

多変量解析を用いた熱分解 GC/APGC イオン化/QTOF-MS によるブロック共重合体とランダム共重合体の熱分解挙動比較

Comparison of Pyrolysis behavior between Block and Random Copolymer with EGA-GC/APGC-QTof MS and multivariate data analysis

江崎達哉、佐藤信武（日本ウォーターズ株式会社）

Tatsuya Ezaki, Nobutake Sato (Nihon Waters K.K., Tokyo, Japan)

INTRODUCTION

EGA-GC/MS は、合成高分子材料の同定および、特性解析に有効な手法である。MS 部には、その汎用性の高さから EI 法の四重極質量分析計が用いられてきた。EI 法では、分子イオンの解説したスペクトルを得られ、スペクトラル(ラブリーマッチング)により同定する。そのため、未分離ビーコの同定や、複雑なサンプルのビーコ数の把握は困難である。さらに、共重合ポリマーの熱分解 GC/MS 測定では、その分解挙動が複雑化するため、カラムで十分な分離が得られず、ビーコ同定や、複雑なサンプルのビーコ数の把握においても課題がある。大気中イオン化法である APGC イオン化法 (Fig.1) は、高感度なソリフオーリ化法で、分子イオン情報を得やすく、トータルイオンクロマトグラム (TIC) がシンプルになる。また、網羅的な高感度高選択性データを特長とする飛行時間型質量分析計 (ToF MS) を組み合わせることで、分子間連イオンの精密質量測定と同時に、別チャンネルでプロトクト-イオンの精密質量情報を取得することができる (Fig. 2, MSE 法)。

今回、アクリル酸・ステレン共ポリマーのブロックとランダム共重合体を EGA-GC/APGC-QTof MS で測定し、多変量解析によりその差異比を特定し、構造推定を行った結果について報告する。ブロック共重合体では、ランダム重合体と比較してステレンイマーストーリマーが特異的な熱分解物として抽出される。また、ランダム重合では、カルボキシル基とフェニル基が結合する炭素 ($\alpha-\beta$ 炭素) 間で結合しているダイマーが特異的に検出される。

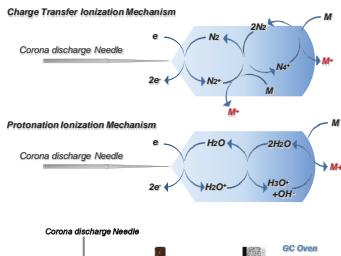


Figure 1. Schematic of APGC Interface and ionization mechanism

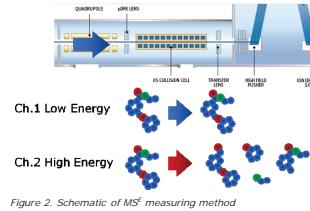


Figure 2. Schematic of MSE measuring method

METHODS

測定に用いたシステム、測定条件および、試料を以下に示す。

試料：

アクリル酸・ステレンブロッコウ共重合体(Polymer Source Inc. 製)
アクリル酸・ステレンランダム共重合体(Polymer Source Inc. 製)

熱分解

EGA/Py-303D (Frontier Lab 製)

熱分解温度：500°C

試料量：50 µg

GC

7890B (Agilent 製)

Rtx-5MS 0.25 mm ID x 30 m x 0.25 µm

Oven : 60°C - 15°C/min → 300°C (3min.)

キャリアガス：ヘリウム, 1.2 mL/min (Constant flow)

HRMS

Xevo G2-XS QTof (Waters 製)

Resolution > 40,000

Corona Current : 5.0 uA

Mass Range : 50 - 1200 Da (0.1 sec./ scan)

COLLISION ENERGY :

Ch.1 Low energy 2.0 eV

Ch.2 High energy 5.0 - 35 eV (Ramping)

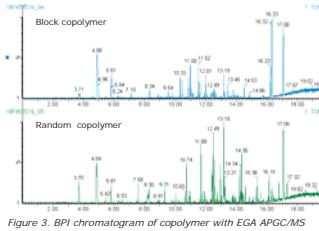


Figure 3. BPI chromatogram of copolymer with EGA/APGC/MS

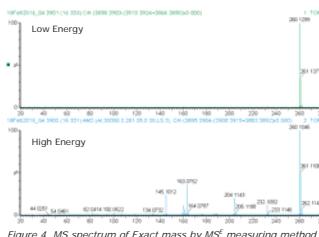


Figure 4. MS spectrum of Exact mass by MSE measuring method



RESULTS

アクリル酸・ステレンブロッコウ共重合体とランダム共重合体を 50µg を精秤し、各 3 回測定を行った。各測定のベースラインインテンシティ (BPI) クロマトグラムを Fig. 3 に示した。Fig. 2 に示す MSE 法で測定を行った結果、分子間連イオンの MS スペクトルを同時に得取ることができる (Fig. 4)。分子間連イオンの精密質量および同位体パターンから組成解析を実施した結果、全てのピーカが 0.5 mDa 以内の誤差で組成を決定することができた。

