

【技術資料】GPC-TOF/MS によるポリプロピレングリコールの構造解析

概要

GPC 法(Gel Permeation Chromatography; ゲル浸透クロマトグラフィー)は、溶液中における分子サイズの違いに基づいて成分を分離する液体クロマトグラフィーの 1 種です。SEC 法(Size Exclusion Chromatography; サイズ排除クロマトグラフィー)とも呼ばれ、高分子の分子量および分子量分布を測定する手法として知られています。

一般的な GPC 測定では RI 検出器が使用されますが、化学構造に関する情報を得ることはできません。そこで本資料では、GPC の後段に質量分析計(MS)を接続し、サイズ排除機構による分離と、MS による構造解析を組み合わせた GPC/MS によって、ポリプロピレングリコール(PPG)の構造を解析した事例をご紹介します。

試料

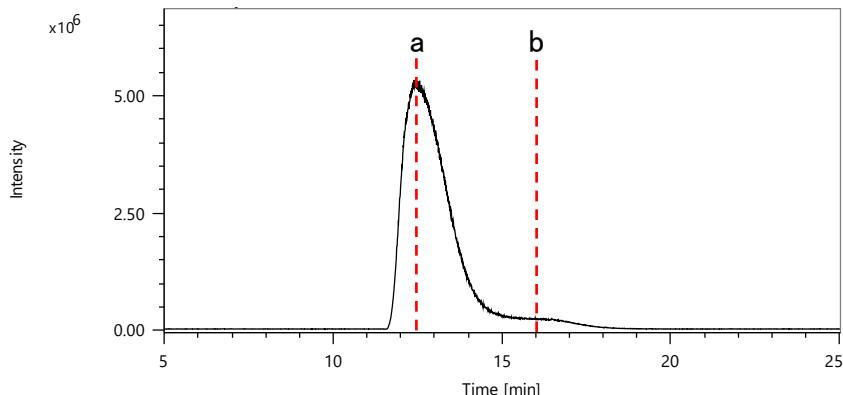
市販の PPG(平均分子量 4000)

装置・分析条件

GPC	: Agilent 製 infinity 1260 II
MS	: 日本電子製 JMS-T100LP(TOF 型)
カラム	: 東ソー製 TSKgel G3000H _{XL} (5 μm, 7.8 mm × 30 cm)
溶離液	: THF + メタノール(10 mM ギ酸アンモニウム含、ポストカラム添加)
イオン化法	: ESI+

結果

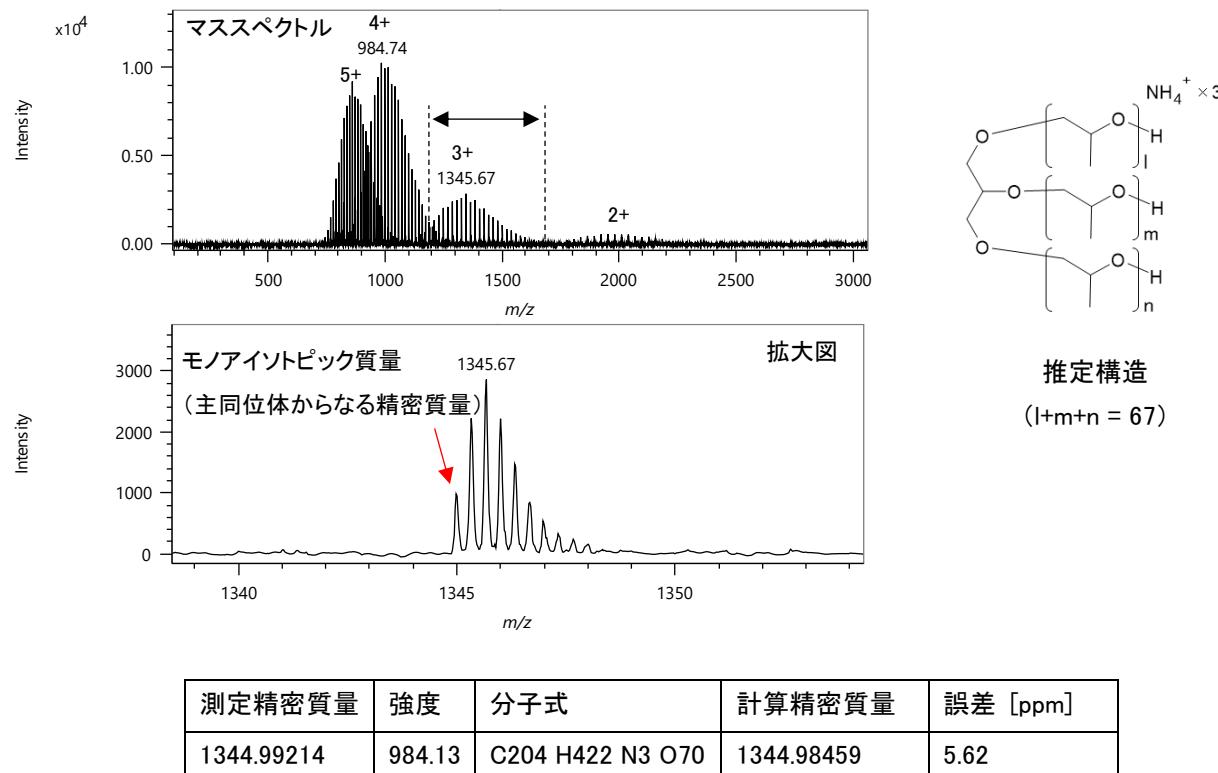
市販 PPG の GPC-TOF/MS 測定により得られたクロマトグラムを図 1 に示します。ここでは、クロマトグラム上の 12.5 min、16.0 min におけるピーク a、b のマススペクトルを取得し、解析を行いました。



