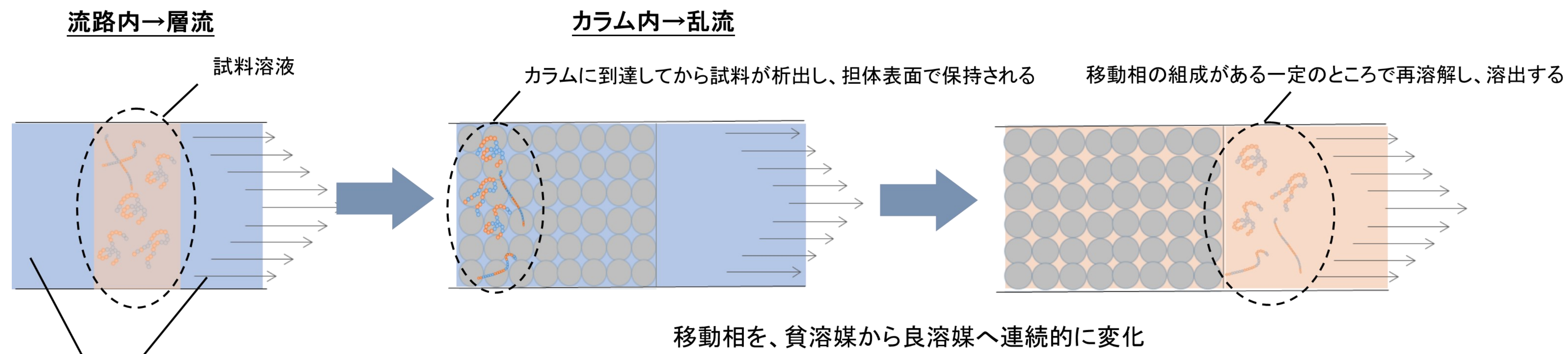


酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体の温度応答性解析およびHPLCによる分離

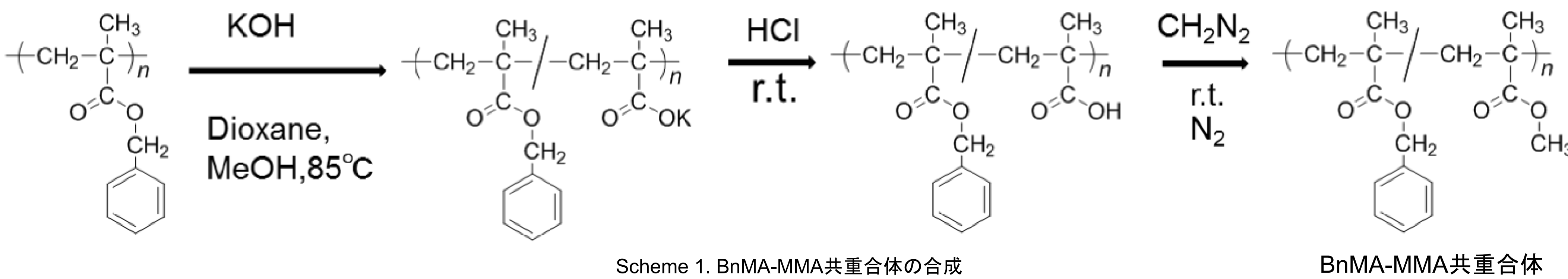
徳島大院理工, ○小川 修平・妹尾 美咲・押村 美幸・平野 朋広・右手 浩一

1. グラジエント溶出LCとは

溶解性の違いを利用した分離分析の手法



2. メタクリレート系共重合体のグラジエント溶出LC



