(昭和 55 年 6 月 2 日受理)

逆相ガスクロマトグラフィーによる 高分子材料の吸着特性の研究

お茶の水女子大学家政学部 中島 利 誠・牛腸 ヒ ロ ミ

SORPTION BEHAVIOR OF POLYMER MATERIALS BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

By Toshinari Nakajima and Hiromi Gocho

(Department of Clothing, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University, 2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo, 112, Japan)

The chromatographic behavior of *n*-dodecane, water, benzene and *n*-caproic acid with polystyrene (PS), poly4-vinylpyridine (PVP), acrylic fiber (PAN) and cotton fiber was investigated at a wide range of temperature.

For systems of PS/water, PS/benzene, PVP/water, PAN/*n*-caproic acid and cotton/*n*-caproic acid, plots of retention volume against sample size were seen to pass through a minimum, respectively. At high probe concentration, the retention volume V_R was linearly related with sample size s . At low probe concentration, $1/V_R$ was related to s through $1/V_R = A/(1+B\sqrt{s})$, where A and B were constants. Limiting retention volume, V_R^0 , was estimated for the high and low probe concentration ranges by extrapolating the proper relations to $s=0$. The values of heat of adsorption obtained for the two concentration regions were compared. The results showed that at low probe concentration, probes interacted strongly with polymers.

Adsorption isotherms were determined for *n*-dodecane and water on PS respectively. From the results, it is suggested that adsorption on the polymer surface is the main sorption mechanism below T_g and diffusion into the bulk of the polymer dominates above T_g .

(Received June 2, 1980)

1. 緒 言

ガスクロマトグラフィーの技術を利用して、検体を吸着カラムとし、既知のプローブを流し、検体の吸着特性を調べる方法を逆相ガスクロマトグラフィーと呼んでいる。高分子の固体物性の研究に用いられたしたのは Guillet ら¹⁾の精力的な研究に負う所が多い。この手法により、ガラス転移点、融点、その他の相転移点をはじめとして、結晶化度、吸着熱、活量係数、Flory-Huggins の相互作用パラメーター、拡散係数、さらには吸着等温線をも求められる。これらのデータは、すべてガスクロマトグラムの形態と保持容量のみから得られるのであるが、プローブと高分子固定相との組合せによっては、プローブ注入量と保持容量との間に単純な直線関係が得られず、特異な挙動が現われる事が多く、逆相ガスクロマ

トグラフィーの適用を大幅に制約している。

我々は、この一解決法と二、三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

高分子固定相として、市販ポリスチレン(分子量Ca. 180,000)(以下PSと略記)、ポリ4-ビニルピリジン(分子量Ca. 100,000)(以下PVPと略記)、アクリル布、ポリエステル布、綿布を用いた。

プローブとしては、*n*-ドデカン、ベンゼン、水、*n*-カプロン酸を用い、ベンゼン及び水は一回蒸留、*n*-カプロン酸は減圧蒸留し、*n*-ドデカンは市販特級を用いた。

2.2 ガスクロマトグラフィー測定

PSはトルエン/メタノール系で、PVPは*n*-ブタノール/石油エーテル系で各々再沈殿法により、くり返し三回精製し、これをchromosorb W(80~100メッシュ)に被覆して60~80メッシュにそろえ、いずれも内径3mm、長さ1mのステンレスカラム内に充填した。柳本ガスクロマトグラフGC1800(検出器TCD使用)を用い、キャリアーガス：ヘリウム、プローブ：*n*-ドデカン、水、ベンゼンを用い、カラム温度60~200℃で測定した。

アクリル布、ポリエステル布、綿布は細かく切断し、20メッシュ以下にそろえて、純水で2時間以上煮沸し、その後メタノール、ベンゼンで各々5~6時間ソックスレー抽出を行なった。これを酢酸エチル-四塩化炭素混合液で懸濁状態にして内径3mm、長さ65cmのガラスカラム内に充填した。島津ガスクロマトグラフGC-7A(検出器FID使用)を用い、キャリアーガス：チソ、プローブ：*n*-カプロン酸を用い、カラム温度90~150℃で測定した。

キャリアーガス流速は、TCD測定の場合には石けん膜流量計を、FID測定ではロータメーターを用いて測定した。

2.3 被覆量測定

chromosorb W上に被覆したポリマー量の決定は熱重量分析により行なった。島津マイクロ熱天秤TGA-20B型を用い、ポリマーを被覆した担体を600℃まで加熱し、この重量減少により被覆量を決定した。なお、同様の条件で未被覆のchromosorb Wのブランクテストも行なった。ポリマー被覆量はPSが約3%および8%、PVPが約16%であった。

