

KJCMPA[®]-100 の活用事例—ポリマー分析の溶媒として—

Utilization of KJCMPA[®]-100/As a solvent of polymer analysis

星光 P M C 株式会社
技術本部 中川 麻里
内山 幸也
外城 稔雄

KJ ケミカルズ株式会社
事業本部 増田 英樹

1. はじめに

ポリマーは様々な分野で利用されており、その組成や構造、分子量などの違いで、物性や効果が大きく異なる。このため、ポリマーを分析することは物性や効果の違いの解明や、構造設計の指針を得るために必要不可欠である。

分子量や NMR の測定ではポリマー全体が溶解しないと正確な分析ができないため、良溶媒を見つけることは重要である。また、単一の溶媒に様々なポリマーを溶解することが出来ると、分析の効率が良い。しかし、ポリマーはその構造や官能基によって溶解する溶媒が異なるため、THF(テトラヒドロフラン)、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)等の汎用溶剤を使い分けている。

このようなことから我々は、当社のグループ会社である KJ ケミカルズ社の KJCMPA[®]-100 が上記の汎用溶剤と比べ、様々な難溶解性ポリマーに対して優れた溶解性を示すことに着目し、ポリマー分析用の溶剤として活用している。

本稿では、まず KJCMPA[®]-100 の特徴を述べた後、この溶媒を使用したポリマー分析の例として、分子量と NMR の測定について活用した例を示すと共に、この溶剤の優れた溶解性をハンセン溶解度パラメーター(HSP)を用いて解析した結果を紹介する。

2. KJCMPA[®]-100 について

KJ ケミカルズはアクリルアミド誘導体の生産法を中核技術としてジメチルアクリルアミド(DMAA[®])、アクリロイルモルフォリン(ACMO[®])等、様々なアミド系化合物の製造・販売を行っている。KJCMPA[®]-100 は、分子内にアミド基とアルキル基を有した両親媒性の機能性溶剤(β-アルコキシプロパンアミド類縁体)の一つとして上市し、市場開拓を進めている。KJCMPA[®]-100 の物質名は 3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドで、構造式は下記の通りである。

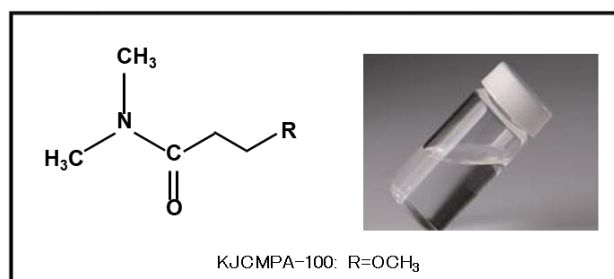


図 1. KJCMPA[®]-100 の構造と外観

表 1. KJCMPA[®]-100 の CAS No. とインベントリー

KJCMPA [®] -100	
CAS NO.	53185-52-7
登録	日本、韓国、台湾、米国、欧州

外観は無色透明(融点-49℃、粘度 2.3mPa・s (20℃))の溶液であり、主に溶媒として使用される。

また、分子内にアミド基とアルキル基を有する両親媒性の物質であるため、幅広い極性の物質を溶解させることができ、フッ素系やポリアミド等の難溶解性ポリマーに対しても優れた溶解性を示す。

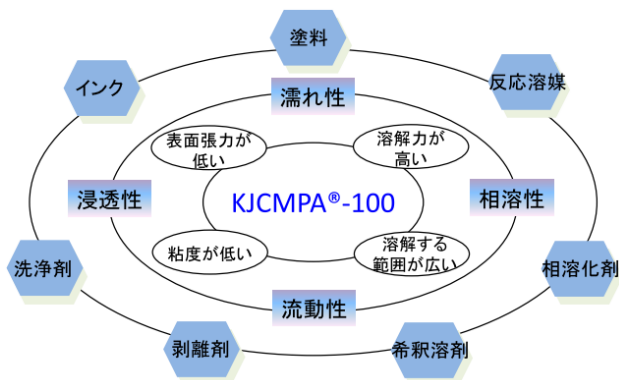


図 2. KJCMPA®-100 の特徴と用途

ポリイミドやポリアミドは絶縁材料として使用量が拡大しているが、結晶性が高く溶剤を完全に溶解させることが難しい。この課題をクリアする溶剤として NMP (N-メチルピロリドン) や DMF が通常用いられている。しかしながら、これらは昨今、安全面、つまり、人と環境に対する影響が懸念されている。

