

フィールド・フロー・フラクショネーションとMALSによるポリウレタンエマルジョンの粒子サイズと構造の測定評価

一般情報

ID0017

アプリケーション：ポリマー

テクノロジー：AF4-MALS-DLS

機器構成：Postnova AF2000, PN3621 MALS, PN3700 DLS

キーワード：Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation, Polymer, Polymer Emulsions, Polyurethane, Multi Angle Light Scattering, Dynamic Light Scattering

はじめに

ポリウレタンは、塗料、コーティング、エラストマー、絶縁体、発泡体など、世界で最も広い用途で使用されているポリマーの1つで[1]あり、化学構造を変化させて最終用途向けの様々な特性を持たせることができます。これは、ポリマーから生成されるエマルジョンは非常に広い範囲のサイズ分布を持っている可能性を示唆し、バッチ式の光散乱法による特性評価では困難な場合があります。このアプリケーションでは、非対称フロー・フィールド・フロー・フラクショネーション（AF4）にMALSとDLSを接続して、3つのポリウレタンエマルジョンサンプルの分離分析を行いました。AF4チャネルの概略図を図1に示します。クロスフローとチャネルフローの組み合わせにより、サンプルはサイズで分離され、小さい粒子は大きい粒子より早く溶出します。MALSデータは、ポリマー分子の慣性半径(R_g)を測定し、DLSは流体力学的半径(R_h)を測定します。これら2つの測定値を組み合わせて、 R_g / R_h の比率を計算することで、粒子の形状と密度に関する情報を取得できます。

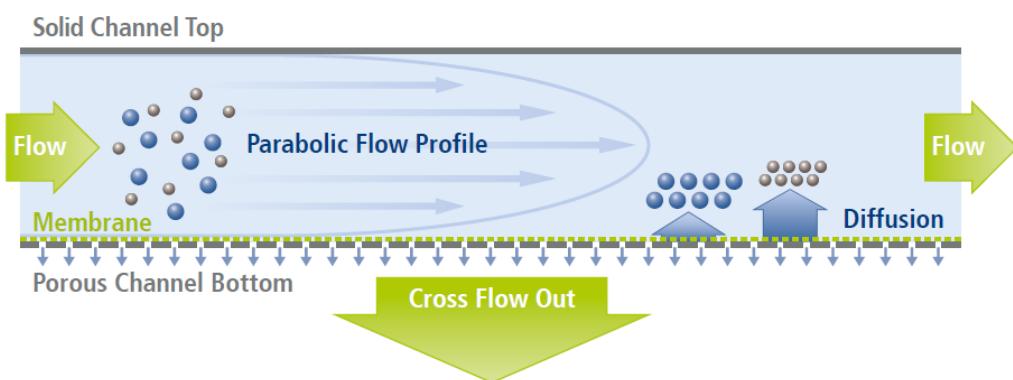


図1: AF4原理の概略図

測定詳細と結果

初期濃度 35wt% の 3 つのポリウレタンエマルジョンを、分析するために約 0.1wt% に希釈しました。エマルジョンをサイズで分離して特性評価を行うために、AF4 システムに MALS および DLS を接続しました。サンプル安定性とシステム消毒として機能するイオノン強度を持つ pH 7.3 の 3 mMNaN₃ aq. をキャリア溶液として使用しました。3 つのポリウレタンサンプルの MALS 信号を図 2 に示します。Rg は図 2A に、Rh は図 2B に点としてプロットされており、1、2、3 の順番で増加していることが分かります。サンプル 3 には、Rg で約 90~110 nm、Rh で 160~200 nm のサイズの 2 番目のピークがあります。このような少量の大きな粒子が存在すると、DLS などのバッチ式光散乱法によってはサンプルサイズが実際より大きく測定されますが、FFF を使えば分離したピークの正確なサイズが測定できます。実際、3 つのサンプルはすべてサイズの分布が広く、DLS による正しい平均サイズの測定は困難です。

