

【技術資料】 高温 GPC(SEC)-FTIR による高分子の解析

～ポリエチレン/ポリスチレン ブレンド試料の分子量測定～

概要

GPC(SEC)-FTIR 法を用い、特定の官能基に由来する赤外吸収ピークに着目すれば、ブレンド試料中の特定成分のみの平均分子量や分子量分布を求めることが可能となります。ここでは、ポリエチレン/ポリスチレン ブレンド試料の分子量測定を行った例をご紹介します。

内容のご紹介

一般的な GPC 装置で用いられている RI 検出器 (示差屈折計) は、試料と溶離液 (溶媒) との屈折率差に基づいて試料濃度を検出するため、溶離液よりも屈折率が高い試料 (屈折率濃度増分; $dn/dc > 0$) のピークは正側に検出されますが、溶離液よりも屈折率が低い試料 ($dn/dc < 0$) のピークは負側に検出されます。

従って、もし dn/dc が正・負となる複数の成分がブレンドされている試料を GPC 測定した場合、良好な溶出ピークが得られない場合があります。その例として、ポリエチレン (PE; $dn/dc < 0$) とポリスチレン (PS; $dn/dc > 0$) をブレンドした試料の高温 GPC (検出器: RI 検出器, 溶離液: 1,2,4-トリクロロベンゼン) によるクロマトグラムを図 1 に示します。この試料の場合、通常の高温 GPC 測定では平均分子量や分子量分布を計算することができません。

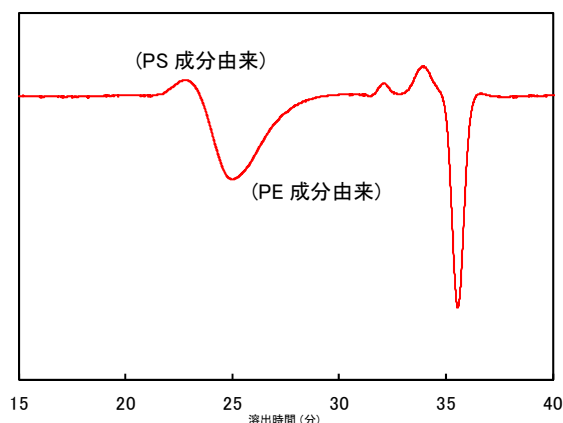


図 1 PE/PS ブレンド試料の高温 GPC クロマトグラム
(検出器: RI 検出器, 溶媒: 1,2,4-トリクロロベンゼン, カラム温度: 140°C)

このような場合には、高温 GPC-FTIR を用いることにより、PE、PS それぞれの平均分子量を求めることができます。以下にその例を示しました。

1. 試料 : 市販の PE と PS のブレンド試料 (50:50 (wt%/wt%))
2. 分析条件
装置 : HLC-8121GPC/HT (東ソー製) + Avatar370 (Thermo Nicolet 製)
カラム : TSKgel GMH_{HR}-H(20)HT (7.8mm ϕ \times 30cm) 2 本 (東ソー製)
溶離液 : 1,2,4-TCB
カラム温度 : 140°C

3. 結果

高温 GPC-FIR により得られた 3D-クロマトグラムを図 2 に示します。ここでは、PE と PS のメチレン基に由来する 2926cm^{-1} の吸収ピークと、PS のベンゼン環に由来する 3026cm^{-1} の吸収ピークによる溶出ピークが検出されました。

