

放射線グラフトによる膨潤度の小さい高速液体 クロマトグラフィー用充填剤

深 野 一 幸
橋 本 勉
上 野 景 平*

Unswellable Solid Supports for High Speed Liquid Chromatography Obtained by Radiation-Induced Graft Polymerization

Kazuyuki FUKANO
Tsutomu HASHIMOTO
Keihei UENO

The title solid supports were obtained by the radiation-induced graft polymerization of vinyl monomers (styrene, methyl methacrylate, and acrylonitrile) onto silica gel. These supports were found to excel the commercially available octadecyl-silane-bonded silica gels but fall behind porous polystyrene gel (LS 110) in the capacity factor.

1. はじめに

高速液体クロマトグラフィー用充填剤（分配吸着型）としては、表面多孔質無機物（薄皮型）あるいはシリカゲルのような全多孔質無機物に、有機化合物をコーティングあるいは化学結合させたもの、及びポーラスポリスチレンゲルのような有機ポリマーゲルが広く使われている。これらは、優れた分離能を有するがそれぞれ欠点もある。即ち、表面多孔質あるいは全多孔質無機物に有機化合物を、コーティングあるいは化学結合させたものは、有機物が流れ出さないようにするために、プレカラムを必要としたり、移動相の溶媒が限定されたり、あるいは化学結合させる物質の種類が少ないことなどが欠点となっている。また、有機ポリマーゲルは膨潤度が大きいことが最大の欠点になっている。そこで、これらの欠点のない充填剤の開発を検討した。その結果、シリカゲルに有機ポリマーを放射線グラフト重合することにより、良好な充填剤が得られることがわかった。

2. 実 験

[1] 試 料

* 九州大学工学部教授

i シリカゲル：直径20～25 μ のもので、比表面積が約300 m^2/g のものを使用した。

ii モノマー：スチレン、メチルメタアクリレート (MMA)、アクリロニトリル (AN) を用いた。いずれも通常の方法により精製して使用した。

[2] グラフト実験の方法

グラフトシリカゲルの作り方は次の通りである。

i シリカゲルの脱気

シリカゲル約10gを、ブレーカブルシール付きH型ガラスアンプルの片側に入れ、 10^{-3} mmHg以下で脱気し熔封する。

ii モノマーの脱気

ガラスアンプルの別の側に、モノマーを5～8g入れ数回凍結脱気を繰り返した後熔封する。

iii モノマーの吸着

ブレーカブルシールをこわし、モノマーをシリカゲルに均一に吸着させる。

iv 放射線照射

室温で、 ^{60}Co γ 線を、 10^5 rad/hrで、5～20 hr照射する。

v ホモポリマーの除去

スチレンの場合はベンゼンで、MMAの場合はアセ

トンで、ANの場合はジメチルホルムアミドをそれぞれ溶媒として、Soxhlet 抽出装置によりホモポリマーを除去する。

vi 乾 燥

溶媒を真空乾燥により除去すると、それぞれのポリマーがシリカゲルに化学結合したグラフトシリカゲルが得られる。

[3] カラムテスト

カラムテストは、得られたグラフトシリカゲルを、直径3/8インチ、長さ1フィートのカラムに、乾式充填して行なった。検出は、UV 254 nm で行なった。他の充填剤のカラムテストも同じ条件で行なった。

3. 結果及び考察

シリカゲルに重合性モノマーを吸着させ、放射線重合すると、ホモポリマーの他に、シリカゲルと化学結合したグラフトポリマーが生成する。このグラフトポリマーは溶媒により抽出できない。得られたポリマーグラフトシリカゲルは、ポリマーがシリカゲル表面に均一にグラフトしているので、高速液体クロマトグラフィー用充填剤として使用した場合、いくつかの特徴を有する優れた充填剤であることがわかった。

