

ノート

ポリエチレンポリアミンとその共存物について

松 本 弘 二

1 はじめに

我々の取扱うポリエチレンポリアミンとしては、普通テトラエチレンペンタミン（以下 TPA）と、ペンタメチレンヘキサミン（以下 PHA）があり、エポオキシ樹脂用ハードナーに用いられている。これらの製品が通関の際には、税表上の単一生及共存物の定性を行なわねばならない。一般にアミン類は、その性質上から、どんな分析法を取るにせよ取扱いに困ることが多い。本稿では、可能な限りの条件を用いながら、実際分析で種々試みて来て、比較的簡単に有効と思われる方法についてまとめたものである。

2. 共存物の分離

一般に共存物が主成分に対して、量的には非常に少いので、共存物が単なる不純物であるか、有効物であるかの判定には、少しでも多量の試料を用いる必要があり、之には比較的厚い薄層クロマトグラフィーを用いると、よい結果が得られた。

2・1 薄層クロマトグラフィー（以下 TLC）

2・1・1 3・5-Dinitrobenzamide 化……遊離アミンは、テーリングが多くこの欠点を避けて、明りような成分数を知るために行ったのが、誘導化である。これにはシリカゲルを用い、クロロホルム / 96%エタノール（注1）（99：1）で展開して、良い結果が得られる。この場合 Rf は2級アミンの多い方が高い。誘導化反応の際、誘導試薬 DNB が不足であったり、過剰であったりすると、妨害スポットが現われる不便がある。各アミノ基の塩基性が等しくないので注意を要する。（注2）識別は紫外線により、紫色のスポットが出るので好都合である。Fig 1 は、試料"N"をこの方法で分離したクロマトグラフである。

2・1・2 2mm 厚 TLC…… スポット成分を採取する目的のため、アミン試料を遊離のまゝ、やゝ多量に用いた。展開溶媒は低沸点のもので適当なものを選ばね

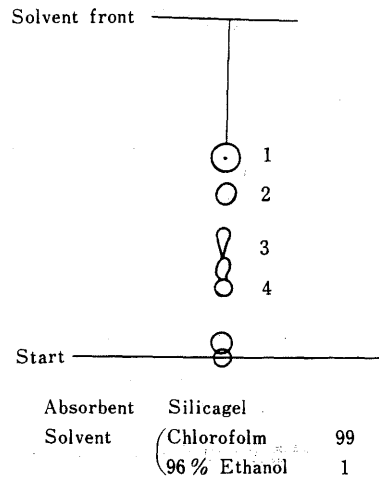


Fig.1 TLC of 3,5 Dinitrobenzyl (Sample "N") -amide

Sample "N" { TPA 1
Alkyl amin 2
Amino alcohol 3
Colour 4

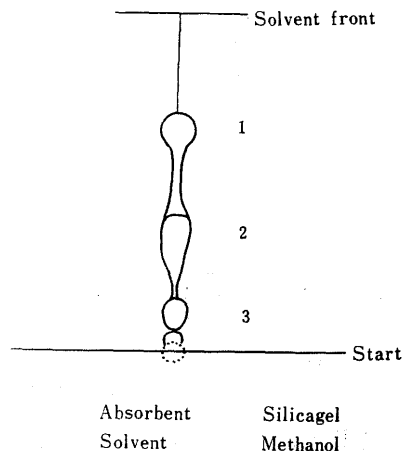


Fig.2 TLC (2mm Thickness) of Sample "G"

Sample "G" { PHA 1
TPA 2
Colour 3

ばならない。少々テーリングは避けられなかった。今回は、メタノールを単独で使用して、比較的に分離が良好であった。この分離の結果は Fig. 2 で、図中 1・2 はそれぞれ、Fig. 3, 4 の IR 図に相当する。3 はアミン及び着色々素である。

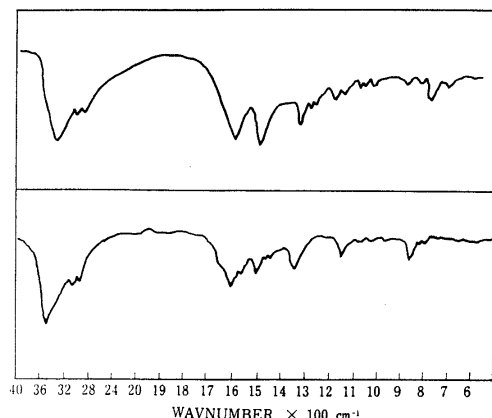


Fig. 3 and 4 IRS of Sample "G" Component of TLC Spot.

