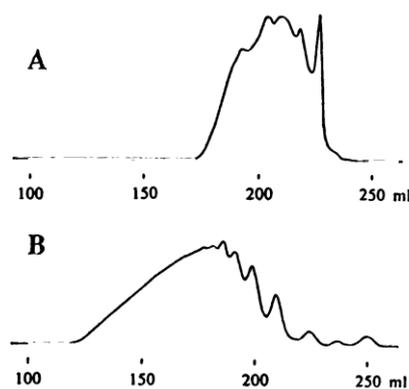


Fig. 5 SEC chromatograms of Org. Tin for the PVC stabilizer

(A) Eluent: Chloroform,
(B) Eluent: Chloroform(99.5%) + Triethylamine(0.5%)(v/v),
Column: JAIGEL-2H and JAIGEL-3H,
Flow rate: 4 mL/min,
Sample injection amount: 42 mg in 3 mL of solvent

示す通り、この試料も上述の TEA 系試料と同様にピークの溶出位置が遅れ、また、長時間にわたってテーリングした。

0.5%の TEA を添加したクロロホルムを移動相とし、同一カラムによるクロマトグラムを Fig. 5B に示した。

TEA を添加した場合のクロマトグラムは、再現性及び分離も向上し、 $\bar{M}_w=1,776$, $\bar{M}_n=1$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,491$ と分子量分布を測定することができ、従来困難とされていた Org. Tin の分子量分布測定が可能であることが判明した。なお、THF を移動相とした場合も同様の現象が観察され、0.5%の TEA を添加した THF を移動相に使用した場合も、ほぼ同じ値の分子量分布測定値を得ることができた。

2.7 TEA 添加前後のカラムの理論段数測定

本研究に使用した JAIGEL-2H 及び JAIGEL-3H はクロロホルムを溶離液として不特定の未知試料の分離用として 5 年間ほぼ連続的に使用したカラムである。移動相をクロロホルムから TEA を添加したクロロホルムに変えると同時に、黒く着色した移動相の溶出が始まり、2 時間 (VI 値の約 6 倍) にわたってその溶出が続いた。TEA を添加したクロロホルムを流すことによってカラムの劣化が心配されたので、JAIGEL-2H 1 本について、移動相をクロロホルムから TEA を添加したクロロホルムに変える前後と、再びクロロホルムに戻した時点での理論段数を測定した。

その結果はそれぞれ、クロロホルムでは 8,200 段、TEA を添加したクロロホルムに変えた時点で 9,600 段、再びクロロホルムに戻した時点では 9,900 段であった。このことは、TEA を添加したクロロホルムを通液したことによって、カラムの理論段数が低下することなく、むしろ、カラム内の残存物が除去されたことによって、そのカラムの理論段数が向上したものと推定される。

(1992 年 9 月 日本分析化学会第 41 年会において一部発表)

文 献

- 1) 森定雄：“サイズ排除クロマトグラフィー”，p. 31 (1991)，(共立出版)
- 2) S. Mori: *Anal. Chem.* **61**, 1321 (1989)
- 3) S. Mori: *J. Chromatogr.*, **411**, 355 (1987)
- 4) M. Yoshida, T. Yoshida, M. Kobayashi, N. Kamigata: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 909 (1989)
- 5) M. Suzuki, Y. Morita, R. Noyori: *J. of Org. Chem.* **55**, 441 (1990)
- 6) H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, A. Sekiguchi: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1799 (1990)
- 7) T. Akasaka, W. Ando: *J. Am. Chem.*, **109**, 1260 (1987)
- 8) T. Ishida and H. Iwamura: *Chem Lett.*, 317 (1991)
- 9) 岩村秀：化学と工業，**40**，123 (1987)
- 10) 岩村秀，泉岡明：日本化学会誌，595 (1987)