

【技術資料】 GPC-熱分解 GC/MS と GPC-FTIR の解析結果比較 ～共重合組成の分子量依存性～

概要

溶媒蒸発型 GPC-Py-GC/MS と GPC-FTIR は、どちらも分子量毎の共重合組成解析が可能です。それぞれの特徴を理解し、目的に応じて使い分ける必要があります。

ここでは、スチレン(St)-メタクリル酸メチル(MMA)共重合体について、各分析法から得た共重合組成解析結果を比較し、それぞれのメリットとデメリットを紹介します。

試料

・評価試料

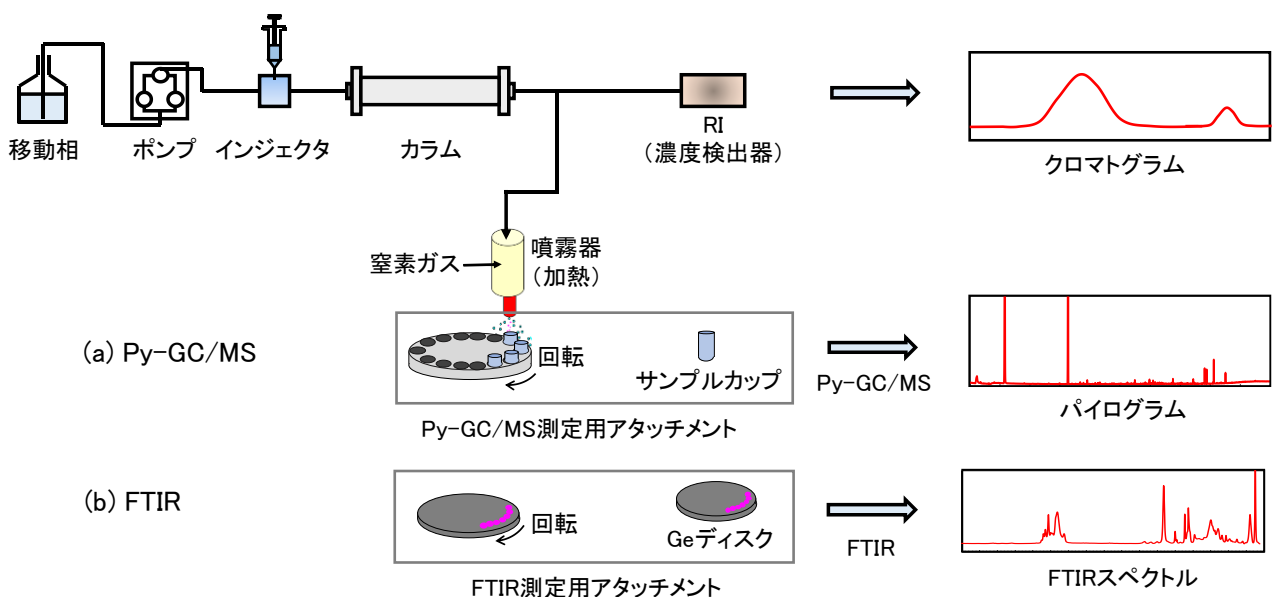
St-MMA ランダム共重合体 (St mol% = 41) $M_w = 1.3 \times 10^5$

・検量線用試料

Py-GC/MS	PSt、PMMA ホモポリマーを所定の割合でブレンド
FTIR	組成既知の St-MMA 共重合体

分析方法

【図1】に装置の模式図を示します。GPC-Py-GC/MS と GPC-FTIR は、同じ溶媒蒸発型ユニットを用いてカラム通過後の試料溶液を分子量毎に分画します。分子量分画後、(a) Py-GC/MS ではパイログラムのピーク面積割合を元に共重合組成を算出する一方、(b) FTIR では、FTIR スペクトルの吸光度比を元に共重合組成を算出します。

