



● MALDI-TOF MSによる光学メディア材料ポリカーボネートの末端基分析

Bruker MALDI-TOF MS autoflex maXを用いたポリカーボネートの末端基分析を行いました。その結果は合成確認や品質管理、または合成法の判別にも有用です。

概要

このアプリケーションノートでは市販のCD-Rに材料として使用されているポリカーボネートの末端基分析を行った事例を紹介します。

はじめに

ポリカーボネートは透明性や耐衝撃性、耐熱性などにおいて高い物性を示す汎用のエンジニアリング

プラスチックの1つであり、CDやDVD、サングラスなどの身近なもののみならず建築材料や防弾ガラスとしても使われています。ポリカーボネートの合成法には大きくホスゲン法とエステル交換法の二種類があり、従来多くは品質で劣るとされるエステル交換法よりも、有害物質であるホスゲンを用いるホスゲン法で合成されてきました。しかしグリーンケミストリーの重要性が増している近年、エス

テル交換法による合成法の開発が精力的に進められてきました。このアプリケーションノートでは、実際に市販されているCD-Rに材料として使用されているポリカーボネートをMALDI-TOF MSで分析し、得られた末端基の情報から合成法について考察を行った事例を紹介します。MALDI-TOF MSは従来は主にプロテオミクス分野でタンパクやペプチドの分子量測定や同定に広く使用されてきました

Keywords:
autoflex maX,
polytools, polymer,
polycarbonate

が、近年は材料分野・化学工業分野での応用が顕著に増えつつあり、合成高分子や添加剤類の分析に使用されています。特に比較的広い分子量範囲にわたって対応することができ、多価イオンが生成しづらいためにスペクトルがシンプルな傾向があるといったMALDI-TOF MSの特長は合成高分子の分析に非常に有利であると考えられます。また、末端基違いなどの混合物でも質量(分子量)さえ異なっていれば不連続なピークとして観測されることで明確に混在を識別できるという点では質量分析以外の分析手法では得られにくい情報を比較的容易に得られるという利点もあります。



サンプルの調製

市販のCD-R 2種類(サンプルAおよびB)から小片を切り取り、テトラヒドロフランを用いて20mg/mlの溶液としました。それをマトリックス溶液(DCTB 20 mg/ml in THF)およびカチオン化剤溶液(トリフルオロ酢酸ナトリウム 2 mg/ml in THF)と混合し、ターゲットプレート(MTP 384 Ground Steel)へ滴下・乾燥させました。

MALDI-TOF 測定条件

質量分析装置には autoflex maX を使用しました。2000 Hzレーザーによる高速測定が可能であり、10bitデジタル化搭載によってダイナミックレンジが向上したモデルです。Positive Reflectorモードによる測定を行いました。測定されたデータはflexanalysisソフトウェアによるピークピック後にポリマースペクトル解析ソフトウェアpolytools2.0による解析を行いました。

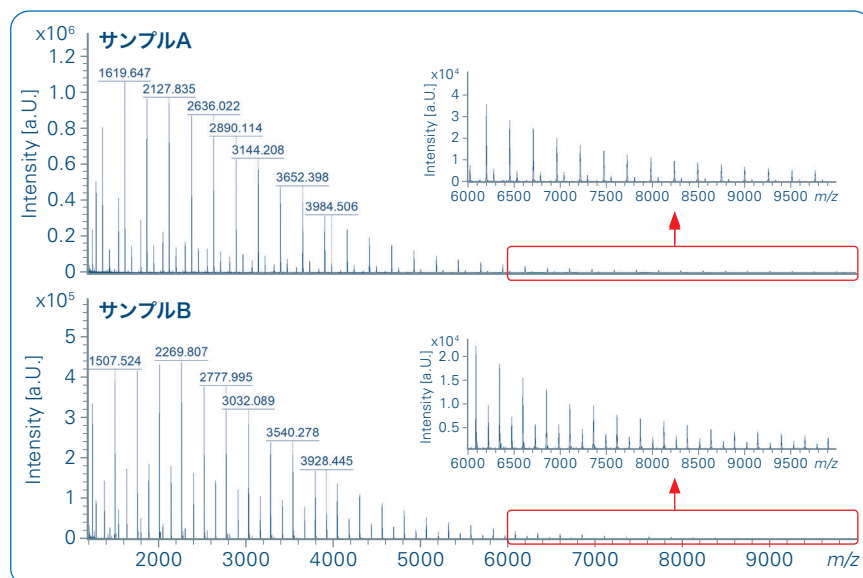


図1: CD-R2種類に使用されているポリカーボネート(PC)の質量スペクトル。今回測定した質量範囲では、いずれのサンプルも上限の m/z 10000までシグナルが検出されており、分布が広いポリマーであることが分かります。