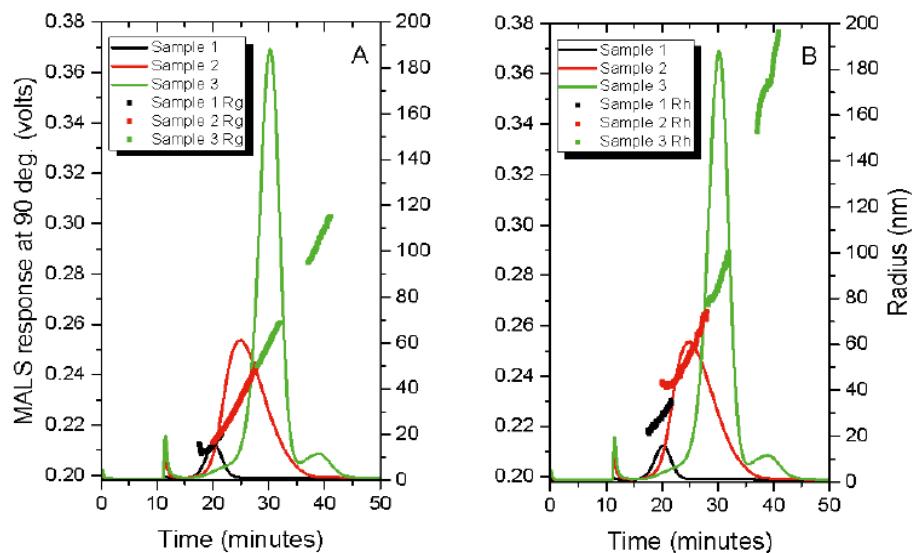


図2. MALS90°のフラクトグラム。各ピークの点がRg (図2A)とRh (図2B)を示します。

図 3 では、Rg/Rh 比が各ピークにわたってプロットされています。この比率は、粒子のサイズ/密度の関係を示しているため、構造について評価することができます。3 つのサンプルの Rg/Rh 比が異なることがわかります。これは、サンプルが同じエマルジョン粒子構造ではないことを示しており、ポリマーの化学構造が異なることを示している可能性もあります。

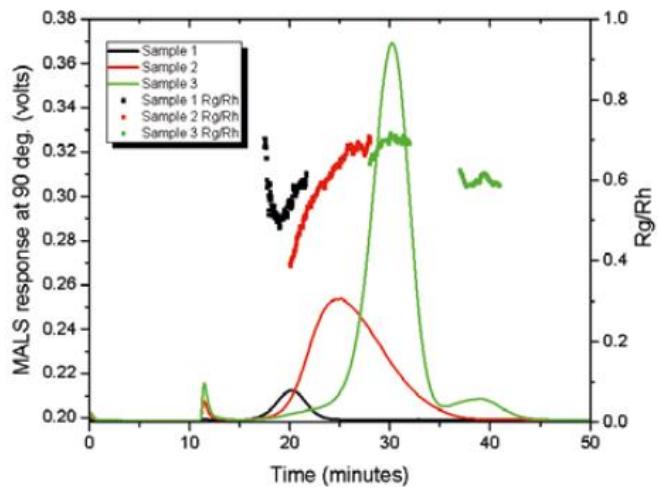


図3. 各ピークの Rg/Rh 比

サンプル 1 と 3 の Rg/Rh 比は範囲が狭く、構造が粒子サイズによって大きく変化しないことを示しています。一方、サンプル 2 は <0.4 から 0.7 までの幅広い Rg/Rh 比を示しています。これは、このサンプルの小さなエマルジョンと大きなエマルジョンが同じ構造を持たないことを示しています。また、サンプル 3 では、39 分の保持時間で観察された少量の大きなサイズの粒子は、メインピークと同じ Rg/Rh 比を持たないことがわかります。これは、 Rg/Rh 比がメインピークより小さくなっているため、メインピークからの粒子の凝集ではなく、異なる粒子構造であることを示しています。

まとめ

このアプリケーションより、AF4-MALS-DLS がポリマーエマルジョンの分析において、粒子の実際のサイズおよび構造を評価できる効果的なツールであることが示されました。

参考文献

- [1] J. Akindoyo, M. Beg, S. Ghazali, M. Islam, N. Jeyaratnam, Y. Ar. RSC Advances, 2016, 6, 114453-114482.