



2024年2月29日

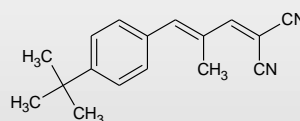
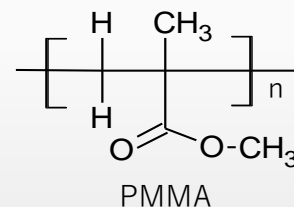
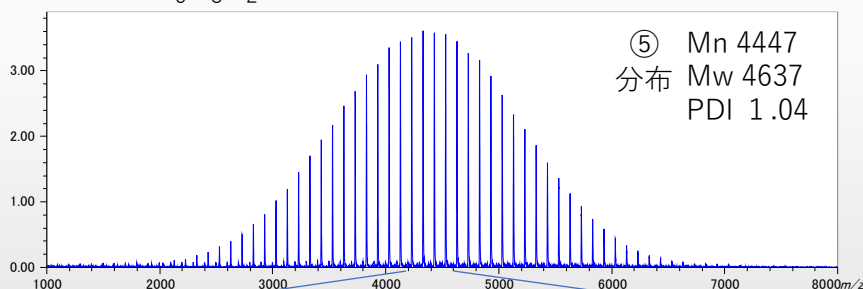
MALDI-TOFMSを用いた合成ポリマー分析

MALDI-TOFMSを用いた合成ポリマー分析は、主成分の他にマイナーな副生成成分、劣化成分の解析に使われたり、分子量分布の情報を得る目的で使われたりしています。合成ポリマーは一般に重合度の異なる多成分の混合物なので、質量分析ではイオン化時の分解を低減したソフトイオン化法が適しており、試料調製に用いる溶媒やマトリックス等の組合せで、様々な分析対象に対応可能な「MALDIイオン化」が便利です。質量分析計の分析部は、MALDIイオン化と相性が良く、分子量が数十万の化合物でも対応可能な「飛行時間型 (Time of Flight: TOF) 質量分析計」が適しています。本稿ではシンプルな単分散のホモポリマーの測定し、分子量分布を計算した例を紹介いたします。

MALDI-TOFMS (JMS-S3000 〈府中〉, autoflex speed 〈小金井〉)

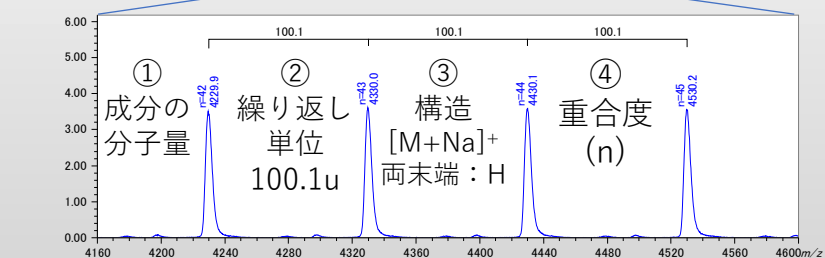
Polymethylmethacrylate (PMMA) の測定

PMMAは水槽や光学材料等に用いられる透明性が高い樹脂です。右図に示す構造を持ち、繰り返し単位 $C_5H_8O_2$ なので、分子量100の間隔で重合度の異なる成分が観測されます。



DCTB(マトリックス)

質量分析計: JMS-S3000 (リニア・ポジティブイオンモード)
 測定試料: PMMA4000 (GPCキャリブレーション用)
 マトリックス: *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyldene]malononitrile (DCTB)
 カチオン化剤: ヨウ化ナトリウム (NaI)
 溶媒: テトラヒドロフラン (THF)



ピークの値から①各成分の分子量、②ピーク間隔から繰り返し単位がわかり、①②に加え、NaIを添加を考慮して検出されたイオンを $[M+Na]^+$ と仮定すると③両末端がどちらも水素Hであると推察できます。①②③から④重合度(n)が求まります。マススペクトルを m/z とピーク面積値のテキストデータに変換し、エクセルで簡単な計算をすることで、⑤数平均分子量Mn 4447, 重量平均分子量Mw 4637, 多分散度 1.04と求まりました。

実試料で正確な分布情報を得るためには、マスディスクリミネーションの影響が無視できるように、多分散度が1.1より小さな試料を用いる必要があるので、GPCによる分画をするのが良いと思います。構造情報や数平均分子量はNMR測定からも得られますので、目的に適した分析をご提案いたします。

質量分析計利用の方は窓口担当scoop-groups@go.tuat.ac.jpまでお問合せ下さい。