



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。)

 Experimental Report 	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. 2016A0204 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 2016.6.7

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 , C18H37-

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

クロマトグラフィー用シリカゲルまたはオクタデシル基を修飾したシリカゲル(C18 シリカゲル)に水、重水、重メタノール等の各種溶媒を加えて、シリカゲルスラリーを調製した。溶媒を十分含侵した後、中性子小角散乱(SANS)測定用石英セルにスラリーを充填し、SANS 測定を行った。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

重水中に分散させたシリカゲルの SANS 測定結果を図 1 に示す。シリカゲルが単分散の球状粒子から構成されると仮定し、散乱曲線をフィッティングしたところ、重水、重メタノール、重アセトニトリルのいずれの重溶媒でも粒子径 76\AA の散乱曲線でフィッティングすることが出来た。一方、 $Q<0.01(\text{\AA}^{-1})$ の Q 範囲では、 Q 値の低下に伴い散乱強度の立ち上がりが観測された。シリカコロイド粒子が凝集してシリカゲルを形成するが、散乱強度の立ち上がりはその凝集構造を反映していると考えられる。立ち上がりの傾きは、いずれの溶媒でも -2 を示し、凝集状態の質量フラクタル次元はおおよそ 2 であると考えられる。

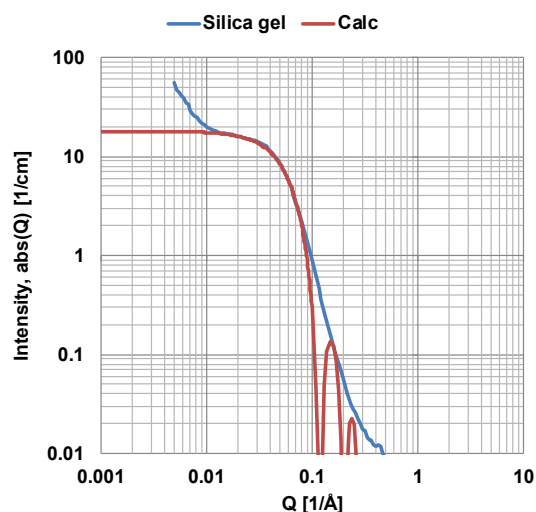


図1 シリカゲルの SANS 測定結果(溶媒:重水)

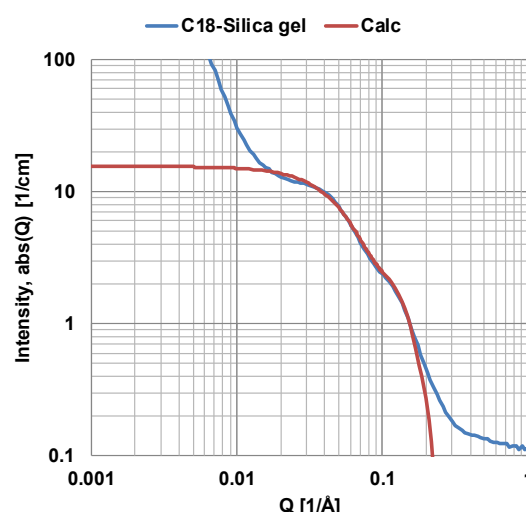


図2 C18 シリカゲルの SANS 測定結果(溶媒:重メタノール)

ル)

シリカ表面にオクタデシル基を修飾した C18 シリカゲルは、重メタノール、重アセトニトリルに分散可であったため、これらのスラリーを対象に SANS 測定を実施した。重メタノールに分散させた場合の測定結果を図2に示す。C18 シリカゲルの散乱曲線は、 $Q=0.1(\text{\AA}^{-1})$ 付近に変曲点が観測された。C18 シリカゲルを、シリカコロイド粒子、修飾相であるオクタデシル基それぞれを球状粒子とするモデルで散乱曲線をフィッティングしたところ、良好な相関が得られた。それぞれの粒子径は、 76\AA (シリカコロイド粒子)と 32\AA (修飾相)と見積もられ、修飾相(鎖)の構造情報を見積もれることが確認できた。

スラリーの分散溶媒を重アセトニトリルに変えて、同様のモデルで散乱曲線をフィッティングしたところ、それぞれの粒子径は 76\AA (シリカコロイド粒子)と 32\AA (修飾相)と見積もられ、重メタノールと同様の結果が得られた。メタノールとアセトニトリルはいずれもオクタデシル基とよくなじむ溶媒種である。このような溶媒中においては、オクタデシル基の広がり方にはほとんど差がないことが考えられる。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

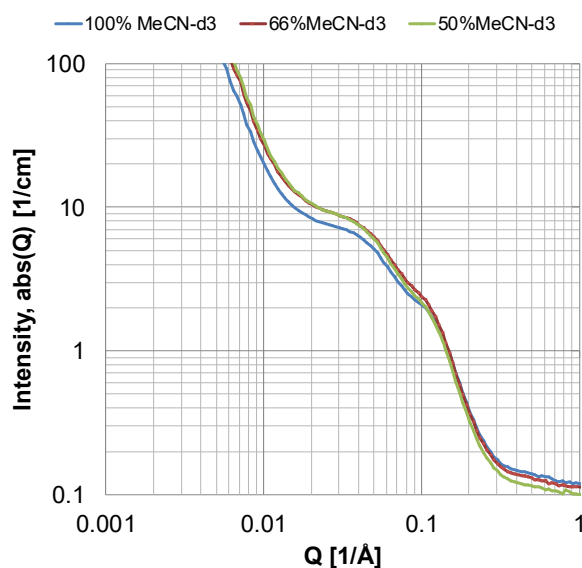


図3 C18 シリカゲルの SANS 測定結果 (溶媒: 重アセトニトリル/重水)

逆相系クロマトグラフィーでの使用場面を想定し、重水を含む混合溶媒中における C18 シリカゲルスラリーの SANS 測定を実施した。重アセトニトリル濃度を、100、66、50%に変えた場合の測定結果を図3に示す。散乱曲線はいずれも $Q=0.075 (\text{\AA}^{-1})$ 付近に変曲点を有するものの、散乱曲線に大きな差は見られなかった。このことから、重水の添加量が 0~50%までの範囲において、オクタデシル基の広がり方には、大きな差異は無いと考えられる。

3. まとめ

今回の測定で、SANS によりシリカ表面に修飾されたポリマーの構造を定量化できることを確認し、以下のことが分かった。

- (1) C18 シリカゲルの修飾相は球状粒子モデルで表現できること。
- (2) 修飾相を構成するオクタデシル基の広がり方は、下記溶媒においてはほぼ同様であること。
 - ・メタノール、アセトニトリル、アセトニトリル/水混合溶媒(水添加量 0~50%)