


実験報告書様式(トライアルユース)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

	承認日 Date of Approval 2018/1/25 承認者 Approver Jun-ichi Suzuki 提出日 Date of Report 2017/12/18
課題番号 Project No. 2016B0050 実験課題名 Title of experiment Microscopic structure analysis of organic stationary phases on chemically modified silica gels for liquid chromatography by small angle neutron scattering 実験責任者名 Name of principal investigator Mitsuteru Ogawa 所属 Affiliation Fuji Silysia Chemical Ltd.	装置責任者 Name of Instrument scientist Jun-ichi Suzuki 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL15 実施日 Date of Experiment 2017.2.14

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
1.Silica gel : SiO ₂ 2.Silica gel modified by Octadecylsilane : SiO ₂ , C ₁₈ H ₃₇ - 3.Silica gel modified by Octylsilane : SiO ₂ , C ₈ H ₁₇ - 4.Silica gel modified by Butylsilane : SiO ₂ , C ₄ H ₉ - 3.Silica gel modified by Aminosilane : SiO ₂ , 3-aminopropyl 4.Silica gel modified by PVA: SiO ₂ , H-(CH ₂ -CH(OH)) _n -H

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
--

1. 実験方法

アルキル基(オクタデシル基(C18)・オクチル基(C8)・ブチル基(C4))で修飾したシリカゲルを重メタノール、重ベンゼン、重クロロホルム等の各種溶媒に分散させてシリカゲルスラリーを調製した。溶媒を十分含侵させた後、SANS 測定用石英セルにスラリーを充填し、中性子小角散乱測定を行った。極性を有する官能基として、アミノ基を修飾したシリカゲルについては、重メタノール等の有機溶媒の他、重水に分散させ、中性子小角散乱(SANS)測定を行った。ポリビニルアルコール(PVA)を修飾したシリカゲルについては、重水に分散したスラリーについて同様の試験を実施した。散乱測定により、散乱ベクトルの大きさ $Q=0.005\sim 1(\text{\AA}^{-1})$ の範囲の散乱強度を得た。絶対強度換算にはグラッシーカーボンのデータを用いた。

2. 結果

2.1 アルキル基修飾シリカゲル

C4、C8、C18 シリカゲルの SANS 測定結果(溶媒:重メタノール)を図1に示す。シリカゲル単体と比較して、これらアルキル基で修飾したシリカゲルでは、散乱曲線に変曲点が観測される。この変曲点は、炭素鎖長の増加に伴い、広角側にシフトしていることから、アルキル基に由来すると考えられる。散乱曲線は、シリカコロイド粒子・アルキル基修飾相それぞれを球状と仮定したモデルで解析することが出来た。それぞれのサイズの測定結果を表1にまとめた。アルキル基の炭素鎖を引き延ばした理論鎖長に対し、SANS での測定値は、やや大きい値を示した。SANS 測定では、炭素鎖の長さそのものでなく、炭素鎖間の絡まり等を観測していることが考えられる。

重メタノールの他、重ベンゼンでも測定を行ったが、ほぼ同様の結果が得られた。重クロロホルムについては、中性子散乱強度が重メタノール等と比べて大幅に低下し、変曲点も示さなくなった。重クロロホルムとシリカの散乱長密度がほぼ同じとなり、その結果、アルキル基修飾相からの散乱が主に観測されたものと考えられる。この場合についても、アルキル基修飾相を球状と仮定したモデルで解析することができ、修飾相のサイズも重メタノール等で見積もられた値とほぼ一致した。