2・1・3 銅錯塩化物のペーパークロマトグラフ

ポリアミンは、容易に重金属塩と錯化合物を作るので、試料"G"を塩化第2銅で銅錯塩化し、ペーパークロマトグラフィーで得た結果 Fig. 5 を得た。本方法では試料が最初から発色していて、スポット位置は明りょうに識別できる利点がある。

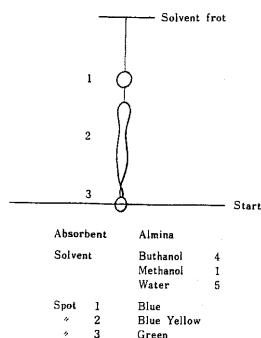


Fig. 5 TLC of Cu - Sample "G"

Sample "G" { PHA
TPA
Fatty Amin, Colour

3 IRSによる各スポットの定性

(注. 3)

Fig. 6 は IRDC カードの TPA で Fig. 7 は試料"N"をそのまゝで測定したもの。Fig. 6 と殆んど同じスペクトルである。ところが Fig. 7 を、前記クロマトグラフィーで分離すると、数種の混合物であることが

判明した。Fig. 8 は、試料より 1 成分として分離した TPA である。これを Fig. 6, 7 と対比すると、930~980 cm^{-1} に至る吸収の部分に差が見出される。これは別に分離された共存成分 Fig. 9, 10, 11 の重複像によるものであろう。Fig. 9 は、アミンの 1 部がアルコール基になっているアミノアルコールであり、Fig. 10 は 930 cm^{-1} に他と異なる吸収があり、これにより 2 重結合の存在が想像される。Fig. 11 に Sodium Formate と同定される IR を持つ化合物が、分離されてる。以上述べて来たことより、Fig. 7 の IR で現われた物質の中に、Fig. 8~11 までの成分が含まれていたと云うことである。結局この種の化合物は、IR 等により一見単一らしい化合物にも、共存物が存在した 1 例である。

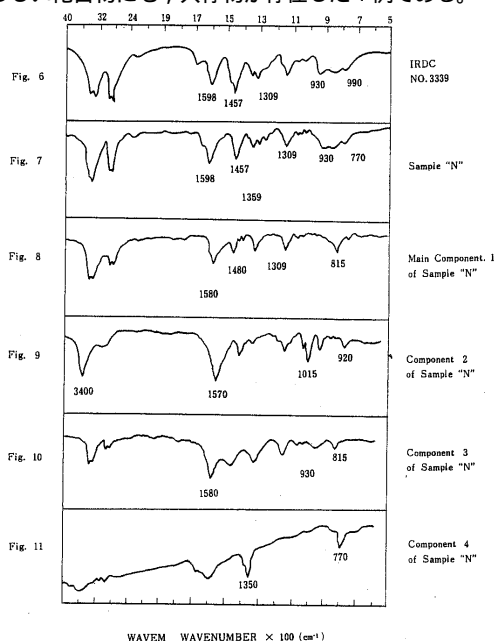


Fig. 6 ~ 11
IRS of Each Component

4 む す び

TCL は、本稿のような目的の場合、やはり手軽で、しかも良い結果が得られる。簡単な紹介に終ったが、我々としては、物質の単 1 化合物かどうかを手軽に決定するための共存物の分析を目的としなければならない宿命にあり、この面倒な問題の一般的な方法をさぐる意味もあって、本テーマを取り上げた。したがって、試案程度のものであることをお断わりしておきたい。

ノート 松本：ポリエチレンポリアミンとその共存物について

文 献

- 1 . 石川 薄層クロマトグラフィー P. 107
- 2 . H. B. Jonasser J. A. C. S 72 2430 (50')
- 3 . Infraered Data Committi of Japan No.3339
南江堂

Polyethylene polyamin and It's Additions

HIROZI MATSUMOTO

Kobe Customs Laboratory

6 Chome Ikutaku Kobe

- Received July30,1968 -