オリゴマー製品等の分離分析

桑田 信一郎*・藤田 桂一**

* 大蔵省関税中央分析所（松戸市岩瀬 531）

** 長崎税関輸入部（長崎市出島町 1 番 36 号）

Separation Analysis of Chemical Products Containing Oligomers or Polymers

Shin'ichiro KUWATA* and Keiichi FUJITA**

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
(531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba)

** Nagasaki Customs, Import Division (1-36, Dejima-
cho, Nagasaki-shi, Nagasaki)

1 はじめに

オリゴマーは液状で取り扱いが容易であったり、環境汚染源の一つである溶媒が不必要であるなど、数かずの長所がみられるため、接着剤や塗料等の製品に広く利用されている。また、プレポリマーや変性剤等としての利用も多い。

筆者らは、輸入品の分析及び分析法の研究開発を行っているが、対象とするほとんどの試料は、成分内容が不明である。その様な場合不揮発性の未知試料の分離分析には、GPCが大変効果的である。一方、揮発性の化合物に対しては、GC-MSを活用している。

本稿では、主としてオリゴマーやポリマーの製品や原料等について、GPCやGC-MSによる分離分析の例を中心に紹介したい。

また水溶性化合物の透析膜による分離分析の例も合わせて紹介する。

2 GPC による分離分析

2.1 GPC における溶出量と分子量

オリゴマーやポリマーの分別並びにキャラクタリゼーションなどによく利用されている GPC は液体クロマトグラフィーの一種であるが、主として分子サイズによって分離が行われる点に大きな特長がある。そのため、充てん剤や溶媒の選択などの実験条件の検討にあまり留意する必要がなく、製品中のオリゴマーやポリマー並びに低分子の添加剤の分離分析等、未知試料の分析に非常に有効である。GPC の理論や実験法については、すでに多くの成書や報告^{1)~4)}があるので、くわしくはそれらを参照願いたい。

筆者らは液体クロマトグラフ LC-08 型（日本分析工業株式会社製）に、分取用の GPC カラム（表-1）を取り付けて使用している。分取用カラムは、分離能がわずかに低いが、試料を 150 mg 程度も一度に注入でき、各分取成分について IR スペクトルや NMR スペクトル等によって構造確認等ができるので、未知試料に対して利点が大きい。

表-1 に記したカラムを用いて測定した各種標準物質の溶出量（elution volume, 以下 V_e と略記する）と分子量を表 2~4 に示す。測定条件はいずれの場合も、ク

表-1 分取用 GPC カラム

カラム	JAIGEL 2H	JAIGEL 1H	JAIGEL 4
カラムサイズ (mm)	20φ×600×2 本	20φ×600×2 本	20φ×600×4 本
充てんゲル	橋かけポリスチレン	橋かけポリスチレン	橋かけポリスチレン
ポアサイズ (Å)	100	25	25
分離対象分子量	100~5,000	100~1,000	100~1,000
理論段数*	4,500 TP/F 以上	4,500 TP/F 以上	800 TP/F 以上
エチルアルコールの V_e (ml)	252	210	453
ポリスチレン (M.W. 10,000) の V_e (ml)	108	101	173

*: メーカー公称値

表-2 JAIGEL 2H による標準化合物の溶出量 (Ve)¹¹⁾

グループ	標準化合物	分子量	溶出量 (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 (")	[3000]	124
	Polypropylene glycol 2000 (diol)	[2000]	128
	" 1000 (")	[1000]	150
C	Ethyl palmitate	284	193
	Pentyl laurate	270	196
	Pentyl octanoate	214	207
	Methyl octanoalide	158	218
D	Tris (α -methylbenzyl) phenol	406	196
	Bis (α -methylbenzyl) phenol	302	213
	(α -Methylbenzyl) phenol	198	239
E	Castor oil	(932)	152
	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

