

Application Note

Wyatt Technology Corporation

SEC-MALS-dRI-UVを用いた共重合体の分子量分布と化学組成分析

Wei Gao¹, The Dow Chemical Company
Michelle Chen², Wyatt Technology Corporation
日本語訳：昭光サイエンス(株)

Summary

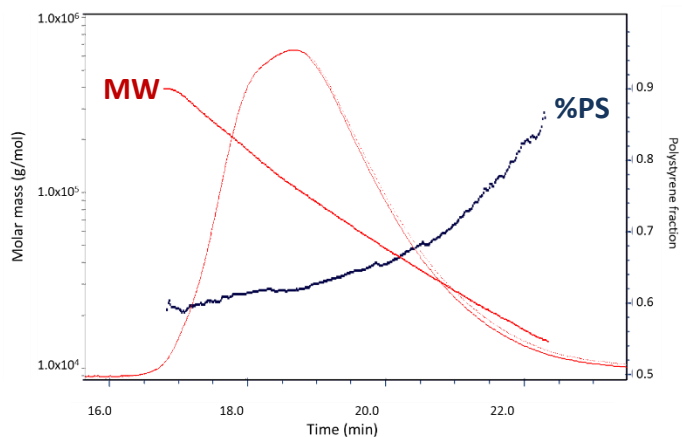
共重合体の化学組成は、その性質と機能に大きな影響を与えます。故に組成プロファイルを決定的ことが共重合体製品の開発には重要です。共重合体の組成は分子量により大きく異なることがあるため、共重合体の研究開発において詳細な分析が必要とされています。

伝統的なポリマーの解析方法であるRI検出器を用いたSEC分析やNMRでは、包括的な解析を行うには不十分であるか多くの労力が要り、複雑もしくは/及び費用が掛かります。

このアプリケーションノートでは、UV吸収のあるランダム共重合体の絶対分子量及び組成の双方を、迅速にかつ正確に、分取することもなく、またはNMR分析をすることもなく、求める方法を紹介しています。その手法は、SECに[多角度光散乱検出器 \(MALS\)](#)、RI検出器、UV/Vis検出器の3検出器を利用するものです。(SEC-UV-MALS-RI) ここではポリスチレン-アクリル酸共重合体 (PSAA)の重量分率をこの3検出器とASTRAソフトウェアで解析しています。解析結果は、¹H-NMRのものと同じでした。



一般的なポリスチレン-アクリル酸



SEC-UV-MALS-RI測定により、ポリスチレン-アクリル酸共重合体の平均化学組成分布(青プロット)と分子量(赤プロット)を測定できます。

¹weigao@dow.com ²mchen@wyatt.com

I. Introduction

新規薬物に用いられる剥離剤から、二酸化炭素補足技術に使われる材料まで、新たに開発された工業用共重合体は、優れた機能と性能を備えています。ポリマー組成のより深い洞察と理解の必要性は、日常的なポリマー解析技術に大きな発展をもたらしました。

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) と示差屈折率検出器 (dRI) の組み合わせはポリマーの分子量並びに分子量分布を求める最も一般的な方法です。しかしながら GPC-dRI では共重合体の化学組成を区別できず、また正確な校正曲線が得られないこともあります。

SEC-RI に多角度光散乱検出器を接続する SEC-MALS 法はポリマーの分子量及び分子量分布を正確に測定する方法として、広く受け入れられています。汎用的な SEC では、標準試料に基づいた相対的な分子量しか得られないのに対し、SEC-MALS は、不適切な可能性のある外部標準を使用することなく絶対的な分子量測定をすることができます。しかしながら、SEC-MALS-RI でも共重合体の組成分析には不十分です。