一方、KJCMPA®-100 は優れた溶解性のみならず、生殖毒性試験にて催奇形性がない、皮膚刺激性が低い等、安全性の高い物質であることが明らかになっている。

難溶性ポリマーの合成溶剤以外の用途としては、インクジェット(IJ)インキの密着付与成分、水系塗料の造膜助剤、医農薬品製造プロセス用途、洗浄剤・剥離剤などへの応用が進められている。沸点や粘度はほぼ NMP と同等であるが、特徴として接触角が低く、基材への濡れ性が NMP よりも概ね 2 倍高い。例えば、インクジェットインキ用の溶剤として使用した場合、プリンターの吐出安定性向上、インキの貯蔵安定性・印字性の向上が期待されており、安全性と溶解性を兼ね備えた溶剤として様々な方面での利用が期待されている。

3. 各種分析用溶媒の特徴とポリマー溶解性

分析用溶媒に求められる機能として、良溶媒であること以外に次のようなことが重要である。

- ・サンプルとの反応性がない
- ・他溶媒と混和性がある
- ・人体に対する毒性が低い
- ・安価で簡単に入手できる

ポリマー分析で良く使用する溶媒と、KJCMPA®-100 の物性を表 2 にまとめた。

表 2. 各溶媒の物性

	KJCMPA®-100	NMP	THF	DMF	DMSO
沸点(°C)	216	204	66	153	189
融点(°C)	-49	-24	-108	-61	19
密度 (20°C: g/cm ³)	0.99	1.03	0.89	0.94	1.1
粘度 (20°C: mPa・s)	2.3	1.8	0.58	0.92	2.0
屈折率	1.45	1.47	1.41	1.43	1.48
表面張力 (23°C: mN/m)	34.2	38.6	26.4 (25°C)	-	44 (20°C)
IARCの発がん性区分			グループ2B	グループ2A	

DMSO のような融点が高い溶媒は、冬季に室内で凍るのでハンドリングが悪い。一方、KJCMPA®-100 は融点が低く冬季に凍結する心配がない。さらに、沸点が高いので加熱してポリマーを溶解させる場合に適している。

次に、それぞれの溶媒とポリマーの溶解性について表 3 に示す。表 3 に示す溶解性は一例であり、同じ組成でも分子量や分岐構造、モノマー配列によって溶解しない場合もある。

4. 分子量測定

分子量は、ポリマーの合成法の検証や物性を知る上で重要な指標の一つである。一般的に、分子量はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で測定を行う。示差屈折率 (RI) 検出器や紫外可視分光 (UV-Vis) 検出器で基準物質の校正曲線を作成する相対分子量測定と、多角度光散乱 (MALS) 検出器から得られた自己校正曲線を用いる絶対分子量測定法がある。使

用する溶離液は、検出器で測定した時に出るゴーストピークがポリマーのピークを妨げないものが好ましい。図3はRI検出器のKJCMPA®-100のクロマトグラムであり、ポリマー（ポリカーボネート）の分子量測定溶媒として問題ないといえる。