測定条件

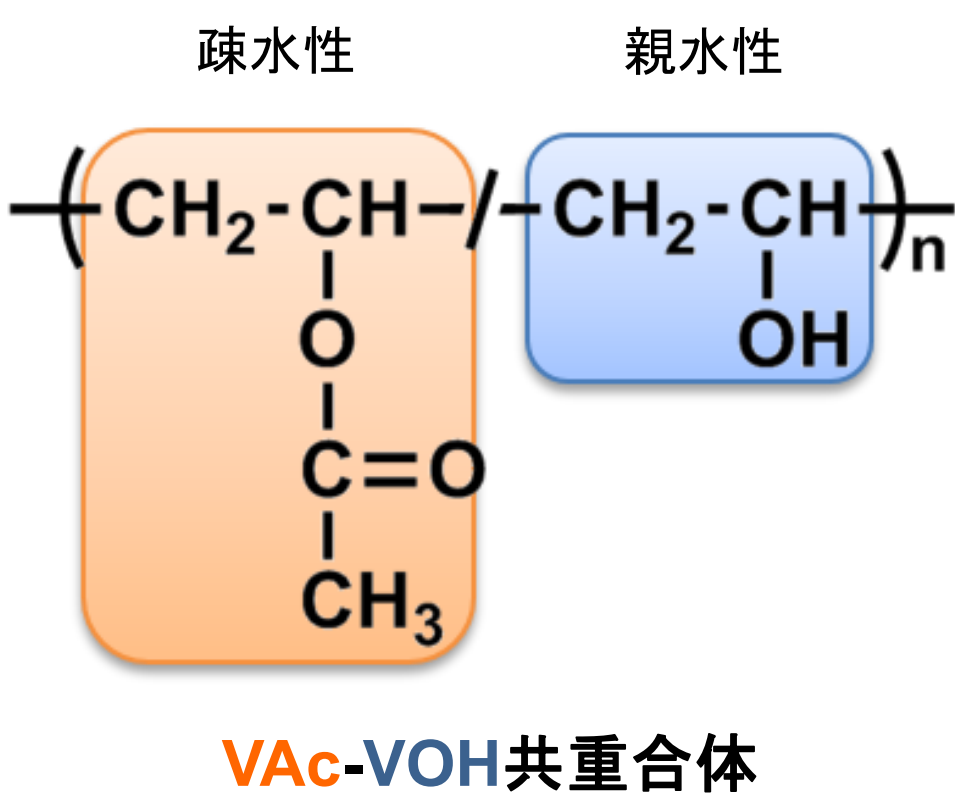
カラム : Imtakt製 Intrada Presto FF C-18
(4.6 mm × 50 mm 非多孔性 粒子径 2 mL)
試料溶液 : 0.1 wt % (アセトン / アセトニトリル = 50 / 50)
カラム温度 : 60 °C 流速 : 0.5 mL / min
グラジエント条件 : アセトン / アセトニトリル(min)
= 0 / 100(0) → 100 / 0(15)

