共重合体の組成分布解析

佐 藤 寿 弥*

1. は じ め に

共重合体は一般に各分子間での各モノマー単位の割合は等しくなく、組成分布(CCD)を持っている。共重合を低収率で停止させ、モノマー組成が変化しない場合でも、共重合体の分子量が有限であるため、統計的なバラツキによる組成分布がつく。このような組成分布はStockmayer¹⁾により理論的に解析されており、共重合体中のモノマー A の平均組成 w からの組成の差が y で重合度が p である分子の割合は式(1)で表されることを示した。

$$f(p, y) = (1 - \rho + \rho p / 2P^*) (P / P_s^*)^2 \exp(-P / P_s^*) \times [P / 2\pi w(1-w)k]^{1/2} \times \exp[-Py^2 / 2w(1-w)k] \quad (1)$$

ここで、 ρ は再結合停止の割合、 P^* はラジカルの分子量であり、 $\kappa = [1 - 4w(1-w)(1-r_1r_2)]^{1/2}$ である。また r_1 と r_2 は両モノマーの相対反応性比である。式(1)を全重合度について積分すると組成分布が計算できる²⁾。

$$g(y) = 3/4 \times (1 - \rho) \Xi / (1 + z^2)^{3/2} + 15/16 \times \rho \Xi / (1 + z^2)^{7/2} \quad (2)$$

ここで、 $g(y)$ は平均組成からの組成の差が y である分子の割合であり、 $\Xi = P^* / 2w(1-w)k$ 、 $z^2 = \Xi^2 y^2$ である。

式から明らかなように、この組成分布は重合度の上昇とともに狭くなり、同じ重合度では再結合停止のほうが不均化停止より広がる。図1に $r_1=0.2$ 、 $r_2=1.0$ 、 M_A モノマーの初濃度 $[M_A]_0=0.6$ としたときの組成分布を不均化停止($\rho=0$)について種々の重合度に対して示す。

また、アゼオトロップ組成以外ではモノマー組成とポリマー組成が異なるため、収率が上がるとモノマー組成が変化し、組成分布は更に広がる。この場合には一定の微少の収率変化に対してそこで得られる共重合体の組成から残存モノマーの分率を計算しこの値を用い微少の収率変化後の w を求める。これを繰り返し各収率での w

図1 Stockmayer の式による組成分布の理論曲線 (低収率): $r_A=0.2$, $r_B=1.0$, $[M_A]_0=0.6$ とし、停止は全て不均化停止とした。

を求め、式(2)により得られる組成分布を各収率に対し加えることにより理論的な組成分布を計算できる(各収率での w は Skeist³⁾ や Spinner の式⁴⁾ を用いても計算できる)。図2にその例を示す。

以上の理論は均一に重合が行われた場合に適用できる。しかし、実際には共重合体の組成を目的値に合わせるため異なる組成の共重合体を混合することがしばしば行われたり、かくはんが悪い場合には反対槽内でモノマー組成が不均一となり、これらによっても組成分布が広がる。

共重合体の組成分布を正確に測定する良い方法はあま

* 東京農工大学工学部(〒184 東京都小金井市中町2-24-16) 助手、工博。昭和43年東京大学大学院修士課程修了、日本合成ゴム中央研究所勤務を経て現在に至る。専門は高分子化学。
<趣味> 登山、読書

図2 高収率での組成分布理論曲線

$r_A=0.2$, $r_B=1.0$, $[M_A]_0=0.6$, 重合度=500, 停止は全て不均化停止とした. 収率1%ごとに80%まで生成する共重合体の組成を計算し(縦の細い線), おおのの収率に対し, Stockmayerの式を用い, 瞬時の組成の広がりを加えた.

りなかったので, 組成分布と物性との関連については今まであまり調べられていない. しかし, 共重合体の組成によりその物性が大きく変化することから予測されるように, 組成分布も共重合体の物性に大きな影響を及ぼすと考えられる. したがって, 組成分布の解析は共重合体の合成条件と構造や物性の関連を調べ, より良い物性を持つ共重合体を得るために必要となる. 以下に共重合体の組成分布の解析について述べる.