表3. ポリマーの溶解性

ポリマー名	KJCMPA®-100	THF	DMF	DMSO
ポリスチレン (pSt)	○	○	○	×
ポリメタクリル酸メチル (pMMA)	○	○	○	○
スチレン無水マレイン酸共重合体	○	○	○	○
ポリカーボネート	○	○	△	×
ポリビニルアセテート	○	○	○	○
ポリエーテルイミド (PEI)	○	×	△	×
プルラン	×	×	○	○
澱粉	×	×	×	○
ポリビニルアルコール	×	×	×	×
ポリフッ化ビニリデン	○	△	△	×
ポリクロロトリフルオロエチレン	×	×	×	×
ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	×	×	×	×
ポリアセタール樹脂	×	×	×	×
テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体	×	×	×	×
ポリプロピレン (PP)	×	×	×	×
ポリエチレングリコール (PEG)	○	○	○	○
ポリフェニレンサルファイド	×	×	×	×
ポリエーテルエーテルケトン	△	×	×	×
ナイロン6	△	×	×	×
ナイロン66	△	×	×	×
ナイロン12	○	×	×	×
ポリイミド	×	×	×	×
ポリアミドイミド (PAI)	○	×	△	△
ポリエーテルサルフォン	○	×	○	○
熱可塑性ポリウレタン (TPU)	○	○	○	○
ポリアクリルアミド	×	×	×	○
溶解したポリマー数	12	7	8	9

サンプル濃度:0.3% ○:溶解 △:一部溶解・膨潤 ×:未溶解

4-1. 相対分子量

ポリマーの相対分子量を求めるには、基準物質を使用する。測定するポリマーになるべく近い構造の基準物質を使用すると、より正確な分子量を求められる。KJCMPA®-100 は、基準物質であるポリスチレン (pSt) やポリメタクリル酸メチル (pMMA) を溶解することが出来る。図4は、KJCMPA®-100 を溶媒として pSt 又は pMMA の基準物質から較正曲線を書いたものである。

KJCMPA®-100 溶媒では、pSt も pMMA も分子量 1000~100 万の範囲でゆるやかな勾配の較正曲線を描く。いずれの較正曲線も SEC の検量線として使用可能であることが分かる。

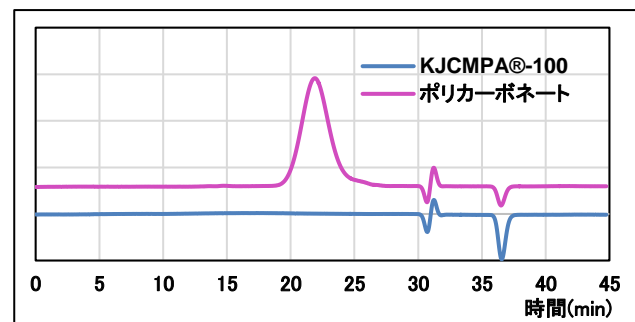


図3. ポリカーボネートと KJCMPA®-100 の RI 比較

《測定条件》

分析時間:45min

カラム温度:70°C

カラム:東ソー TSKgel α-M×2本

RI 検出器:Shodex RI-101

MALS 検出器:Wyatt DAWN8+

LC:Shimadzu Prominence Series

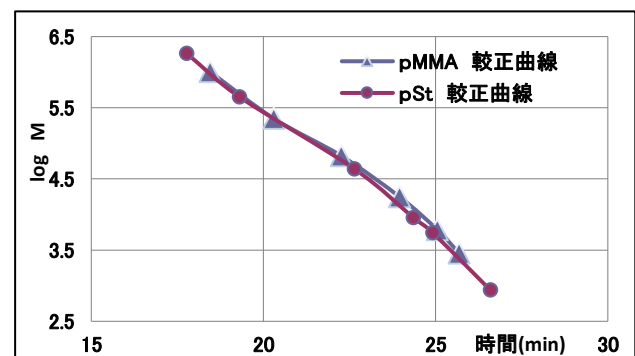


図4. KJCMPA®-100 溶媒の較正曲線

4-2. 絶対分子量

MALS 検出器を使用した分子量測定では、静的光散乱法により各種ポリマーの絶対分子量、分子サイズ、第2ビリアル係数を測定できる。また、架橋剤を使用したポリマーの分岐や、グラフト重合の情報が見られる。

