

DOSY 法によるスチレン・ブタジエン共重合ポリマーの組成 / 分子量相関解析

旭化成 (株) 基盤技術研究所 ○名雪三依、橋本康博、吉田和之

DOSY characterization of Molecular Weight Dependency of Styrene-Butadiene Copolymer Composition

ASAHIKASEI CORPORATION, Analysis and Simulation Center

Mie Nayuki, Yasuhiro Hashimoto, Kazuyuki Yoshida

Molecular weight dependency of the copolymer composition, in spite of its importance for material properties, has not much been characterized because of the redundant procedures of the conventional GPC-NMR or GPC fraction analysis. Alternatively, DOSY method, a more promising and straightforward technique, provides self-diffusion coefficients that should be transformed into the molecular weight distribution. This information, importantly, could be obtained for every species individually. Here, we present a structure characterization of styrene-butadiene synthetic copolymer using a high field gradient unit up to 13 T/m.

【背景・目的】

合成高分子が複数のモノマーの共重合体である場合、そのモノマー組成が高分子の構造を規定するパラメーターとしてよく用いられる。モノマー組成比は一次元の NMR 測定で得られるが、高分子の実際の物性は一次元測定で得られる平均的な組成だけでなく、組成の分子量依存性や分布の違いにより支配される場合が少なくない。

組成の分子量依存性については、従来 GPC-NMR 法などにより解析されてきたが、DOSY (Diffusion-ordered NMR spectroscopy) 法を用い、各成分由来のシグナルごとの自己拡散係数とその分布を求め、それを分子量とその分布に変換して、組成 / 分子量の相関を評価することも可能である。ただし、合成高分子、特に高分子量体の場合は拡散係数が小さく、通常よく用いられる 1 T/m 以下の磁場勾配ではその評価が難しい。

今回我々は、13 T/m まで印加可能なプローブを用いてスチレン-ブタジエン共重合ポリマーについて拡散係数測定を行い、組成 / 分子量の解析を行った。この結果について紹介する。

【実験方法】

装置 : JEOL ECA400、核種 : ^1H (400MHz)、温度 : 室温

パルスシーケンス : Stimulated echo 法 (BPP-STE-LED)

【結果と考察】

Figure 1 に分子量の異なる標準ポリスチレンの拡散係数と分子量の相関を示した。両対数プロットにおいてほぼ直線の関係が得られ、この相関を検量線として用いることにより、得られた拡散係数を分子量に換算することができると考えられる。

次に、スチレン - ブタジエン共重合ポリマーについて、DOSY 測定を行った結果を Figure 2 に示した。スチレンユニットの芳香環シグナル (7.0ppm) とブタジエンユニットの二重

DOSY、共重合ポリマー、組成 - 分子量相関

なゆきみえ、はしもとやすひろ、よしだかずゆき

結合シグナル (5.4ppm) におけるスライスデータを Figure 中に示したが、自己拡散係数とその分布に違いがあることがわかる。

この拡散係数とその分布から、Figure 1 の検量線を用いて分子量換算を行い、GPC 分取した各フラクションの NMR 組成解析 (従来法) の結果と比較した (Figure 3)。

その結果、GPC 分取物の NMR 測定で求めた組成の分子量依存性と DOSY 測定で求めた結果はよく一致しており、DOSY 測定の妥当性が確認できた。

DOSY 測定の結果、今回のスチレン-ブタジエン共重合ポリマーのモノマー組成には分子量依存性があり、高分子成分はスチレンユニットがリッチで、分子量が 100 万程度の成分はスチレンがほぼ 100% あること、一方、数万の低分子量成分はスチレンとブタジエンの比はほぼ同等か、ブタジエンのほうが若干多いことなどが示された。

このように、DOSY 測定を行うことで、高分子の詳細なキャラクター化が可能であることがわかった。DOSY 法では従来法に比べて飛躍的に簡便であるばかりでなく、分取物が濃縮乾固時に変成する心配がないなどの利点がある。

