

報 文

G P C による有機化学製品の分析

藤 田 桂 一*，早 野 弘 道，武 藤 五 生

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、各種の標準有機化合物の流出容量と分子量の関係を求めた。その流出容量は化合物の形態、分子量により特徴的な値を示した。同族化合物についてはいずれも分子量の対数値と流出容量の間に一応直線関係が得られた。濃度5%程度の鎖状脂肪酸は、その水素結合による2量体形成のため、同じ分子量を持つ他の化合物に比較して著しく小さな流出容量を与えることがわかった。

分取用GPCを利用し、実際的な化学商品であるプラスチック材料、接着剤、可塑剤、耐炎剤、老化防止剤などの分離分析を行ない、分取したもののIR、NMRスペクトルを測定して、分離成分の確認を行なった。その結果GPCはこれらの製品の分離分析に極めて有用であることがわかった。

1 緒 言

について報告する。

GPCは古くから分子量分布の測定に活用されてきたが、最近は、高速液体クロマトグラフィーの一分野として、分離分析に広く利用されるようになってきた。GPCは他の吸着分配あるいはイオン交換クロマトグラフィーと異なり、分子サイズの大小によって分離が行なわれるという特徴がある。J.C.Mooreらは各種の有機化合物についてGPCによる流出容量を測定し、各元素間の有効分子鎖長を求めている。^{1~6)}筆者らは鎖状有機化合物、環状有機化合物の中から標準化合物を選び、GPCによるそれぞれの化合物の流出容量と分子の形態および分子量との関係を考察した。また同族化合物の間の流出容量と分子量の関係を求め、これらの間に一応直線関係のあることを確かめた。このような関係は、未知試料の分析を行なうとき、分離成分の分子量や化学構造を推定するための重要な知見ともなる。

GPCは広範囲に亘る有機化学製品の分析に利用されているが、^{7~13)}特に高分子製品の分離分析に有用である。これは高分子製品中の高分子化合物、オリゴマーおよび低分子化合物である添加剤などを分子サイズの順に容易に分離することができるからである。特に未知試料の分析では、分取用カラムを使用することによって、分離成分を分取し、IR、NMRスペクトルの測定を行なって、分離成分の化学構造を確認することができる。筆者らはこの方法を活用し、多くの高分子製品、有機化学製品など実際的な商品について分析を行なったのでその結果に

2 装置及び実験

使用したGPCの装置は日本分析工業株式会社製の液体クロマトグラフ07型で分取専用の装置である。使用したGPCカラムの性能及び分離条件はTable 1に示した。

分離成分の同定のためには、日立回折格子赤外分光光度計EPI G-2形及び215形、日立高分解能核磁気共鳴吸収装置R-20形を使用した。

3 結果及び考察

3・1 標準有機化合物の流出容量と分子量の関係
標準有機化合物としては、ポリエチレングリコール、

Table 1 Experimental condition

Column	JAIGEL		
	2	4	2 H
Gel	Crosslinking polystyrene		
Size (mm)	20/600(4)	20/600(4)	20/600(2)
Pore size A)	100	25	100
E.V. of ethanol (ml)	503	453	252
E.V. of polystyrene (ml)	220	173	108
Range of M. W.	100-5000	100-1000	100-5000
N. T. P.	800TP/F	800TP/F	4500TP/F

Solvent: Chloroform 3.1ml / min.

Sample volume: 3.0ml(5% solution)

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 2 Elution volume and molecular weight of standards

Group NO.	Standards	M. W.	E. V.(mℓ)
A	Polyethylene glycol 6000	[7500]	109
	" 4000	[3000]	117
	" 2000	[2000]	127
	" 1000	[1000]	142
	" 600	[600]	155
B	Polypropylene glycol 4000(triol)	[4000]	120
	" 3000(triol)	[3000]	124
	2000(diol)	[2000]	128
	" 1000(diol)	[1000]	150
	Ethyl Palmitate	284	193
C	n-Amyl laurate	270	196
	n-Amyl caprylate	214	207
	Methyl n-caprylate	158	218
	Tri- α -methyl benzyl phenol	406	196
D	Di- α -methyl benzyl phenol	302	213
	Mono- α -methyl benzyl phenol	198	239
	Castor oil	(932)	152
E	Tristearin	892	154
	Distearin	625	164
	Monostearin	359	181
	Dimer acid	(564)	142
F	Abietic acid	302	195
	Dehydrogenated rosin	(300)	190
	Polymerized rosin	(604)	175
G	Aroclor 5442(PCT)	(506) _a	226
	Aroclor 1254(PCB)	(326) _b	238

[]: Average molecular weight by the makers data

(): Molecular weight of main component

()_a: as Octachloro triphenyl

()_b: as Pentachloro diphenyl

Column : JAIGEL 2H

ポリプロピレングリコール、1価脂肪酸と1価脂肪族アルコールの鎖状エステル、ステアリン酸のグリセリド(3官能化合物)のような鎖状化合物、アビエチン酸を主とするロジンのような脂環式化合物、トリフェニルメタンのような脂肪族炭化水素基を含む芳香族化合物、ア

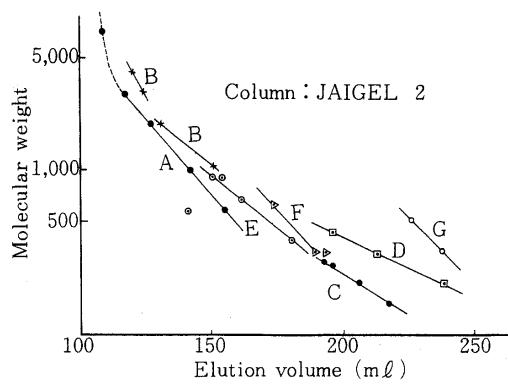


Fig. 1 Relationship between elution volume and molecular weight of standards

Table 3 Elution volume and molecular weight of Standards

Group NO.	Standards	M. W.	E. V. (mℓ)
A	Menthyl stearate	298	291
	n-Amyl caprylate	214	319
	Methyl caprylate	158	357
B	Tri- α -methyl benzyl phenol	406	297
	Di- α -methyl benzyl phenol	302	342
	Mono- α -methyl benzyl phenol	188	408
	Phenol	94	509
C	Anthracene	178	478
	Phenanthrene	178	478
	Naphthalene	128	482
	Benzene	78	492
D	Triphenyl	230	397
	Diphenyl	153	440
E	Triphenyl methane	244	381
	Diphenyl methane	168	414
	Toluene	92	467