[1] 分離能テスト

得られたグラフトシリカゲルの分離能テストを行なった。図1に、未グラフトシリカゲル及びポリスチレングラフトシリカゲルによる分離の比較を示す。これらは同一の条件でカラムテストを行なった。未グラフトシリカゲルでは、試料を全く分離できないが、ポリスチレングラフトシリカゲルでは、3種の芳香族炭化水素が良好に分離されている。ポリスチレングラフトシリカゲルによる他の分離例を図2に示す。3種のジハロゲン化ベンゼンが良好に分離されている。図3にPMMAグラフトシリカゲルによる分離例を示す。3種の芳香族ケトンが良好に分離されている。図4にPANグラフトシリカゲルによる分離例を示す。3種のキノン類が良好に分離されている。

[2] 他の充填剤との分離能の比較

次に、この放射線グラフトシリカゲルの分離能を、他の市販の充填剤と比較してみた。他の市販の充填剤としては、化学結合シリカゲルであるODS (シリカゲルにオクタデシルシランを化学結合させたもの) 及び、ポリスチレンゲルLS110 (東洋曹達製) を選び、ポリスチレングラフトシリカゲルと比較テストを行なった。カラム条件は同一にし、メタノールを溶媒として、5種類

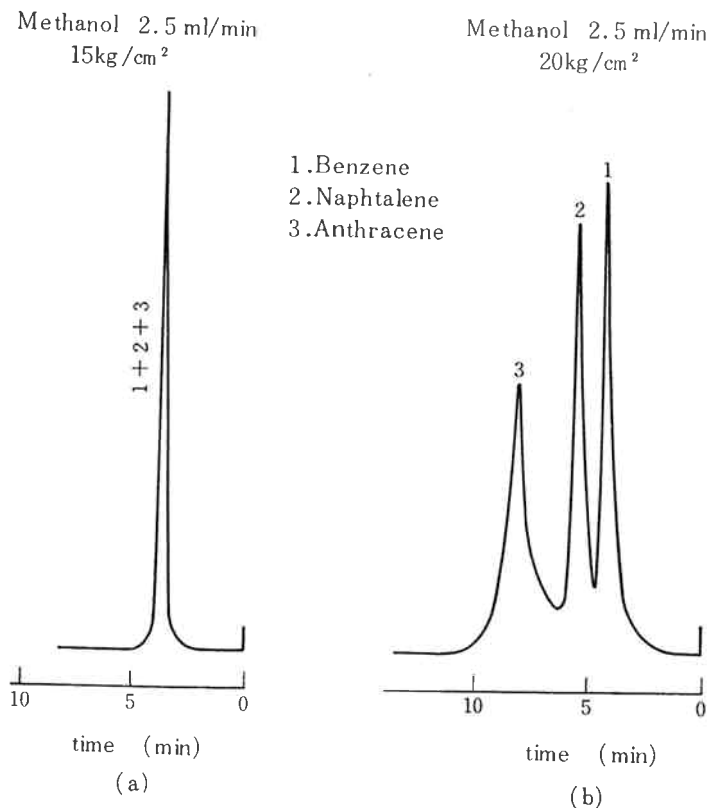


Fig. 1 Separation by ungrafted silica gel (a) and polystyrene grafted silica gel (b).

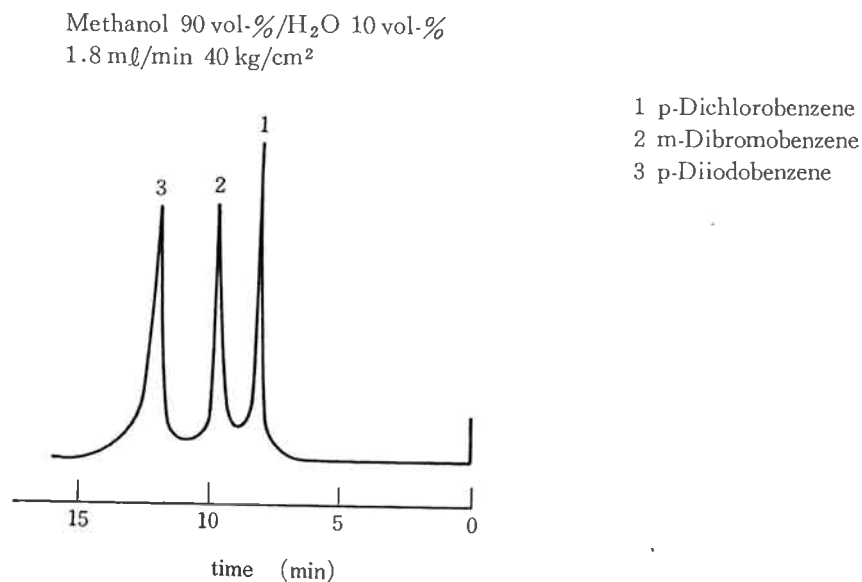


Fig. 2 Separation by polystyrene grafted silica gel.