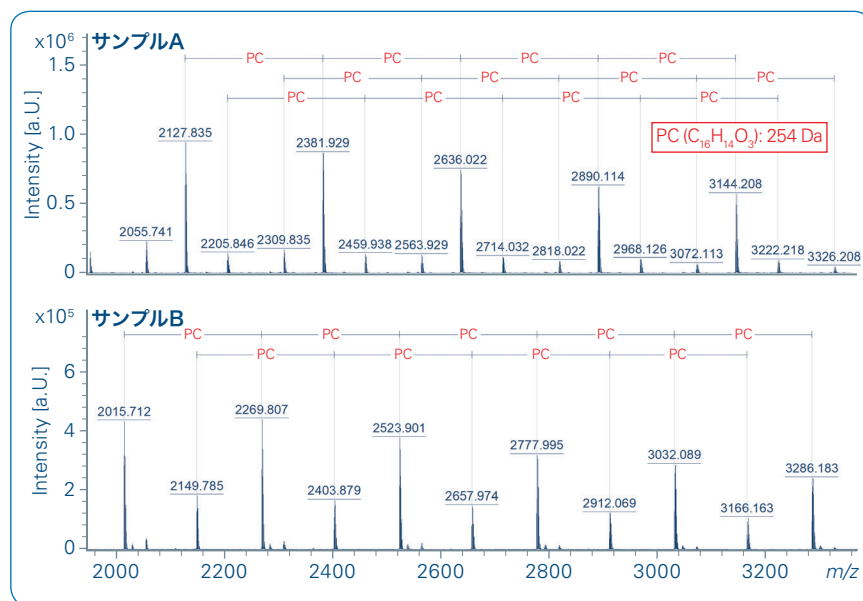


図2: CD-R2種類に使用されているポリカーボネート(PC)の質量スペクトルの拡大。いずれのサンプルでもシグナルの間隔はポリカーボネート(PC)に相当する254 Da間隔ですが、その値はサンプル間で異なっており末端基が異なることが示唆されます。

分析結果

図1は2つのサンプルの測定結果、図2はその拡大です。いずれも等間隔で重合度違いのシグナルが検出されており、その間隔 (254 Da) からビスフェノールAを骨格に有するポリカーボネートであることが示唆されます。しかし2つのサンプルの間ではそれぞれのシグナルの質量値 (m/z) は異なっており末端基構造が異なることが考えられます。そこでpolytools 2.0にスペクトルを読み込ませて末端基解析を行った結果を図3に示します。polytools 2.0での末端基の表記と構造は図4をご参照ください。サンプルAの主な末端基がブチルフェノールであるのに対してサンプルBではフェノールであることが分かります。このことからサンプルAは停止剤にブチルフェノールを用いたホスゲン法で合成されていると推定されます。また、サンプルBはジフェニルカーボネートを用いたエステル交換反応による合成もしくはフェニルクロロフォルメートを停止剤・末端修飾剤としたホスゲン法で合成されていることが考えられます (図5)。