2014年度 第19回 高分子分析討論会 III-13

BnMA-MMA共重合体の平均組成が溶解性に与える影響を報告

溶解性の大きく異なる官能基を有する共重合体はどのような挙動を示すのか？

3. 本研究で扱う共重合体



疎水性基と親水性基の両方を有するために**特異な溶解性**を示す

平均組成や溶媒の混合比により、溶解性が劇に変化する
LCST型の相転移挙動を示す⁽¹⁾ など

(1) Matthew I. Gibson Polym. Chem., 2015, 6, 4749–4757

4. 測定条件

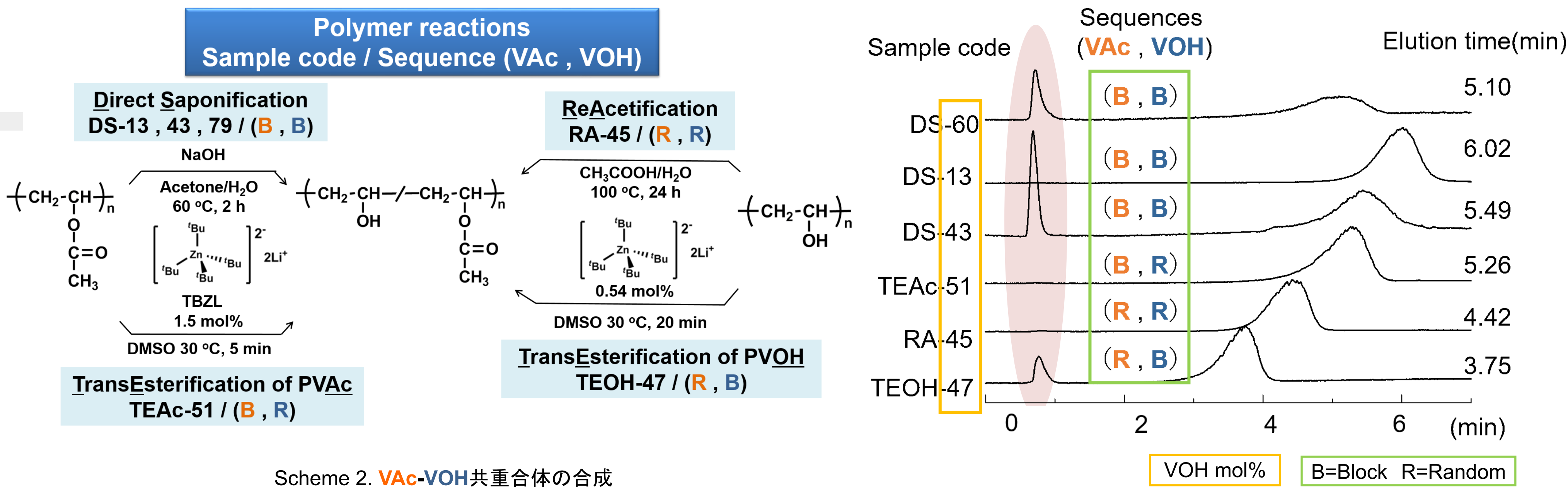
グラジエント溶出LC

カラム : Imtakt製 Intrada Presto FF C-18
(4.6 mm × 50 mm 非多孔性 粒子径 2 μL)
試料溶液 : 0.1 wt % (水(millQ)/THF(HPLC用) = 30/70)
カラム温度 : 60 °C 流速 : 0.7 mL / min
グラジエント条件 : 水 / THF(min) = 90 / 10 (0) → 30 / 70 (5)

相転移挙動測定

装置 : JASCO V-550 測定波長 : 500 nm
溶媒 : 水(millQ)/THF(HPLC用) = 30/70
濃度 : 0.1 wt% 温度条件 : 25–85 °C (1 °C / min)
光路長 : 10 mm

