

JMS-S3000 “SpiralTOF™-plus2.0”および“msRepeatFinder V6”を用いたEO-POコポリマーの組成解析

関連製品：質量分析計(MS)

マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析計(MALDI-TOFMS)は、ポリマーの分析において強力なツールである。MALDIはおもに1価イオンを生成するために、マスペクトル上の m/z はポリマーイオンの質量となる。高質量分解能MALDI-TOFMSを使用すれば、繰り返し単位や末端基の組成の違いによるポリマーシリーズの識別が容易に可能となり、またそれぞれの分子量分布を算出することができる。最近ではケンドリックマスディフェクト(KMD)法を用いることで、複雑な高質量分解能マスペクトルに含まれるポリマーシリーズを容易に可視化できるようになった。特に分子量が数千以上になるとMALDIと並ぶ代表的なソフトイオン化であるエレクトロスプレー(ESI)法では、多価イオンが主に生じやすいことが知られており、マスペクトルを直接解析することはもちろんKMD解析も困難になることが知られている。そのため、コポリマーの分析においては特にJMS-S3000 “SpiralTOF™-plus2.0”の高質量精度とKMD解析の組み合わせが解析が有効となる。本報告では、msRepeatFinder V6に新たに機能追加された2元系コポリマーの探索機能とその結果である重合度プロットを用いたEO-POコポリマーの組成解析について報告する。

実験

サンプルには、市販のEO-POランダムコポリマー(EO-ran-PO, $M_n \sim 2500$)および、PO-EO-POトリブロックコポリマー(PO-EO-PO, $M_n \sim 2700$, EO 40%wt)を用いた。マトリックスにはDCTBを、カチオン化剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウム(NaTFA)を用いた。マスペクトルはJMS-S3000 “SpiralTOF™-plus2.0”のSpiralTOF 正イオンモードを用いて取得した。それぞれのマスペクトルは、デアイソトープ処理を行いKMD解析に使用した。

結果

Figure 1にEO-ran-PO(a)およびPO-EO-PO(b)のマスペクトルおよびKMDプロット(Base unit PO)(c)を示す。マスペクトルから両者ともに分子量3000弱を頂点とする分子量分布をもつことがわかる。しかしマスペクトルは非常に複雑であり、そこから両者の組成の違いを理解することは困難である。そこで両者のデアイソトープ後のピークリストをKMDプロット(Base unit PO)で表示した。このプロットでは、POの分布は横軸と水平方向に、EOの分布は右斜め上方向に展開される。KMDプロットを確認すると、両者のEOとPOの分布は大きく異なっており、EO-ran-POはEOの分布がPOに比べて広く、PO-EO-POはEOとPOの分布が同程度であることが可視化できた。

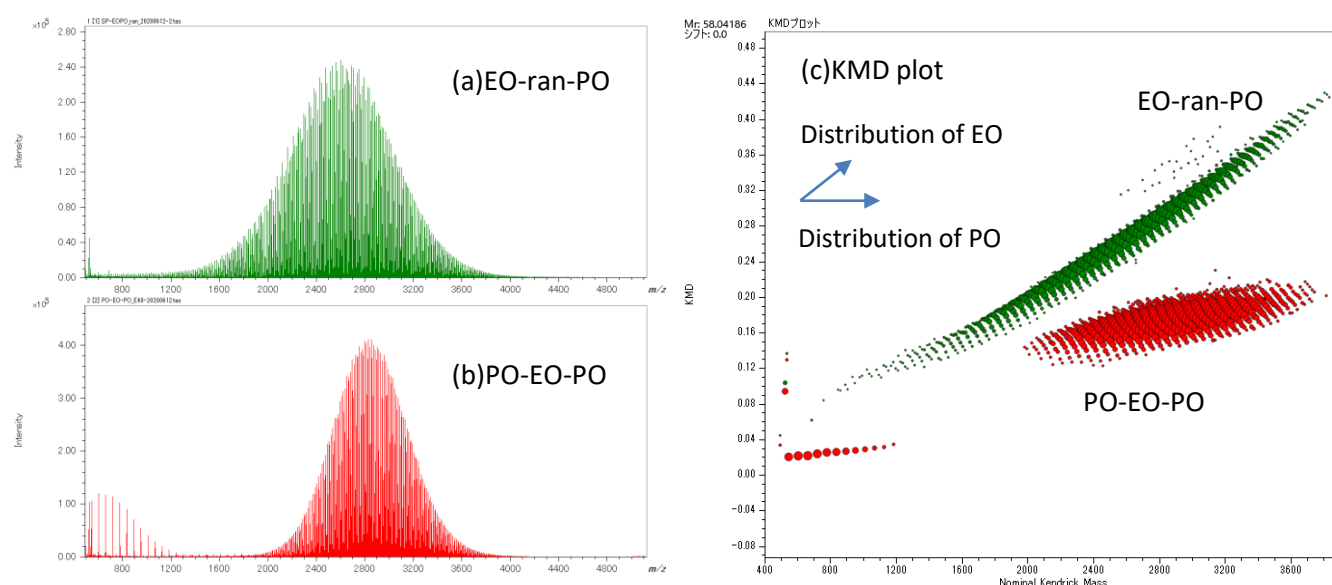


Figure 1 Mass spectra of EO-ran-PO(a), PO-EO-PO(b) and KMD plot of their deisotoped peak lists (c).