[ ] : 平均分子量

( ) : 主成分の分子量

^{a)} オクタクロトリフェニルとして^{b)} ペンタクロロビフェニルとして表-3 JAIGEL 1H による標準化合物の溶出量 (Ve)¹³⁾

グループ	標準化合物	分子量又は重合度	溶出量 (ml)
A	Polyethylene glycol	1,000*	109
		$n=9$	122
		$n=8$	125
		$n=7$	130
		$n=6$	136
		$n=5$	143
		$n=4$	151
B	Polystyrene	$n=8$	124
		$n=7$	128
		$n=6$	134
		$n=5$	141
		$n=4$	150
C	n -Hexane	311	154
		226	171
		170	189
		86	225

*: 平均分子量

表-4 JAIGEL 4 による標準化合物の溶出量 (Ve)¹¹⁾

グループ	標準化合物	分子量	溶出量 (ml)
A	Methyl stearate	298	291
	Pentyl octanoate	214	319
	Methyl octanoate	158	357
B	Tris(α -methyl benzyl) phenol	406	297
	Bis (α -methyl benzyl) phenol	302	342
	(α -methyl benzyl) phenol	198	408
	Phenol	94	509
C	Anthracene	178	478
	Phenanthrene	178	478
	Naphthalene	128	482
D	Benzene	78	492
	Triphenyl	230	397
	Diphenyl	154	440
E	Triphenylmethane	244	381
	Diphenylmethane	168	414
	Toluene	92	467

ロロホルムを溶媒とし、流速は 3.1 ml/min とした。また試料は濃度 3~5% のものを 3 ml 注入した。検知器は示差屈折計を用いた。

同族体など同系列の化合物においては、分子量の対数と Ve との間に直線関係が成立することはよく知られている。表-2 のデータについてそれらをプロットしたものが図-1 であり、同系列の化合物について、分子量の対数と Ve との間に比較的良好な直線関係が認められる。表-3 及び 4 のデータについてプロットした場合も同様な直線関係が得られた^{11), 13)}。

同じ分子量の化合物でも、その化学構造が相違すると Ve の値は異なってくる。芳香族化合物は同分子量の脂肪族化合物と比較すると Ve は大きい (図-1 の D 及び G)。このことは溶液中における芳香族化合物の回転半径 (radius of gyration) が脂肪族化合物より小さいためと考えられる。同様に多分岐化合物も直鎖の化合物より Ve が大きい。化学構造や分子サイズと Ve の関係について

図-1 JAIGEL 2H による標準物質の溶出量と分子量の関係¹¹⁾

ては Moore ら⁵⁷⁻⁷⁾やその他⁸⁷⁻¹⁰⁾による報告がある。

種々の標準物質について、その分子量と V_e の関係を図-1 のようにグラフ化しておく、実際の試料を分析する場合に便利である。その化合物に直接該当する検量線がない場合でも、分子サイズ（または化学構造）が類似していると思われる化合物の直線を検量線にしても、ごく大まかな分子量を推定できる場合が多い。

2.2 カルボン酸の V_e ¹¹⁾⁻¹³⁾

クロロホルムを溶媒とし、注入試料濃度 5% 程度で GPC を測定した場合、カルボン酸の V_e は同じ分子量のエステルやアルコールに比較して小さい（表-5）。またカルボン酸の V_e は注入試料の濃度によって変化する（図-2）。すなわち、エステルなどの検量線を用いて V_e

A: テトラエチレンペンタミン B: テトラエチレングリコール C: n -ヘキサデカン D: n -デシルアルコール E: ダイマー酸 F: オレイン酸 G: ロジン (アビエチン酸) H: オクタン酸

図-2 各種標準試料の注入濃度と溶出量の関係¹³⁾

表-5 分子量の等しいカルボン酸、エステル及びアルコールの溶出量の比較¹¹⁾

化合物	分子式	分子量	溶出量 (ml)
Tridecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	214	266
Pentyl octanoate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	214	319
Tetradecyl alcohol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH}$	214	325

カラム: JAIGEL 4

からカルボン酸の分子量を推定した場合、注入濃度が 5% 以上では分子量が約 2 倍の値に得られる。注入濃度がそれより低くなるに従い V_e は連続的に大きくなり、希薄溶液ではエステルなどの検量線によってもほぼ妥当な分子量に対応する位置に溶出されてくる。このことはクロロホルム中でカルボン酸は、注入濃度が約 5% 以上では水素結合によって二量体を形成しており、それよりも低濃度ではカラム内で二量体と単量体の平衡を保ちながら溶出されてくるものと推測される。平衡は濃度の低下とともに連続的に単量体側に傾き、希薄な場合はカラム内を単量体として挙動するものと考えられる。

