

共重合組成の分子量依存性がわかります(DOSY-NMR法)

共重合ポリマーの共重合組成の分子量依存性評価には、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)の検出器に核磁気共鳴装置(NMR)を利用したSEC/NMR法が有効です。しかし、溶媒や分離カラムの制約のため適用範囲に限られるため、補完する手法として分子の拡散係数の差でスペクトル分離するDOSY-NMR法が有効です。ここでは、SEC/NMR法とDOSY-NMR法の特徴とアクリル酸ブチル(BA)-酢酸ビニル(VA)共重合体の共重合組成の分子量依存性の評価事例を紹介します。

SEC/NMR法とDOSY-NMR法の比較

SEC/NMR法は、SECで分離した成分をNMRに直接送液して¹H NMRスペクトルを取得することで、分子量毎の平均共重合組成解析が可能です。一方、DOSY-NMR法は、溶液中での分子の拡散の差をNMRで検出し、拡散係数(分子サイズ)毎の¹H NMRスペクトルを計算的に得る手法です。両手法とも分子サイズに対する¹H NMRスペクトルが得られ[図1]、共重合組成の分子量依存性評価が可能です。DOSY-NMR法は計算的に2次元スペクトルを構成するため定量的な評価は困難ですが、SEC/NMR法の欠点である溶媒種やカラムによる制約は少なく、SEC/NMRを補完する手法として有用です。

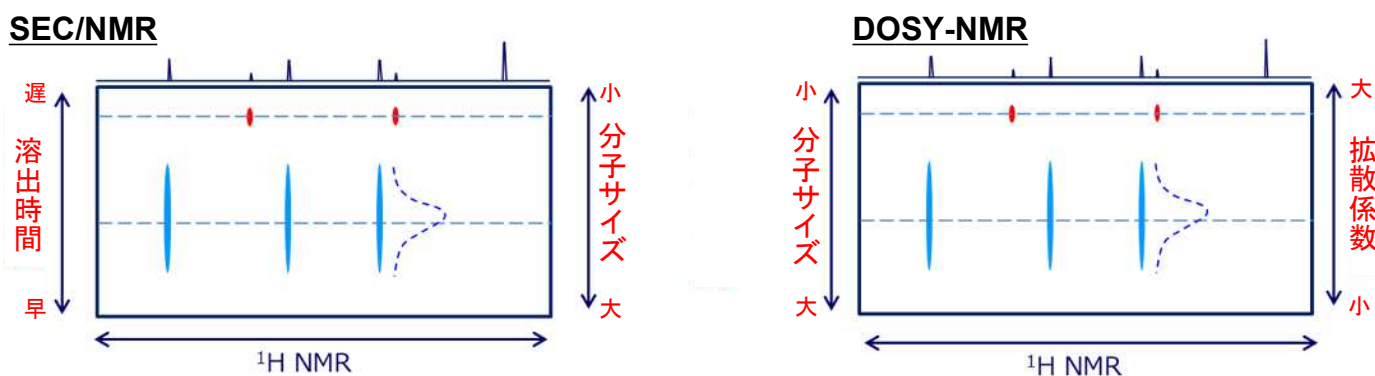


図1 SEC/NMR法とDOSY-NMR法の比較

分析事例: DOSY-NMR法によるBA-VA共重合体の共重合組成の分子量依存性評価

図2にBA/VA共重合体のBAおよびVA由来のピークのSEC/NMR法で得られた溶出曲線とDOSY-NMR法で得られた拡散分布曲線の重ね書きを示します。両手法共にBAとVAの曲線のピークトップに差が認められ、何れもBAは分子サイズの大きい側、VAは小さい側に偏って存在していることが示されました。BAはVAよりも重合反応性が高いため、本試料の重合条件ではBAが高分子領域に偏って存在することが予想され、このことが両手法で確認することができました。DOSY-NMR法はSEC/NMR法を補完する手法として、広範な共重合ポリマーの共重合組成の分子量依存性評価に適用できます。

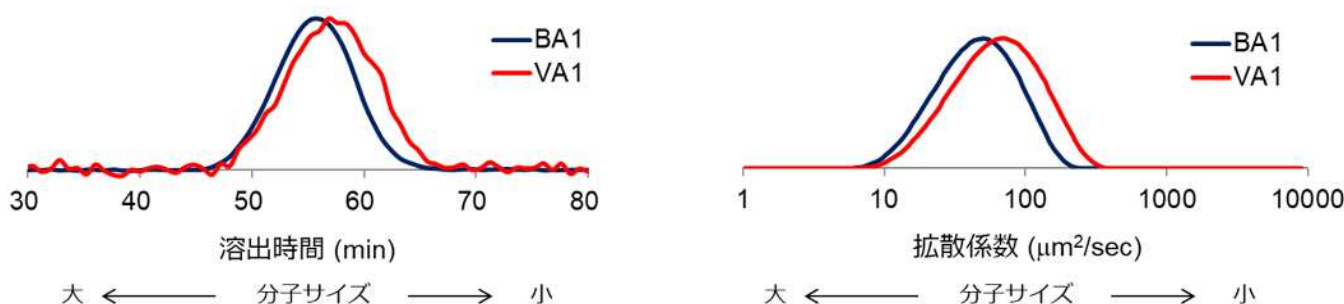


図2 SEC/NMR法(左)とDOSY-NMR法(右)によるBA/VA共重合体の共重合組成の分子量依存性評価結果