

【技術資料】GPC-熱分解-GC/MSによる共重合組成の分子量依存性解析

① スチレン-メタクリル酸メチル共重合体

概要

GPC(もしくはSEC;サイズ排除クロマトグラフィー)と熱分解(Py)-GC/MSを組み合わせることで、共重合組成の分子量依存性が評価可能です。ここでは、スチレン(St)-メタクリル酸メチル(MMA)共重合体に適用した例を紹介します。

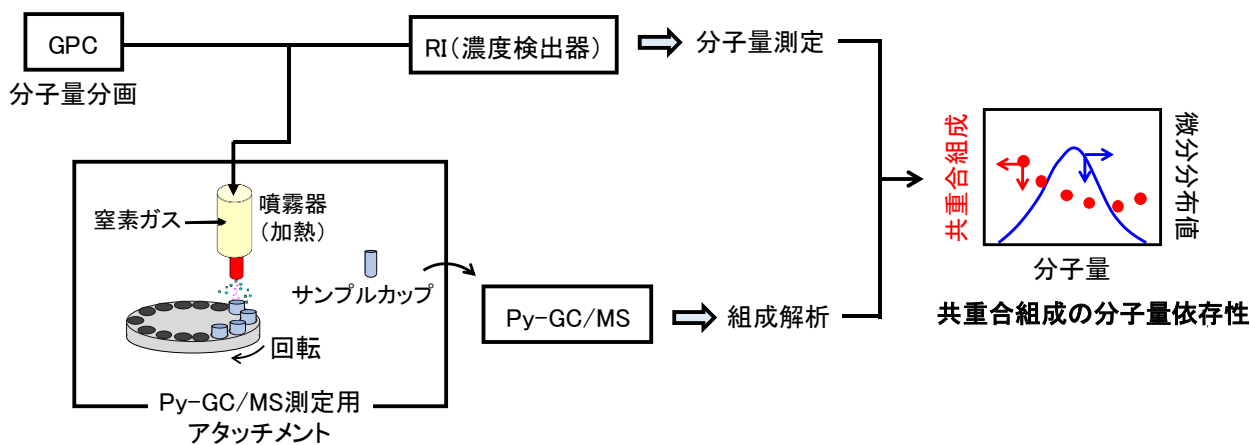
試料

- ・St-MMA ランダム共重合体 (St mol% = 41) $M_w = 1.3 \times 10^5$

分析方法

GPC-Py-GC/MSを用いた解析フローを【図1】に示します。GPCカラムによって分子量毎に分画した成分を、RI検出器(濃度検出器)とPy-GC/MS測定用アタッチメントへ分岐させます。

RI検出器を元に算出した分子量分布と、Py-GC/MSから解析した組成比を組み合わせることで、分子量毎の共重合組成が評価できます。



【図1】 GPC-Py-GC/MSを用いた解析フロー

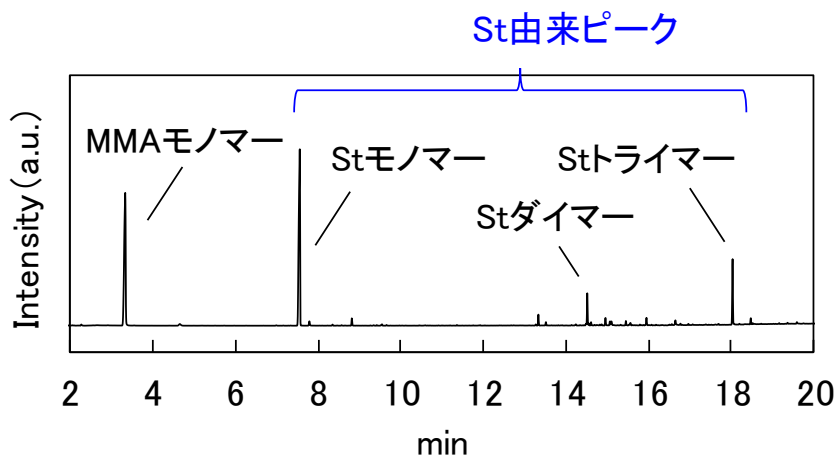
組成解析用検量線の作成

分子量分画した共重合体のモノマー組成を見積もるため、PSt、PMMA ホモポリマーを任意の割合で混合した PSt/PMMA ブレンド試料を用いて検量線を作成しました。