【図 1】市販 PPG の GPC/MS クロマトグラム

(1) ピーク a(12.5 min)のマススペクトル解析

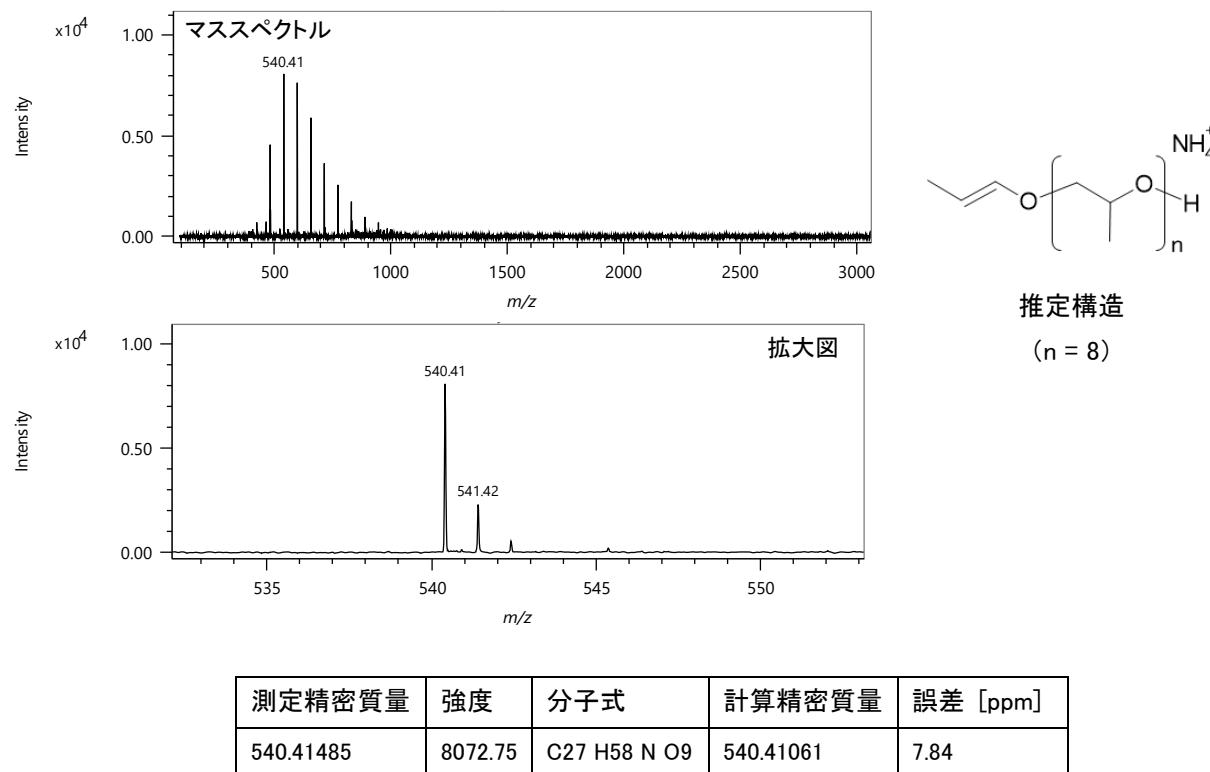
解析結果を図 2 に示します。ここでは、 m/z 約 1200～1700 の範囲に見られる 3 価イオンのピークを解析対象としました。赤印で示すスペクトルの測定精密質量を解析した結果、図中に示すようなグリセリンを開始剤として重合された PPG であると推定されました。分子式から見積もられた計算精密質量との誤差も非常に小さいことから、推定構造の妥当性が高いことが示されました。



【図 2】ピーク a(12.5 min)のマススペクトル解析結果

(2) ピーク b (16.0 min) のマススペクトル解析

解析結果を図 3 に示します。m/z 約 500～1000 の範囲に見られるマススペクトルをピーク a と同様に解析した結果、図中に示すような末端に二重結合を有する副生物であると考えられました。計算精密質量との誤差も小さいことから、推定構造の妥当性が高いことが示されました。



【図 3】ピーカ b (16.0 min) のマススペクトル解析結果

まとめ

市販 PPG の GPC-TOF/MS 分析により、主成分である高分子量成分と、合成時に副生したと考えられる低分子量成分の解析が可能でした。このように GPC/MS では、RI 検出器では得られない化合物の構造情報を、サイズ排除機構に則って得ることができます。

適用分野：プラスチック・ゴム、添加剤、その他有機製品

キーワード：GPC、質量分析、MS、ポリオール