図-2 において、ポリエチレンジアミンやポリエーテル及びアルコールについては、この様な V_e の注入濃度依存性が見られない。

2.3 溶媒効果¹³⁾

筆者らは分取後の処理等を考慮して、溶媒には主としてクロロホルムを使用している。

クロロホルムを溶媒として測定した鎖状化合物の V_e と分子量の関係を図-3 に破線で示す。ポリエチレンジアミンやポリエチレングリコールは同じ分子量のパラフィンに比べ分子鎖が短い¹⁷⁾ にもかかわらず、パラフィンよりも早く溶出されており、 V_e が分子サイズと対応していないように思われる。

溶媒をベンゼンに変えて測定した結果が図-3 の実線で示されている。この場合にはポリエチレンジアミンやポ

カラム: JAIGEL 4, 溶媒: ベンゼン (実線) 及びクロロホルム (破線), ●: n -パラフィン, ●: アルコール, △: カルボン酸エステル, ○: カルボン酸, □: ポリエチレンジアミン, ×: ポリエチレングリコール

図-3 各種鎖状化合物の溶出量に対する溶媒効果¹³⁾

リエチレングリコールは炭化水素より後に溶出されており、分子サイズとよく対応している。

これらの結果から、ポリエチレンジアミンやポリエチレングリコールなどはクロロホルム中で溶媒分子と水素結合等の相互作用して、見掛けの分子サイズが大きくなっているものと思われる。

図-5 から、カルボン酸はベンゼンを溶媒とした場合でも他の化合物より早く溶出されていることから、ベンゼン中においても二量体を形成しているものと考えられる。

3 分析例

以上の GPC の結果をオリゴマーやポリマーの製品などの分析に応用し、かつ分取物を IR スペクトルや NMR スペクトルなどによって定性分析を行った例を紹介する。

3.1 ゴム加硫促進剤

試料は暗かっ色の樹脂状物で、加温すると流動性が生

図-4 ゴム加硫促進剤の IR スペクトル

カラム: JAIGEL 1H, 溶媒: クロロホルム

図-5 ゴム加硫促進剤の GPC 溶出曲線

じる。IR スペクトル(図-4)から芳香核及びフェノール性ヒドロキシル基の存在が推定される。ナトリウム熔融元素定性分析(以下元素分析という)により硫黄が検出される。試料をクロロホルムに溶解して測定した GPC 溶出曲線(図-5)には A~E の成分が認められ、それらを分取した。スチレンオリゴマーの検量線から推定した A~D の成分の分子量を 表-6 に示す。成分 A~D の IR スペクトルはいずれももとの試料のスペクトルに類似していること及び GPC 溶出曲線のパターンから、これらの成分は一連のオリゴマーと考えられる。またこれら A~D の成分には多量の硫黄(約 22%)が認められること及び IR スペクトルにおいて 460 cm^{-1} 付近に $\nu_{\text{S-S}}$ に基づくと考えられる吸収帯が認められることからポリスルフィド系化合物と推定される。成分 E は赤外不活性の黄色粉末であり、硫黄と認められる。

成分 A~D の NMR スペクトルはいずれも類似しており、0.65 ppm 付近に分離の良くない三重線 (a), 1.2

表-6 ゴム加硫促進剤の GPC により推定した分子量及び NMR スペクトルのピーク面積強度比

成分	推定量 分子量	ピーク面積強度比			
		a	b	c	e
A	950	3.0	5.8	2.4	2.5
B	800	3.0	6.0	2.6	2.6
C	615	3.0	5.9	2.4	2.7
D	400	3.0	5.9	2.3	3.0

ppm 付近に強いピーク (b), 1.6 ppm 付近に b と一部重なった四重線 (c), 6.2 ppm 付近にブロードなピーク (d), 及び 6.7~7.6 ppm 付近に多重線 (e) が認められる。a, b 及び c のピークはアルキル部分のプロトンに、また d のピークは重水添加によって消失することからヒドロキシル基のプロトンに、e は芳香核プロトンにそれぞれ帰属できる。a, b, c 及び e のピークの積分強度比は 表-6 のとおりである。アルキル部分のピークの強度比は成分 A~D ともにあまり変化はみられず、スピンスピン結合の様子を考慮すると *t*-ペンチル基及び *t*-ヘキシル基の混じったものと推定される。成分 A~D へと分子量が小さくなるに従い、芳香核プロトンの割合が大きくなる。

