

JMS-S3000 “SpiralTOF™-plus 3.0”および“msRepeatFinder”を用いたEO-POコポリマーのEO/PO組成比率分析

関連製品：質量分析計(MS)

エチレンオキシド-プロピレンオキシド(EO-PO)コポリマーは、親水性のEOと疎水性のPOを組み合わせた共重合型の非イオン性界面活性剤(ノニオン性界面活性剤)のひとつである。潤滑剤、消泡剤、乳化剤、可溶化剤、洗剤、帯電防止剤などの用途で様々な分野で使用されている。EO-POコポリマーの物性は、ランダム共重合やブロック共重合といったEO/POの配列順序、付加モル数などでコントロールされている。

さて、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)は代表的なソフトイオン化の1つであり、ポリマー由来のイオンが主に1価イオンで生成するために、マスペクトル上の m/z はポリマーイオンの質量となる。高質量分解能飛行時間質量分析計(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。MSTips No. 423では、EO-POランダムコポリマー、ブロックコポリマーの構造解析をMALDI-TOFMS、溶液核磁気共鳴装置で相補的に行った。その結果、EOとPOの組成比はMALDI-TOFMSとNMRの定量分析を比較しても同様の値が得られることが分かった。本報告では、MALDI-TOFMSを用いて、6種類の異なる分子量分布、EO/PO組成をもつEO-POコポリマーのEO/PO組成比率を調べた。

実験

サンプルには、Table1に示す市販の6種類のEO-POコポリマー(末端基はすべてH/OH)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™-plus 3.0”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、msRepeatFinder V7を使用してKMD解析をおこなった。

Table 1 Information of the six EO-PO copolymers

#	1	2	3	4	5	6
Average weight(M_n)	1100	1900	2000	2000	2700	2500
EO wt%	10.0	50.0	10.0	50.0	40.0	NA

結果

Figure 1に6種類のEO-POのマスペクトルを示す。マスペクトルから分子量分布を確認することは容易である。しかしマスペクトルは非常に複雑であり、EOとPOの組成を把握することは困難である。そこでFigure 2に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。

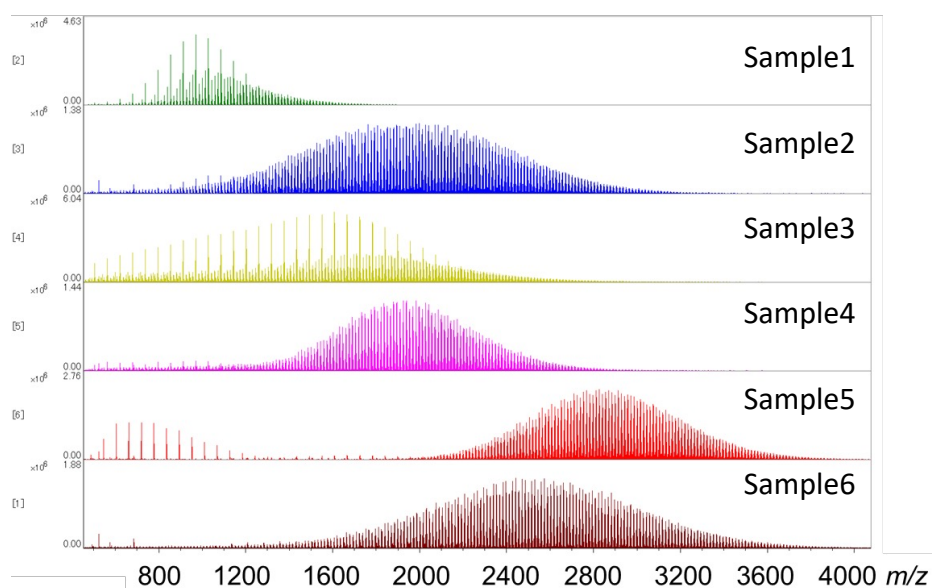
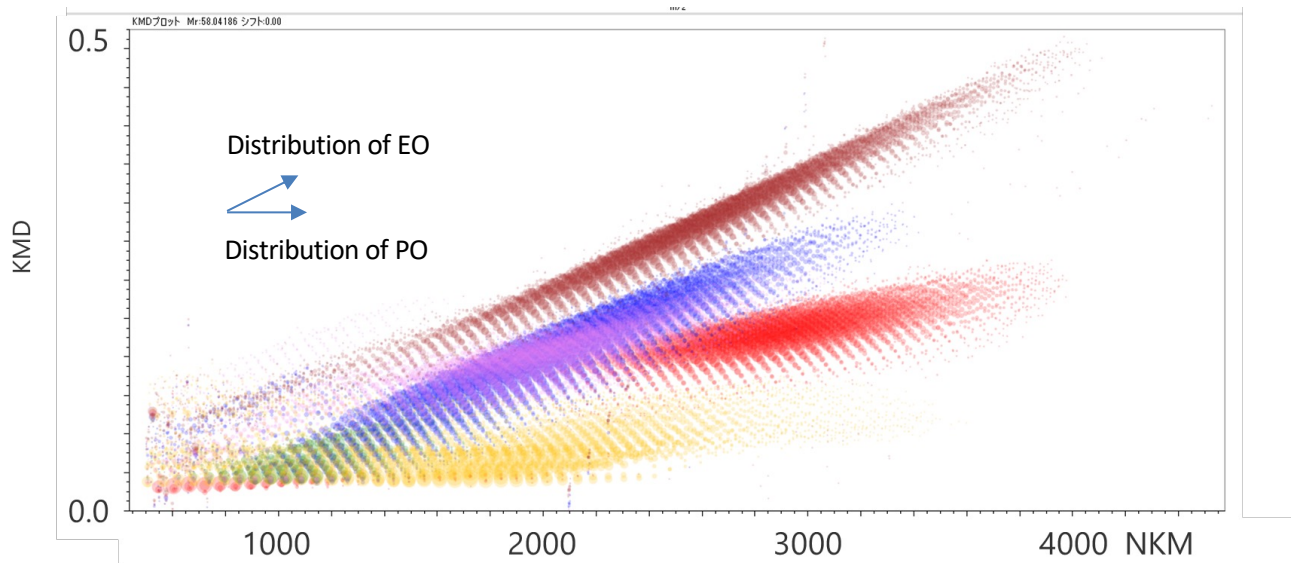