コポリマー分析における一般的な手法はプロトン核磁気共鳴 (^1H NMR) であり、それは化学同定手段として優れていますが、標準的な NMR では試料の平均組成しか測定できません。 ^1H NMR は試料を分取することで、大雑把なサイズや組成分布を得ることができますが、これを毎回行うことは実用的ではありません。そのような中でオンラインの GPC-NMR や GPC-FTIR、2D-LC などが分画の各時点での平均化学組成や分子量を得るために開発されてきましたが、これらの装置は、通常高価かつ高い運用費用を伴います。SEC-MALS と同様に、SEC からの溶出と同時に連続的に正確な化学組成と分子量を測定できる手法がコポリマーの開発には有用になります。

重合の機構と過程にも寄りますが、共重合体材料の化学組成は分子量分布によって大きく変わります。組成が分子量により変化すると、共重合体固有の屈折率増分 dn/dc も SEC の溶出容量毎に変化します。(dn/dc は濃度と光散乱強度の双方の測定に必要です) 故に MALS と RI 検出器のみでは、各分画のコポリマーの正確な分子量を得るのは困難になります。

この問題は第3の検出器を付加することで解決できます。多くのモノマーは、吸収色素を持っているため、SEC-MALS に、UV 検出器を加えることで、コポリマーの組成分析を可能にします。最新の UV、MALS、RI 検出器は、SEC、FFF を含む様々な分離装置と共に使用することができ、包括的なコポリマーの特性解析を行うことができます。

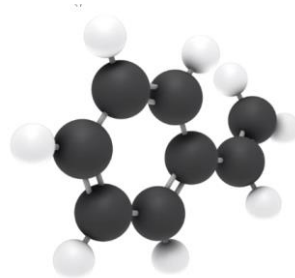


図1: スチレンモノマーの基本構造

SEC-MALS-RI-UV システムを用いた組成分布及び分子量分布の双方の測定を示すために、3種のスチレン-アクリル酸共重合体 (PSAA) 標準試料を測定しました。検出器系は図2の構成です。測定結果は、メーカーが提供している NMR を用いた結果と比較検証しました。

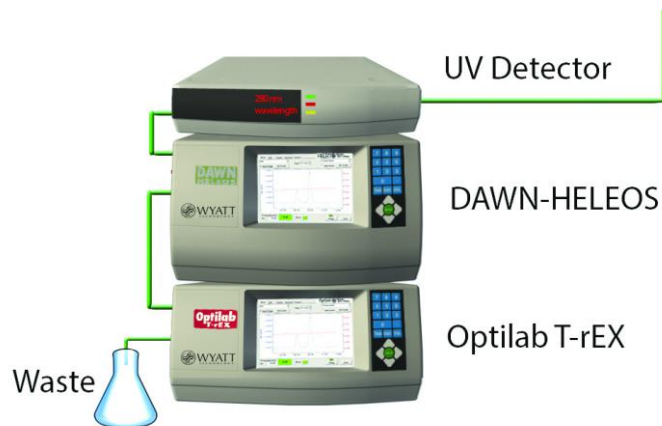


図2. 多角度光散乱検出器 DAWN HELEOS、示差屈折率検出器 Optilab T-rEX は、SEC システムに繋げて、高分子の絶対的なキャラクタリゼーションを可能にします。

II. Materials and Methods

3種のPSSAはPolymer Source社より購入しました。分離したポリマーは、MALS検出器DAWN HELEOS II、示差屈折率検出器Optilab TrEX、UV検出器(254nm)を用いて解析しました。

システムの検証

UV-MALS-RIシステムの検証は30kDのポリスチレン標準試料で行いました。図3は分子量分布の測定結果です。UV吸収係数は、Wyatt社のASTRAソフトウェアを用いて計算しました。