これらの結果を総合すると、試料は下記の構造を持ったオリゴマー(成分 A: $n \geq 3$, B: $n = 2$, C: $n = 1$ D: $n = 0$) 及び少量の硫黄の混合物と認められる。

3.2 液状接着剤

試料は液状であり加温すると硬化する。元素分析により硫黄が検出される。

GPC によって分離するとポリマー成分 A と、一連のオリゴマーによると考えられる成分 B~G, 及びかなり後の方に成分 H のピークが認められる(図-6)。

カラム: JAIGEL 4, 溶媒: クロロホルム

図-6 液状接着剤の GPC 溶出曲線

分取された成分 A はプラスチック状で、その IR スペクトル(図-7A)はビスフェノール A とフマル酸とのポリエステルスペクトルに近似している。加水分解すると 2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパンとフマル酸が得られることから、それらのポリエステルと考えられる。

成分 F は IR スペクトル(図-7F)及び NMR スペクトル(図-8)からトリエチレングリコール=メタクリル

図-7 液状接着剤の GPC 分取成分A及びFの IR スペクトル

図-8 液状接着剤の GPC 分取成分Fの NMR スペクトル (溶媒: 重クロロホルム)

酸ジエステルと考えられる。成分B~D及び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 1180 cm^{-1} 付近のエステルの $\nu_{\text{C-O}}$ の吸収と 1120 cm^{-1} 付近のエーテルの $\nu_{\text{C-O}}$ の吸収の強度を比較すると、B~G になるに従ってエステルの吸収が相対的に強くなっていくことから、これらの成分はポリエチレングリコール=メタクリル酸ジエステルであり、エチレンオキシド基の数の異なるオリゴマーであると考えられる。

成分Hの IR スペクトルはサッカリンのスペクトルに一致した。

3.3 ウレタンフォーム原料

試料はかっ色の液状物質である。GPC を測定すると図-9 に示す溶出曲線が得られる。成分Gの IR スペクトル(図-10G)にはウレタン結合に基づく弱い吸収が存在するが、他は 4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの

図-9 ウレタンフォーム原料の GPC 溶出曲線

図-10 ウレタンフォーム原料の GPC 分取成分G及びFの IR スペクトル

吸収を主としている。成分EもGと近似した IR スペクトルを示す。これらのNMR スペクトルには芳香核プロトン ($\delta: 7\text{ ppm}$ 付近) 及び2つのフェニル基と結合したメチレンプロトン (成分Gでは 3.9 ppm に単一ピーク, 成分Eでは 3.83 と 3.9 ppm に強度の等しい単一ピークが各1本) が認められる。芳香核プロトンとメチレンプロトンの比は、成分Gでは $4:1$, 成分Eでは $11:4$ となっている。これらの結果、成分E及びGは下記の構造で $n=1$ 及び $n=0$ に対応するものと認められる。

成分Eの NMR スペクトルにおいて、メチレンプロトンのピークが2本見られるのは、イソシアナート基がメタ位にある場合(*1)とオルト位にある場合(*2)に対応しているものと考えられる。

成分B~DはVeから上記構造の $n=4\sim 2$ に対応するものと推定される。

成分Fの IR スペクトル(図-10F)にはウレタン結合の吸収がやや強く、NMR スペクトルにエトキシ基の吸収 (1.3 ppm に三重線及び 4.2 ppm に四重線) が認められることから、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの一部がエタノールとウレタン結合したものと考え