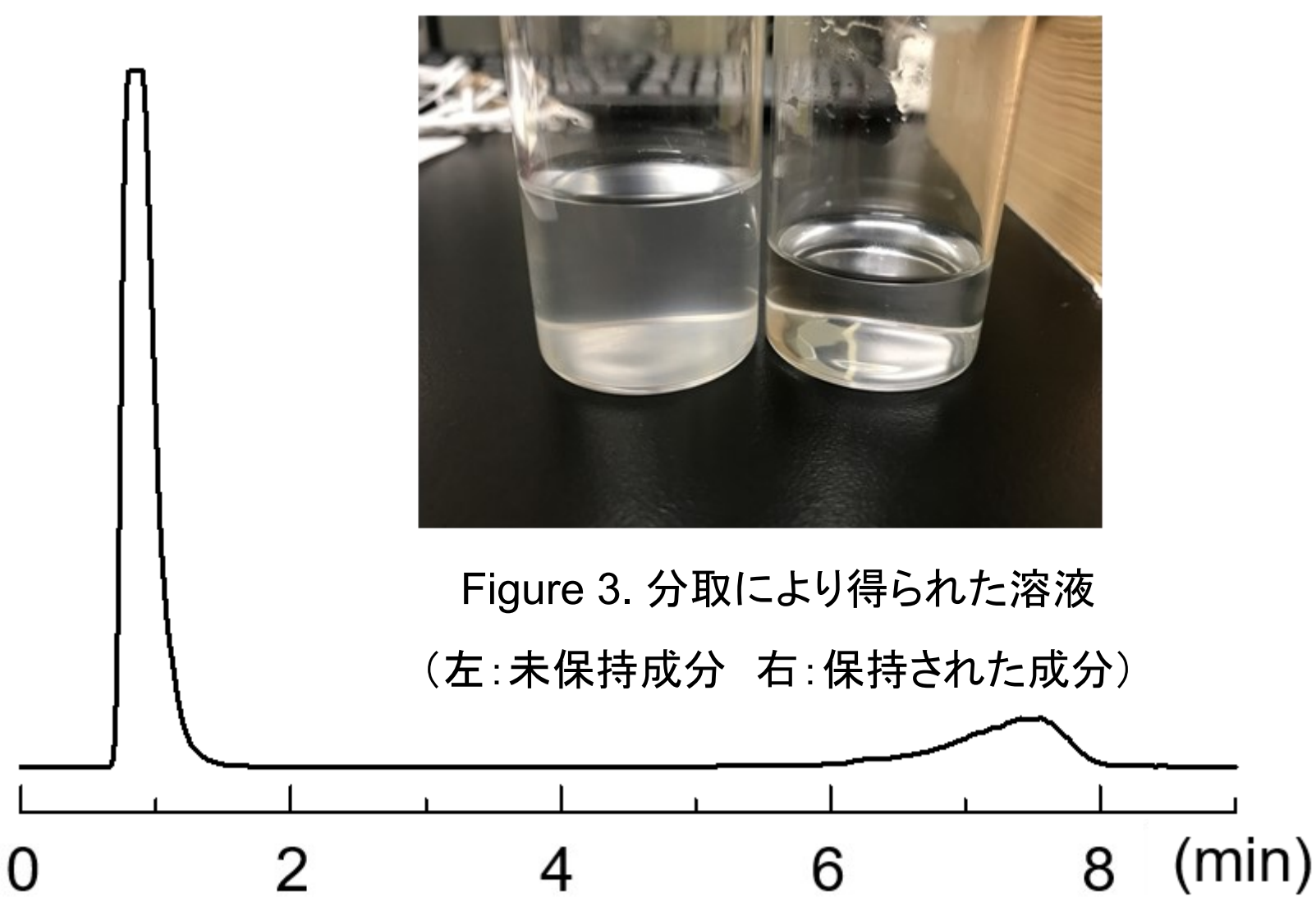
5. VAc-VOH共重合体のグラジエント溶出LCによる解析



VOH組成が一定以上かつVOH基がブロック性になると が現れる

VOH基を外側に向けたミセルを形成していれば、カラム担体よりも
水との親和性が高くなり、このような挙動が現れるのでは？

6. グラジエント溶出LCによる保持・未保持成分の分取

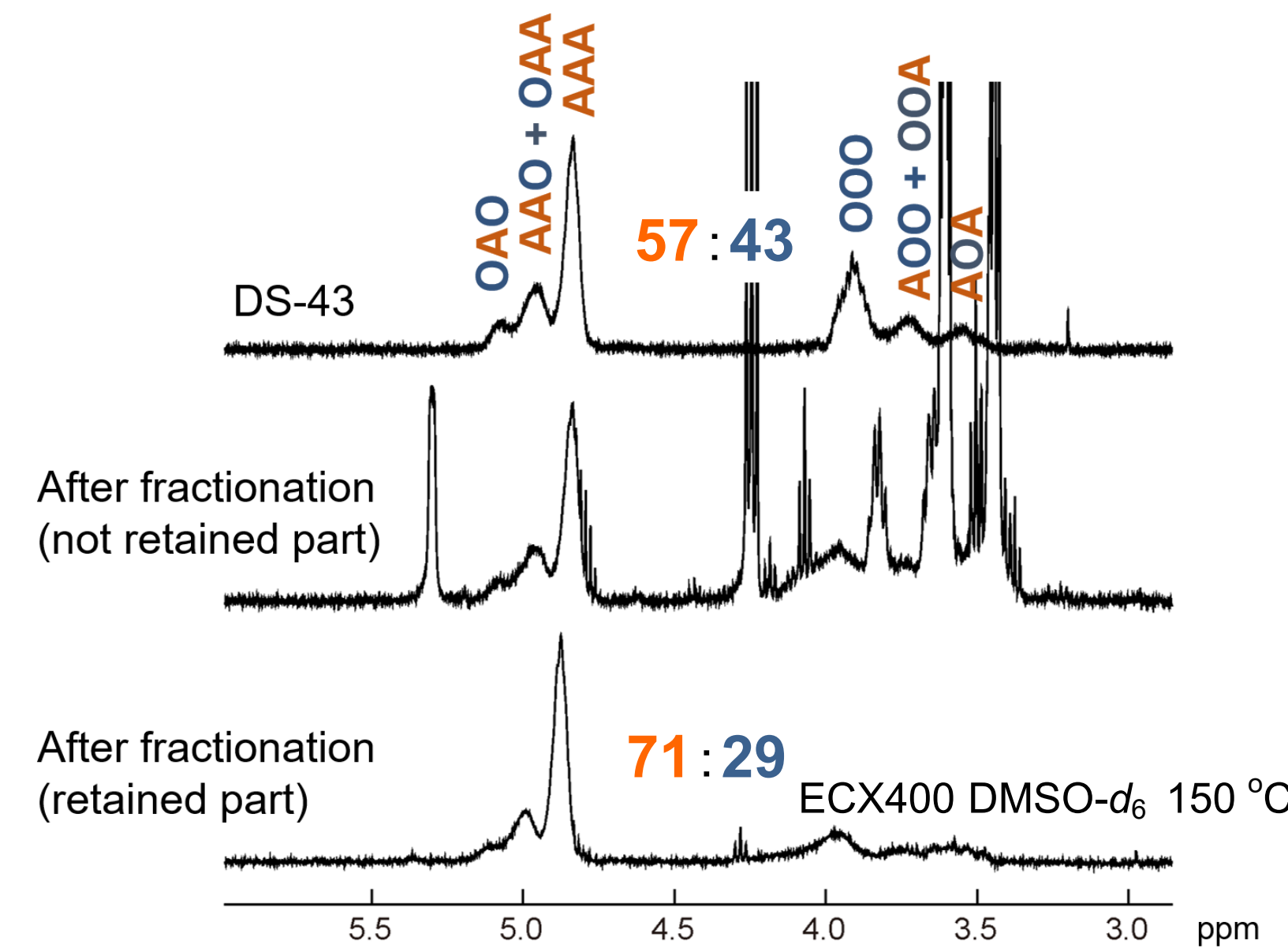


カラム : Imtakt製 Intrada Presto FF C-18
(4.6 mm × 50 mm 非多孔性 粒子径 2 μL)
試料溶液 : 0.5 wt % (水(millQ)/THF(HPLC用) = 30/70)
カラム温度 : 60 °C 流速 : 0.7 mL / min 注入量 200 μL
グラジエント条件 : 水 / THF(min) = 90 / 10 (0) → 30 / 70 (5)

未保持成分の溶液が白く濁っている。(Figure 3)