Figure 1 Mass spectra of six EO-PO copolymers.

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

このKMD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。横軸は整数KM(NKM)であり、ほぼ分子量を示している。また、右上方への傾きが大きくなるほど、EO比率が大きくなることを示している。そのため、6種類のEO-POコポリマーのKMDプロットを比較すると、分子量分布とEO/POの組成比率の違いを容易に識別できることがわかる。



1: Mn 1100, EO 10%, 2: Mn 1900, EO 50%, 3: Mn 2000, EO 10%,
4: Mn 2000, EO 50%, 5: Mn 2700, EO 40%, 6: Mn 2500, EO 75%

Figure 2 KMD plots (Base unit PO) of the six EO-PO copolymers after deisotoping the peak lists.

最後に、本EO-POコポリマーの末端基はすべてH/OHであることから、モノアイソトピックピークの精密質量を用いて、msRepeatFinderにて重合度プロット(DP plot)を作成した。重合度プロットからはEO/POの比率を算出が可能である(Table 2)。その結果、サンプル1~5においては、カタログ値のEO重量比率とMALDI-TOFMSから得られたEO重量比率は良い一致を示した。サンプル6についてはカタログ値はないものの、既報[1]のNMR定量値との一致度や今回のサンプル1~5のカタログ値との一致度を考慮しても、同様の信頼性はあるものと考えられる。

Table 2 Comparison of the EO weight ratios of the six EO-PO copolymers between the values in specification sheets and the values calculated from DP plots.

#	1	2	3	4	5	6
EO wt% (Specification sheet)	10.0	50.0	10.0	50.0	40.0	---
MALDI-TOFMS result	12.7	49.3	12.2	49.2	40.0	74.4

まとめ

MALDI-TOFMSは、前処理を含めてもマススペクトルを迅速に測定できる手法である。また近年、合成高分子の高分解能TOFMSのデータ解析を容易にするKMD解析ソフトウェアmsRepaetFinderにより解析面も効率よく実施することができる。本報告ではこれらの利点から、EO-POコポリマーの特徴を示す重要な要素の1つであるEO重量比率の算出を行った。

参考文献

[1] MSTips 423「高分解能MALDI-TOFMSとNMRを用いたEO-POコポリマーの構造解析」