2. 交差分別法

溶媒分別により共重合体の分別を行うことができる. 分別は, 単一溶媒を用い温度変化により分別沈殿や分別溶解を行う場合と溶媒-沈殿剤系を用いて行う場合がある. モノマーA, Bよりなる共重合体において, モノマー単位Aの分率 α , 重合度 P である分子の溶液中及び沈殿中の体積分率 $V_{p,\alpha}$ 及び $V_{s,\alpha}$ の間には次の関係が成り立つ⁵⁾.

$$V_{p,\alpha}/V_{s,\alpha} = \exp[X(\sigma + K\alpha)] \quad (3)$$

ここで, σ はホモポリマーの場合と似た分別パラメータである. K は溶媒と共重合体の種類により決まるパラメータであり, 溶媒とポリマーとの間の相互作用パラメータと関連づけられている⁶⁾

式(3)より明らかなように K が正の場合は低分子量でA成分の少ない分子ほど溶解しやすく, K が負の場合は低分子量でA成分の多い分子ほど溶解しやすい(図3a,

図3 溶媒分別に及ぼす組成と分子量の効果

b). また, K の絶対値が大きいかほど分別において分子量の影響が少なくなる(図3c). スチレン-アクリロニトリル共重合体のように両モノマーの極性が大きく異なる場合には K の絶対値の大きな溶媒系を見付けやすいので単一の溶媒系で組成分別が行える⁶⁻⁸⁾.

しかし, 一般には K の符号の異なる二組の溶媒系を選び一組の溶媒系で数個の留分に分別し, 各留分を他の溶媒系で更にいくつかの留分に分ける(図3d). このようにして得られた狭い分子量と組成の分布を持つ留分について, 組成と重量を測定すると組成分布が求められる. また, 各留分の分子量も測定すると, 分子量分布と組成分布を同時に求めることができる. この方法は1952年に Rosenthal により提案され⁹⁾, 交叉分別法と呼ばれている.

表1にこの方法による組成分布の測定例を示す. これらの例から明らかなように(1)試料より高極性の溶媒-沈殿剤の組と(2)試料より低極性のそれとを用いる場合が多い. ここで, 極性の尺度としては溶解度パラメータ, 水素結合指数, 溶媒強度, 双極子モーメントなどがある. ポリマーを含めた化合物についての極性の尺度としては溶解度パラメータが最も広く用いられており, これらの例についても溶解度パラメータで極性の関係がうまく説明できる.

二, 三の共重合体について, 交叉分別で得られる組成分布は共重合理論による計算値や次に述べる薄層クロマトグラフィーによる測定結果とほぼ一致することが見出

表1 交叉分法による共重合体の組成分布測定

共重合体*1	溶媒—沈殿剤*2	文 献
(St-co-MA)	(1) クロロホルム—シクロヘキサン (2) 2-メトキシエタノール—メタノール	9
(St-co-MMA)	(1) ブチルクロリド—シクロヘキサン (2) アセトン—アセトニトリル	10
(St-co-MEMA)	(1) ベンゼン—シクロヘキサン (2) 2-ブタノン—メタノール	2.11
(St-co-AN)	(1) 2-ブタノン—シクロヘキサン (2) エチレンカーボネート—エチレンシアンヒドリン	12
(St-co-AN)	(1) トルエン—n-プロパノール (2) ジメチルホルムアミド—n-プロパノール	13

*1 (AA-co-BB)はAAモノマーとBBモノマーのランダム共重合体を表わす。

St:スチレン MA:アクリル酸メチル MMA:メタクリル酸メチル MEMA:メタクリル酸メトキシエチル
AN:アクリロニトリル

- *2 (1)は共重合体より極性の低い溶媒—沈殿剤系
(2)は共重合体より極性の高い溶媒—沈殿剤系
(1)及び(2)の二組の系で分別を行う。

されている。しかし、分別が完全には行えないので、実際の組成分布は実際のものより狭くなる傾向がある²⁾。

また、この方法は試料の分別、各留分の重量と組成の測定に多大の時間と労力を要するため、最近ではあまり用いられなくなった。

3. 薄層クロマトグラフィー(TLC)

TLCにおいては、試料と溶媒(展開剤)との相互作用のほか、試料と固定相(ゲル)、溶媒と固定相との相互作用も働き、これらの相互作用によってポリマーの分離機構は次の3つに大別される。

- 1) 試料の固定相への吸着 (吸着 TLC : ATLC)
- 2) 試料の相分離 (沈殿 TLC : PTLC)
- 3) 固定相内の細孔による分子ふるい効果 (薄層 GPC : TLGPC)

各試料に対し固定相と展開剤を適切に選ぶことにより、これらの分離機構を調節することができる。固定相としては、一般にシリカゲルが用いられ、ATLCでは活性の高いゲルが、PTLCやTLGPCではより活性の低いゲルが用いられる。ゲルの活性は熱処理(活性の向上)や溶媒に極性溶媒を加えること(活性の抑制)により調節される。また、TLGPCでは測定する試料の分子量に応じた細孔を持つゲルを選択する必要がある。

TLGPCではポリマーの良溶媒を展開剤として用いるが、ATLCではやや貧溶媒をPTLCでは更に貧溶媒を展開剤として用いる。TLGPCでは一定組成の溶媒で展開を行うのに対し、ATLCでは低極性の溶媒から高極

性の溶媒へ、PTLCではポリマーの貧溶媒から良溶媒へと溶媒の組成を少しずつ変える溶媒グラジエントを行うのが一般的である。

図4にこれらの測定条件と分離機構の関連を示す。実際の測定においては2,3の分離機構が同時に働き、どの機構でポリマーの分離が行われたかを決定しにくい場合もある。

共重合体の組成分布を測定するにはATLCが最も適している。スチレン(St)とアクリル酸メチル(MA)^{14~16)}、メタクリル酸メチル(MMA)¹⁷⁾¹⁸⁾、アクリロニトリル(AN)^{19~21)}、ブタジエン(BD)²²⁾²³⁾などとのランダム共重合体について組成分布が測定され、共重合理論から予測される分布とよく一致することが認められた。また、St-MMA共重合体やSt-BD共重合体についてはブロック共重合体についてもTLCが測定された。稲垣ら²⁴⁾はSt-MMA共重合体について、等しいスチレン含量を持つ場合はランダムよりブロックのほうが展開速度が遅いことを見出した。このことは、ATLCによる分離には組成の他に連鎖長も影響を与え、ブロック共重合体ではTLCの測定からは単純に組成分布を求めることはできないことを示唆するものである。

前項で述べたように、相分離機構では共重合体の分離は分子量と組成の2つの影響を受けるため、PTLCは特別の場合にしか組成分布測定に用いることができない。しかし、稲垣らはATLCにより組成により展開した後、PTLCにより分子量により展開する二次元クロマトグラフィーにより組成分布と分子量分布とを同時に

測定できる可能性を示唆している²⁵⁾。

TLGPC は GPC と同じく分子容により分別を行うため分子量分布の測定には用いられるが、組成分布に関する情報は分子量により組成が大きく変化する場合以外は得にくい。

TLC でプレート上に展開したポリマーを検出するには次の方法が用いられる。

1) 硫酸やよう素とポリマーとの反応によりポリマーを発色させ、この色を検出する。定量測定にはデンストメータが多く用いられる。この方法は最も一般的である。

2) ポリマーが紫外又は可視領域に吸収を持つ基がある場合には発色の操作を行わなくてもデンストメータにより定量が行える。

3) 棒状の基板にシリカゲルを塗布した固定相を用い、これを端から水素炎イオン検出器(FID)中で焼くことにより、ポリマーを検出できる。この方法は定量が容易なこと、感度が高いことにより最近多く用いられるようになってきた²¹⁾。