析出しているにもかかわらずカラム担体に保持されることなく溶出した
⇒ミセルを形成している可能性が高い？

7. 分取により得られた試料の解析

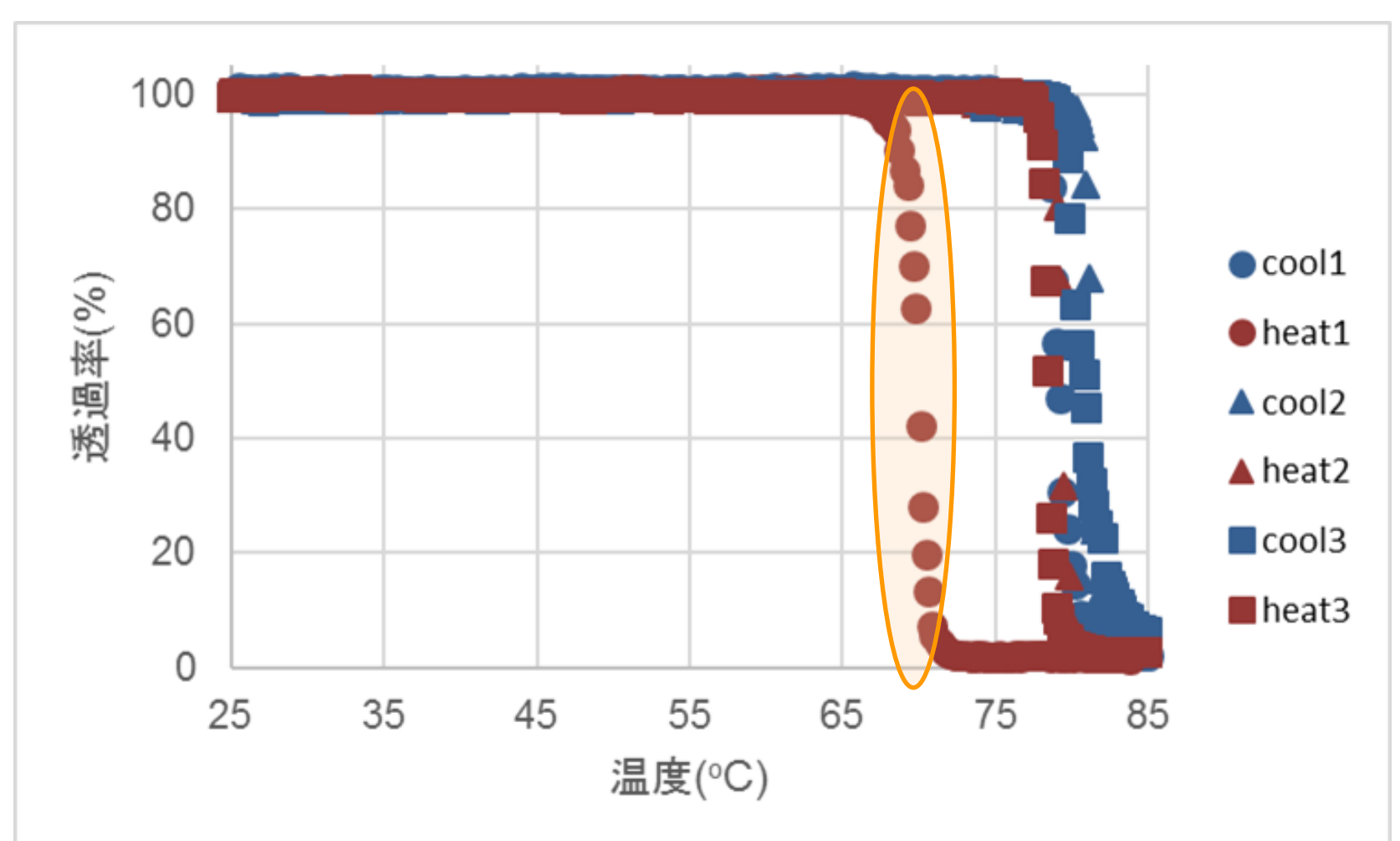


未保持成分はDMSO-*d*₆に一部溶解しなかった上、濃縮時の副反応が原因と思われるピークが
多数みられたのに対し、保持された成分については**VAc**の平均組成が分取前よりも大きくなった