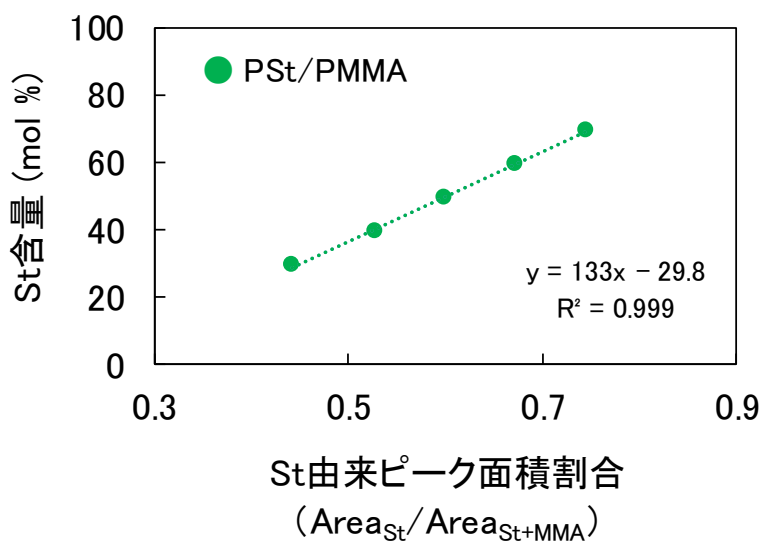
PSt/PMMA = 50/50 (wt.%) のパイログラムを【図 2】に示します。PSt/PMMA 由来ピークのうち、St 由来ピークの面積割合 ($\text{Area}_{\text{St}}/\text{Area}_{\text{St+MMA}}$) を以下の式に従って算出しました。 $\text{Area}_{\text{St}}/\text{Area}_{\text{St+MMA}}$ を横軸に、混合比を元に算出した PSt/PMMA の St 含量を縦軸にとることで検量線を作成しました【図 3】。

$$\text{St 由来ピーク面積割合} = \frac{\text{Area}_{\text{Stモノマー}+\text{Stダイマー}+\text{Stトライマー}}}{(\text{Area}_{\text{St}}/\text{Area}_{\text{St+MMA}}) \times \text{Area}_{\text{MMAモノマー}+\text{Stモノマー}+\text{Stダイマー}+\text{Stトライマー}}}$$