相対分子量は、同一組成、同一構造のポリマーの比較には有効だが、ポリマーと基準物質の分子構造が異なると真の分子量との乖離が大きくなる。絶対分子量では、自己較正曲線を作成し真の分子量を算出するため、組成や構造の違うポリマー同士の分子量の比較が出来る。

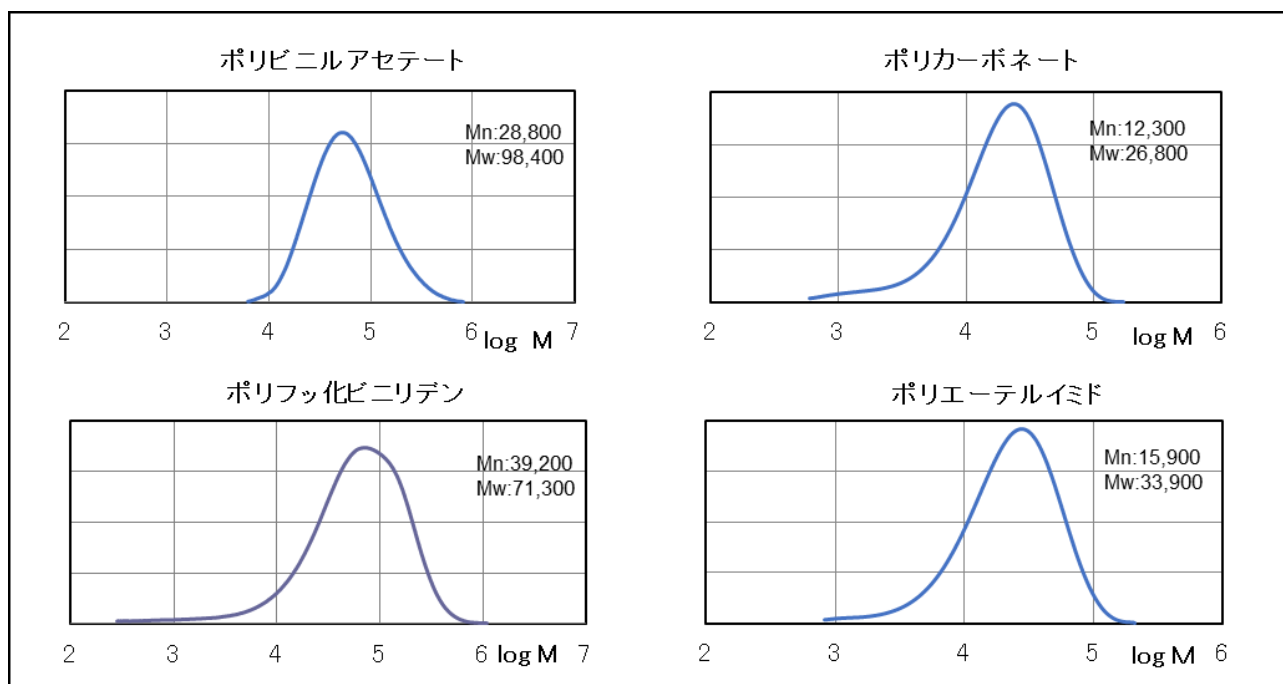


図 5. 難溶解性ポリマーの絶対分子量分布

絶対分子量の計算には示差屈折率増分 dn/dc 値が必要であるが、今回は RI 検出器を使用して実測した。この値をもとに求めたポリマーの絶対分子量分布を図 5 に示す。それぞれ組成や構造が大きく違うポリマーだが、絶対分子量なので比較することが可能である。図 5 を見ても分かるように、KJCMPA[®]-100 は SEC-MALS の測定溶媒として使用可能であるといえる。