られる。

成分Aの IR スペクトルもFと類似しており、より高分子量のイソシアナート化合物及びそのウレタン化したものと推定される。

3・4 ウレタンフォーム添加剤

試料は無色透明の液体で、元素分析によりリン及びハロゲンが検出される。

GPC の結果、2成分が分取された(図-11)。

成分Aは粘ちゅうな液体であり、IR スペクトル(図-12A)にはポリエチレングリコール系化合物の吸収に類似している。NMR スペクトルには 0.09 ppm 付近に

カラム: JAIGEL 4, 溶媒: クロロホルム
図-11 ウレタンフォーム添加剤の GPC 溶出曲線

図-12 ウレタンフォーム添加剤の GPC 分取成分の IR スペクトル

$\text{CH}_3\text{-Si}$ の単一線、1.2 ppm 付近に $\text{CH}_3\text{-CH-}$ の二重線及び 3.2~3.8 ppm 付近に $\text{-CH}_2\text{-O-}$ 及び -CH-O- の多重線が認められる。これらの結果、成分Aはジメチルシロキサン-エチレンオキシド-プロピレンオキシド重付加物と考えられる。

成分Bの IR スペクトル(図-12B)はリン酸エステルの吸収を示している。NMR スペクトルには 4.8 ppm 付近に二重線がみられ、それとスピンスピン結合した2組の五重線(リンとスピンスピン結合しているため2

組に分裂したと考えられる。)が存在し、前者と後者のピーク面積比は 4:1 である。以上の結果、成分Bは難燃剤として添加されたトリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)ホスファートと認められる。

3・5 接着剤原料

試料は緑黄色半透明のペースト状である。クロロホルムによって可溶物と不溶物に分離できる。クロロホルム不溶物はケイ酸マグネシウム系無機物であった。

クロロホルム可溶物は元素分析によって、硫黄、窒素及びリンが検出される。可溶物は GPC によって3成分が分取された(図-13)。

カラム: JAIGEL 4, 溶媒: クロロホルム

図-13 接着剤原料の GPC 溶出曲線

成分Aは黄色の柔らかい被膜で、IR スペクトル(図-14A)から芳香族ジイソシアナートとポリエーテル[NMR スペクトルには 1.6 ppm ($\text{-C-CH}_2\text{-C-}$)と 3.4 ppm ($\text{-O-CH}_2\text{-C-}$)にピーク面積のほぼ等しいブロードなピークが認められることからポリテトラメチレングリコールと考えられる。)]とのポリウレタンと認められる。

図-14 接着剤原料の GPC 分取成分の IR スペクトル

成分Bはリン酸エステルのIR スペクトル (図-14B) を示し, NMR スペクトルには 2.3 ppm 付近 ($\text{CH}_3\text{-O}$) と 7.1 ppm 付近 (芳香核) にピークが認められ, それらの面積強度比を考慮してトリトリルホスファートと同一である。

成分Cは黄色粘ちゅう液体で, 窒素及び硫黄を含む。IR スペクトル (図-14C) は *o*-アミノベンゼンチオールやそのメチルスルフィド [*o*-(メチルチオ) アニリン] のスペクトルに類似している。

3.6 印刷インキ媒質

試料は黒色ペースト状で, 乾燥すると被膜を形成する。試料をエチルエーテルに溶解, 分散させ, 活性炭を添加して黒色顔料を吸着沈殿させて除いた可溶分について GPC を行った。得られた溶出曲線を 図-15 に示す。

成分Aは粘性のある固体であり, その IR スペクトル (図-16A) は脂肪酸のグリセリンエステルに近似しているが, Ve は通常の油脂より小さい。成分Bも同様に油脂の IR スペクトルを示し, Ve も乾性油にほぼ一致する。この結果, 成分Bは乾性油で, 成分Aは乾性油重合物であり, 試料中にはスタンド油等重合乾性油が存在するものと考えられる。