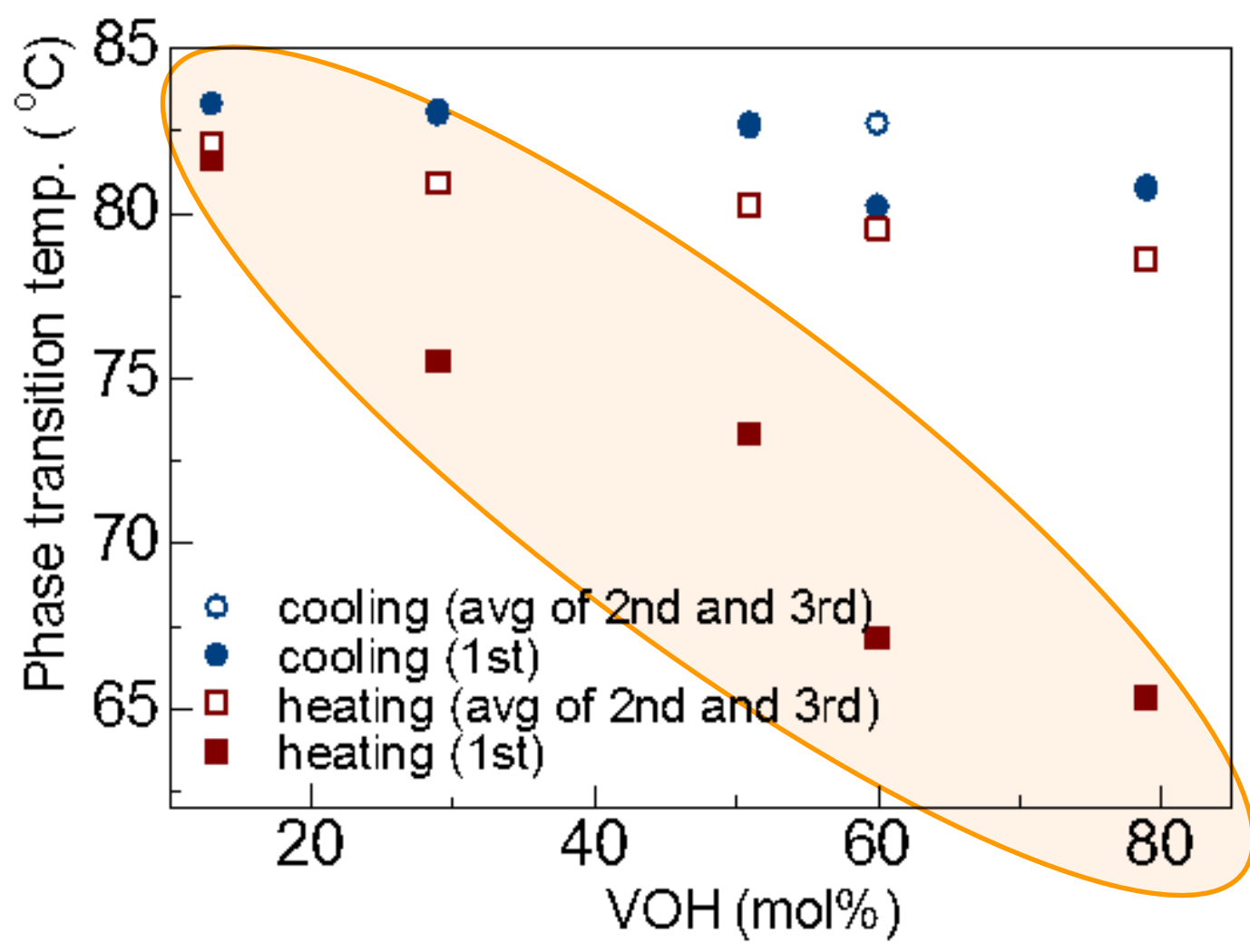
DMSO-*d*₆に対する溶解性の低さから未保持成分の不溶部には
VOH組成の比較的大きなものが含まれていることが予想される