Column : JAIGEL 4

ンスラセンのようなベンゼン環のみからなる化合物に区分して流出容量の測定を行なった。Table 2, Table 3 は標準化合物の分子量と流出容量の測定値である。

Fig. 1, Fig. 2 は分子量と流出容量の関係を示したものであり、同族化合物については、いずれも分子量の大なるものから流出し、分子量と流出容量の間にほぼ直線関係が成立っていることがわかる。また一般に、同一分子量のものでは、分子中に芳香環の含有化率が大きいも

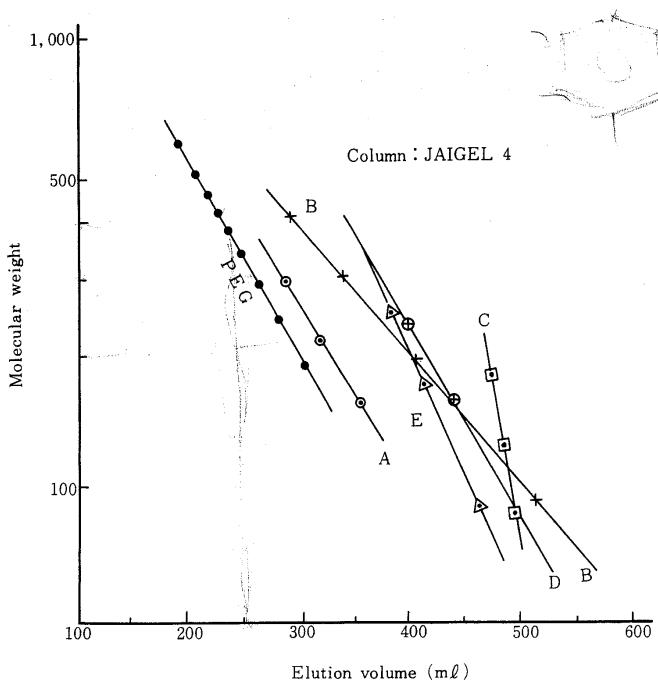


Fig. 2 Relationship between elution volume and molecular weight of standards

のほど流出容量が大きくなっている。

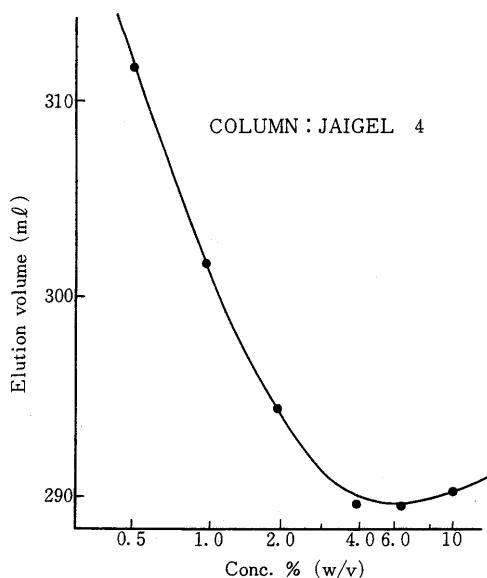


Fig. 3 Relationship between elution volume and concentration of caprylic acid

Dimer acid は C_{18} を主とする不飽和脂肪酸の 2 量体を主成分としているが、この化合物の流出容量は長鎖脂肪酸エステルを基準として考えると、2 量体の 2 倍に近い分子量に相当する流出容量を示す。Table 4 は同一分子量を有するアルコール、エステルおよび脂肪酸の流出容量を示したものである。アルコールとエステルは流出容量に大きな差はみられないが、脂肪酸は著しく小さな値を示している。このように脂肪酸の流出容量が他に比較して小さいのは、脂肪酸の水素結合によるものと考えられる。そうすると当然濃度によって脂肪酸の流出容量は変化するはずである。Fig. 3 はカプリル酸の濃度と

Table 4 Elution volume and molecular weight of standards

Standards	Chemical structure	M. W.	E. V. (mL)
n-Amyl n-caprylate	$CH_3(CH_2)COO(CH_2)_4CH_3$	214	319
Tetradecyl alcohol	$CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH$	214	325
Tridecanic acid	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	214	366

Column : JAIGEL 4

Sample conc. : 5% solution

流出容量の関係を示したものであり、濃度が低いほど流出容量は大きく、5%以上の濃度ではあまり変わらなくなる。濃度が10%の場合に流出容量が逆に少し大きくなっているが、これは注入試料量がカラムの分離能力以上であるために、分子が充填剤の間を素通りすることによるものと思われる。

3・2 有機化学製品の分析

GPCは、接着剤、シーリング剤、プラスチックおよびゴムの添加剤、プラスチック材料などの有機化学製品の組成分析を行うときに、各成分の分離手段として極めて有用な役割を果す。次にこれらの製品の分析結果を示す。

3・2・1 固形接着剤の分析〔〕

合成高分子化合物またはオリゴマーを使用した接着剤には、接着性向上のために各種の添加剤が加えられている。このようなものについては添加剤の一つである無機充填剤を前もってクロロホルム不溶成分として分離、除去し、クロロホルム可溶成分についてGPCによる分離

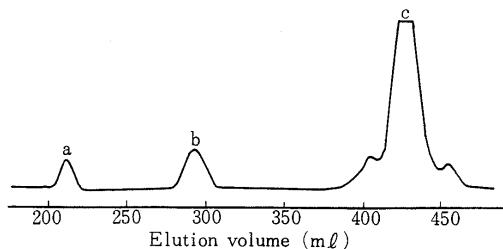


Fig. 4 Chromatogram of hot melt adhesive

Column : JAIGEL 2

Detector : R1

a : Ethylene-vinylacetate copolymer

b : Higher fattyacid ester

c : Chlorinated poly phenyl

分析を行なえばよい。

Fig. 4はそのクロマトグラムであり、分子サイズの大きい成分からa, b, cの3成分を分取した。分取成分のIRスペクトルはFig. 5に示されている。成分aはプラスチック状であり、そのスペクトルはエチレン・酢酸ビニル共重合物のスペクトルに一致している。成分bはワックス状で、そのIRスペクトルは $\nu_{C-H} = 1,175\text{cm}^{-1}$ の ν_{C-H} 、およびその付近のたてゆれ CH_2 による吸収群、 720cm^{-1} の CH_2 連鎖による吸収などから長鎖脂肪酸とアルコールによるエステルワックスであることがわかる。

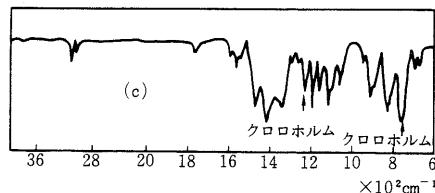
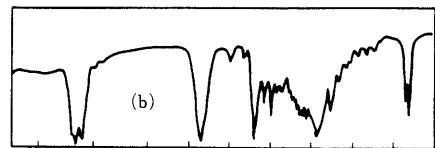
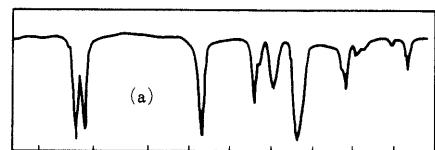


Fig. 5 IR spectra of hot melt adhesive components separated by GPC

成分cからは元素定性分析により塩素が検出され、そのIRスペクトルは塩素化ポリフェニルに一致し、可塑剤として混入されたものと考えられる。

3・2・2 固形接着剤の分析〔〕

試料は溶融接着剤(Hot melt adhesive)として使用されるものである。試料のIRスペクトルFig. 6からエチレン・酢酸ビニル共重合物および無機充填剤を多量に含んでいることがわかるので、試料をクロロホルムに溶解させて無機充填剤を分離し、さらにクロロホルム可溶成分をエチルアルコール中で分別沈殿させ、エチレン・酢酸ビニル共重合物を除き、他の有機成分についてGPCによる分離を行なった。そのクロマトグラムはFig. 7で、複雑な成分から成るクロマトグラムが得られた。これをa, bの2つに分画してIRスペクトルを測定した。Fig. 8はそのスペクトルである。a成分はロジン状のもので、そのスペクトルはエステル化ロジンに一致する。一部b

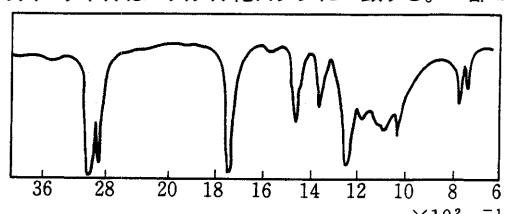


Fig. 6 IR spectrum of hot melt adhesive

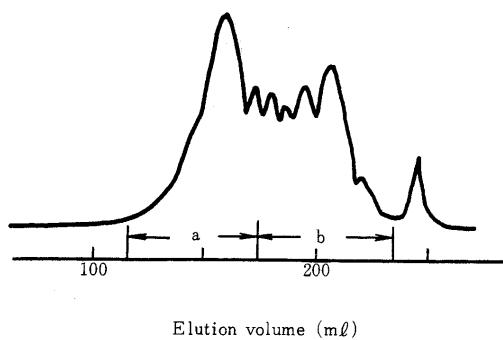


Fig.7 Chromatogram of hot melt adhesive
Column : JAIGEL 2H
Detector : R1

a : Rosin ester
b : Cumaron indene resin

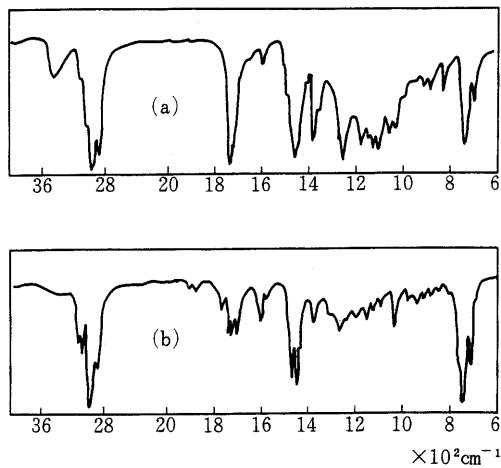


Fig.8 IR spectra of hot melt adhesive components separated by GPC

成分が混入しているため $3,060\text{cm}^{-1}$, $3,000\text{cm}^{-1}$, $1,000\text{cm}^{-1}$, 740cm^{-1} にエステル化ロジン以外の吸収もみられる。b 成分の IR スペクトルはクマロンインデン樹脂の吸収に一致する。b 成分には数個のピーク群がみられるが、これはクロマロンインデン樹脂の重合度が異なったもののピーク群と考えられる。

3・2・3 二液性接着剤の分析

この試料は白色粘稠な液状のものと黒色粘調な重合触媒を含む液体とを別々に包装し、セットにした接着剤である。両者を混合すると硬化して接着性を示す。

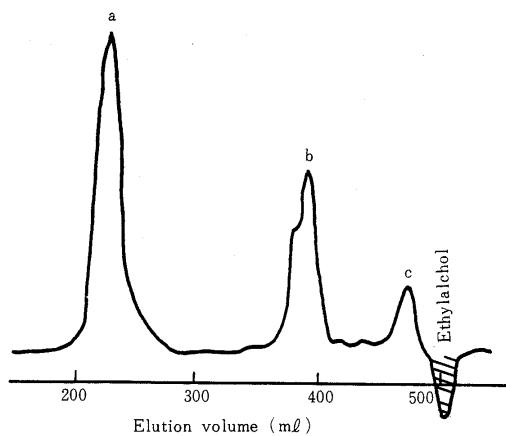


Fig.9 GPC chromatogram of liquid adhesive part A

Column : JAIGEL 2
Detector : R1
a : Bisphenol type epoxyresin
b : Chlorinated biphenyl

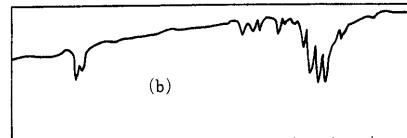
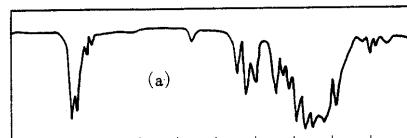


Fig.10 Chromatogram of liquid adhesive part A

Column : JAIGEL 2

Detector : R1

a : Polysulfidformal
b : " (low morecular)
c : Phthalate (plastisizer)

