

JMS-T100GC “AccuTOF GC”を用いた FD 法によるブロック共重合体解析

【はじめに】

JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて、市販の PO (polyoxypropylene) –EO (polyoxyethylene) からなるブロック共重合体を FD 法に測定し、得られた質量スペクトルを用いたタイプ分析を実施した。

【試料及び条件】

試料

Poly (ethylene glycol) –*block*– poly (propylene glycol) –*block*–
poly(ethylene glycol) $M_n = 1100$ (ALDRICH)、50 mg/mL(THF)

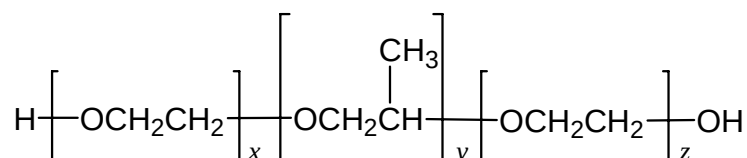


Fig.1 Structural formula of sample

MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”
FD(+)条件: カソード電圧: -10 kV
エミッタ電流: 0 mA → 51.2 mA/min → 40 mA
測定質量範囲: m/z 35–1600
スペクトル記録間隔: 1.0 sec

【結果及び考察】

Fig.2 に得られた FD 質量スペクトルを示す。

m/z 1005.7 がベースイオンとして観測されており、58 u間隔($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ に相当)で m/z 947.7 や、 m/z 889.7 などが強い強度で観測されている。これらのイオンはFig.1 に示した構造における $x=0$ 、 $y=15$ 、16、17、 $z=0$ に相当するイオンである。

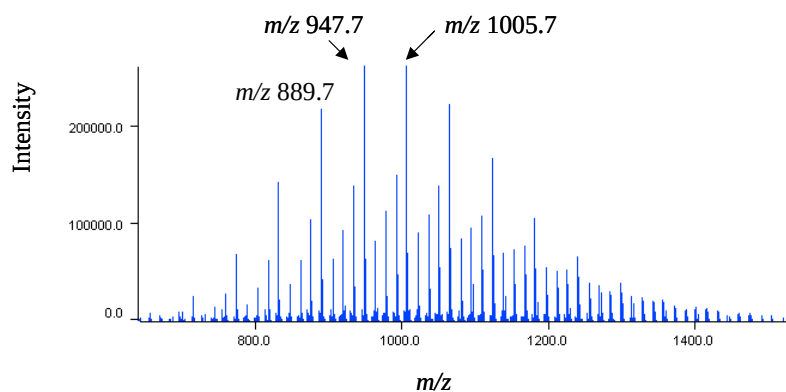


Fig.2 FD mass spectrum

今回用いた共重合体はEO-PO-EOの3元ブロック共重合体であるが、EO (polyoxyethylene) 部位が2つ存在しているので、共重合体の解析に用いた繰り返し単位の種類はPOとEOの2種類とした。タイプ分析条件は以下の通りに設定した。

《タイプ分析条件》

- ・ ソフトウェア: Polymerix (Sierra)
- ・ 繰り返し単位A: C_3H_6O
- ・ 繰り返し単位B: C_2H_4O
- ・ α 末端: H
- ・ ω 末端: OH
- ・ 付加: H
- ・ Match Tolerance: ± 0.05 u

Fig.3 は上記条件でタイプ分析を実施し、アサインされたイオン群の一部分を示している。図中のAが C_3H_6O を、Bが C_2H_4O を示しており、アルファベット後ろの数字が繰り返し単位の数を

示している。Fig.3ではAの数12~17、Bの数0~10に対応するイオン群がアサインされているのが分かる。

繰り返し単位 A(PO) 及び B(EO) の分布を表したものを Fig.4 に、また今回のタイプ分析から得られた平均分子量等の情報を Table 1 に示す。

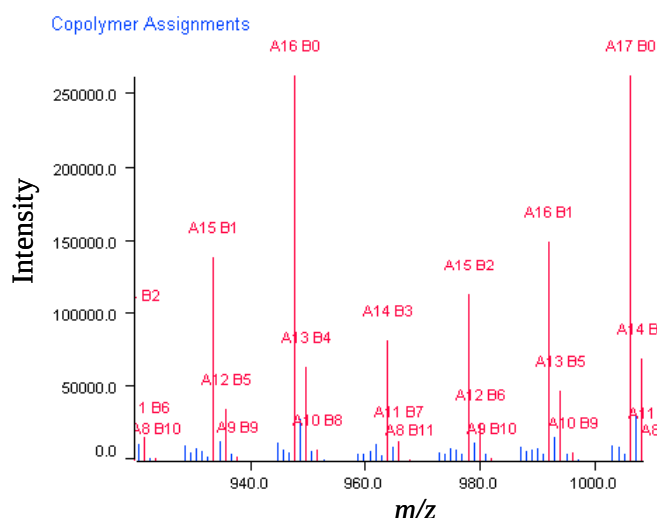


Fig.3 Type analysis assignments (m/z 920-1020)

		Copolymer Distribution												
		Repeat B												
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Repeat A	6													
	7													
	8													
	9					1.08	1.66	1.27	1.33	1.61				
	10			1.63	2.17	4.19	4.24	3.04	2.26	2.58	1.72			
	11	2.65	3.42	5.09	6.17	8.20	7.60	5.81	4.63	4.34	2.42			
	12	9.58	10.37	12.54	14.00	15.99	13.09	9.23	5.62	4.32	3.27	2.19	1.40	
	13	25.98	23.80	23.46	24.20	23.93	17.79	12.39	7.36	6.81	3.56	2.24	1.22	
	14	54.36	39.41	35.20	31.16	26.41	20.61	13.98	9.37	7.03	4.81	2.82	1.11	
	15	83.18	52.75	43.08	34.49	28.19	19.84	14.31	9.97	6.35	2.97	2.14	1.09	
	16	99.99	56.93	41.44	32.28	25.35	18.00	12.60	8.69	6.50	3.50			
	17	100.00	52.72	36.53	26.54	20.38	14.20	10.73	6.67	3.61				
	18	84.89	41.17	27.92	20.53	16.96	9.92	7.72	4.55	3.09	1.37			
	19	63.64	29.20	19.25	14.66	10.89	7.26	4.05	3.16	1.73				
	20	40.33	19.86	13.74	9.46	6.85	4.96	1.56	1.69					
	21	25.17	11.41	8.93	5.77	4.50	3.04	2.11						
	22	14.63	7.35	3.67	3.55	2.94								
	23	7.94	4.08	1.86										
	24	4.44	2.56											
	25	1.69												
	26													

Fig.4 Copolymer distribution

Table 1 Type analysis result

	M_n	M_w	M_z	PD
$(H[C_3H_6O]_n[C_2H_4O]_mOH) + H^+$	1053.2	1077.1	1100.9	1.03

FD質量スペクトルを用いたタイプ分析を行うことで、共重合体の含有成分比、成分分布、さらに数平均分子量(表中 M_n)、重量平均分子量(表中 M_w)、Z平均分子量(表中 M_z)、多分散度(表中PD; Polydispersity)などの情報を容易に得ることが可能であった。