3. 結果と考察

3.1 比保持容量の決定

保持容量 V_R はクロマトグラム上から(1)式によって

$$V_R = \frac{273.2}{T} \cdot F_T \cdot t_R = \frac{273.2}{T} \cdot F_T \cdot \frac{d}{x} \quad (1)$$

表わされる。ここで T はカラム温度、 F_T はカラム温度でのキャリアーガス流速、 t_R は保持時間でプローブの保持時間から基準物質の保持時間を差し引いた時間である。基準物質はTCD測定の場合は空気を、FID測定の場合はアセトンを用いた。一般にFID測定での基準物質はメタン等が用いられるが、本実験で用いたカラムではアセトンのピークはメタンのピークと全く一致し、アセトンとカラム固定相との相互作用は認められなかったため、アセトンを基準物質とした。 d はプローブピークと基準物質ピーク間の距離、 x はチャートスピードであ

る。

(1)式は、カラム内の圧力降下および石けん膜流量計中の水蒸気圧に対する補正を考慮すると(2)式のように

$$V_R = \frac{273.2}{T} \cdot F \cdot \frac{p_o - p_w}{p_o} \cdot \frac{T}{T_F} \cdot \frac{d}{x} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i/p_o)^3 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1} \\ = \frac{273.2}{T_F} \cdot F \cdot \frac{p_o - p_w}{p_o} \cdot \frac{d}{x} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(p_i/p_o)^3 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1} \quad (2)$$

書ける。ここで T_F は石けん膜流量計中のガス温度、 p_o はカラム出口の圧力、 p_i はカラム入口の圧力、 p_w は T_F °Kでの水蒸気圧、 F は T_F °Kでの流速である。

比保持容量 V_g はポリマー固定相1g当りの保持容量で(3)式で表わされる。ここで W はカラム中のポリマー

$$V_g = \frac{V_R}{W} \quad (3)$$

重量である。

市販布系の測定では、キャリアーガス流速測定はロータメーターを用い、かつ、カラム入口圧とカラム出口圧にほとんど差がなく、カラム内の圧力降下を考慮する必要がなかったため(1)式により保持容量 V_R を求めた。

Fig. 1 The effect of sample size on peak retention volumes for *n*-dodecane on PS. A peak area of 35 arbitrary units corresponds to 1.0 μ l of *n*-dodecane.

PS系PVP系の測定では(2)式により保持容量 V_R を求めた。

図1~5はプローブ注入量に対して保持容量 V_R をプロットしたものである。プローブ注入量は、TCD測定の場合は、注入した際のクロマトグラムをトレーシングペーパーに写しとり、恒温恒湿で調湿後、重量を測定し、一定感度に換算し、その重量で表わした。FID測定の場合は、クロマトグラムの面積で表わした。図1はPS/ n -ドデカン系、図2はPS/水系、図3はPS/ベンゼン系、図4はPVP/水系、図5-Aはアクリル/ n -カプロン酸系、図5-Bは綿/ n -カプロン酸系である。PS/ n -ドデカン系では保持容量 V_R はプローブ量の増加に伴い直線的に増加している。PS/水、アクリル/ n -カプロン酸、綿/ n -カプロン酸系では、プローブ量が極めて少ない領域では保持容量 V_R はプローブ量の増加とともに減少し、極小を経て、以後直線的に増大している。PS/ベンゼン系およびPVP/水系でもプローブ量が極めて少ない領域では、プローブ量の減少に伴い保持容量 V_R は急激に増加している。このような現象はScholzとBrandtら²⁾のアルコール/クロモソルP系の実験でも観察され、プローブ注入量がごく少ない領域での保持容量 V_R の増大は、溶媒と基質との親和性に基づくものと結

Fig. 2 The effect of sample size on peak retention volumes for water on PS. A peak area of 40 arbitrary units corresponds to 1.0 μ l of water.

Fig. 3 The effect of sample size on peak retention volumes for benzene on PS 8% loading. A peak area of 50 arbitrary units corresponds to 1.0 μ l of benzene.

Fig. 4 The effect of sample size on peak retention volumes for water on poly4-vinylpyridine. A peak area of 50 arbitrary units corresponds to 1.0 μ l of water.

論づけられている。このように保持容量 V_R はプローブの注入量によって変化するため、プローブの無限希釈での保持容量 V_R^0 を求め、それを固有値として用いる。

PS/ n -ドデカン系はプローブ注入量-保持容量 V_R プロットが直線になるので、この直線部分をプローブ注

5-A

5-B

Fig. 5 The effect of sample size on peak retention volumes for *n*-caproic acid on acrylic fiber and cotton. A peak area of 8 arbitrary units corresponds to 1.0 μ l of *n*-caproic acid.

入量ゼロに外挿することにより無限希釈での保持容量 V_R^0 を求めた。

PS/水, アクリル/*n*-カプロン酸, 綿/*n*-カプロン酸, PS/ベンゼン, PVP/水系のようにプローブ注入量

がごく少ない領域で, 保持容量 V_R が急激に増大するような系では, 屈曲点を境に二種類の取扱いを行なった。一つは屈曲点以降のプローブ注入量の多い領域での直線外挿値を用いるもの((i)法)で, この値は, 比較的高濃度のプローブとポリマー固定相との相互関係をみるのによいと考える。実際にこの値を用いて算出した吸着熱はプローブの蒸発熱にはほぼ等しくなっており, 高分子との相互作用が弱い領域と考えられる。他方は, 屈曲点以前のプローブ注入量の少ない領域での外挿値を求めるもの((ii)法)で, プローブ注入量に対する保持容量 V_R を両対数グラフでとると, 勾配が負の直線が得られた。しかし, 両対数グラフではプローブ注入量ゼロへの外挿はできない。従って, 高分子電解質における溶液濃度と粘度の関係を念頭におき, ゼロ外挿のできる近似式として(4)式を仮定して $\sqrt{s}$ と $1/V_R$ について実験値をプロッ

$$\frac{1}{V_R} = \frac{A}{1 + B\sqrt{s}} \quad (4)$$

トしたところ直線関係が成立した。そこでこの直線部分をプローブ注入量ゼロへ外挿して無限希釈での保持容量 V_R^0 を求めた。この値は, 低濃度のプローブとポリマー固定相との相互関係をみるのに適している。(4)式において, s はプローブ注入量, A , B は定数である。ここで A は極限保持容量の逆数を表わすが, B は高分子電解質溶液のポリマーの膨潤効果因子に対応して, ポリマーとプローブの相互作用を表わす因子と考えられる。

以上の値は, いずれも最小二乗法で求めた。

3.2 吸着熱の算出およびガラス転移点の決定

3.1 で求めた無限希釈での保持容量 V_R^0 を(3)式に代入し, 無限希釈での比保持容量 V_g^0 を求める。この無限希釈での比保持容量 V_g^0 は, q がポリマー固定相へのプローブ吸着量, P が気相中のプローブ分圧であるとする, 吸着等温線の初期勾配 $(q/P)_{P=0}$ と等しい。そこで, ヘンリー則が成り立つような低い分圧では, Clausius-Clapeyron 式は, (5)式ようになる。ここで ΔH_i は

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_q = \left(\frac{\partial \ln (q/V_g^0)}{\partial T}\right)_q = \frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad (5)$$

微分吸着熱, R は気体定数, T は絶対温度である。これを積分すると(6)式ようになる。ここで C は積分定数

$$\ln V_g^0 = \frac{\Delta H_i}{RT} + C \quad (6)$$

である。無限希釈での比保持容量 V_g^0 は温度に依存し, 保持図と呼ばれている $1/T - \ln V_g^0$ プロットは, ポリマーによるプローブの保持機構が変化しない場合, または変化に加成性が成り立つ場合は直線となる。この $1/T - \ln V_g^0$ プロットの直線部分の傾き $\Delta H_i/R$ から微分吸着熱 ΔH_i が算出できる。表1に各系の微分吸着熱および各

プローブの蒸発熱を示した。(i)法による保持容量から求めた微分吸着熱はPS系においても、布系においても各プローブの蒸発熱とはほぼ等しく、各プローブと各固定相との相互作用はあまりなく、収着したプローブはポリマー固定相に吸着しているというよりは、各々がランダ

ムに混合していると推定できる。(ii)法によって求めた微分吸着熱は、PS系、PVP系、布系のいずれにおいても、各プローブの蒸発熱および(i)法で求めた微分吸着熱に比べ大きな値をとり、プローブ注入量の増加にともなって保持容量が減少していく領域での収着の方が、保

Table 1 Values of heats of adsorption and evaporation in selected polymer-solute systems.

system	temperature °C	heats of adsorption the method		heats of evaporation kcal/mol
		(i)	(ii)	
		kcal/mol	kcal/mol	
<i>n</i> -dodecane/PS 3% loading	60~100	13.9	—	13.2~13.9
	150~200	10.9	—	11.2~12.3
<i>n</i> -dodecane/PS 8% loading	60~100	13.4	—	13.2~13.9
water/PS 3% loading	60~100	10.2	—	9.8~10.2
water/PS 8% loading	60~100	11.5	40	9.8~10.2
benzene/PS 8% loading	54~80	5.7	13.5	7.2~7.7
water/PVP	60~100	—	12.9	9.8~10.2
	100~140	—	8.8	9.7~9.2
<i>n</i> -caproic acid/acrylic fiber	90~100	19.6	41	18.4~18.6
<i>n</i> -caproic acid/cotton	90~120	12.2	28	17.9~18.6

Fig. 6 Retention diagrams for *n*-dodecane, water and benzene on PS.

by the method (i)

△; *n*-dodecane/PS 3% loading

▲; *n*-dodecane/PS 8% loading

○; water/PS 3% loading

●; water/PS 8% loading

■; benzene/PS 8% loading

by the method (ii)

⊙; water/PS 8% loading

⊠; benzene/PS 8% loading

持容量が増加していく領域での収着より強いことがわかる。

前述したように、ポリマーによるプローブの保持機構が変わらない場合は、保持図は直線となるが、ポリマー構造が変化するなど保持機構が変わると直線の傾きが変わる。ポリマーがガラス転移等を起こし、その吸着機構が表面吸着からバルクへの拡散へと移ると保持図に屈曲が現われ、その直線部分から逸脱し始めた温度がガラス転移点(以下 T_g と略記)と一致することが知られている⁸⁾。図6~8に各系の(i)法と(ii)法による保持図を示した。図6はPS系、図7はPVP系、図8は布系である。PS/*n*-ドデカン系では、前述したようにプローブ注入量と保持容量 V_R のプロットが全領域にわたって直線性を示したので(i)法によって、無限希釈での保持容量 V_R^0 を求めた。この系では屈曲は100℃付近にはっきりと現われている。これはクロマトグラムのピークの形にも反映されており、その形は100℃以下ではリーディングを起こしているが、それ以上の温度になるとリーディングの傾向は著しく減少し、ついにはほとんど二等辺三角形のピークとなり、プローブと担体との間の親和性がほとんどないことを示した。一般にクロマトグラムがリーディングを起こしているということは、低相対圧領域での吸着量が少なく、高相対圧領域で吸着量が増大するいわゆる溶解型吸着機構を示唆している。一方、テリングを起こしている時は、プローブと担体間に強い相互作用があり、吸着現象が起きていることを示す。左右対称な二等辺三角形のピークは、プローブ分圧の増大とともに吸着量が直線的に増大するいわゆるヘンリー

Fig. 7 Retention diagram for water on poly-4-vinylpyridine.

Fig. 8 Retention diagrams for *n*-caproic acid on acryl and cotton.

型の吸着機構を示している。PS/水系では、基準物質のピークとプローブのピーク間距離が非常に小さく、100℃付近からは二者の分離が困難になり、それ以上の温度では測定が不能だった。この現象はPS/ベンゼン系の80~100℃の間でもみられ、これはカラムの充填の仕方とカラム長、流速等によって解決できると考えられるので更に確認していかなければならない。なお、測定範囲内の温度領域では屈曲はみられなかった。PS/ベンゼン

系では、(i)法ではプロット数が少ないのではっきりしないが80~100℃付近、(ii)法では約95℃付近に屈曲がみられた。ベンゼンはPSと強い相互作用を持つと考えられるので、可塑剤として働き T_g の低下をもたらすのではないかと考えたが、はっきりとした結論はでなかった。PVP系ではPS/ n -ドデカン系でみられたような大きな変化はみられず100℃にわずかな屈曲がみられた。 T_g 前後で保持機構が表面吸着からバルクへの拡散へと変化しても、保持図の傾きが大きく変化しない例⁴⁾はめずらしくなく、ポリマー被覆率が小さい場合や表面吸着に対するバルクへの拡散の割合が小さい場合などが考えられる。布系もはっきりとした変化はみられなかったがアクリルで約105℃、綿で約105~120℃付近に屈曲がみられた。

3.4 吸着等温線

理想クロマトグラムは図9-Aに示すように拡散端がシャープでプローブ濃度による依存性もない。しかし実際のクロマトグラムは広がりを持ち、拡散後端を持つ場合はプローブ注入量によって拡散端の傾きが異なってくる。そこで本報告はHuber & Keulemansの補正法⁹⁾を用い、図9-Bに示したように、各々のプローブ濃度のピーク頂点を通る曲線をひき、それを拡散端として用いた。拡散前端をもつ場合は図9-Cに示したように拡散端に濃度依存性がなかったので前端を拡散端として用いた。

固定相ポリマーへのプローブの吸着量 q は(7)式によ

$$q = \frac{n}{AW} \int_0^h V_R dh \quad (7)$$

Fig. 9 Variation of peak shapes with sample size.

って求めた。ここで n は注入したプローブのモル数、 A は n モルのプローブ量に対応するピーク面積、 W はカラム中のポリマー重量、 h はピークの高さ、 V_R は保持容量であり、 $\int_0^h V_R dh$ は、図9における斜線部分で、基準物質のピーク、プローブのピーク高さ h 、拡散端で囲まれる面積で表わされる。注入プローブ量に対応するピーク面積は、ディテクター感度が温度により異なるので、プローブ注入量に対するピーク面積の平均値から最小二乗法により感度を求め、補正して用いた。また気相中のプローブ分圧 P は(8)式から求められる。ここで R は気体定数、 T はカラム温度、 α はチャートスピード、 j は

Fig. 10 Sorption isotherms for n -dodecane on PS at the indicated temperatures.

$$P = \frac{nRTxh}{AjF_T} \quad (8)$$

ガス圧縮率, F_T はカラム温度でのキャリアーガス流速である。ガス圧縮率 j はカラム入口圧 p_i とカラム出口圧 p_o によって, $j = (3/2) \cdot \{(p_i/p_o)^2 - 1\} / \{(p_i/p_o)^3 - 1\}$ のように表わされる。飽和蒸気圧 P_o は化学便覧を参照し, これと(8)式とから相対蒸気圧 P/P_o を算出した。

このような方法により求めた PS/ n -ドデカン系の吸着等温線を図 10 に示した。吸着等温線は下に凸の溶解型を示しており, T_g 以下、即ち 100℃ 以下では、みかけ上、熱力学的平衡状態になっており、温度が上がる程、吸着量は減少している。また被覆量が 3% のものと 8% のものの吸着量を比較すると、ほぼ 8:3 になることから、 T_g 以下の温度での吸着は表面吸着機構によると思われる。一方、 T_g 以上では吸着量は温度の上昇とともに増

Fig. 11 Sorption isotherms for water on PS at the indicated temperatures.

大しており、バルク相への拡散がおこっていることが示唆される。これはクロマトグラムのピークの形の歪みがないことからも予期できる。図 11 には PS/水系の吸着等温線を示した。PS/ n -ドデカン系と同様に溶解型を示している。これはクロマトグラムのピークがリーディングを起こしていることからも推定できる。吸着量は測定温度が高くなる程、減少し、みかけ上ではバルクへの拡散は起こしていないと考えられる。

付記：熱分析装置利用の便宜をいただいた東京大学生産技術研究所、小川昭二郎博士および実験に協力した池田直子、斉藤志保子、八島恭子、山田和子、大野富美子の各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) たとえば, O. Smidsrød and J.E. Guillet, *Macromolecules*, **2**, 272 (1969)
J.E. Guillet and A.N. Stein, *ibid.*, **3**, 102 (1970)
J. E. Guillet and M. Galin, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 233 (1973)
- 2) S. Ross and E. D. Tolles, in "The Solid-Gas Interface" (E. A. Flood, Ed.), Marcel Dekker, New York, p. 650 (1967)
- 3) たとえば, A. Lavoie and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **2**, 443 (1969)
J. E. Guillet and M. Galin, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 233 (1973)
- 4) J. M. Braun and J. E. Guillet, *Macromolecules*, **8**, 882 (1975), **9**, 340 (1976)
G. Courval and D. G. Gray, *Can. J. Chem.*, **54**, 3496 (1976)
- 5) H. W. Habgood, in "The Solid-Gas Interface" (E. A. Flood, Ed.), Marcel Dekker, New York, p. 639 (1967)