白色液状物(A)の分析

クロロホルムに溶解、分散させて無機充填剤を分離し、クロロホルム可溶の有機成分を GPC によって分離した。Fig.9 はそのクロマトグラムであり、分取した a, b, c 成分の IR スペクトルは Fig.10 である。成分 a は粘稠な液体で、流出容量から相当分子量が大きいオリゴマーであることがわかる。元素定性分析により多量の硫黄が検出され、その IR スペクトルは $-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S} \right)_n$ のようなポリスルフィド系重合物に一致する。b 成分も液状物質で、粘度は a 成分に比較して少し低いが、その IR スペクトルは a 成分とほとんど変わらない。平均分子量の異なった 2 種のポリスルフィドが混合されていることがわかる。c 成分も液状であり、その IR スペクトルはフタル酸エステル系の可塑剤によく一致している。

黒色液状物質(B)の分析

試料をクロロホルムに溶解、分散させ、不溶成分として無機成分を分離した。無機成分は重合触媒である二酸化鉛と炭酸カルシウム及びカーボンブラックである。クロロホルム可溶成分を GPC によって分離すると、Fig.11 のクロマトグラムが得られる。分取した a, b 2 成分の IR スペクトルを Fig.12 に示した。成分 a は $1,600\text{cm}^{-1}$, $1,500\text{cm}^{-1}$ のベンゼン核の吸収、 917cm^{-1} のエポキシ基の吸収、 830cm^{-1} のビスフェノールによる P 置換の面外吸収など、ビスフェノール系エポキシポリマーのスペクトルによく一致している。分取された b 成分も液状で、元素定性分析により塩素が検出され、その IR スペクトルは塩素化ビスフェノールのスペクトルによく一致する。

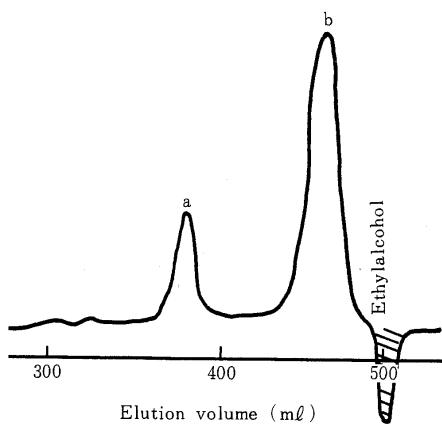


Fig. 11 Chromatogram of liquid adhesive part B

Column : JAIGEL 2

Detector : R1

a : Bisphenol type epoxy resin

b : Chlorinated biphenyl

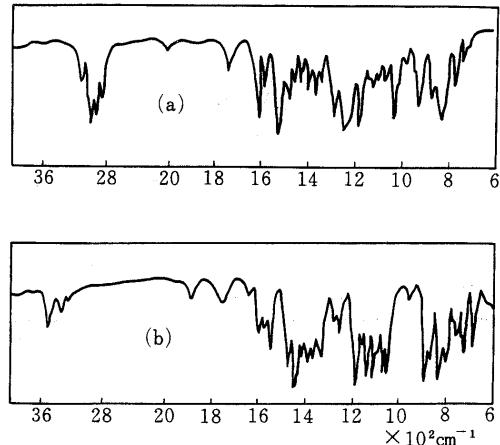


Fig. 12 IR spectra of liquid adhesive part B components separated by GPC

GPC で分離確認された二液性接着剤の成分のうち、ポリスルフィド系オリゴマーは、二酸化鉛の触媒作用によりさらに重合が進んで固体となる。エポキシポリマーも、低分子ポリスルフィドの末端にある -SH 基と反応して硬化し、接着性を示すものと思われる。

3・2・4 液状シーリング剤の分析

試料は液状で、加温すると硬化する。GPC によって分離すると a~h のピークがみられる (Fig.13), Fig.14

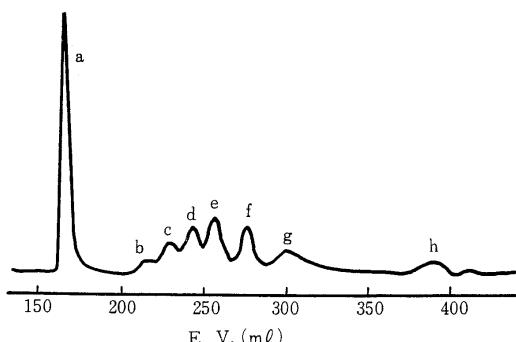


Fig. 13 Chromatogram of liquid type adhesive
Column : JAIGEL 2

Detector : R1

a : Polyester of oxypropylated biphenol

A and fumalic acid

b~g : Polyethylene glycol methacrylate

h : o-Sulfo benzimidazole (Saccharin)

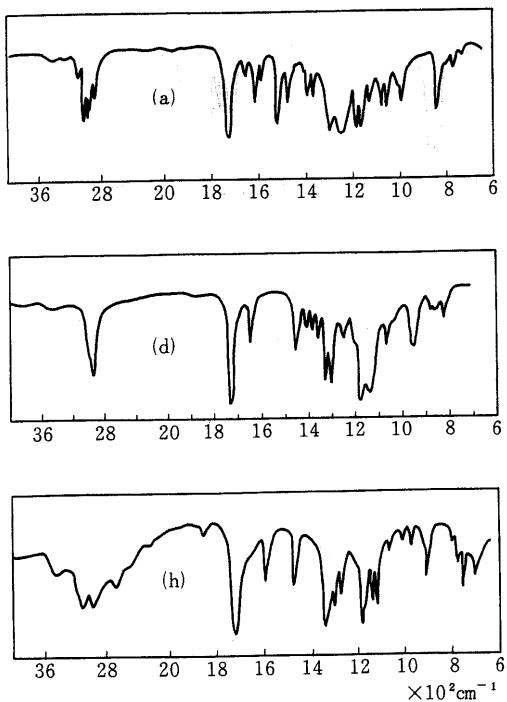


Fig. 14 IR spectra of liquid type adhesive components separated by GPC

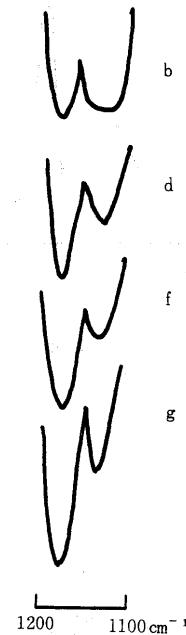


Fig. 16 IR spectra within $1,200\text{cm}^{-1} \sim 1,100\text{cm}^{-1}$ of liquid type adhesive components b, d, f, g separated by GPC