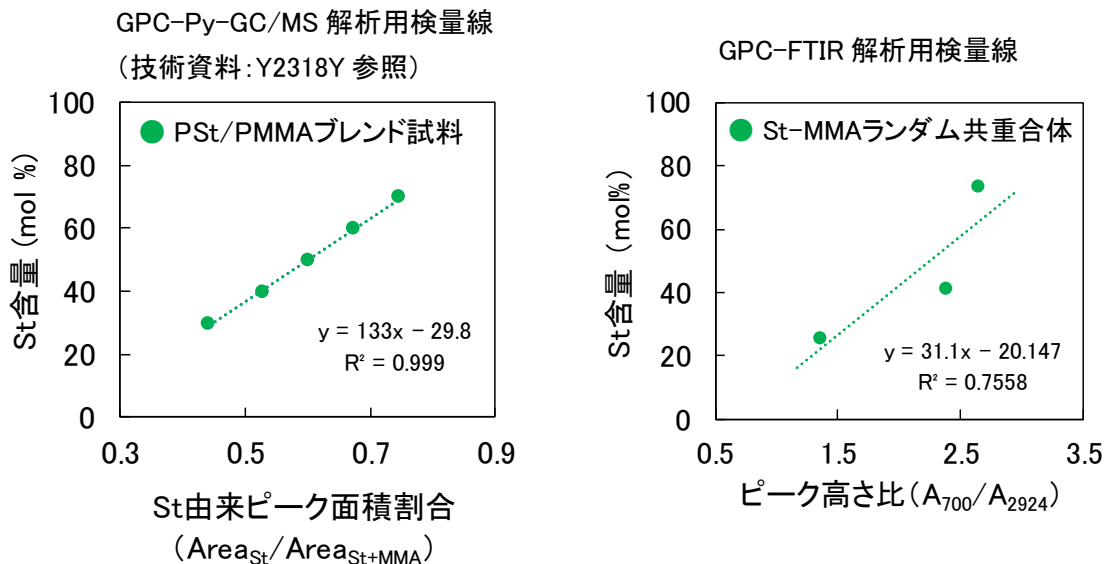


【図1】 溶媒蒸発型 GPC-Py-GC/MS、GPC-FTIR 模式図

組成解析用の検量線

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には検量線が必要となります。作成した検量線を【図 2】に示します。GPC-Py-GC/MS の解析には PSt 及び PMMA のホモポリマーを、GPC-FTIR の解析には組成既知の St-MMA ランダム共重合体を用いて検量線を作成しました。

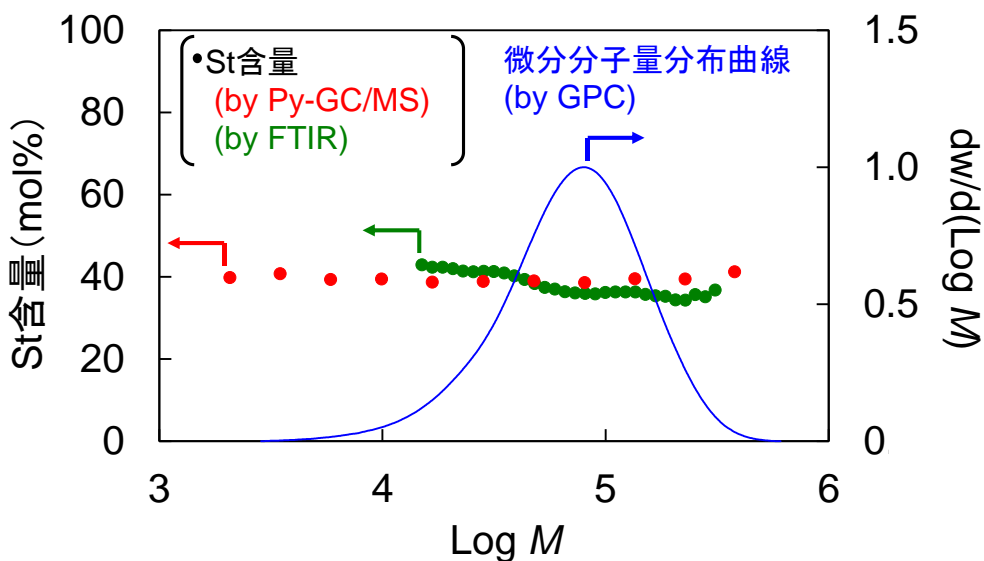
GPC-Py-GC/MS の方がより良い直線性が得られ、定量精度が高いことが分かります。



【図 2】 PSt/PMMA 組成の検量線

各分析法から得た共重合組成解析結果の比較

【図 3】に、GPC-Py-GC/MS と GPC-FTIR からそれぞれ得た、St 含量の分子量依存性を示します。



【図 3】 各分析法から得た共重合組成の分子量依存性解析結果の比較
(試料: St-MMA ランダム共重合体)

いずれの分析法においても、St 含量は分子量によらず約 40mol%程度であることがわかりました。一方、2 つの分析法を比較すると、GPC との連携装置によって、データの質に違いが見られます。

(a) Py-GC/MS

感度に優れており、「GPC ピーク裾部(低濃度領域)の共重合組成」が取得可能。

(b) FTIR

クロマトグラムの時間軸に対して「共重合組成の連続データ」が取得可能。

上記以外に、分析法の違いとして、Py-GC/MS は熱分解過程で変性する試料には対応不可能であること、FTIR の方が短時間で測定できることなどが挙げられます。

まとめ

GPC-Py-GC/MS と GPC-FTIR では、どちらも共重合組成の分子量依存性を解析できますが、それぞれメリットとデメリットがあるため、目的に応じて使い分ける必要があります。

【表 1】に GPC-Py-GC/MS と GPC-FTIR のメリットとデメリットを示します。

【表 1】 GPC-Py-GC/MS と GPC-FTIR のメリットとデメリット

GPC との連携装置	メリット	デメリット
Py-GC/MS	<ul style="list-style-type: none"> 高感度(FTIR の約 10 倍)。 組成比の定量精度が高い。 	<ul style="list-style-type: none"> 熱分解で変性する試料には対応困難。 1 回の測定で得られる分画数は数分画程度。 分画物の Py-GC/MS 測定に時間を要する。
FTIR	<ul style="list-style-type: none"> 熱に不安定なポリマーでも対応可。 共重合組成の連続データが取得可。 測定時間が短い。 	<ul style="list-style-type: none"> GPC ピークの裾部分は感度不足により組成解析困難。 組成比の定量精度は Py-GC/MS と比較すると低い。

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、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル