

LC-Ramanシステムを用いた高分子化合物の品質分析 (2)

長井 悠佑、日光 政隆、渡部 悦幸

ユーザーベネフィット

- ◆ 分離とともに目的成分の定性情報が得られます。
- ◆ 組成推定に関する情報が得られます。
- ◆ 煩雑な処理をすることなく共重合体のモノマー組成変化を確認できます。

■はじめに

LC-Ramanシステムは高速液体クロマトグラフ (HPLC) - ラマン顕微鏡複合装置です。高速液体クロマトグラフを用いて分離し、専用プレート上に捕集した混合試料中の成分を、ラマン顕微鏡を用いて、そのラマンスペクトルを取得します。紫外可視吸光度検出器や質量分析計では判別の難しい構造異性体や類縁体の判別が可能です。

アプリケーションニュース“LC-Ramanシステムを用いた高分子化合物の品質分析 (1)”では高分子共重合体でモノマー組成比に分子量依存性のないことを確認しましたが、ここでは、モノマー組成に分子量依存性のある場合についてのアプリケーションをご紹介します。

■ポリ (2-ビニルピリジン-メタクリル酸メチル) ブロック共重合体のGPC分離による組成確認

2-ビニルピリジンとメタクリル酸メチルのブロック共重合体であるポリ (2-ビニルピリジン-b-メタクリル酸メチル) (VP-MM) の市販樹脂についてモノマー組成の分子量依存性についてLC-Ramanシステムで確認しました。

高分子は重合の様式によって、ブロック重合、グラフト重合、ランダム重合などに分類されます。低分子域から高分子域に至る広い分布を持つ共重合体の場合、分子量によって構成単位である2つ以上のモノマーの組成比が変化する場合もあり、合成反応の良否、成分の品質管理の上でも、分子量によるモノマーの組成比を管理することには一定の意義があると考えられます。ここでは市販VP-MM樹脂をTHFに溶解して超迅速分析用GPC用カラムにより、分子量順に溶出するクロマトグラム上の異なる溶出位置、即ち異なる分子量の溶出液を専用プレートにスポットングして、ラマン測定に供しました。

図1に試料であるVP-MMブロック共重合体樹脂の各ホモポリマーであるVPおよびMMの構造式を示します。

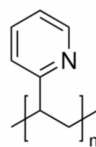
表1にGPC分離の分析条件を、図2に得られたGPCクロマトグラムとポリスチレン標準品で作成した較正曲線を示します。

ラマン測定向けスポットングのため低流量を用いていますが、超迅速分析用GPCカラムを用いることで、12分以内に分析が終了しています。分子量とモノマー組成の関係を観察するため図2に示した3か所でスポットング (A、B、C) を行いました。溶出の早い部分が分子量の大きな画分となります (図2のクロマトグラム中に示した較正曲線をご参照ください)。

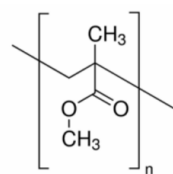
表1 GPC分析条件

System	: LC-Ramanシステム
Column	: Shodex HK-404L (150 mm × 4.6 mm I.D., 3.5 μm)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Eluent	: THF
Column temp.	: 40 °C
Sample	: VP-MM co-polymer (0.2% w/v in THF)
Injection volume	: 10 μL
Vial	: LabTotal™ for LC 1.5 mL, Glass*1
Detection (PDA)	: 260 nm (SPD-M30A)
Split ratio	: 9 : 1
Spotting time	: 20 sec.
Spotting plate	: Hudson PL-PC-000040-P

*1 P/N : 227-34001-01



VP : Poly(2-vinylpyridine)



MM : Poly(methyl-methacrylate)

図1 VPおよびMMの構造式

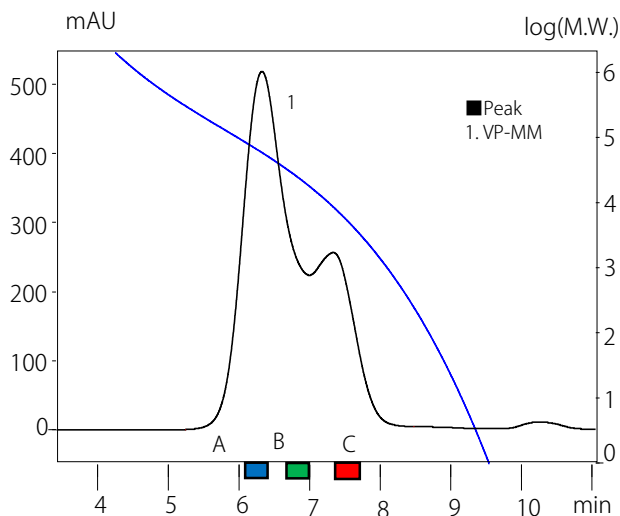


図2 VP-MM樹脂のGPCクロマトグラム

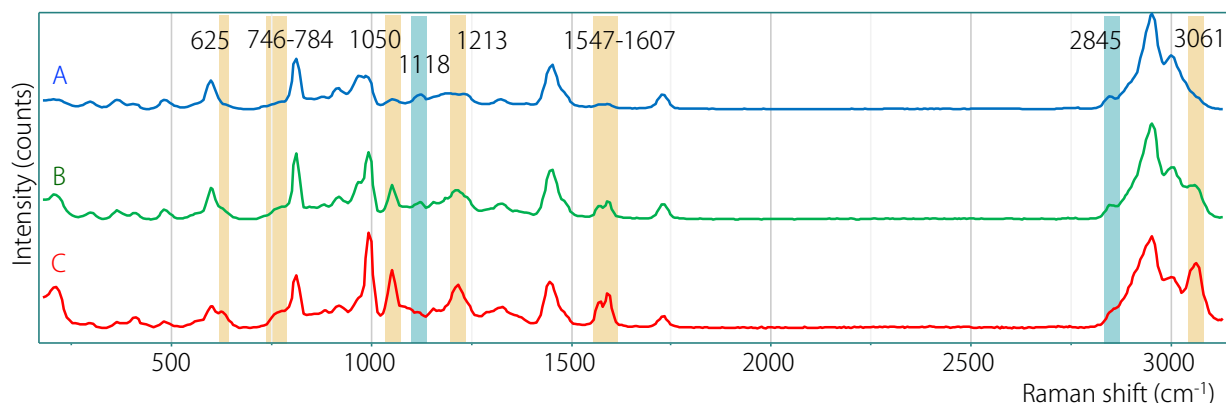


図3 VP-MM樹脂の分子量別画分毎のラマンスペクトル比較

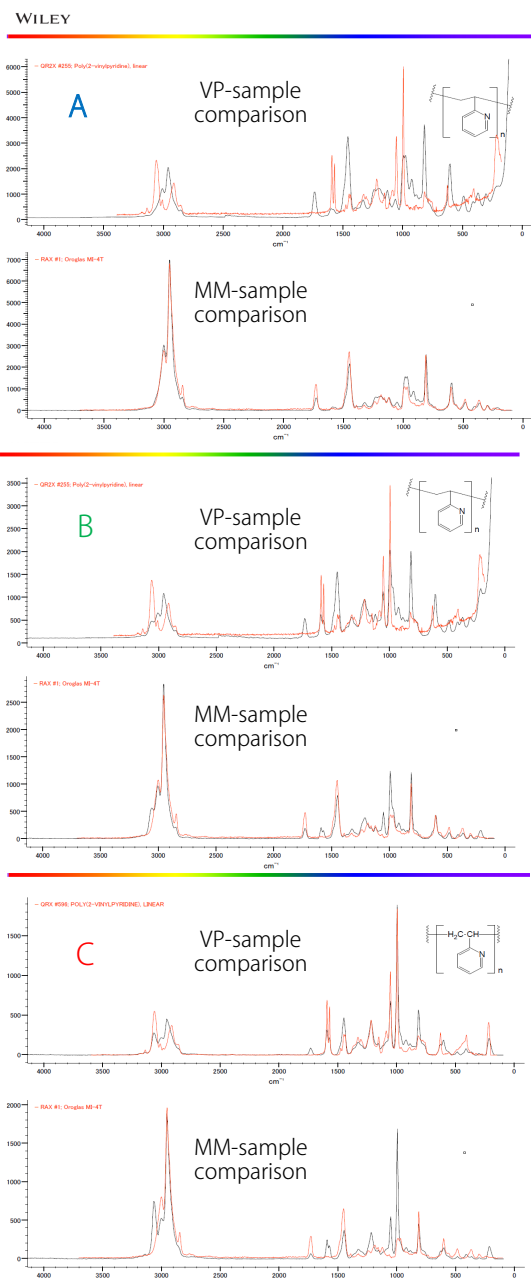


図4 VP-MM樹脂の分子量別画分とVPおよびMMホモポリマーのラマンスペクトルの比較

■ VP-MM樹脂のラマン測定

ラマンスペクトルの測定には、ラマン顕微鏡XploRA PLUSを用い、図2のクロマトグラムでA、B、Cと示した溶出部分をプレート上にスポット・乾燥させた試料を用いました。532 nmレーザーを試料に照射し、散乱光を分光した後、CCD検出器でスペクトルを取得しました。図2のクロマトグラムにおける溶出部分A、B、C由来のラマンスペクトルを重ね合わせて図3に示します。分子量の大きな溶出画分A（分子量8万程度）、分子量が中程度の溶出画分B（分子量2万程度）および分子量の小さな溶出画分C（分子量7000程度）において観察される主要なラマンピークの中で、AからCに分子量の減少する順に、黄色の帯で示したように強度の増加するピーク群と、緑色の帯のように強度の減少するピーク群が確認できました。このように、異なる分子量範囲で分画された試料が異なるスペクトルを示したことで、VPとMMの組成比の分子量依存性が示唆されました。

さらに詳細な観察を行うため、分子量毎の各画分のスペクトル（黒）およびWileyのデータベースに登録されているVPおよびMMのホモポリマーのスペクトル（赤）と比較したものを図4に示します。分子量の大きな画分Aでは主要なピークが下側赤で示したMMホモポリマーのそれとほぼ一致する反面、上のVPホモポリマーとの一致部分は少なく、高分子部はMMの組成比が大きいことが推察されます。

