

サーマルFFFとMALSによるポリアクリレートの分子量と構造の評価

一般情報

ID0065

アプリケーション： ポリマー

テクノロジー： TF3-MALS-RI

機器構成： Postnova TF2000 Thermal FFF, PN3621 MALS, PN3150 RI

キーワード： Thermal Field-Flow Fractionation, MALS, ポリマー, ポリアクリレート, アクリル酸, 架橋

はじめに

アクリルポリマー（ポリアクリレート）は、塗料やコーティングなど、多くの製品で広く使用されています。ポリマーは多くの場合、モノマー単位の複雑な組み合わせであり[1]、架橋または分岐の程度によってポリマーの物理的特性が決まります。このアプリケーションでは、アクリルポリマーの特性評価にサーマルフィールド・フロー・フラクショネーション（TF3）を使用しました。TF3では、チャネルに垂直な温度勾配を適用することにより、分離フィールドを発生させます。チャネル上部の壁が加熱され、下部の壁が冷却されて、熱拡散によってポリマーは低温の壁に向かって移動します。小さなポリマーは大きなポリマーよりも層流の速い上部に拡散し、より早く溶出されます[2]。TF3チャネルの概略図を図1に示します。

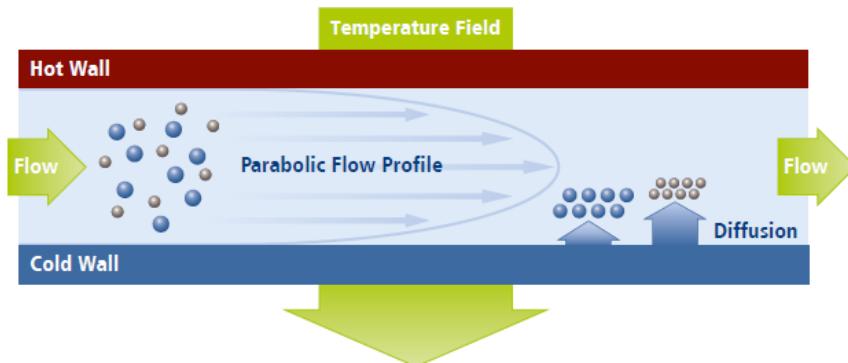


図 1: TF3 チャネルの概略図

TF3にMALSとRI検出器（TF3-MALS-RI）を接続することにより、3つの異なるアクリルポリマーの分子量分布や慣性半径を測定しました。さらに、分子量の対数（ $\log M$ ）と慣性半径の対数（ $\log R_g$ ）をプロットすると、コンフォメーションプロットが得られ、これによりポリマーの架橋度を推測する事ができます。

測定詳細と結果

ポリマーの分離分析を行うために、TF3システムに慣性半径 (R_g) を測定するための MALS21角度と、MALSと組み合わせて分子量を測定するためのRI検出器を接続しました。(溶媒はTHF。) 図2は、MALS信号を実線で示したフラクトグラムと、MALS信号とRI信号から計算された分子量を示しています。3つの異なるサンプルの溶出順序は分子量の単純な傾向には従っておらず(おそらく、サンプル内の不純物レベルが異なるため[3,4])、各サンプルの良好な分離が観察され、3つのサンプルの平均分子量は、13MDa、56MDa、93MDaと大きく異なることがわかりました。