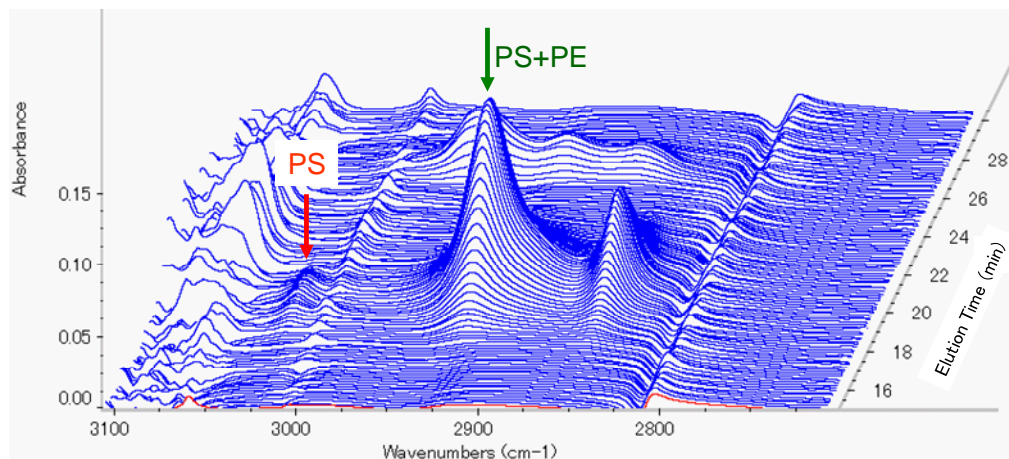


図 2 PE/PS ブレンド試料の 3D-クロマトグラム (波数-溶出時間-吸光度)

図 2 に基づいて分子量計算を行い、得られた PE、および PS の分子量分布曲線を図 3、4 に、平均分子量を表 1 に示します。なお今回は、それぞれの単独試料も分子量測定を行って結果を比較しました。

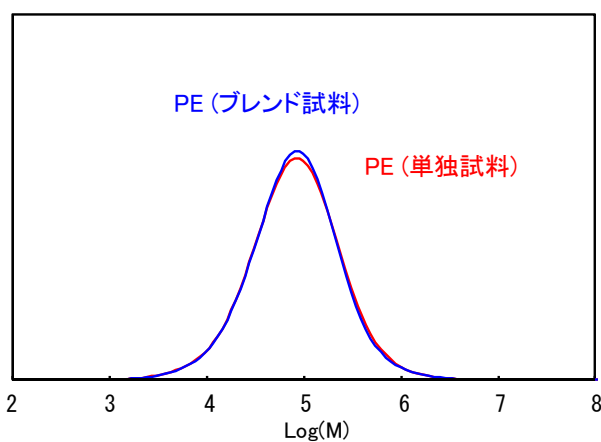


図 3 PE/PS ブレンド試料中 PE 成分の微分分子量分布曲線

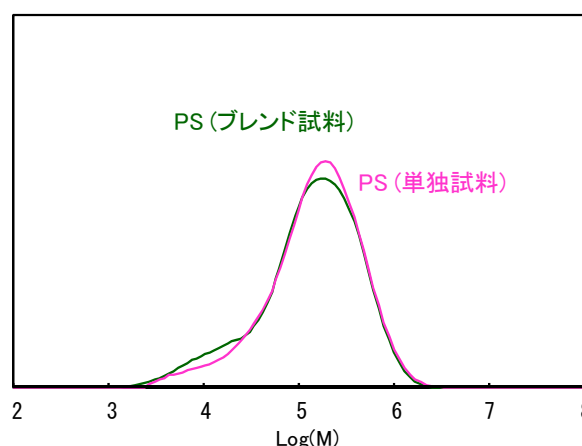


図 4 PE/PS ブレンド試料中 PS 成分の微分分子量分布曲線

表 1 平均分子量計算結果(値は標準 PS 換算値)

	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
	($\times 10^4$)			
PS (単独試料)	6.4	24	46	3.7
PS (ブレンド試料)	5.1	23	46	4.4
PE (単独測定)	4.6	14	40	3.0
PE (ブレンド試料)	4.6	14	41	3.0

表 1 より、今回得られた PE/PS ブレンド試料中の PE、PS の平均分子量は、それぞれを単独で測定して得られた平均分子量と非常に良い一致を示していることが分かります。なお、図4で両者の誤差がやや大きかった理由は、ブレンド試料では PS の濃度が 1/2 になったため、強度の低いベンゼン環由来のピークでは誤差が大きくなったためと考えられます。

高温 GPC-FTIR を用いることにより、通常の高温 GPC 測定では困難な、PE/PS ブレンド試料中の PE、PS それぞれの平均分子量を求めることが可能となります。今回の例は、 dn/dc が正・負で異なるポリマーブレンド試料だけでなく、同様に dn/dc が正・負で異なるモノマー単位から構成された共重合体(例:エチレン-スチレン共重合体)の分子量測定でも有効となります。

適用分野 : GPC / 材料キーワード : PE, PS, ポリエチレン, ポリスチレン