次に溶出区間の中間位置にある画分Bでは、MMホモポリマーと一致しないピークは上側のVPホモポリマーと一致しており、高分子組成中にVPとMMが混在していることが示唆されます。低分子量領域にあたる画分Cでは主要なピークはVPホモポリマーのそれと一致しているものの、MMホモポリマーと一致するピークも見られることから、両者は混在しているものの、VP由来の組成比は中間分子量領域の画分Bより大きいことが示唆されました。

以上のことから、分子量の大きな領域ではほぼMMで構成されているが、低分子量領域に移行するに従いVPの構成比率が大きくなる傾向がホモポリマーとのスペクトル比較から確認できました。

なお、図3の1213/1547-1607 cm⁻¹におけるピークはピリジン由来、3061 cm⁻¹のそれは芳香環のCH結合由来であることが知られており、それぞれの図3でのピーク強度の増減は上記観察と矛盾しません。

■ まとめ

HPLCとラマン検出を併用することで、従来HPLC単独では不明瞭であったり、煩雑な複合的手法が必要であった高分子のキャラクタリゼーションが短時間かつ容易に実行可能であることが確認できました。さらに市販スペクトルライブラリーなどの利用で広範な応用が期待されます。

LabTotalは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。
*本資料のデータは堀場製作所と共同で取得しました。測定条件の詳細等は、堀場製作所発行の技術資料も併せてご参照ください。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00199-JP 初版発行：2021年 7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021