TLC では展開したポリマーの検出は溶媒を乾燥除去した後に行われるため、検出段階で要求される溶媒の性質は乾燥しやすいことだけである。

TLC による共重合体の組成分布測定については種々の総説や著書が著わされているので詳細についてはそれらを参照していただきたい^{26~30)}。

4. 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)

HPLC は TLC と同じく大別して 3 種の分離機構により分離が行われ、ほぼ同様の分離分析に用いられる。HPLC においても、図 4 を参考にゲルと溶離液の性質を試料に対して適切に選ぶことにより 3 種の分離機構を調節することができる。しかし、TLC では測定の度に新しい固定相を用い試料の検出は溶媒を乾燥除去した後に行うが、HPLC では同じ固定相を何度も用い試料の検出は溶媒の存在下で行う場合が多いため、HPLC と TLC とでは異なった測定条件の選択が必要となる。

HPLC は TLC より再現性、定量性、分離能が優れているため、今まで TLC で行われていた研究は HPLC により置き換わる傾向がある。しかし、ポリマーは溶ける溶媒に限られているため、今までポリマーを HPLC で分析することは GPC 以外あまり多くなかった。

HPLC による共重合体の組成分布解析は 1979 年に寺町らによりはじめて行われた³¹⁾。彼らは、シリカゲルを固定相に四塩化炭素と酢酸メチルの混合溶媒を溶離液と

図4 薄層クロマトグラフィーにおける分離機構とゲルや展開剤の性質との関連 (矢印はグラジエントの方向を示す)

する HPLC により St-MA 共重合体の組成分布を測定した。アクリル酸メチル 46.6 モル% の試料では組成分布の実測曲線は Stockmayer 式による理論曲線と 1% 以下の誤差で一致することが見出された。しかし、溶離液によりゲルが劣化し、再現性があまりよくなかった。

田中ら³²⁾は種々の架橋ポリマーゲル、シリカゲル及びガラスビーズを固定相に用い *n*-ヘキサン-クロロホルム又は *n*-ヘキサン-テトラヒドロフランの混合溶媒を溶離液とし St-MMA 共重合体の組成分別を検討し次のことを見出した。架橋スチレンゲルやガラスビーズのように極性や活性の低いゲルでは吸着が起こらず、架橋アクリロニトリルゲル(AN ゲル)やシリカゲルのように極性や活性の高いゲルでは吸着が起こる。吸着が起こる場合には分子量約 5 万以上の共重合体は分子量の影響をほとんど受けず、組成のみにより分離する。吸着が起こらない場合は相分離機構により分別が起こるため、共重合体は組成と重合度により分離し、組成分布の測定には適しないことがわかった。また、AN ゲル、シリカゲルとも溶出位置の再現性はよかったが、AN ゲルのほうがよい定量性を示した。図 5 に組成分布の狭い 5 種の低収率モデル共重合体混合物の分離の例を示す。図 5 より得られる試料のスチレン含量と溶離体積の関係をを用い、スチレンの初濃度 30 モル% で種々の収率で得た共重合体の組成分布を求めた(図 6)。実測値と共重合理論による計算値がよく一致するので、Mayo-Lewis 式及び Stockmayer 式が収率にかかわらず成り立つことが実証された。

この HPLC の操作条件は St-BD 共重合体(SBR)の組成分布解析においても高い分解能と定量性を示すことが

図5 5種のスチレン-メタクリル酸メチルとポリメタクリル酸の混合物のHPLCによる分離：架橋アクリロニトリルを充填剤に用い、*n*-ヘキサン/クロロホルム(体積比65/35→0/100)を溶離液としたグラジエント溶出を行った。