図-15 印刷インキ媒質の GPC 溶出曲線

図-16 印刷インキ媒質の GPC 分取成分A及びDの IR スペクトル

成分Cは樹脂状の固体で, IR スペクトルよりロジンの多価アルコールエステルと認められる。

成分Dからはハロゲンが検出され, IR スペクトル (図-16D) は塩素化パラフィンに近似する。

成分Eは IR スペクトル及び Ve からアビエチン酸と認められる。

次に透析による分離分析の例を紹介する。

3.7 高分子凝集剤

水溶性化合物に対する GPC の充てん剤も開発されているが, まだ汎用性のあるものは少なく, 特にイオン性化合物に対するものは見られないようである。

高分子凝集剤についてセルロース透析膜を用いて分離を試みたところ興味ある結果が得られたので紹介する。

試料は無色透明の粘ちゅうな水溶液であり, アニオン界面活性剤やテトラフェニルボラート水溶液を滴下すると沈殿を生じる。元素分析の結果, 窒素とハロゲンを検出する。

不揮発物の IR スペクトルはブロードであり, 詳しい構造に関する知見は得られない。不揮発物を重水に溶解させて測定した ^1H -NMR スペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトルを 図-17 に示す。これらのスペクトルだけから構造を推定することはかなりむずかしい。

試料の水溶液 (不揮発物を約 1% 含むように調整) 30 ml を市販の透析用セルロースチューブに入れ, 約 500 ml の水を入れたシリンドー中に浸し一昼夜放置した。使用した透析膜はユニオンカーバイド社製 Visking Celulose Tubing 20/32 で, 孔径は $24\text{\AA}$ と称されている。

図-17 高分子凝集剤の ^1H -NMR スペクトル及び ^{13}C -NMR スペクトル (溶媒: D_2O , 外部標準 TMS)

透析後膜内外の各水溶液を分取し、水を蒸発させ、膜を通過した成分としなかった成分を得た。膜を通過した成分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには 図-17 の, C, F 及び G のピークがみられ、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルには c, f, h 及び i のピークが存在した。この結果、膜を通過した成分はジアリールジメチルアンモニウムハライドと認められる。

膜を通過しなかった成分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには A, B, D 及び E のピークが、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルには a, b, d, e 及び g のピークが認められる。これらのスペクトル及び膜通過成分を考慮すると膜を通過しなかった成分はジアリールジメチルアンモニウムハライドの環化重合物¹⁴⁾と考えられる。

透析膜を通過する割合から、オリゴマーの大まかな平均分子量が推定できる場合がある。ポリエチレングリコールの平均分子量と透析割合をプロットしたところ 図-18 のような直線関係が得られる¹⁵⁾。ポリプロピレングリコールについても同様の関係が見られるようである。

水を溶媒とした PEG(a) 及びメタノール-水 (7:3) を溶媒とした PEG(b), ジオール型 PPG(c) 及びトリオール型 PPG(d)
透析時間: 20 h

図-18 透析膜を通過しなかった割合と平均分子量¹⁵⁾

4 GC-MS によるシリコンオリゴマーの分析^{16), 17)}

揮発性化合物に対して、GC-MS は非常に有効な分析手段である。ここでは、樹脂やゴムの原料及びはっ水剤、繊維処理剤等広範囲に利用されているシリコンオリゴマーについて、GC-MS による分析例を紹介する。

表-7 及び 表-8 に各種置換基を持ったシリコンの、IR スペクトル及び NMR スペクトルにおける特性吸収帯を示した。シリコンオリゴマーの分析にあたって

表-7 各種シリコンオリゴマーの赤外スペクトルにおける特性吸収帯¹⁷⁾

置換基	特性吸収帯 (cm^{-1})
Si-CH ₃	2950, 1440, 1260
Si(CH ₃) ₂	800
Si-CH ₂ CH ₂ CH ₃	2950, 2920, 2860, 1460
Si-H	2150
Si-O-Si	1000, 1100
C=C	1595, 960
Si-OCH ₃	3050, 1600, 1490, 730, 695
CF	2830, 1460
	1210, 900

は、まずこれらのスペクトルから試料中の置換基の種類を推定した後、GC-MS を測定する。

以下の GC-MS のデータは下記の装置及び条件で測定して得られたものである。

装置: 島津ガスクロマトグラフ直結質量分析計 LKB-9000

カラム: 3 mmφ×2 m, ガラスカラム

表-8 シリコンオリゴマーの NMR スペクトルにおける特性吸収 (δ : ppm)¹⁷⁾

3 において、GPC による分離分析例をいくらか掲げたが、ホットメルト接着剤、二液性接着剤、チューインガムベース、潤滑油添加剤やゴム老防剤等の同様な分析例を文献 11) 及び 12) に紹介したので、合わせて参照いただきたい。