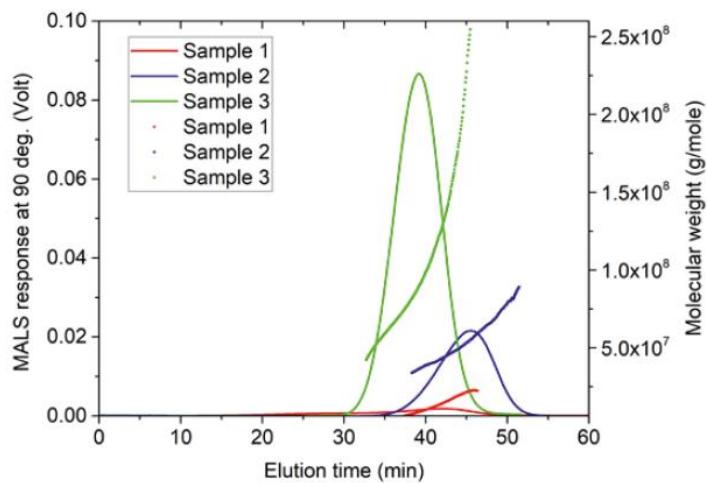


図 2: TF3 で分離した 3 つのアクリレートサンプルのフラクトグラム。MALS90° の信号(線)、分子量(点)。

図3は、慣性半径をプロットしたMALS信号のフラクトグラムを示しています。観察されたポリマーサイズは半径75 nmを超えており、サイズ排除クロマトグラフィーでは十分に分離されない可能性がありますが、TF3では簡単に分離できます。サンプルの平均慣性半径は、分子量と同じ傾向に従わず、測定サイズはそれぞれ111 nm、91 nm、68 nmでした。

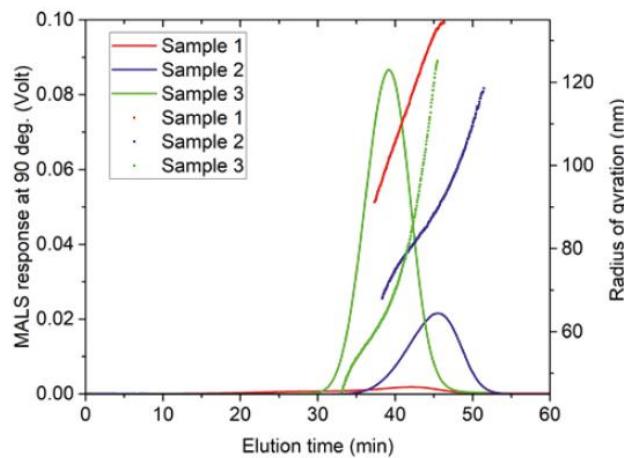


図 3: TF3 で分離した 3 つのアクリレートサンプルのフラクトグラム。MALS90° 信号(線)、慣性半径(点)。

図4では、分子量の対数 ($\log M$) と慣性半径の対数 ($\log R_g$) をプロットしています。0.33の傾きは、分子の架橋度が高く、球状であることを示唆しています。ランダムコイル状は、約0.5~0.6の傾きを持ち、1以上の値などの急勾配は、棒状を示します。分子量が増加しているにもかかわらず、半径がそれほど速く増加しない場合、3次元すべてに成長し、球状になると考えられます。サンプル1は球状であり、高度に分岐または架橋している可能性が高いことがわかります。一方、サンプル2と3は架橋度が低く、ランダムコイル状である可能性があります。この形状に関する情報は、ポリマーの物理的特性に影響を与えるため、非常に重要です。

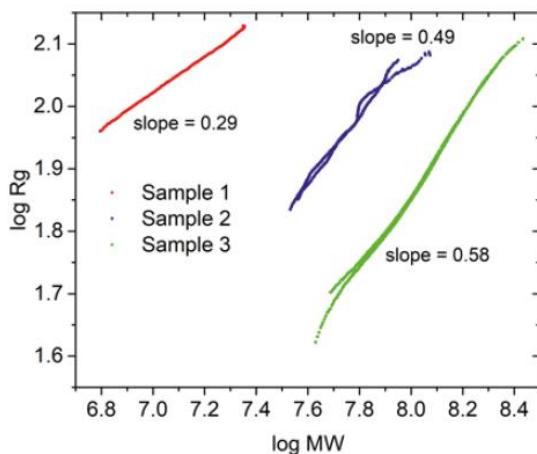


図4: コンフォメーションプロット、 $\log MW$ を $\log R_g$ に対してプロット。

まとめ

本アプリケーションから、TF3-MALS-RIは大きなポリマーを分離し、分子量(MW)と慣性半径(R_g)を測定できることがわかりました。ほとんどのクロマトグラフィーカラムでは、この大きさのポリマーの一部もしくは全てがフィルターで除去されるため、サイズと分子量の分布が正しく測定できません。また、これらのデータは、TF3-MALSを使用してポリマーの形状を解明することもでき、形状が異なるポリマーは物理的特性の差異を持つ理由を推測することを可能にします。

参考文献

- [1] <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyacrylate%20type.html>.
- [2] G. Greyling, H. Pasch, Thermal Field-Flow Fractionation of Polymers, 2019, Springer International Publishing.
- [3] M. E. Schimpf and J. C. Giddings, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1990, 28, 2673-2680.
- [4] M. E. Schimpf and J. C. Giddings, Macromolecules, 1987, 20, 1561-1563.