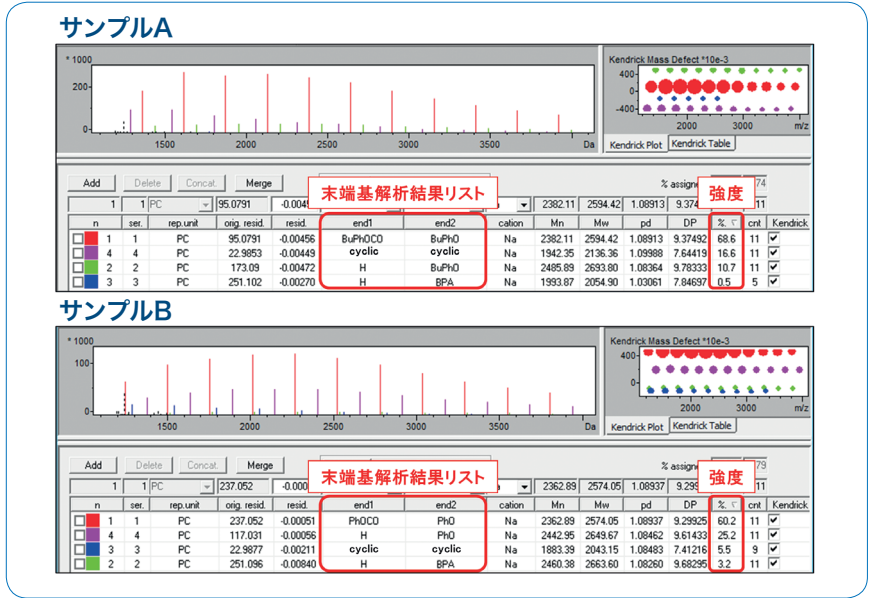


図3: polytools 2.0による末端基解析結果。上段: サンプルAでは末端基としてブチルフェノールが、下段: サンプルBではフェノールがアサインされているのが特徴的です。今回は低分子量領域のみを解析対象としているため図中に表示されている平均分子量などの値は真の値より低いと考えられます。

	Polytoolsでの表記 (end1-end2)	強度 (%)	構造
サンプルA	BuPhOCO - BuPhO	68.6	<chem>Bu-C6H4-O-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-O-CO-O-C6H4-Bu</chem>
	cyclic - cyclic	16.6	<chem>[*]C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O[*]</chem>
	H - BuPhO	10.7	<chem>H-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-O-CO-O-C6H4-Bu</chem>
	H - BPA	0.5	<chem>H-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-O-CO-O-C6H4(Me)2-OH</chem>
サンプルB	PhOCO - PhO	60.2	<chem>Ph-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-Ph</chem>
	H - PhO	25.2	<chem>H-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-Ph</chem>
	cyclic - cyclic	5.5	<chem>[*]C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O[*]</chem>
	H - BPA	3.2	<chem>H-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-CO-O-C6H4(Me)2-O-CO-O-C6H4(Me)2-OH</chem>

図4: polytools 2.0での表記と末端基の構造

結論

MALDI-TOF MSを用いCD-Rに用いられているポリカーボネートの分析を行って末端基の情報を得ることができました。この情報は合成法の判別に有用であり、同様の手法を用いて合成確認や品質管理、他社品解析等にも応用可能と考えられ、合成高分子サンプルの様々な分析用途に有効に使用できる手法と期待されます。

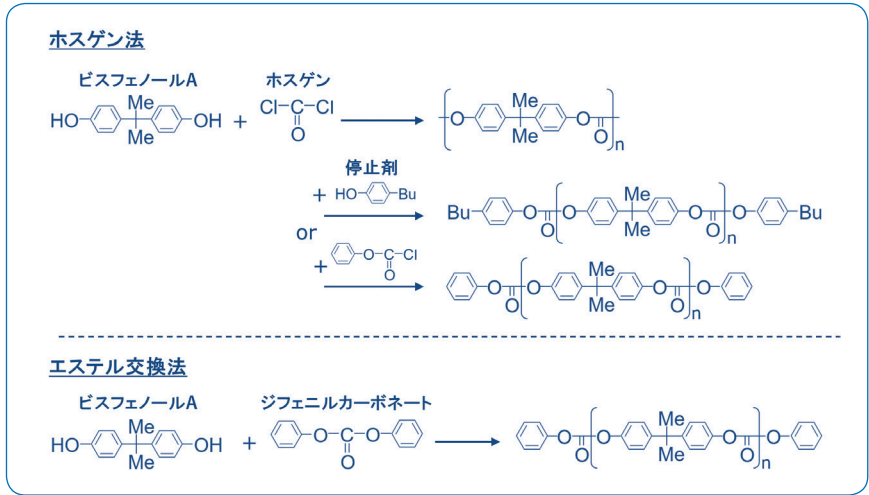


図5: ポリカーボネートの合成法。上段) ホスゲン法。下段) エステル交換法。



詳しい情報の入手先
詳細については下記のリンクをクリックするか、QR コードを
スキャンしてください。



www.bruker.com/autoflex

著者

工藤寿治(ブルカージャパン株式会社)
森 美詞 (ブルカージャパン株式会社)

本製品は研究用です。臨床での診断には使用できません。

● **ブルカージャパン株式会社**

横浜営業所
〒221-0022
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3-9
TEL: 045-440-0471
FAX: 045-453-1827
www.bruker.com

ダルトニクス事業部

大阪営業所
〒532-0004
大阪府大阪市淀川区西宮原1-8-29
テラサキ第2ビル2F
TEL: 06-6396-8211