DOSY 法で得られる情報は組成の分子量依存性であり、2次元 GPC-LC 法で得られるような組成“分布”解析までには至らないものの、GPC-NMR 法のような使い方は可能と考えられ、合成高分子のキャラクター化手法の一つとして有効であると考えられる。

【参考文献】

- 1) C.S.Johnson Jr., Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 34, 203-256 (1999)
- 2) 右手浩一, 高分子, 51, 824 (2002)
- 3) 右手浩一, 生産と技術, 59, 26 (2007)

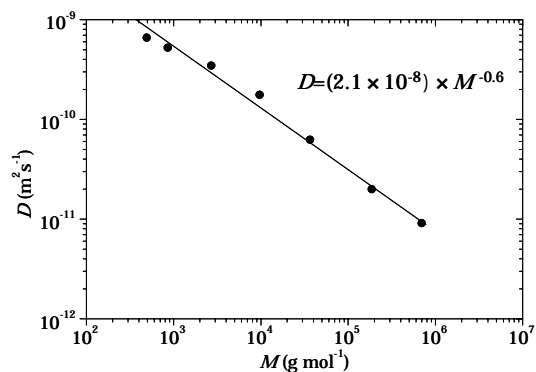


Figure 1 Correlation between molecular weight (M) and self-diffusion coefficient (D) obtained for standard polystyrene.

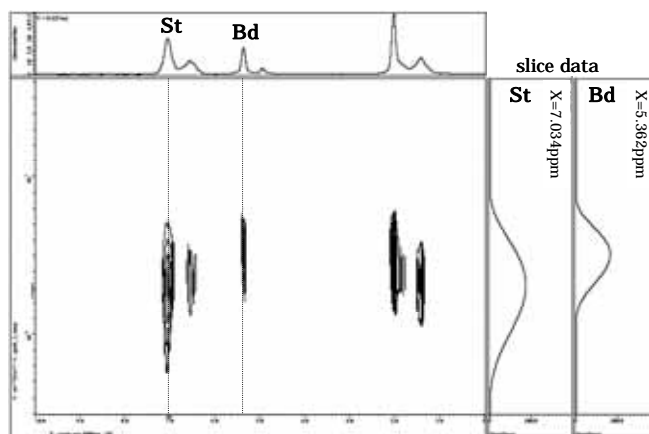


Figure 2 ^1H DOSY spectrum of poly (styrene-co-butadiene). The transformation was performed with CONTIN program. The diffusion measurement parameters were $g=0.2 \sim 2.5$ T/m, $\tau=45$ ms, and $\tau_{\text{diff}}=2.2$ ms.

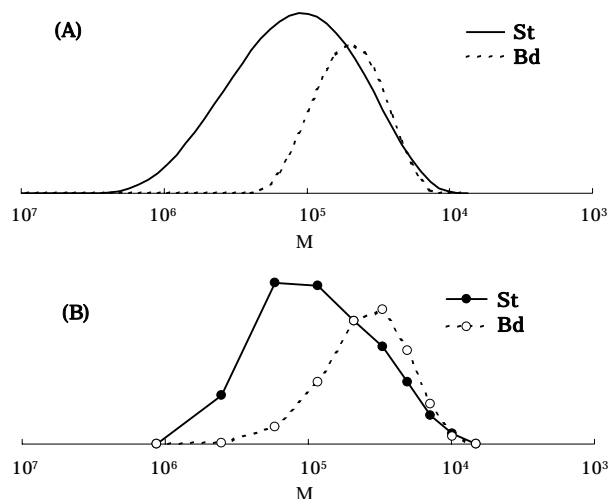


Figure 3 Molecular weight distribution of individual copolymer unit (styrene and butadiene) obtained by (A) DOSY method and (B) GPC fraction analysis with NMR.