わかった³³⁾。SBRはSt-MMA共重合体より極性が低い³³⁾ため、より極性の低い溶媒(より*n*-ヘキサンの多い溶媒)で溶出を行う必要がある。市販の乳化重合SBRではHPLCにより求めたスチレン含量と¹H-NMRにより求めたそれとはよい一致を示した。また、低温重合SBR(#1502)は高温重合SBR(#1006)より狭い組成分布を示すことが明らかとなり(図7)、重合条件から予測されるものと一致した³⁴⁾。しかし、Kotakaらは定性的ではあるがTLCにより逆の結果を得ている²²⁾。更にブロックSBRでは試料の溶出は組成のほかスチレンの連鎖長にも影響を受けることが見出され、組成分布の狭い試料でも幅広いHPLCチャートを与えることがわかった³⁴⁾。

St-AN共重合体についてもHPLCによって組成分布が求められている。Kubinら³⁵⁾はシアノエチル化したシ

図7 乳化重合SBRの組成分布

リカゲルを充てん剤に用い、ジクロロエタン(DCE)-ヘプタン混合溶媒からCDE-アセトニトリル混合溶媒へとグラジエント溶出を行うことによりSt-AN共重合体は吸着機構によりStの多いものから順に溶出することを見出した。一方、Glöcknerら³⁶⁾³⁷⁾は溶離液にメタノールを含む混合溶媒を用いることにより、充てん剤の活性点がメタノールで覆われるため吸着機構は働かず、相分離機構により組成分別を行えることを明らかにした。この溶離液の系を用いると、充てん剤の種類によらず試料の溶出するときの溶媒組成は一定となる。更にSt-AN共重合体をまずGPCにより分子量分別を行い、次にHPLCにより組成分別を行うことにより、分子量分布と組成分布を求めている。この場合でもGPCとHPLCによる方法は、交差分別法よりはるかに短時間に簡単に測定が行える。

HPLCでは一般にカラムから溶出した試料を溶離液とともに検出し、溶出は溶媒グラジエント法により行うため、紫外検出器が主に用いられる。したがって、試料としては、スチレンのように可視・紫外領域に吸収を持

図6 スチレン-メタクリル酸メチル共重合体の収率と組成分布の関連。(仕込みスチレン：30モル%)

つモノマーを一成分に含む共重合体しか測定できない。また、溶離液としては、測定波長領域に吸収のない溶媒を用いなければならない。最近では HPLC の検出器として用いることのできる赤外分光計が開発されたので、ニトリルやカルボニル基をもつ共重合体の組成分布も測定できるようになった。これはアクリロニトリル-ブタジエン共重合体のように通常の紫外領域に吸収を持たない試料についても HPLC で組成分布を測定できる可能性を示唆するものである。

また、田中らは St-MMA 共重合について、スチレン単位のフェニル基による 254 nm の吸光係数(紫外検出器)及びメタクリル酸メチル単位のカルボニル基による 1720 cm^{-1} の吸光係数(赤外検出器)は連鎖長の影響を受けないことを見出し、二種の検出器を用いこれらの波長での吸光度の比より、標準物質がなくても各留分の組成を定量できることを示した³²⁾。

HPLC による共重合体の組成分布解析の研究は始まったばかりであるが、上述したように定量性や再現性のよい操作条件が見出され、他の方法では得られないような正確な測定結果が得られている。更に HPLC は分取が容易であるため、NMR や GPC などの測定器により他の構造上の情報を得ることも可能である。これらの HPLC の優れた性質や組成分布解析に適する充てん剤や検出器の開発などにより、この分野の研究は今後大いに進展するものと思われる。

