

【技術資料】スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の組成分布解析(DOSY)

概要

核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)法は、分子の化学構造や運動性、相互作用などを調べる手法で、有機化学をはじめとして高分子化学、生物化学、医学等の広い分野で活用されています。

本資料では NMR スペクトル上で自己拡散係数が得られる DOSY 法(T2401 参照)のポリマーへの適用事例を紹介します。自己拡散係数は分子量と負の相関を示す(屈曲性高分子の希薄溶液において $D \propto M^{-0.5 \sim 0.6}$)ことが知られており、DOSY により共重合体の組成分布(モノマー含有量の分子量依存性)を評価することが可能です。

分析方法・分析装置

分析方法: ^1H DOSY

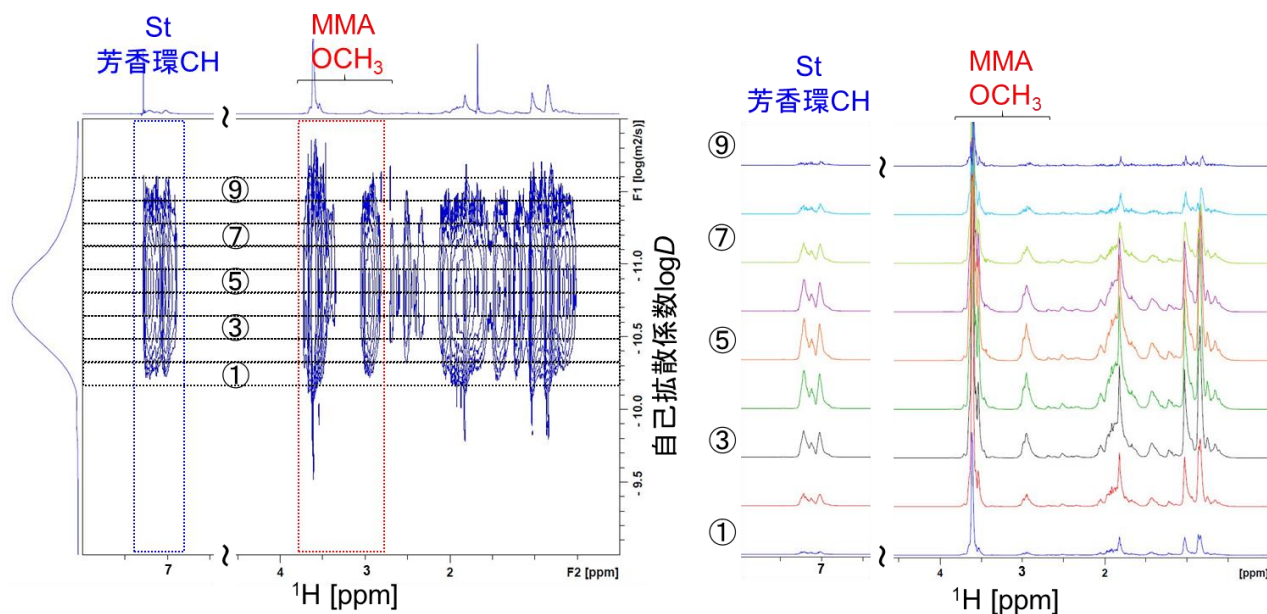
分析装置: 700MHz NMR

試料

スチレン-メタクリル酸メチル(St-MMA)共重合体(St 12mol%, Mw 12.8 万) 重クロロホルム溶液

結果

試料の ^1H DOSY 二次元スペクトルを図 1(左)に示します。DOSY ピークを縦軸(自己拡散係数 $\log D$)方向に分割して一次元 NMR スペクトルを抽出し(図 1 右)、St の芳香環 CH と MMA の OCH_3 ピークの積分比より、それぞれ St 含有量を算出しました(表 1)。



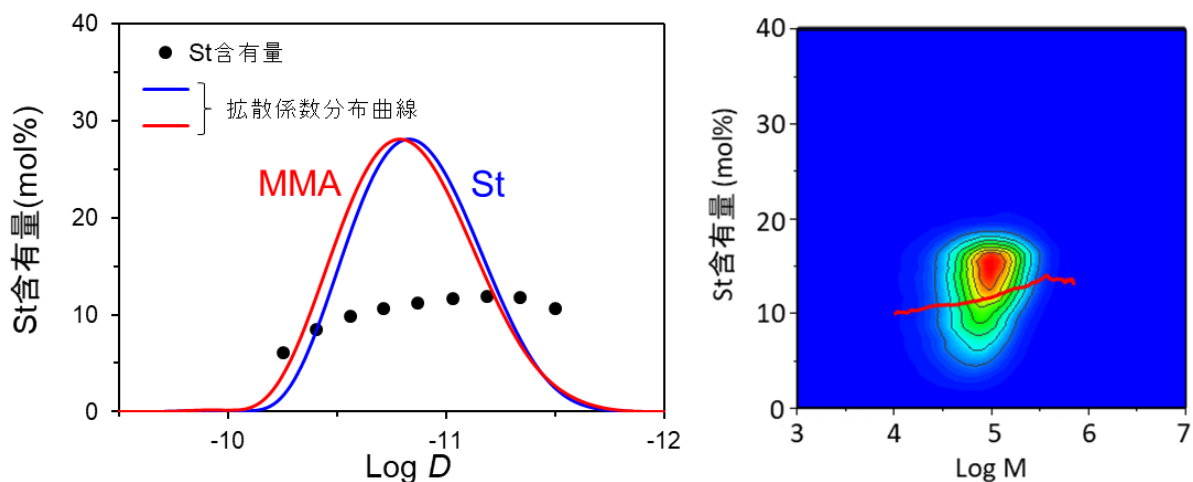
【図 1】試料の ^1H DOSY 二次元スペクトル(左)および抽出した一次元 NMR スペクトル(右)
(DOSY パラメータ: 拡散時間 $\Delta = 250$ ms, 照射時間 $\delta = 6$ ms, 磁場勾配強度 $g = 1 \sim 43$ G/cm、CONTIN)

【表 1】 St 含有量の算出結果

	平均 $\log D$ [m^2/s]	St 含有量[mol%]
⑨	-11.50	10.7
⑧	-11.34	11.8
⑦	-11.19	11.9
⑥	-11.03	11.7
⑤	-10.87	11.2
④	-10.72	10.6
③	-10.56	9.8
②	-10.41	8.5
①	-10.26	6.1

次に、図 1(左)の St の芳香環 CH(青枠、6.8~7.4 ppm)および MMA の OCH₃(赤枠、2.8~3.8 ppm)を抽出して得られた各モノマーの拡散係数分布曲線上に表 1 の St 含有量をプロットした図を作成し(図 2 左)、比較のため同一試料の 2D-HPLC(二次元 HPLC、図 2 右)の結果と並べて示しました。

DOSY より得られた St 含有量(図 2 左、黒点)は横軸右方向の低拡散(高分子量)側で増加傾向を示しており、2D-HPLC より得られた St 含有量(図 2 右、赤線)と類似の結果が得られている事が分かります。



【図 2】 試料の ¹H DOSY 解析結果(左)および 2D-HPLC 結果(右)
(DOSY の拡散係数分布曲線はモノマー間の比較をし易くするため最大強度で規格化)

まとめ

二次元 NMR DOSY 法をポリマーに適用することで、共重合体の組成分布を評価することが可能です。DOSY は 2D-HPLC と比べて煩雑な条件検討が不要であり、また、カラム吸着等で測定困難なポリマーにも適用可能です。

適用分野：高分子材料

キーワード：溶液 NMR、2 次元 NMR、拡散係数、分子構造解析