5. NMR

NMR は、ポリマーの組成や構造を調べるのに有効な装置である。測定には通常、重溶媒を使用する。

しかし、

- ・サンプルが不安定で反応溶媒のまま測定したい
- ・溶媒除去後に重溶媒に溶解するのは手間である
- ・特殊な溶媒にしか溶解しない

などの場合には軽溶媒を用いて測定を行う。

図 6 は KJCMPA[®]-100 にポリフッ化ビニリデンを溶解して ¹H NMR 測定を行った結果である。通常の測定条件ではポリフッ化ビニリデンのシグナルが、溶媒である KJCMPA[®]-100 のシグナルに妨害されている。

このため、拡散フィルター法により拡散係数の大きい成分のシグナル(KJCMPA[®]-100)を消去すると、ほぼポリフッ化ビニリデンのみのシグナルになる。

この手法を使って難溶解性ポリマーの測定を行った結果が図 7 である。KJCMPA[®]-100 溶媒がポリマーのシグナルをほとんど妨害することなく、綺麗なスペクトルが得られた。

また ¹H NMR だけでなく、拡散フィルター法を二次元 NMR に適応する手法も提案されている。²⁾これにより KJCMPA[®]-100 を用いた難溶解性ポリマーの詳細な構造解析 (未知構造の同定や末端構造解析)も期待される。

6. ハンセン溶解度パラメータ (HSP)

KJCMPA[®]-100 は、SEC や NMR 溶媒として使用可能なことが分かった。また、完全に溶解しなかったことで今まで分析できなかったポリマーの構造や組成、分子量が分かるようになった。このような幅広いポリマーの溶解性を考察するために、HSP を使用する。HSP は「分子間の相互作用が似ている 2 つの物質は、互いに溶解しやすい」という考え方に基づき、溶