SANS 測定による結果からは、アルキル基修飾相の広がり方は溶媒種によらず大きな差異は見られないことが示された。

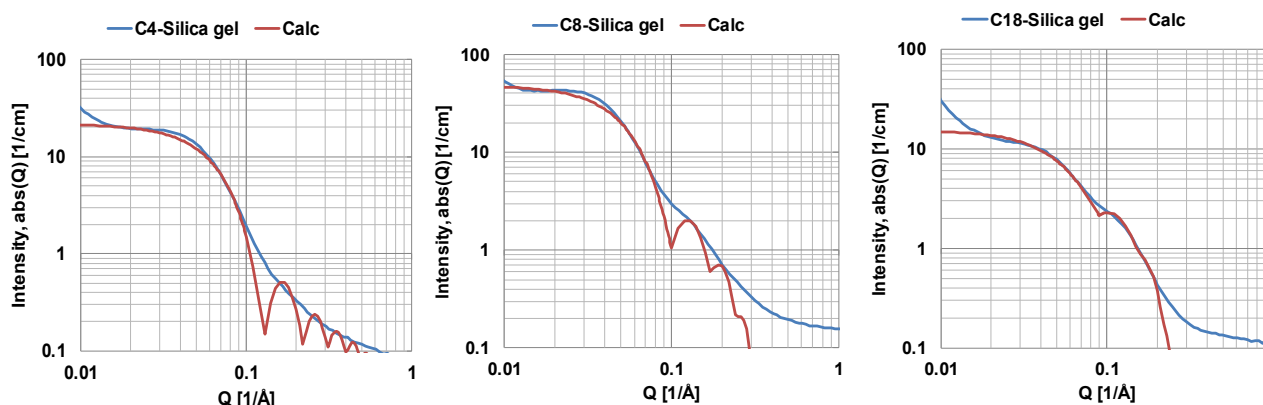


図1 C4、C8、C18 シリカゲルの中性子散乱曲線

表1 アルキル基修飾シリカゲルの解析結果(溶媒:重メタノール)

	溶媒	シリカ粒子直径[Å]	修飾相直径[Å]	理論鎖長さ[Å]
C18-Silica gel	CD30D	100	31	22.6
C8-Silica gel	CD30D	90	24	10.1
C4-Silica gel	CD30D	70	6	5
Silica gel	CD30D	76	-	-

2.2 極性官能基を有するシリカゲル

アミノ基を有するシリカゲル(NH₂ シリカゲル)の SANS 測定結果(溶媒:重メタノール)を図2に示す。修飾相の長さが C4 相当で比較的短いためか、修飾相に由来する散乱強度が小さく、散乱曲線上において変曲点が判別しにくい。散乱曲線は、有機炭素修飾シリカゲルと同様のモデルで相関することができた。極性官能基の測定結果を表2にまとめた。溶媒として重水、重ベンゼン、重クロロホルムを用いた結果も併せて示した。アミノ基を有する官能基の理論鎖長に対して、重水・重メタノールなどの極性溶媒では広がりが大きく、無極性である重ベンゼンでは広がりが小さい。修飾相に極性を有する構造が存在する場合、極性を有する溶媒と溶媒和が生じ、その結果、修飾相の広がりおよび官能基間の絡まりに影響を与えたと考えられる。

ポリビニルアルコールを修飾したシリカゲルに関しても、シリカコロイドおよび修飾相それぞれを球状粒子と仮定したモデルで表現でき、それぞれの粒子サイズは、シリカコロイド粒子は 50Å、修飾相 370Å と見積もられた。この試料では、修飾鎖のサイズがシリカよりも大きいため、モデルの妥当性も含めて検討していく予定である。

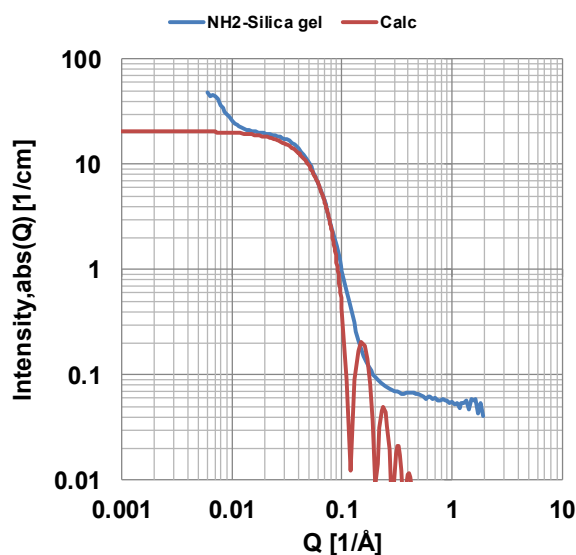


図2 NH₂シリカゲルの SANS 測定結果

表2 NH₂-シリカゲルの解析結果

	溶媒	シリカ粒子直径[Å]	修飾相直径[Å]	理論鎖長さ[Å]
NH ₂ -Silica gel	D ₂ O	76	8	3.8
NH ₂ -Silica gel	CD ₃ OD	76	8	3.8
NH ₂ -Silica gel	C ₆ D ₆	74	2	3.8
NH ₂ -Silica gel	CDCl ₃	100	10	3.8
Silica gel	CD ₃ OD	76	-	-

3. まとめ

今回の測定において以下のことが分かった。

- (1) 各種有機炭素および極性官能基を有する修飾相はいずれも球状粒子モデルで表現できること。
- (2) 有機炭素修飾相の広がりは、溶媒種に依らないこと。
- (3) 極性基を有する修飾相の広がりは、極性溶媒中では広がる傾向を示すこと。