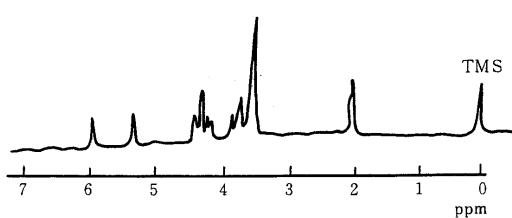


Fig. 15 NMR spectrum of liquid type adhesive component f separated by GPC

は分取したそれぞれの成分 a, f, h の IR スペクトルである。成分 a はプラスチック状である。その IR スペクトルはビスフェノール A とフマル酸のポリエステルに近似しているが、加水分解することにより容易に Oxypropylated bisphenol A を分離することができることより Oxypropylated bisphenol A とフマル酸のポリエステルと考えられる。成分 f はその IR 及び NMR スペクトル Fig. 15 からトリエチレングリコールのメタクリル酸エステルである。

ことが確認される。成分 b~g の IR スペクトルは成分 f のスペクトルに近似しているが、 $1,200 \sim 1,100\text{cm}^{-1}$ の c_c (エステル), c_o (エーテル) の吸収が Fig. 16 のように変化していくことよりこれらの成分はポリエチレングリコールのメタクリル酸エステルであり、エチレンオキシド基の重合度の異なるオリゴマーであることがわかる。

成分 h はその IR スペクトルが o-Sulfo benzimide(Saccharin)に一致する。

3・2・5 チューインガム中のガム成分の分析

市販のチューインガムをクロロホルムで抽出すると、可溶成分として合成ポリマー、天然ガム、可塑剤、ワックスなどが抽出され、不溶成分として糖類、無機成分が残る。Fig. 17 はクロロホルム可溶成分を GPC によって分離したクロマトグラムである。a, b, c, d の各成分を分取し、IR スペクトルを測定したものが Fig. 18 である。そのスペクトルから成分 a はポリ酢酸ビニルを主体としたポリマーであることがわかる。しかし、この成分の $1,460 \sim 1,420\text{cm}^{-1}$ 付近の複雑な CH_2 の吸収から、他の異種ポリマーの混合が考えられるので、a 成分を n-ヘキサンで抽

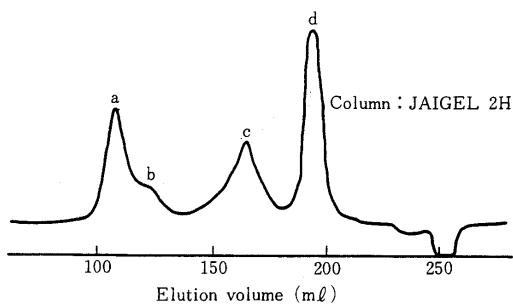


Fig. 17 Chromatogram of gum component in chewing-gum
 a : Polyisobutylene, polyisoprene and polyvinyl acetate
 b : polyvinyl acetate
 c : Rosin ester
 d : Resin in chicle gum or solva gum

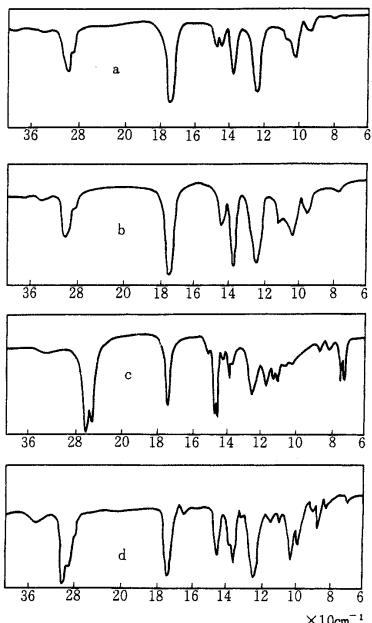


Fig. 18 IR spectra of gum components in chewing gum separated by GPC

出し、不溶成分と可溶成分に分けた。不溶成分はポリ酢酸ビニルであるが可溶成分は、そのIRスペクトルFig. 19からポリイソブチレンであることが確認される。またこのスペクトルの中で 830cm^{-1} の吸収は、チューイ

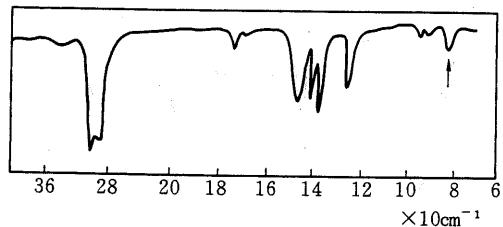


Fig. 19 IR spectrum of n-hexane soluble matter in polymer separated by GPC from chewing gum

ンガムに加えられるチクルガム(Chicle gum)、ソルバガム(Sorva gum)などの天然ガム中のポリイソブチレンによるものとみられる。これは次に述べるd成分の存在からも推定できる。b成分はポリ酢酸ビニルである。c成分のスペクトルは長鎖炭化水素基の存在を示す 720cm^{-1} の吸収が強く、長鎖炭化水素基を有するワックスを混合しており、このワックスによる炭化水素基の吸収を除くと、あとはエステル化ロジン(エステルガム)の吸収によく一致している。このことからc成分はエステル化ロジンと長鎖炭化水素基を含むワックスの混合物であることが確認される。b成分のIRスペクトルは、チューインガムに加えられる天然チクルガムあるいはソルバガムの樹脂成分のスペクトルに一致する。この成分の存在によってチューインガムに添加されている天然ガムの有無を知ることもできる。

3・2・6 グリース添加剤の分析

試料はグリースの高温における性能を向上させるために使用される添加剤の一種である。

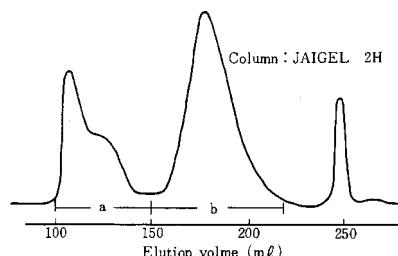


Fig. 20 Chromatogram of greas additive
 a : Polypropyrene
 b : Hydrocarbon oil

報文 GPC による有機化学製品の分析

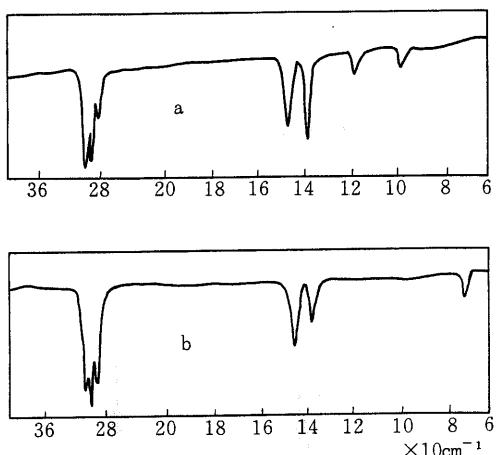


Fig. 21 IR spectra of grease additive components separated by GPC

Fig. 20 はそのクロマトグラムであり, a, b の 2 成分を分取し, その IR スペクトルを測定したものが Fig. 21 である。a 成分はそのスペクトルからアタクチックポリプロピレンであることが確認され, また b 成分は炭化水素油であることをそのスペクトルから知ることができる。分取成分の重量を測定することによりその含有率がわかる。