しかしKMDプロットからは、それぞれの重合度の分布はわからない。そこでmsRepeatFinder V6の新機能である2元系コポリマーの探索機能を使用した。この機能は2つのモノマーの組成、両末端基の組成、付加イオンを指定することで、ピークリストから2元系コポリマーのピークを探索する機能である。ここでは、Table1に示す条件で探索を行った。結果の1つとして重合度プロットが表示される(Figure 2)。重合度プロットは2元系コポリマーの2つのモノマーの重合度の組み合わせをプロットしたものである。Figure 2(a), (b)はそれぞれEO-ran-PO、PO-EO-POの重合度プロットであり、横軸はPOの重合度、縦軸はEOの重合度、プロットの大きさはイオン強度を示している。重合度プロットの強度分布からEOとPOのモル比や重量比もあわせて算出される。PO-EO-POにおけるEOの重量比は40%とカタログ値の記載があり、今回の結果とよく一致していることがわかった。そのため、EO-ran-POについてもその構成比が推定できると考えられる。

Table 1 Search condition for the two types of measured EO-PO copolymer

Monomer1	Monomer2	End Group Alpha	End Group Omega	Adduct Ion	Charge
C3H6O	C2H4O	H	OH	Na	+1

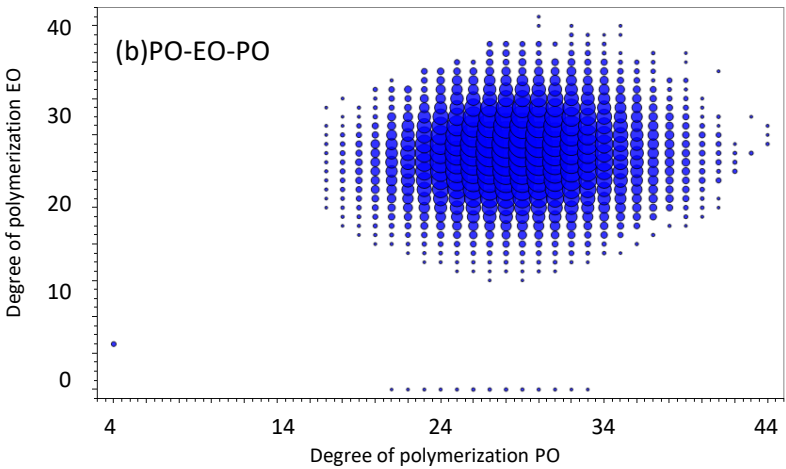
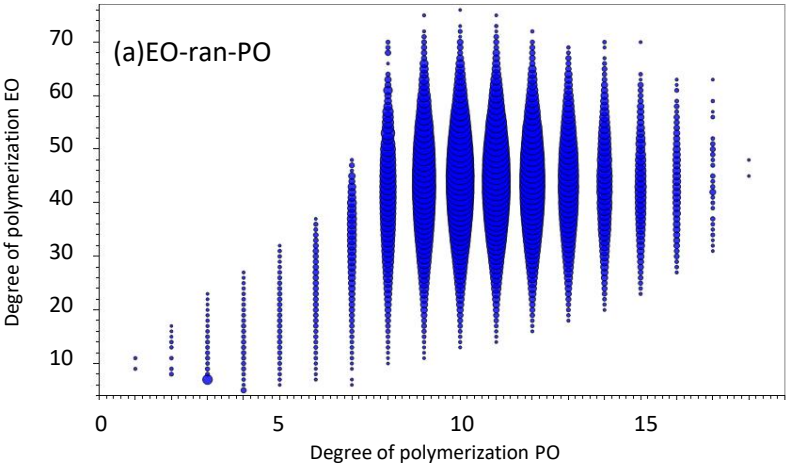


Figure 2 DP plots of EO-ran-PO(a) and PO-EO-PO(b). The molar and weight ratios are also shown.

まとめ

本アプリケーションノートでは、2種類のEO-POコポリマーについて、高分解能MALDI-TOFMSにより得られるマススペクトルをmsRepeatFinder V6の追加機能である探索機能を用いて解析を行った。重合度プロットを用いることで、コポリマーの2つのモノマーの分布を分かりやすく表示できるだけでなく、モル比と重量比を算出できることを示した。