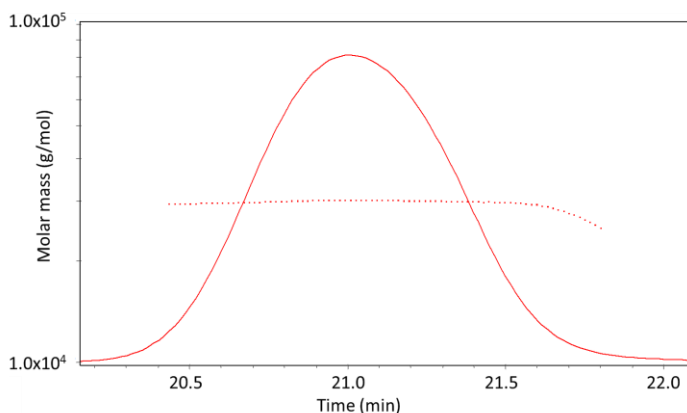


Figure 3. System validation performed on a 30kDa polystyrene sample. Solid line – dRI concentration plot. MW (dots) is uniform across the peak.

III. Results and Discussion

図4は活性のあるモノマーであるエチルベンゼン(スチレン)とt-ブチルアクリル酸及び中間体であるポリスチレン-ブチルアクリル酸共重合体からPSAAに至る反応スキームを示しています。最終産物のポリスチレンアクリル酸共重合体は中間体の加水分解により得られます。最終産物PSAAのUV吸収成分はポリスチレン(PS)です。分子量と多分散度(PDI)は、中間体のポリスチレン-t-ブチルアクリル酸共重合体から計算されました。

共重合体の分子量及び組成は、ASTRAソフトウェア中の“Protein Conjugate”テンプレート(名前はタンパク質用になっていますが、共重合体分析においても同じテンプレートを使用します)を使用して計算できます。ソフトウェア上の必要項目に、各ホモポリマーのdn/dcとUV吸収係数を入力するだけで、共重合体の分子量と化学組成を計算してくれます。(図5)。

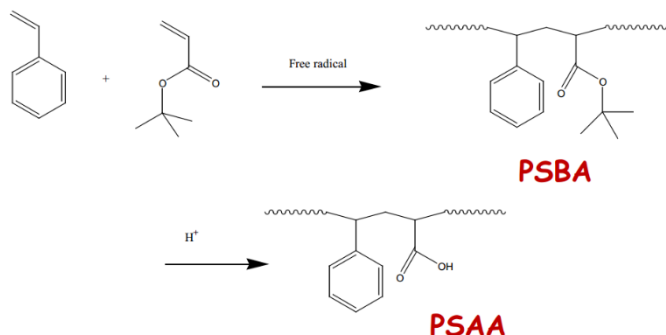


Figure 4. Reaction scheme for poly(styrene-coacrylic acid) (PSAA) from styrene and butyl acrylate.

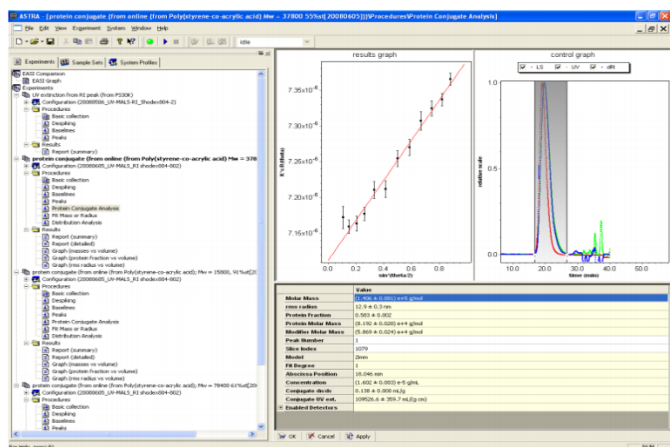


Figure 5. Copolymer composition is quickly determined using Wyatt Technology's ASTRA macromolecular characterization software.