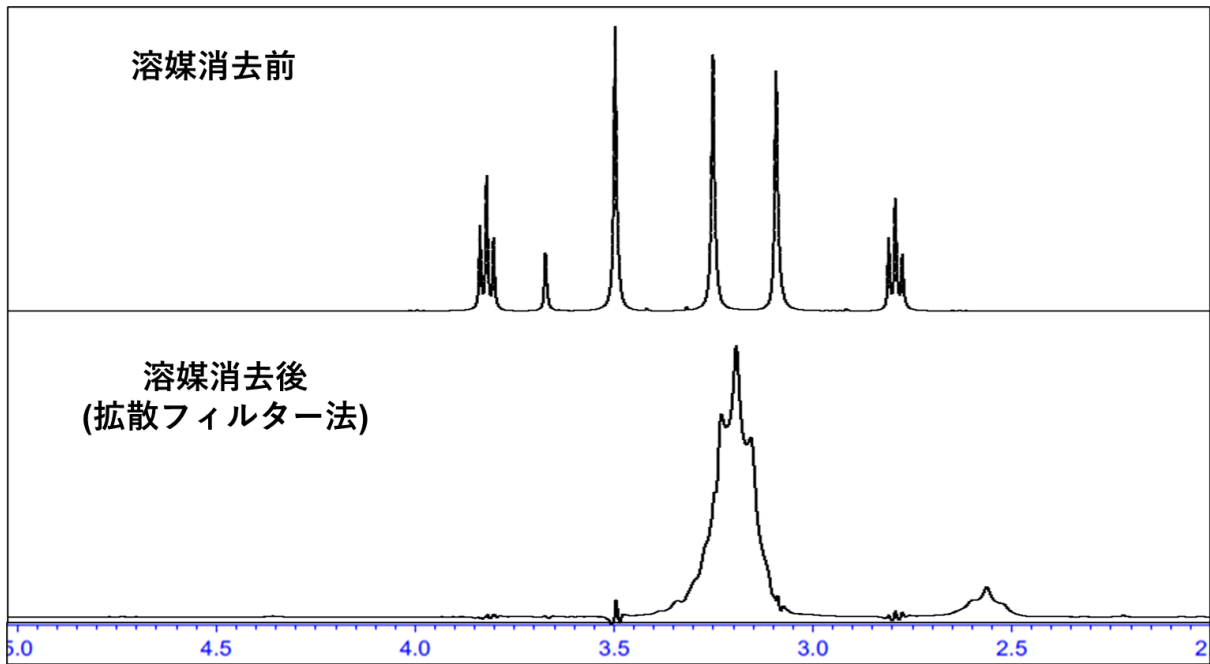


図 6. 拡散フィルター有無での NMR スペクトル比較

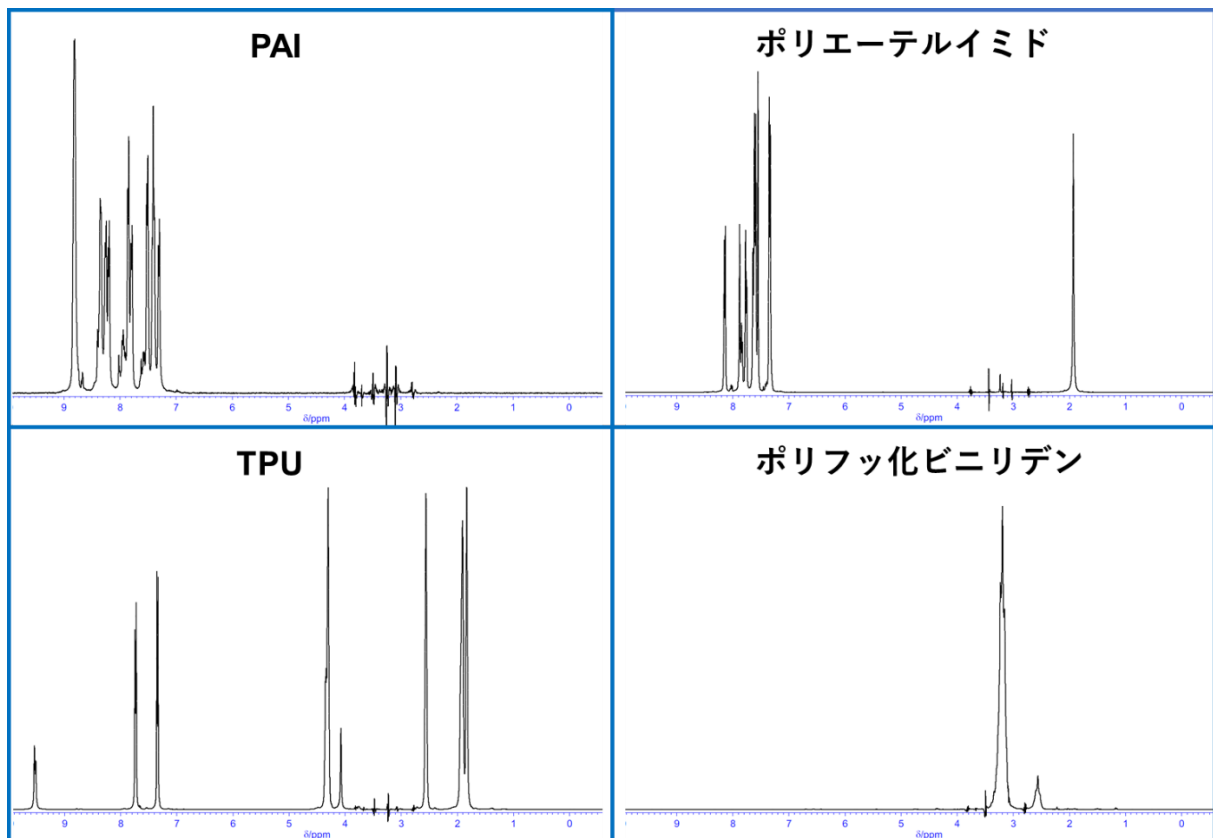


図 7. 難溶解性ポリマーの ¹H-NMR スペクトル

《測定条件》

¹H-NMR (拡散フィルター法)

濃度 2%

解性の予測に用いられる値である。ポリマーや樹脂の溶解性や、相溶性などによく使用される。HSP は図 8 で示す 3 つのパラメータで構成されている。汎用溶媒と KJCMPA[®]-100 の HSP を比較した結果を表 4 に示す。

これらの溶媒は δD に大きな差がないため、 δP と δH の違いをみた。KJCMPA[®]-100 は、THF と DMF の間の性質を持つと考えられる。

次に表 3 のポリマーの溶解性を、ハンセン溶解球を書いて考察した。溶解試験を行った約 30 種類のポリマーの HSP を計算し、溶媒と共に座標にプロットした。(次頁図 9 参照)すると、溶解したポリマーのプロット

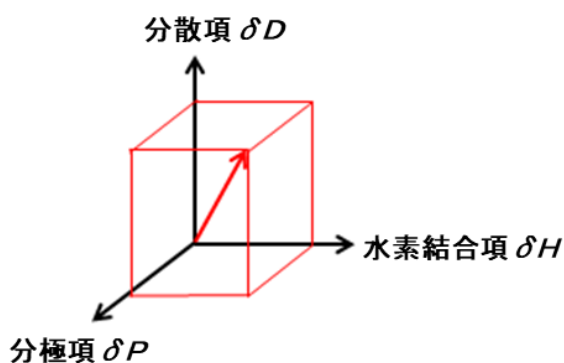


図 8. HSP のパラメータ

表 4. HSPiP version 4.0.04 Y-MB の計算値

	δD	δP	δH	δ (total)
KJCMPA [®] 100	17.2	10.9	9.5	22.5
NMP	18.1	10.3	6.6	21.8
THF	16.7	4.9	5.5	18.3
DMF	17	13.3	10.9	24.2
DMSO	17.4	14.3	7.3	23.7
アセトン	15.5	10.4	7	19.9
メタノール	14.7	12.3	22.3	29.4
エタノール	15.8	8.8	19.4	26.5
アセトニトリル	15.3	18	6.1	24.4

が溶媒の近くに集中していることが分かる。溶解球は溶解したポリマーのほぼ全てが入るように作成した。この溶解球が大きいほど溶けるポリマーの種類が多様であるといえる。ここでは分かりやすくするため、X-Y 軸を δD - δP 、 δD - δH 、 δH - δP として 2 次元で示す。THF は溶解球の大きさが小さく、溶解するポリマーの種類が少ないといえる。DMF、DMSO は溶解球が大きいが、その中に溶けないポリマーが多いことから、溶けないポリマーを取り除くと実際には真球ではなく扁平な球形となる。このため、溶解するポリマーの種類に偏りがあるといえる。KJCMPA[®]-100 は、溶解球の大きさが大きく球の中に溶けないポリマーが少ないことから幅広い溶解性をもつといえる。

7. まとめ

KJCMPA[®]-100 は、様々な極性を有するポリマー、そして一般に難溶解性ポリマーと言われている材料に対して優れた溶解性を示す。その優れた溶解性は HSP を用いて理解できる。また、安全でハンドリングが良く、優れた溶解性を示す溶媒として、既に様々な用途で使用されている。今回、SEC や NMR の溶媒として KJCMPA[®]-100 が極めて有効であることを示した。KJCMPA[®]-100 を分析用溶媒として使用することで様々なポリマーの分析が可能となり、研究開発・製品開発の領域が広がると考える。

《参考文献》

- 1) 中川麻里、外城稔雄 第 24 回高分子分析討論会要旨集
- 2) M. Oouchi, J. Ukawa, Y. Ishii, H. Maeda, Biomacromolecules 2019, 20,1394-1400

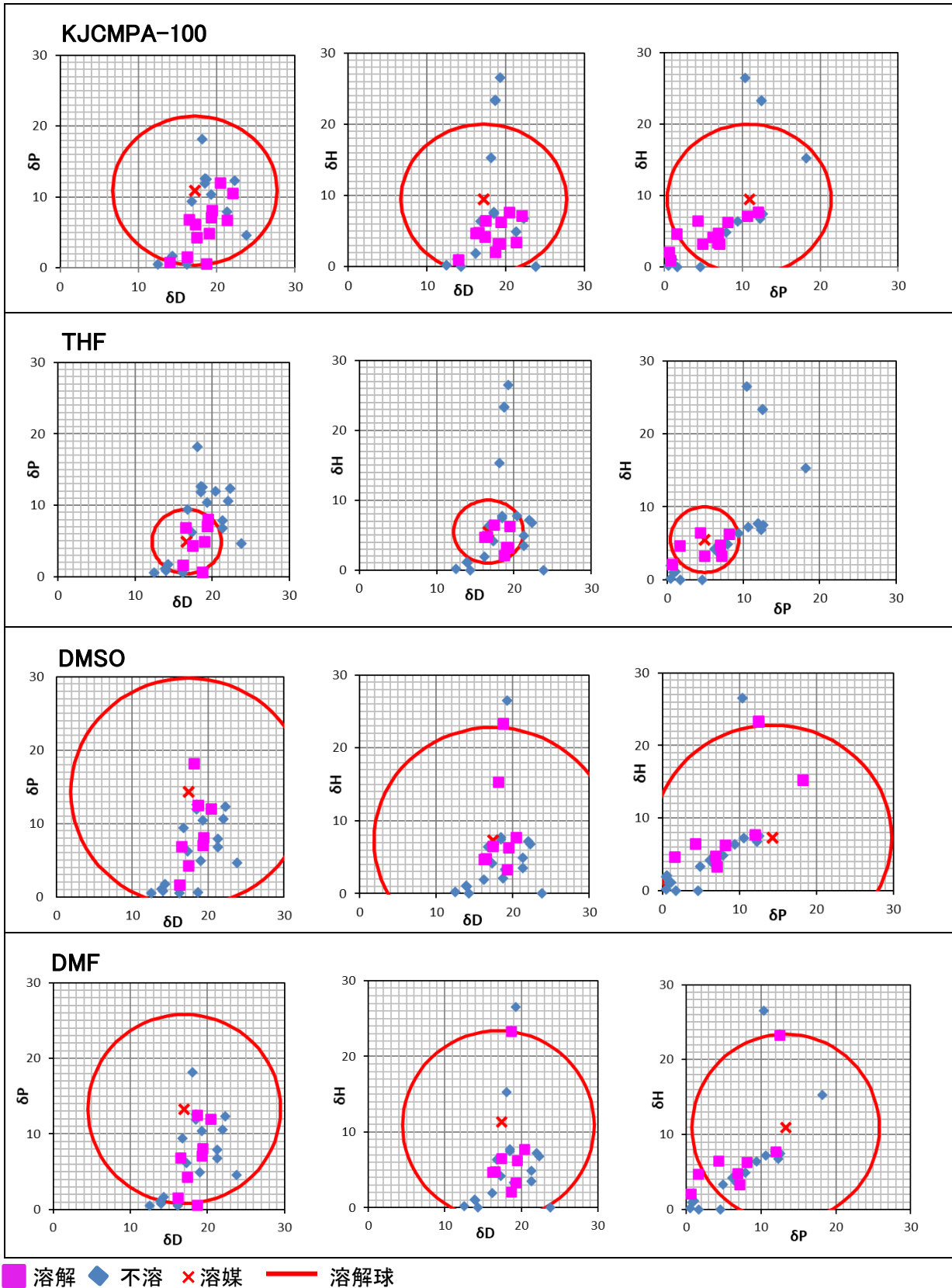


図 9. 各溶剤のハンセン溶解球

研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社
技術本部
解析グループ
主任 中川 麻里
(Mari Nakagawa)



星光 PMC 株式会社
技術本部
解析グループ
内山 幸也
(Koya Uchiyama)



星光 PMC 株式会社
技術本部
解析グループ
課長 外城 稔雄
(Toshio Hokajo)



KJ ケミカルズ株式会社
事業本部
研究開発部
部長 増田 英樹
(Hideki Masuda)