3・2・7 ゴム老化防止剤の分析

試料は黄色の粘稠な液体で, Fig. 22 は試料を GPC によって分離したクロマトグラムである。3 本の主ピークがみられる。分離を良くするために 3 回リサイクルを行ない, 3 成分を分取した。分離成分の IR スペクトルを

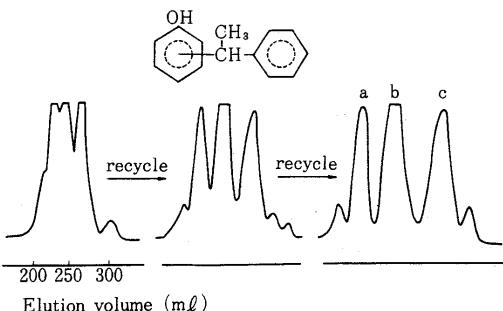


Fig. 22 Chromatogram of antioxidant for rubber
a : Tri- α -methyl benzyl phenol
b : Di- α -methyl benzyl phenol
c : Mono- α -methyl benzyl phenol

Fig. 23 に, また NMR スペクトルを Fig. 24 に示した。これらのスペクトルから試料はフェノールの α -メチルベンジル置換体であることがわかる。3 成分中最も分子量の大きいことが予想される a 成分は, 形状も半固体で, その IR スペクトルはベンジル基によるモノ置換の面外振動吸収が顕著に強く, ν_{OH} も $3,530\text{cm}^{-1}$ の高波数であることは, α -メチルベンジル基の 3 置換による立体障害が考えられる。また NMR の吸収強度比からもそれを知る

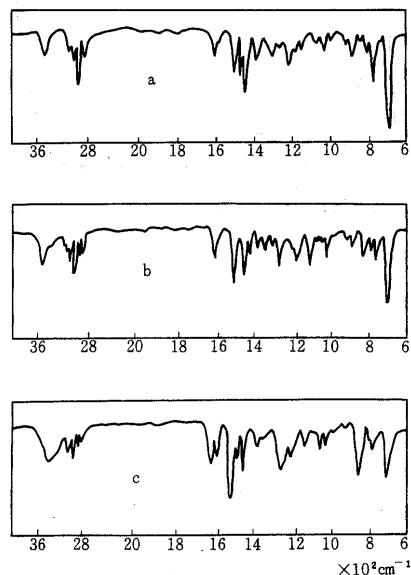


Fig. 23 IR spectra of antioxidant components for rubber separated by GPC

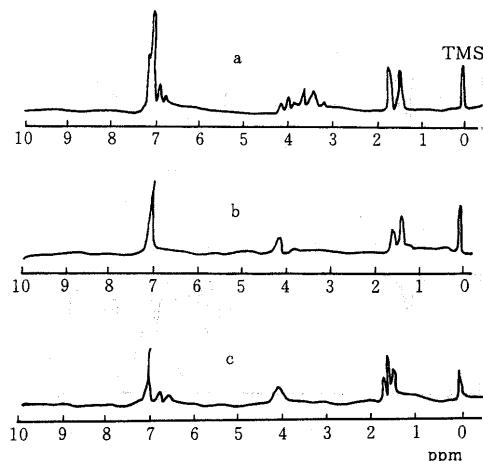


Fig. 24 NMR spectra of antioxidant components for rubber separated by GPC

ことができる。c 成分の IR スペクトルでは 830cm^{-1} のパラ置換による吸収が強く、OH の吸収も $3,350\text{cm}^{-1}$ と低く、会合しており、NMR スペクトルもパラ置換のスペクトルに似ている。そのベンゼン環プロトンに対する CH_3 プロトンの強度比は 3 成分中最も小さく、これらのことから c 成分はモノ・・メチルベンジルフェノールであるこ

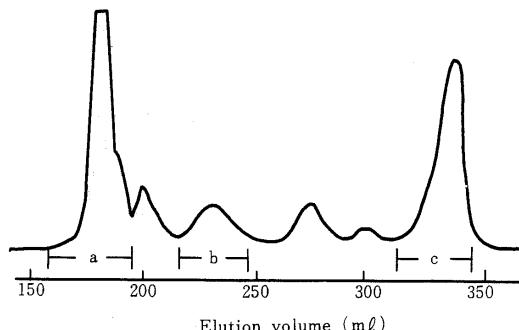


Fig. 25 Chromatogram of frame-retardant

Column : JAIGEL 4

Detector : RI

a : Polypropylene glycol and ester

b : Diethylene glycol adipate

c : Propylene glycol phosphate

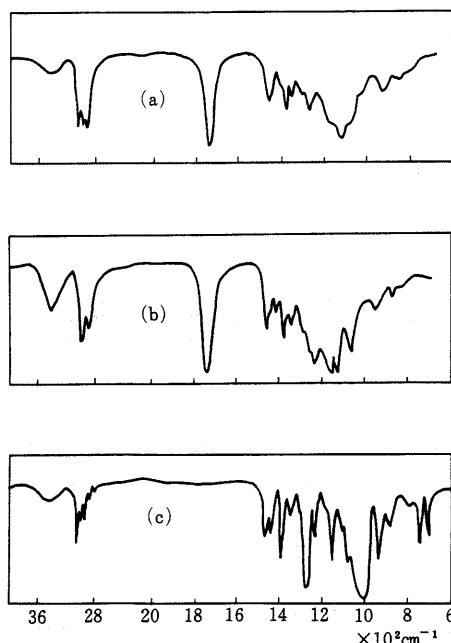


Fig. 26 IR spectra of frame-retardant components separated by GPC

とが推定される。b 成分はその流出容量が a と c 成分の間にあり、含量も最も多い。その IR スペクトル、NMR スペクトルも併せ考えるとジ・・メチルベンジルフェノールが推定される。