分取により得た試料を解析した結果、未保持成分は移動相(水/THF=90/10)中で
VOH基を外側に向けたミセルを形成している可能性が高いことが明らかになった

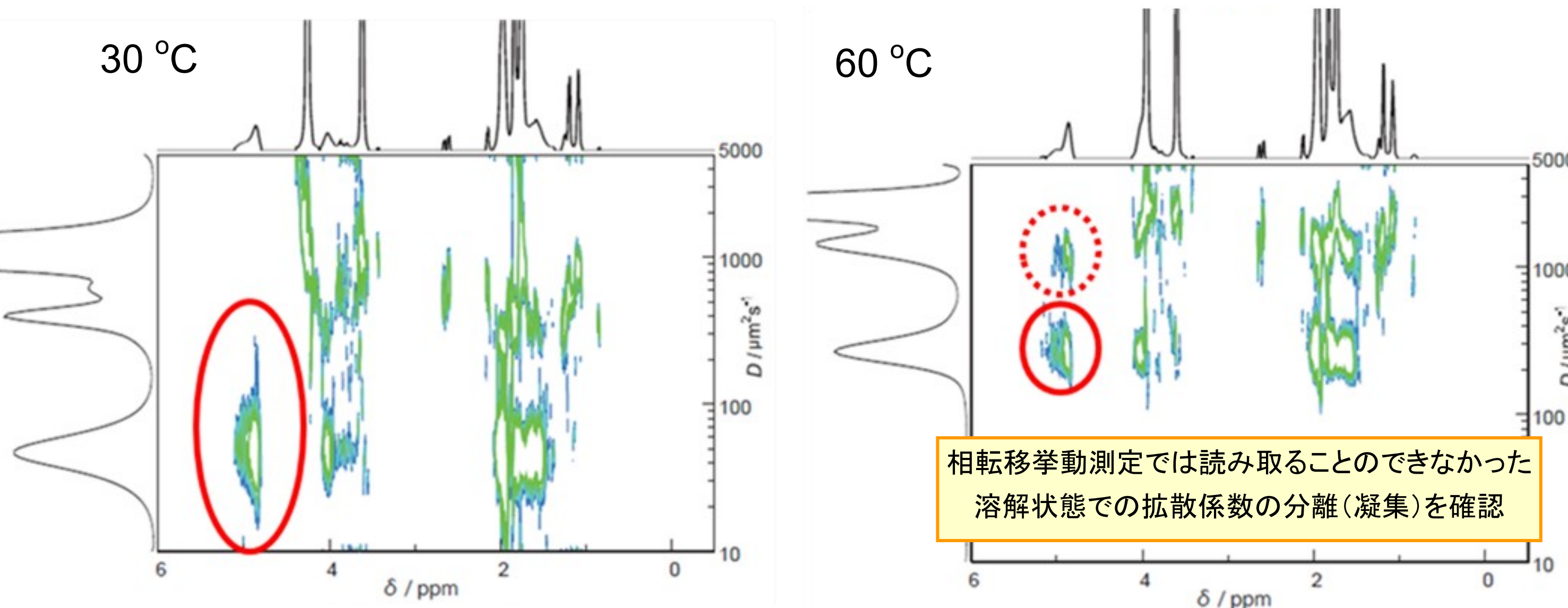
8. VAc-VOH共重合体の相転移挙動測定



1回目の加熱により強い凝集が起こり、2回目以降はその凝集した部分以外で
相転移が起こっているのでは？



1回目の昇温時のみ相転移温度が低い



DOSY測定の結果、可視光の透過率には影響を与えない微視的な
凝集が起こっていることが明らかになった

9. まとめ

- DS-43を分取により保持成分、未保持成分に分けて解析した結果、一部が水/THF=90/10の混合溶媒中でミセルを形成している可能性が高いことが明らかになった
- VAc-VOH共重合体は1度目の昇温時のみ相転移温度が低くなる。これは、透過率には影響を及ぼさない程度の凝集が溶液中で起こっているためである