プロトクト-オフ(以下推定)した構造は、Mass Fragment ソフトウェア (Waters 製)によって検証した (Fig. 5)。



Figure 5. Result of fragment ion matching by Mass Fragment Software

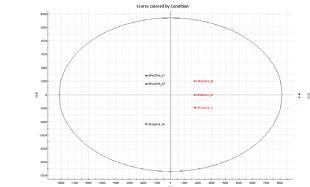


Figure 6. Score plot on block vs. random Copolymer (OPLS-DA model)

アクリル酸・ステレンブロッコウ共重合体とランダム共重合体を 3 回繰り返し測定した結果を用い、変動・差異解析用ソフトウェア ProgenesisQI (Waters 製) にて解析した。Fig. 6 に、2 群比較解析である OPLS-DA モデルにおける Score Plot を示した。

Fig. 7 では、ブロック共重合体により多く検出された差異成分を S-Plot から抽出し、Trend Plot にて抽出された部分のブロック共重合体とランダム共重合体におけるピーク強度を確認した (Fig. 7)。また、抽出されたブロック共重合体特有的成分は、先に示したワークフローにより構造を推定し、その結果を Fig. 8 に示した。

同様に、ランダム共重合体により多く検出された差異成分を S-Plot から抽出し、Trend Plot にて確認 (Fig. 9)、構造推定を行った (Fig. 10)。

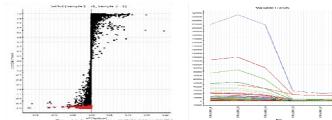


Figure 7. S and Trend plot on block vs. random Copolymer and extraction of block copolymer marker (OPLS-DA model)

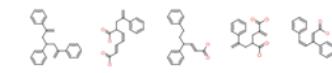


Figure 8. Results of chemical structural elucidation on block copolymer marker components

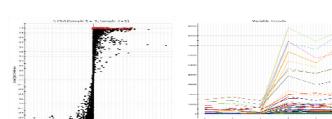


Figure 9. S and Trend plot on block vs. random Copolymer and extraction of random copolymer marker (OPLS-DA model)

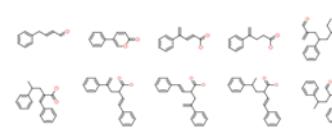


Figure 10. Results of chemical structural elucidation on random copolymer marker components

DISCUSSION

アクリル酸・ステレンブロッコウ共重合体とランダム共重合体を EGA-GC/APGC-QTof MS で分析し、比較解析をおこなった結果、ブロック共重合体からは、アクリル酸のダイマーにステレンモノマー、また、ステレンのダイマーにアクリル酸モノマーが結合した構造とペルヒドランのペリマーが特長的に検出された。Fig. 11 に示したように、ランダム共重合体に比べ、ブロック共重合体の方がペリマーが、同一である確率が高いことを示している。

- Sty - Sty - Sty - Sty - Sty - AA - AA - AA - AA - AA -
- Sty - Sty - Sty - Sty - Sty - AA - AA - AA - AA - AA -
- Sty - Sty - Sty - Sty - AA - AA - AA - AA - AA - AA -

Figure 11. Mechanism to produce block copolymer marker

ランダム共重合体からは、アクリル酸モノマーとステレンモノマーが結合した断片が多く検出され、隣接するモノマー異なる構造がブロック共重合体に多く検出できただ。さらに、構造の詳細を解析していくと、ステレンモノマーにおけるフェノール基を有する炭素と、アクリルモノマーにおけるカルボキシル酸を有する炭素すなわち、 α -炭素同士が直接結合している不規則な重合が示唆される断片構造もランダム共重合体に特徴的な成分として検出された。

ブロック共重合体では、 α -炭素と β -炭素が規則的に結合しているのにに対し、ランダム共重合体では不規則な方向で結合している部位も存在していることが考察される (Fig. 12)。

- Sty - AA - Sty - AA - Sty - AA - AA - AA - Sty -

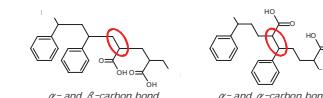


Figure 12. Mechanism to produce random copolymer marker

CONCLUSION

APGC イオン化法を活用することで、分子間連イオンが高い強度で検出できることが、熱分解 GC/MS における MS スペクトルをシグナリ化することができ、多変量解析を用いた比較解析におけるビーコのマージなどの負担が軽減され、容易に解析できる可能性を示した。

今後、モノマー異なる共重合体の同定および、重合法の違いによる構造的差異解析および、モノマー比率の違いなどの解析を実施したいと考えている。