3・2・8 耐炎性樹脂添加剤の分析

プラスチックの耐炎剤としては磷酸エステル、有機塩素化合物が多く使用されている。Fig. 25 は磷酸エステル

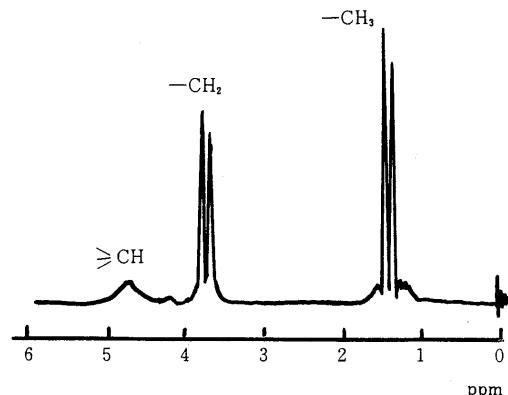


Fig. 27 NMR spectrum of frame-retardant C separated by GPC.

系耐炎剤の GPC クロマトグラムである。a, b, c 成分の他に数個の小ピークがみられる。分取した a, b, c 成分の IR スペクトルを Fig. 26 に示している。a 成分はそのスペクトルよりポリプロピレンジリコール又はその脂肪酸エステルであることがわかる。b 成分は脂肪酸と多価アルコールのエステルの吸収を示し、ジエチレングリコールとアジピン酸のエステルの吸収に良く一致している。c 成分は $1,270\text{cm}^{-1}$ の P=O 、 $1,000\text{cm}^{-1}$ の P-O の強い吸収より磷酸エステルであることが確認され、その NMR スペクトル Fig. 27 よりプロピレンジリコールの磷酸エステルが分離されていることがわかる。

3・2・9 可塑剤の分析

フタル酸エステル系の可塑剤については多くの報告^{10, 11, 13)}がなされている。ここではアルキルフェニル磷酸エステル系可塑剤の分析について報告する。Fig. 28 は磷酸エステル系可塑剤の GPC クロマトグラムである。単調な一本のピークであるが、これを 4 回リサイクルすることにより、図のように相当プロードなピークとなる。これを a, b, c と分画し、それぞれのフラクションを分取して NMR スペクトルを測定した (Fig. 29)。このスペクトルから試料はアルキルフェニル磷酸エステルの混合物で

報文 GPC による有機化学製品の分析

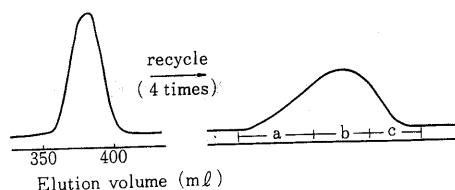


Fig.28 Chromatogram of plastisizer (alkyl phenyl phosphat)

Column : JAIGEL 2
Detector : RI

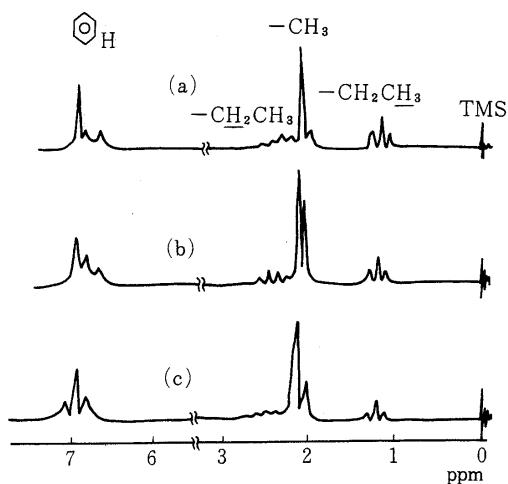


Fig. 29 NMR spectra of plastisizer components separated by GPC

Table 5 NMR proton ratio of plastisizer components separated by GPC

Sample	Proton ratio		
	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
	1.00	1.10	0.19
a	1.00	0.94	0.35
b	1.00	1.16	0.16
c	1.00	1.10	0.10

あることがわかる。NMR スペクトルにおけるベンゼン環, $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ 基のプロトン強度比は Table 5 のようになり, a 成分はエチル基が多い, b 成分はメチル基が多く, c 成分はエチル基が他の a, b 成分よりも少ない。また c 成分

のメチル基は a 成分よりも多いが b 成分より少ない。これは, この試料がメチル, エチル基を有するアルキルフェニル磷酸エステルの混合物であり, 各分画成分の分子サイズが a > b > c の順になっていることと一致している。

3・2・10 ウレタン樹脂原料 []

ウレタン樹脂原料として使用されるひまし油に添加さ

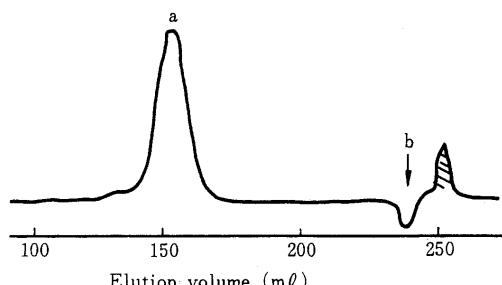


Fig. 30 Chromatogram of urethane resin raw material

Column : JAIGEL 2H
Detector : RI
a : Castor oil
b : 1・4 Butanediol

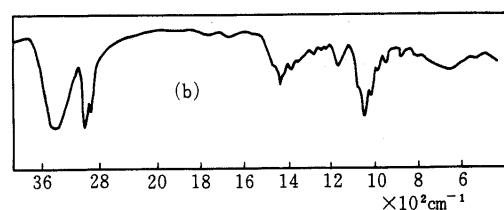


Fig. 31 IR spectrum of urethane resin raw material component separated by GPC

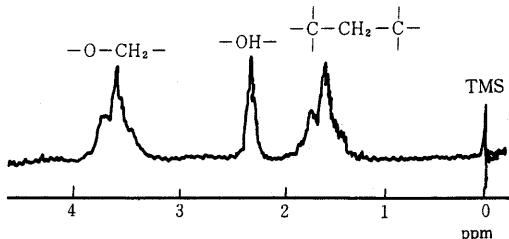


Fig. 32 NMR spectrum of urethane resin raw material component separated by GPC

れた少量の 1,4 プタンジオールを分取し、確認した。

Fig.30 はそのクロマトグラムで、ピーク a はひまし油であり、ピーク b の成分を分取し、IR スペクトル、NMR スペクトルを測定したものが Fig.31, Fig.32 である。これらのスペクトルは 1,4 プタンジオールに一致している。