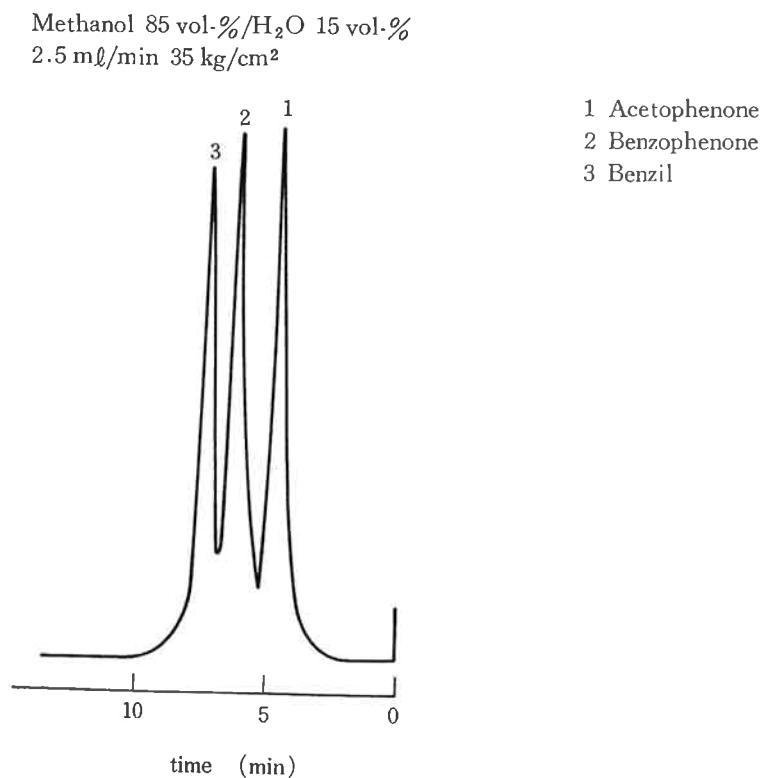


Fig. 3 Separation by polymethyl methacrylate grafted silica gel.

の試料の k' (分離能のパラメーター) を求めた。結果を表 1 に示す。表からわかるように、放射線グラフトシリカゲルの分離能は、ポリスチレンゲル (LS110) より劣るが、ODS よりは優れている。図 5 に、これらの結果をわかり易く図示する。 k' は、保持時間 t で置き換えることができるので、この図は、実際のチャートで

