

MALSと粘度検出器を用いた サーマルFFFによる二次元ポリマー分離

一般情報

ID0060

アプリケーション： ポリマー

テクノロジー： TF3-MALS-VISCO-ELSD

機器構成： TF2000 Thermal FFF、 PN3310 Viscometer、 PN3621 MALS
PN3510 ELSD

キーワード： TF3、 MALS、 粘度計、 ポリマー分析、 分子量、 分子構造、 分岐度

はじめに

サーマルFFF(TF3)は高分子、または複雑なポリマーの分子量および分子量分布を評価するのに適した方法です[1]。よく知られているGPC / SEC技術とは対照的に、TF3は充填カラムを使用せずチャネルでポリマーを分離します。これにより分離中の剪断力が非常に低くなり、分子量の分離限界が高くなります。TF3はモル質量が約10 kDaから100 MDaのサンプルを分離でき、流体力学的サイズと熱拡散係数の両方でサンプルを分離するため、1つの機器内で二次元の分離と見なすことができます。

一回の測定で得られる情報

一回の測定から得られる情報量は適切な検出器を接続することで最適化できます[2]。MALSはサンプルの絶対モル質量を [3]、粘度計はサンプルの極限粘度を測定します。サンプルのモル質量に対して極限粘度をプロットすることにより、Mark-Houwinkプロットが作成できます。Mark-Houwinkプロットは、ポリマーサンプル間の構造の違いを明確に示すため、ポリマー分析で最も重要な構造プロットです。線形構造のポリマーは線形のMark-Houwinkプロットを、分岐ポリマーは非線形プロットを形成します。次に、Zimm-Stockmayer理論を使用して、スターまたはランダムに分岐したポリマーサンプルの分岐の絶対数を計算できます[4]。

サーマルFFF

TF3の分離方法は、分離チャネルの上部ホットプレートと下部コールドプレートの間の温度勾配の適用に基づいています。これにより、分離チャネル全体で最大120°Cの温度勾配を実現できます(図1)。この温度勾配フィールド内では流体成分のサイズが異なるだけでなく、熱拡散係数も異なるため、溶出中にサンプル成分が分離されます。TF3は有機溶媒中で合成ポリマーの分離に適した方法です。代表的なアプリケーションの例はTHFでの合成ゴムと天然ゴムのサンプルの分離と特性評価です。



図1：TF2000 サーマル FFF

MALS

MALSは21の異なる散乱角度で散乱光を測定/プロットし(図3)、理論的なデータである散乱角度0度を計算することで、ポリマーサンプルの絶対分子量と慣性半径を測定できます。

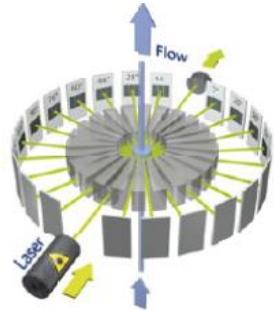


図3：MALSの原理

粘度検出器

粘度計はTF3から溶出するポリマーサンプルの極限粘度(η_{sp})を測定します。これは、リファレンス流路とサンプル流路の粘度の差を測定するホイーストンブリッジの原理に基づくバランスのとれた4つのキャビラリーを使用して行われます(図5)。

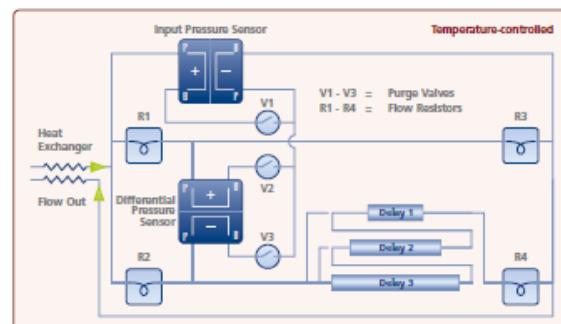


図4：粘度検出器の原理

結果

MALSおよび粘度計はポリマーサンプルの絶対分子量分布と極限粘度分布を提供します。これらの2つの検出器に加えて、1つ以上の濃度検出器、通常はRI検出器、UV検出器、またはELSD検出器を使用してポリマーサンプルの濃度を測定します。濃度検出器は、ポリマーサンプルの回収率の計算にも使用できます。この例では、マルチ検出器TF3-MALS-VISCO-ELSD構成を使用して、天然ゴムサンプルの分子構造を調査しました。図5は、分子量が250.000 g / molで、多分散性指数が2.5の線形ブロードポリスチレンサンプルの各検出器のフラクトグラムです。線状ポリスチレンのサンプルと比較した天然ゴムのサンプルの分岐構造も示しています(図6)。

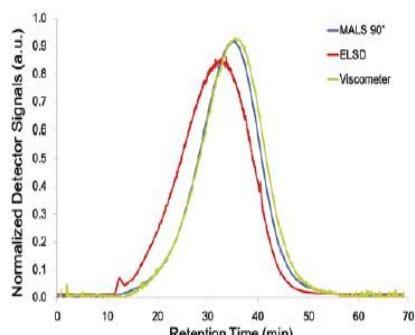


図5：幅広い分布を持つ線状ポリスチレンサンプルのTF3 フラクトグラム (青：MALS、赤：ELSD、緑：粘度計)

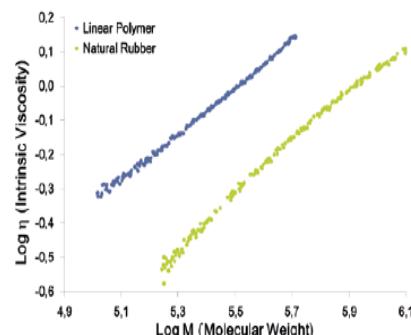


図6：線状ポリスチレン(青い線)とわずかに分岐した天然ゴムのサンプル(緑の線)のMark-Houwink-Plot

まとめ

サーマルFFF(TF3)は高分子または複雑なポリマーサンプルを分離するのに適した手法です。 MALSや粘度計などの検出器と組み合わせて使用することで、これらの複雑なポリマーサンプルの性質を理解するためには不可欠なツールとなります。

参考文献

- [1] Thompson G.H., Myers M.N, and Giddings J.C., *Analytical Chemistry*, 1969, 41, 1219-1222.
- [2] Muza U.L., Pasch H., *Analytical Chemistry*, 2019, 91(10), 6926-6933.
- [3] M. Martin, Hes, J, *Chromatographia*, 1984, 15, 426-432.
- [4] Zimm, B.H., Stockmayer, W.H., *The Journal of Chemical Physics*. 1949, 17, 1301-1314.