水溶性化合物に対する、透析による分離分析の例を紹介したが、透析は外部からエネルギーを加える必要がなく、放置しておけるなどの利点がある。最近、膜による分離が注目され、限外濾過、逆浸透等分離技術の発展もめざましい。膜の開発も行われているようで、今後の応用が期待される。

以上、我々の仕事を中心にまとめてみたが、多少なりともお役に立てばしあわせである。

(昭和53年10月25日受理)

文 献

- 1) 武内次男, 森 定雄, “ゲルクロマトグラフィー”(基礎編, 応用編), 講談社 (1972)
- 2) 中村 茂, 分析機器, **11**, 105 (1973)
- 3) 中村 茂, 化学の領域増刊, 109号, p. 71, 南江堂 (1976)
- 4) 坂田祥光, 三角荘一, 化学の領域増刊, 109号 p. 79, 南江堂 (1976)
- 5) J.C. Moore, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 835 (1964)
- 6) J.C. Moore, J.G. Hendrickson, *J. Polym. Sci., Part C*, **8**, 233 (1965)
- 7) J.G. Hendrickson, J.C. Moore, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 167 (1966)
- 8) W.B. Smith, A. Kollmansberger, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4157 (1965)
- 9) W.W. Schulz, *J. Chromatog.*, **55**, 73 (1971)
- 10) M. Popl, J. Coupek, S. Pokorny, *J. Chromatog.*, **104**, 135 (1975)
- 11) 藤田桂一, 早野弘道, 武藤五生, 関税中央分析所報, **18**, 9 (1976)
- 12) 関川義明, 藤田桂一, 関税中央分析所報, **17**, 41 (1977)
- 13) 藤田桂一, 桑田信一郎, 未発表
- 14) 大森英三, “高分子凝集剤”, p. 40, 高分子刊行会 (1973)
- 15) 桑田信一郎, 小池俊治, 森野博之, 関税中央分析所報, **19**, 125 (1978)
- 16) 藤田桂一, 嶋田 勝, 関税中央分析所報, **9**, 33 (1969)
- 17) 藤田桂一, 桑田信一郎, 関税中央分析所報, **17**, 101 (1977)
- 18) 藤田桂一, 化学の領域増刊, 109号, p. 177, 南江堂 (1976)
- 19) V.H. Dibeler, F.L. Mohler, R.M. Reese, *J. Chem. Phys.*, **21**, 180 (1953)

書 評

新版 潤滑の物理化学

トライボロジー叢書 1

東京工大名誉教授 桜井俊男著

A 5 判 283 ページ

定価 3,800 円

幸書房発行

自動車のエンジンで生ずる機械エネルギーの内 30% 近くがシリンダーライナー／ピストン、動弁系、アックスルやミッションなどの摩擦に費されていることを考えると、省エネルギーに占める潤滑の役割がいかに大きいかわかりよう。かくて省資源、省エネルギーの声が高まるにつれて潤滑問題の重要性が認識されつつある。本書の刊行は真に時宜を得たものだと思う。

さて、潤滑の問題を勉強しようと思って図書を探してみると、機械屋の書いた本はあっても化学屋の書いたものがほとんどないことに気づく。その点本書の著者は化学屋であり、永年潤滑、潤滑油を専門として研究してこられた方で、斯界の第一人者である。

本書は昭和50年に出版された同名著書の改訂版であるが、最近の知見も種々とりいれられており、摩擦、摩耗、界面現象、潤滑油、グリース添加剤等必要な内容は余す処なく盛りこまれている。

潤滑、潤滑油の基礎についてこのような著書のあらわれたことは誠に喜ばしい。新たにこの途に入られる方の入門書として、またこの方面の仕事にたづさわる方の座右の書として非常に役立つことであろう。

山路 巍(東亜燃料工業(株))