

【技術資料】MALDI-TOF/MS によるウレタン原料(ポリオール)の解析

概要

ポリウレタンは様々な用途に使用される合成樹脂であり、主原料としてイソシアネート(NCO 基)とポリオール(OH 基)からウレタン結合(-NH-CO-O-)をつくることで重合されます。原料の組み合わせ等によりポリウレタンの物性が大きく変わるため、原料の解析は重要です。分子量数千の軟質ウレタンフォーム用ポリオールについて、MALDI-TOF/MS により解析した例をご紹介します。

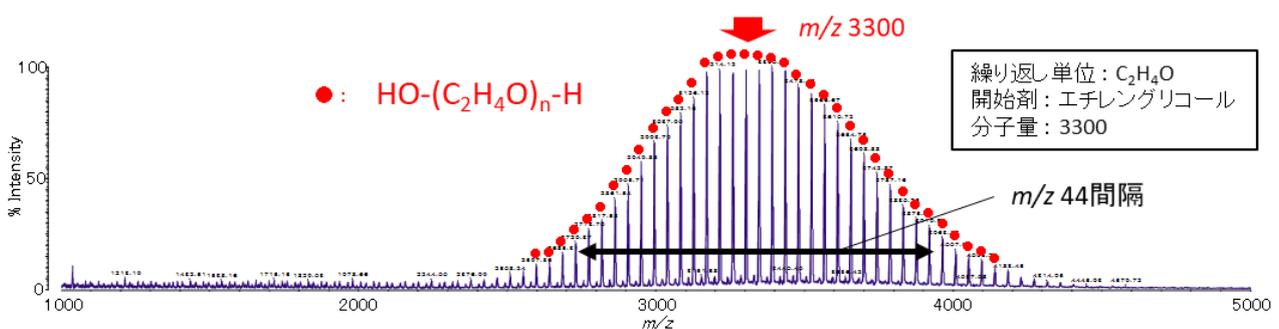
分析方法

ポリオールをマトリックス及びイオン化助剤と混合し、試料プレート上に滴下・乾燥させて MALDI-TOF/MS 測定に供しました。(MALDI-TOF/MS の測定原理は技術レポート No.A2201 参照)

結果

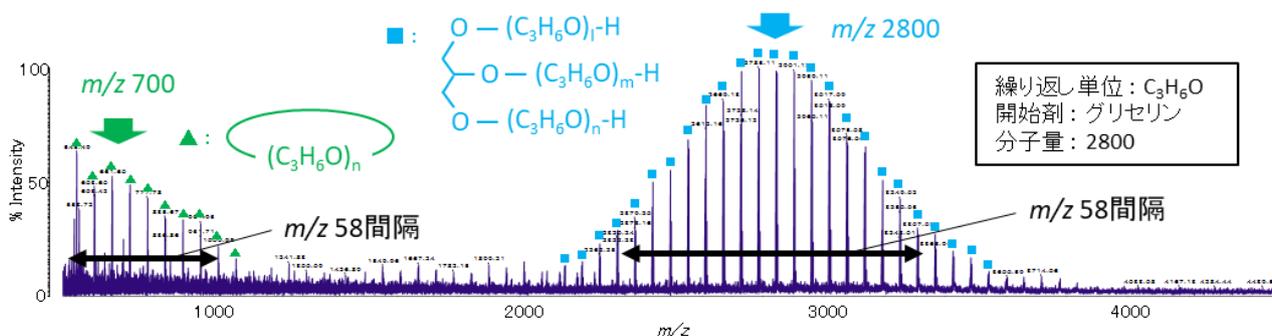
ポリエチレングリコール(PEG)及びポリプロピレングリコール(PPG)のMSスペクトルを図1、図2に示します。PEG と PPG はそれぞれ C_2H_4O ($12 \times 2 + 1 \times 4 + 16 \times 1 = 44Da$) (EO)、 C_3H_6O ($12 \times 3 + 1 \times 6 + 16 \times 1 = 58Da$) (PO)の繰り返し単位を持つポリマーです。

PEG(図1)では、 m/z 3300 付近を中心として m/z 44 間隔のイオンが検出されました(●)。イオンの間隔から、ポリオールの繰り返し単位が C_2H_4O であることが分かり、また各イオンの質量から末端構造(開始剤)がエチレングリコールであることが分かりました。