1 から 5 までの試料のピークがどの位置に表われるかを示しているとみることができる。

〔3〕 膨潤度の比較

放射線グラフトシリカゲルは、シリカゲルを骨格にしているため、溶媒による膨潤が少ないと思われる。そこで、溶媒による膨潤度を、ポリスチレングラフトシリカ

Methanol 2.5 ml/min
25 kg/cm²

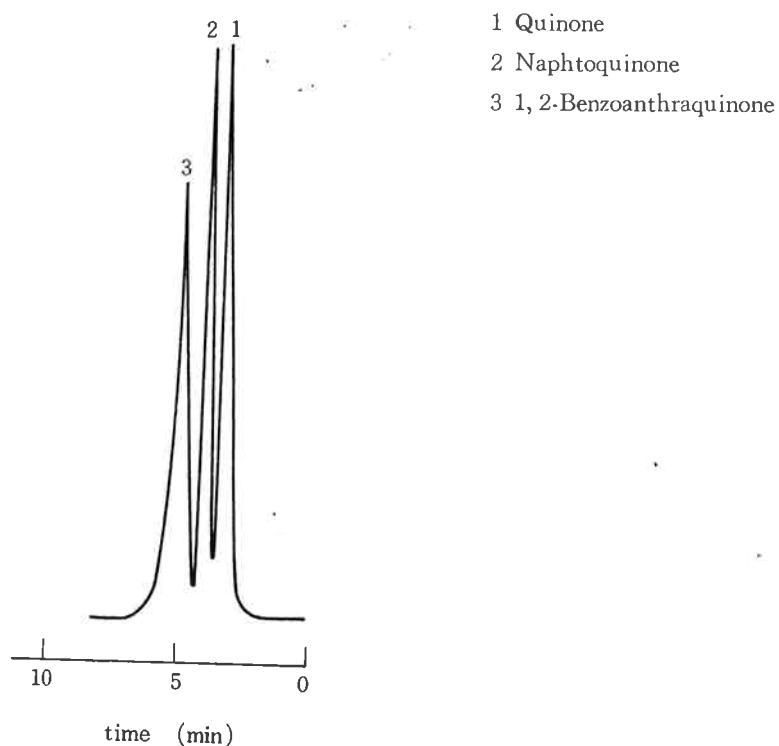


Fig. 4 Separation by polyacrylonitrile grafte silica gel.

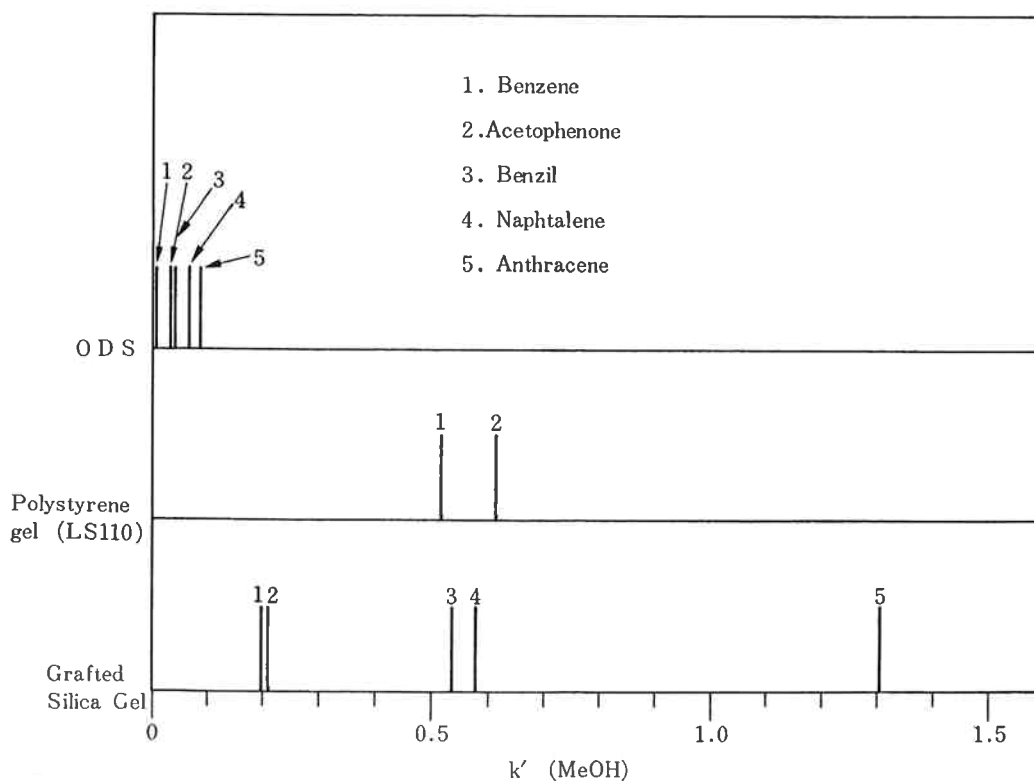


Fig. 5 Comparison of capacity factor (k').