検量線は良好な直線性を示し、St 含量の定量に有用であることが確認されました。



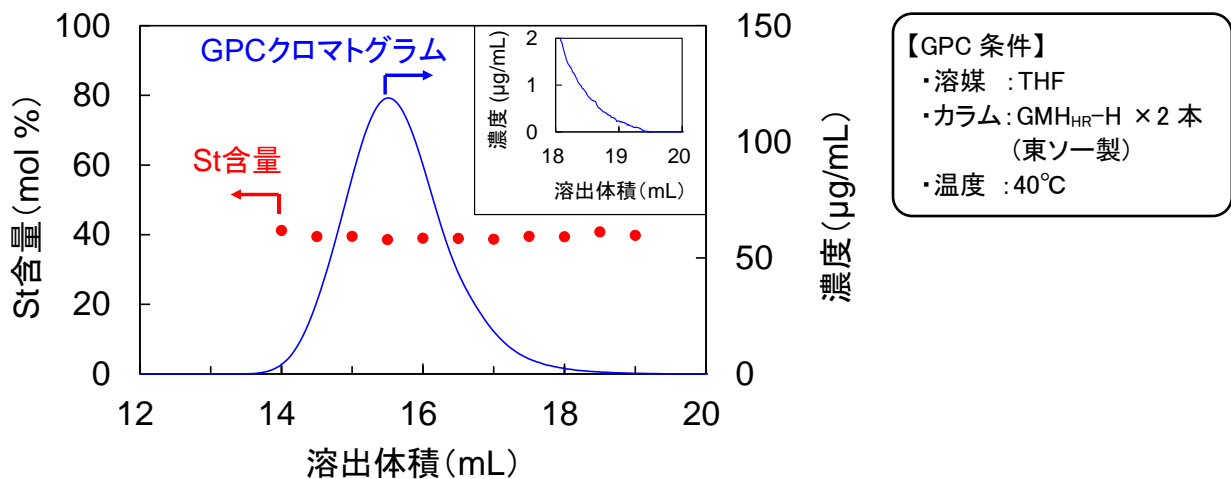
【図 2】 PSt/PMMA = 50/50 (wt.%) のパイログラム



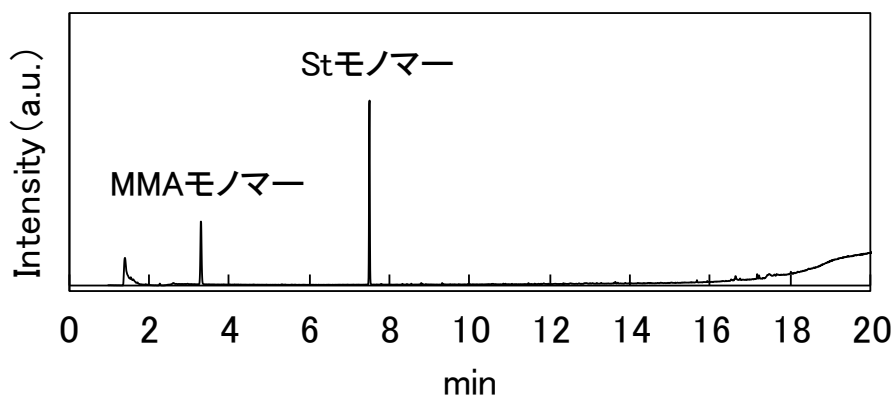
【図 3】 PSt/PMMA 組成の検量線

分子量分画物の組成解析

GPC クロマトグラム、及び分子量分画成分の St 含量を【図 4】に示します。【図 5】に、溶出体積約 19 mL の分画成分のパイログラムを示します。GPC クロマトグラムから見積もった約 19 mL の濃度は、約 0.3 $\mu\text{g/mL}$ (約 0.3 ppm) と非常に低いものの、Py-GC/MS では十分な強度のモノマーピークが検出されました。従って、Py-GC/MS では GPC ピークの裾野に当たる低濃度領域においても、精度よく共重合組成が評価可能と考えられます。

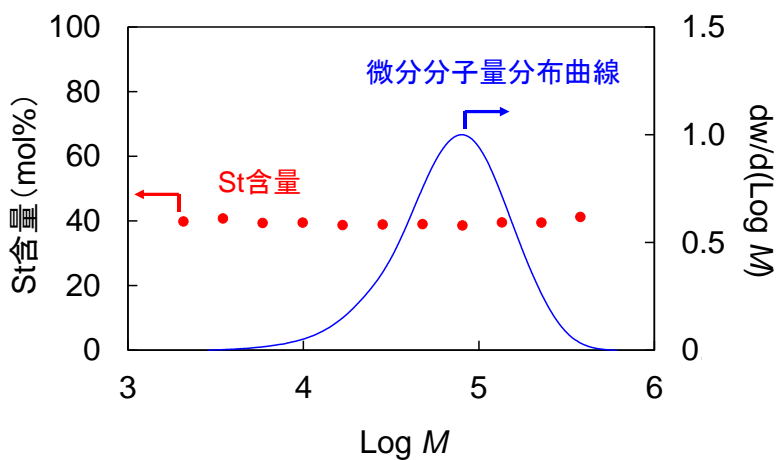


【図 4】 GPC-Py-GC/MS から得た GPC クロマトグラム、及び分子量分画成分の St 含量
(試料: St-MMA ランダム共重合体)



【図 5】 溶出体積約 19 mL の分画成分のパイログラム

【図 6】に、微分分子量分布曲線と共重合組成の重ね書きを示しました。これより、共重合組成の分子量依存性を視覚的に把握することができます。本試料は分子量によらず一定の組成であることが示されました。



【図 6】 共重合組成の分子量依存性(試料: St-MMA ランダム共重合体)

まとめ

GPC と Py-GC/MS を組み合わせることで、共重合組成の分子量依存性を把握することができました。本手法では、濃度の低い GPC ピークの裾部分においても精度良いデータが取得可能です。

参考文献

- 1) Py-GC/MS 測定用アタッチメント(株式会社エス・ティ・ジャパン)

https://www.stjapan.co.jp/web_news/201803/PGC-MS_application_note.pdf

適用分野：プラスチック・ゴム

キーワード：スチレン-メタクリル酸メチル共重合体