参 考 文 献

- 1) Stockmayer, W. H.: *J. Chem. Phys.*, **13**, 199 (1945)
- 2) Stejskal, J., Kratochvil, P., Strakova, D.: *Macromolecules*, **14**, 150 (1981)
- 3) Skeist, I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1862 (1941)
- 4) Spinner, I. H., Lu, B. C.-Y., Graydon, W. F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2198 (1955)
- 5) Topchiev, A. V., Litmanovich, A. D., Shtern, B. Y.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **147**, 1389 (1962)
- 6) Teramachi, S., Nagasawa, M.: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A2**, 1169 (1968)
- 7) Teramachi, S., Obata, R., Yamashita, K., Takemoto, N.: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A-11**, 535 (1977)
- 8) Rosenthal, A. J., White, B. B.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2693 (1952)
- 9) Teramachi, S., Hasegawa, A., Hasegawa, S., Ishibe, T.: *Polymer J.*, **13**, 319 (1981)
- 10) Teramachi, S., Kato, Y.: *Macromol. Sci.-Chem.*, **A4**, 1785 (1970)
- 11) Stejskal, J., Kratochvil, P.: *Macromolecules*, **11**, 1097 (1978)
- 12) Teramachi, S., Fukao, T.: *Polymer J.*, **6**, 532 (1974)
- 13) Ogawa, T., Sakai, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1377 (1981)
- 14) Inagaki, H., Matsuda, H., Kawakami, F.: *Macromolecules*, **1**, 520 (1968)
- 15) Teramachi, S., Hasegawa, A., Yoshida, S.: *Polymer J.*, **14**, 161 (1982)
- 16) Belenkii, B. G., Gankina, E. S.: *Dokl. Acad. Nauk S.S.S.R.*, **186**, 857 (1969); Belenkii, B. G., Gankina, E. S.: *J. Chromatogr.*, **53**, 3 (1970); **141**, 13 (1977)
- 17) Kamiyama, F., Matsuda, H., Inagaki, H.: *Makromol. Chem.*, **125**, 286 (1969)
- 18) Teramachi, S., Hasegawa, A., Uchiyama, N.: *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **22**, 71 (1984)
- 19) Teramachi, H., Fukao, T.: *Polymer J.*, **6**, 532 (1974); Teramachi, H., Esaki, H.: *Polymer J.*, **7**, 593 (1975)
- 20) Glöckner, G., Kahle, D.: *Plaste u. Kautschuk*, **23**, 338 (1976); **23**, 577 (1976)
- 21) Ogawa, T., Ishitobi, W.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 781 (1983)
- 22) Kotaka, T., White, J. L.: *Macromolecules*, **7**, 106 (1974)
- 23) 田形伸雄, 中間輝武: 日化誌, 1330 (1972)
- 24) Kotaka, T., Uda, T., Tanaka, T., Inagaki, H.: *Makromol. Chem.*, **176**, 1273 (1975)
- 25) Inagaki, H., Kotaka, T., Min, T.: *Pure Appl. Chem.*, **46**, 61 (1976)
- 26) Inagaki, H.: *Advances in Polymer Science*, **24**, 190 (1977)
- 27) Belenkii, B. G.: *Pure & Appl. Chem.*, **51**, 1519 (1979)
- 28) 寺町信哉, 永沢 満: “共重合 1 巻”, 209, 培風館 (1975)
- 29) 宮本武明: “新実験化学講座 19-2”, 539, 丸善 (1978)
- 30) Belenkii, B. G., Vilenchik, L. Z.: “Modern Liquid Chromatography of Macromolecules”, 361, Elsevier (1983)
- 31) Teramachi, S., Hasegawa, A., Shima, Y., Akatsuka, M., Nakajima, M.: *Macromolecules*, **12**, 929 (1979)
- 32) 田中康之, 佐藤寿弥, 竹内 光: 高分子学会予稿集, **33**, 2275 (1984)
- 33) Sato, H., Takeuchi, H., Tanaka, Y.: *Makrol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 714 (1984)
- 34) Sato, H., Takeuchi, H., Tanaka, Y.: unpublished data
- 35) Danielewicz, M., Kubin, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3629 (1982)
- 36) Glöckner, G., Kroschwitz, H., Meissner, Ch.: *Acta Polym.*, **33**, 614 (1982)
- 37) Glöckner, G., van den Berg, J. H. M., Meijerink, N. L. J., Scholte, T. G., Koningsveld, R.: *Macromolecules*, **17**, 962 (1984)