Table 1 Comparison of capacity factor (k')

	Polystyrene grafted silica gel	ODS (on the market)m	Polystyrene gel (LS110)
Phenol	0	0	0
Benzene	0.20	0	0.52
Acetophenone	0.21	0.03	0.62
Benzil	0.54	0.03	2.62
Naphtalene	0.58	0.07	8.01
Anthracene	1.31	0.09	—

Solvent : Methanol

Table 2 Comparison of Swelling Degree

Solvent	Swelling degree		
	Grafted silica gel	Polystyrene gel	Silica gel
Methanol	1.02	1.34	1.02
THF	1.02	2.01	1.01
Toluene	1.13	2.14	1.06
Acetone	1.02	1.73	1.01
DMF	1.03	1.73	1.01
Water	1.03	—	1.00

Swelling degree=swollen gel (ml)/dry gel (ml)

- 0 Benzene
- 1 Chlorobenzene
- 2 p-Dichlorobenzene
- 3 1, 2, 3-Trichlorobenzene
- 4 1, 2, 3, 4-Tetrachlorobenzene
- 5 Pentachlorobenzene
- 6 Hexachlorobenzene

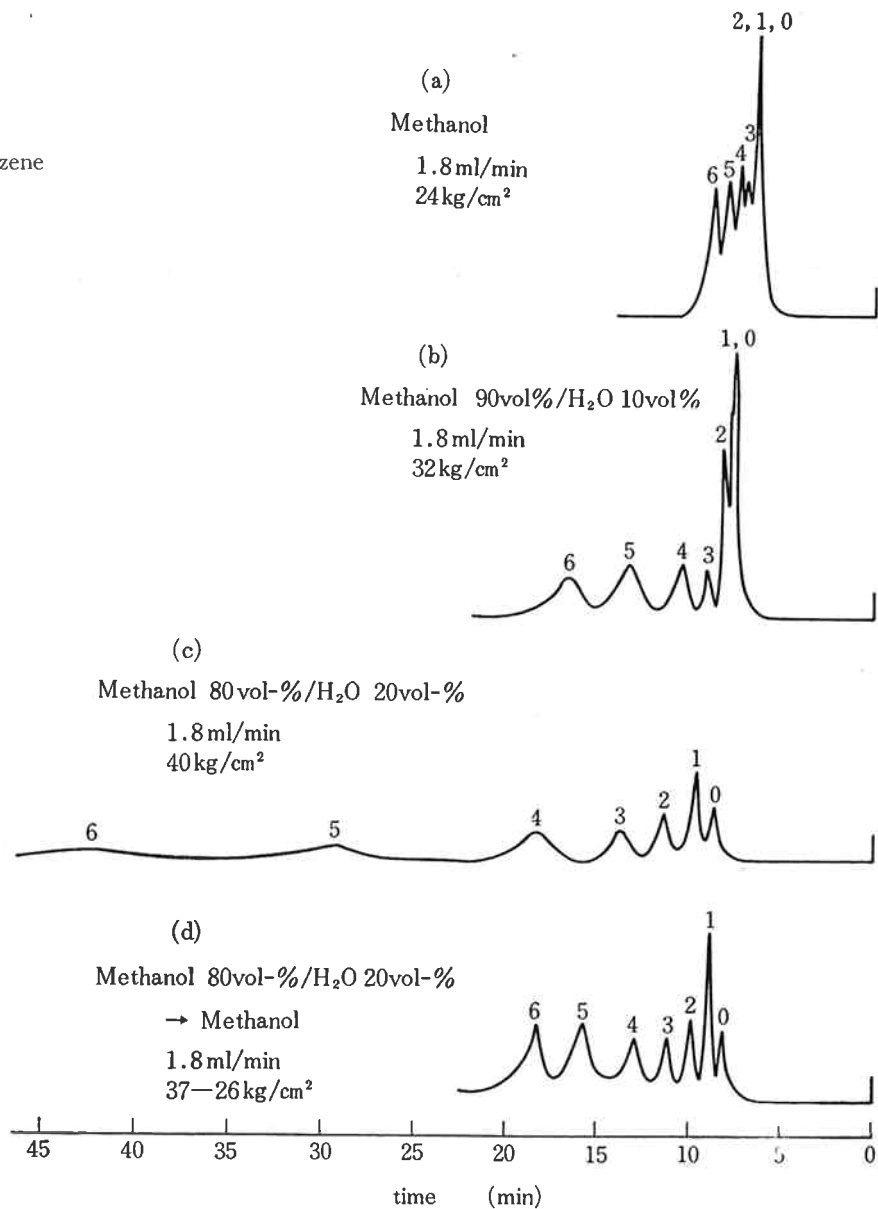
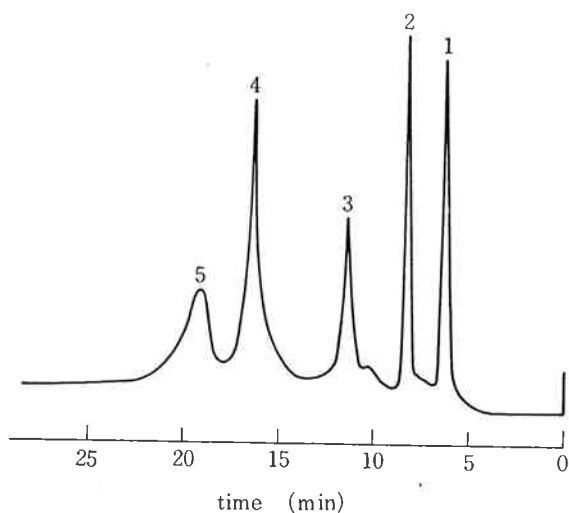