【図1】PEGのMALDI-TOF/MSスペクトル

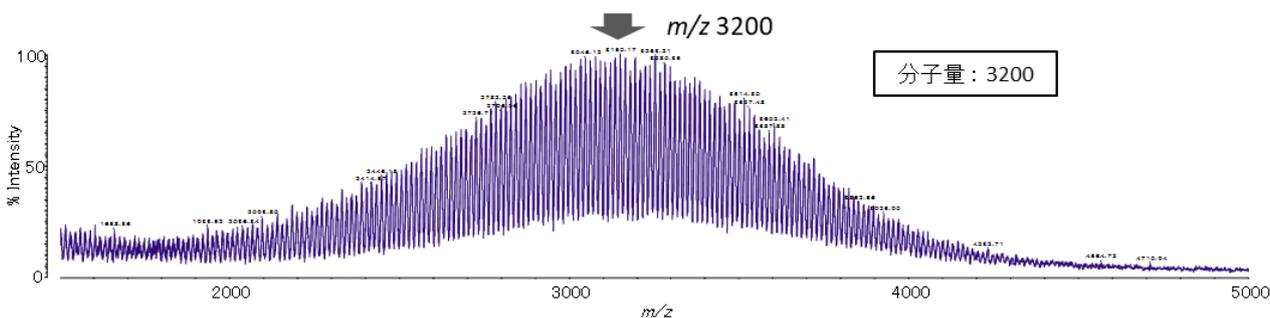
PPG(図2)では、 m/z 700 及び m/z 2800 付近を中心とする2系列のイオンが検出されました(▲及び■、イオンの間隔はいずれも m/z 58)。イオンの間隔から、繰り返し単位は C_3H_6O であることが分かります。2系列のイオンは末端構造が異なる PPG 成分であり、質量から m/z 700 付近のイオンは環状体(副生物である環状オリゴマー)、 m/z 2800 付近のイオンはグリセリンが開始剤と推定されました。



【図2】 PPG の MALDI-TOF/MS スペクトル

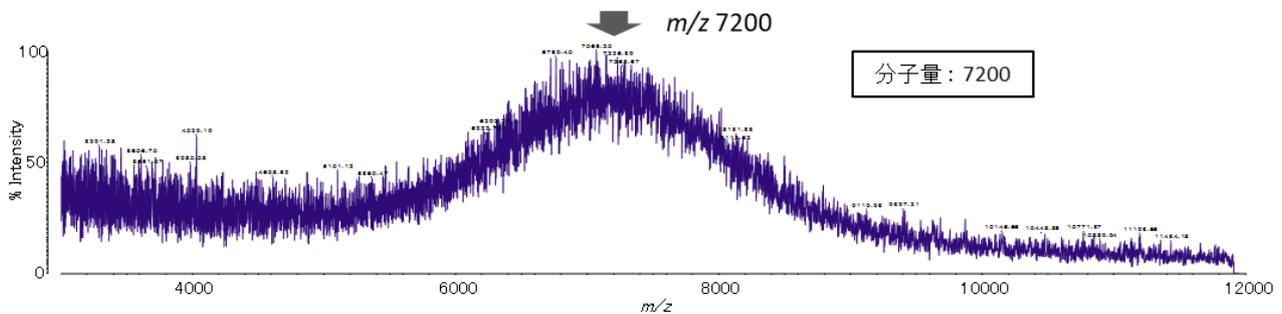
続いて、繰り返し単位が EO・PO 共重合系であるポリエーテルポリオール の測定結果を図3及び図4に示します。

ポリエーテルポリオール A(図3)では m/z 3200 付近を中心として込み合った多数のイオンが検出されました。共重合系では各モノマー(ここではEOとPO)の数の組み合わせが無数に存在するため、 m/z 44間隔と m/z 58間隔が組み合わさった非常に混雑したスペクトルとなります。そのため質量分析から得られる情報は分子量等に限定されてしまいます。繰り返し単位や開始剤の詳細な解析は 1H , ^{13}C NMR 等が有効です。



【図3】 ポリエーテルポリオール A の MALDI-TOF/MS スペクトル

ポリエーテルポリオール B(図 4)では m/z 7200 付近を中心としたイオンが検出されました(得られる情報は図 3 と同様)。主に多価イオンで検出されスペクトルが複雑になる ESI-MS 等と異なり、MALDI-TOF/MS では分子量数千の化合物をそのままの m/z (1 価イオン)で検出できることが特長です。



【図 4】ポリエーテルポリオール B の MALDI-TOF/MS スペクトル

まとめ

ウレタン原料であるポリオールを MALDI-TOF/MS 解析することで、分子量、繰り返し単位*、末端構造(開始剤)*を推定できます(*試料によっては困難な場合があります)。分子量数千の高分子量成分をそのままの質量で検出できるため、含有成分の直感的な理解が可能です。本技術を応用してウレタン分解液のスクリーニング解析(技術レポート No.T2117 参照)が可能となります。

適用分野：プラスチック・ゴム、その他有機材料

キーワード：ポリウレタン、軟質ウレタンフォーム、ポリオール、PEG、PPG