分子量とPS% vs. 溶出時間

図6は、溶出時間に対する分子量とPS%をプロットしたものです。PSの重量分率は、溶出時間が遅くなるほど上昇していることが確認できます。これはこの共重合体の低分子領域には、スチレンモノマーが多く含まれていることを示しています。

他の手法との比較

表1は、3種のPSAA試料のSEC-MALS-RI-UV測定とGPC、¹H NMR測定結果を比較したものです。ASTRAによる化学組成の計算結果は、¹H NMRのものと近似することが確認できました。

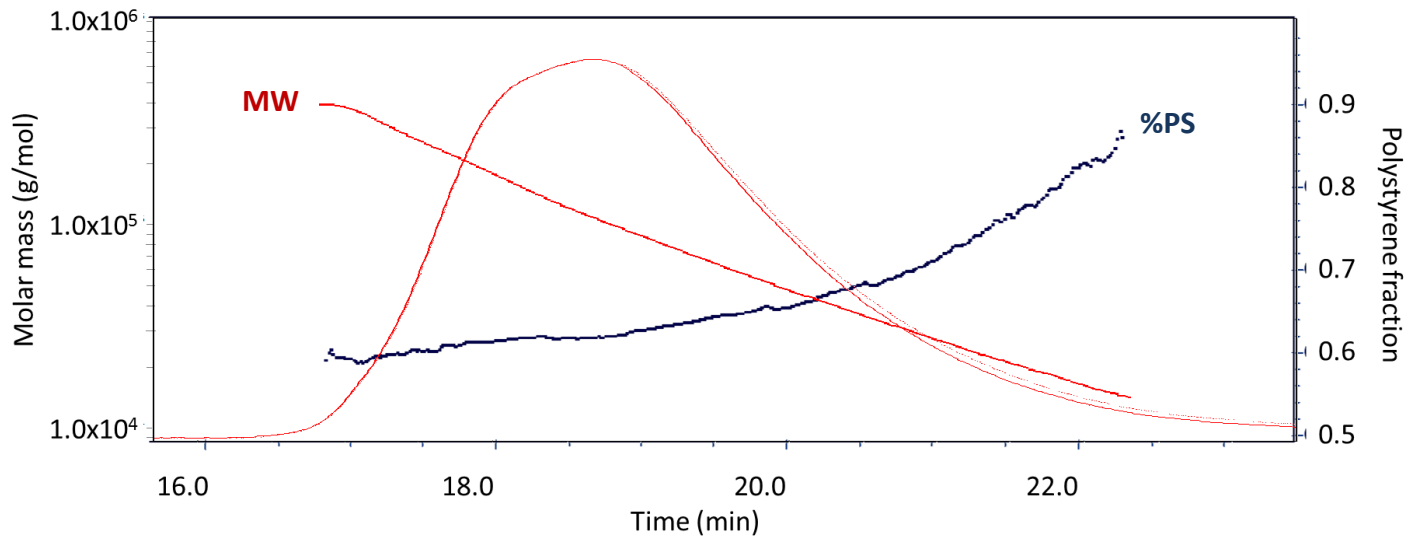


Figure 6. Plots of MW (red bold trace, left axis) and %PS (blue trace, right Y-axis) vs. elution time. PS weight fraction increases with elution time and hence with decreasing copolymer size. Thin dashed red plot is LS signal, thin red plot is RI chromatography.

Sample	UV-MALS-RI			Other Methods	
	M_n (kDa)	M_w (kDa)	PS%	M_w (kDa) by GPC	PS% by 1H NMR
1	23.5	23.9	94.9	22	91
2	38	55	63.3	53	64
3	61	111	64.5	122	71

表1. Results from three-detector analysis are in good agreement with those measured by 1H NMR.

IV. Conclusions

SECシステムにMALS、UV、RI検出器を接続し、ASTRAソフトウェアで解析することで、絶対分子量と同時にUV吸収を持つ成分を含むランダム共重合体の組成を求めることができます。

更にこの方法は、SECカラムから溶出した試料を連続的に測定できるので、試料全体の組成分布を求めることができます。

組成の理解が深まると、開発者が共重合体の挙動を制御することに繋がり、高性能で市場の標的となる新材料の開発に役立ちます。