Fig. 6 Separation by polystyrene grafted silica gel.

Methanol 80 vol-%/H₂O 20 vol-%
 → Methanol
 1.8 ml/min 35-28 kg/cm²



- 1 Phenol
- 2 Benzene
- 3 Naphtalene
- 4 Anthrcene
- 5 Pyrene

Fig. 7 Separation by polystyrene grafted silica gel.

ゲル, ポリスチレンゲル, 未グラフトシリカゲルの3つで比較した。方法は, 10~20 ml のメスシリンダーに約 5 ml の担体を入れ, 十分溶媒を加え一日放置した後測定した。膨潤度は, 膨潤ゲル (ml)/乾燥ゲル (ml) で表示した。結果を表 2 に示す。ポリスチレンゲルは, 膨潤度が大きい, 放射線グラフトシリカゲルは膨潤度が非常に小さく, グラフトしていないシリカゲルとそれほど変わらない。

[4] グラジエント

この放射線グラフトシリカゲルは, 膨潤度が小さいので, グラジエントによる分離に適している。図 6 及び図 7 にグラジエントによる分離例を示す。図 6 は, 塩素化ベンゼン類を分離したもので, (a) はメタノール 100%, (b) はメタノール 90%/水 10%, (c) はメタノール 80%/水 20% の一定溶媒の結果を示す。(d) は, メタノール 80%/水 20% → メタノール 100% へのグラジエントによる結果である。グラジエントにより 7 種類の試料が短時間に良好に分離されている。図 7 もメタノール 80%/水 20% → メタノール 100% へのグラジエントによる分離結果である。フェノールからピレンまで, 短時間で良好に分離されている。

4. ま と め

シリカゲルに, 重合性モノマーを吸着させ放射線重合

させると, ホモポリマーの他に, シリカゲルと化学結合したグラフトポリマーが生成する。この放射線グラフトシリカゲルは, ポリマーが, シリカゲル表面に均一にグラフトしているため, 特徴のある高速液体クロマトグラフィー用充填剤であることがわかった。

この充填剤の特徴は, 次の通りである。

- i 分離能 (k') は, ポリスチレンゲルより小さいが, 市販の化学結合シリカゲル (ODS) より優れている。
- ii グラフトポリマーは, シリカゲルと化学結合しているため溶媒中に流出してくる心配がない。従ってプレカラム等は不要である。
- iii 溶媒によりほとんど膨潤しない。従って, 乾式充填できる。
- iv 溶媒の選択が自由であり, かつ溶媒の交換も容易である。従って, グラジエントによる分離に適している。
- v 比表面積が大きく, 試料の負荷量を大きくできる。

本報告は九州大学工学部合成化学科上野研究室において行なわれた研究の中間報告である。