3・2・1・1 ウレタン樹脂原料の分析 []

試料はクロロホルムに溶解する液状のものである。

Fig.33 はその GPC クロマトグラムで、a, b, c, d の各成分に分離されている。それぞれを分取したものの IR スペクトルを Fig.34 に示している。a 成分は一部の吸収を除いてジフェニルメタン 4・4 ジイソシアナートのスペクトルに一致する。b 成分のスペクトルはフタル酸エス

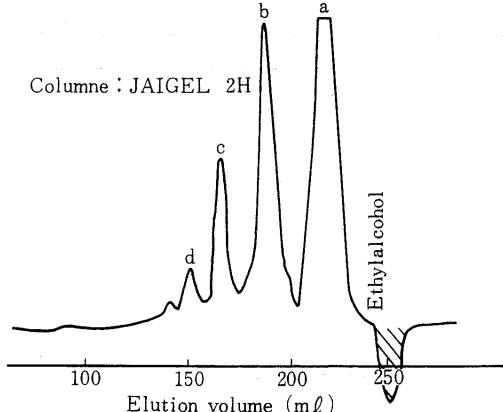


Fig. 33 Chromatogram of urethane resin raw material

- a : Diphenyl methane 4,4 diisocyanate
- b : Alkyl phthalate
- c : Selfcondensation product of diphenyl methane 4,4 diisocyanate

テル系可塑剤である。c, d 成分は、 $1,370\text{cm}^{-1}$ のジイソシアナートの 2 量体の環吸収から、ジフェニルメタン・4・4 ジイソシアナートの自己縮合物と考えられる。

各種有機化合物の流出容量と分子形態および分子量の関係、ならびに合成高分子製品、有機化学製品の分離分析について述べたが、GPC はこれらの製品を対象とした分離分析には極めて有用な装置であることがわかる。GPC は流出溶媒による分離能の相違といったものが原

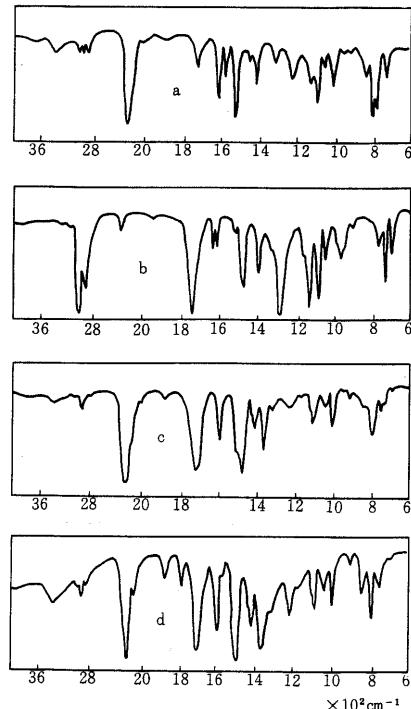


Fig. 34 IR spectra of urethane resin raw material components separated by GPC

理的にあまり考えられないで、試料がどのような溶媒によく溶解するかということはあるが、分離溶媒の選択、配合、グラジェントなど、分離条件の検討に苦労することは少ない。このため未知試料の分離分析には比較的手軽に利用することができて便利である。しかしその反面、分離機構が単純であり、溶媒の種類、組成の変化による分離の多様性を望むことのできない欠点もある。このため場合によっては試料の前処理的な分離にとどまることがあるが、そのような場合には、他の吸着分配型高速液体クロマトグラフィーによりさらに分離分析を進めればよい。いずれにしても、GPC は、今まで苦労の多かった不揮発性化合物の分離分析に飛躍的な進歩をもたらし、今後の有機化合物の分析にも多大の貢献をなすものと考えられる。

参考文献

- 1) J.G.Hendrickson, J.C.Moore : *J.Polymer Sci.*, A-1, 4, 167(1966).

- 2) M.Popl , J.Coupek and S.Pokorny : *J.Chrowatog.* , **104** , 135 (1975) .
- 3) W.W.Schulz : *J.Chromatog.* , **55** , 73 (1971) .
- 4) J.C.Moore , J.G.Hendrickson : *J.Polymer Sci. , Part C* , **8** , 233 (1965) .
- 5) Moor J.C. , : *J.Polymer Sci* , A-2 , 835 (1964) .
- 6) William B.Smilh , Anthony Kollmansberger , : *J.Phys.Ctem.* , **69** , No.12 , 4157 (1965) .
- 7) J.M.Howard : *J.Cromatog.* , **55** , 15 (1971) .
- 8) Karl J.Bombaugh , Robert F.Levangie : *J.Chtromatog Sci.* , **8** , 560 (1970) .
- 9) K.J.Bombaugh : *J.Chromatog.* **53** , 27(1970) .
- 10) 武内次夫 , 森定雄 : “ ゲルクロマトグラフィー ” 基礎編 , 応用編 , 講談社 (1972) .
- 11) 中村茂 , 石黒進 , 山田強 , 森泉清治 : 高分子化学 , **29** , 372 (1972) .
- 12) J.J.Kirkland : “ 高速液体クロマトグラフィー ” 講談社 (1973)
- 13) 中村茂 : 分析機器 : **11** , 105 (1973) .

Analysis of Organic Chemical Products by Gel Permeation Chromatography

Keiichi FUJITA* Hiromichi HAYANO* Itsuo MUTO

*Central Customs Laboratory , Ministry of Finance , 531 , Iwase , Matsudo-shi , Chiba-Ken , Japan

The relation between elution volume and molecular weight , and elution volume and chemical structure of organic compounds was studied by gel permeation chromatography(GPC) .

And the results were applied to separation and analysis for commercial chemical products .

The elution volume of organic compounds is specific in accordance with the molecular weight and chemical structure of the compound .

The elution volume of fatty acids gives lower value that of the compounds which have same molecular weight . The relation between elution volume and logarithm molecular weight gives a straight line in a homologue .

GPC is a very convenient method to separate a mixture of organic compounds into individual component . The authers report on the separation and identification by additional spectro method such as IR , NMR for commercial chemical products , for exsample adhesive , sealing material , additives for plastics and rubber , and raw material of synthetic polymer .

Received Sep.13 , 1975