

ナカムラ サヤカ

氏名	中村 清香
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	論博第307号
学位授与の日付	2021年3月31日
学位授与の条件	学位規則第4条第2項該当 論文博士
学位論文題目	工業用ポリマーキャラクタリゼーションのための高分解能質量分析法の高性能化 (Improvement of High-Resolution Mass Spectrometry for Characterizing Industrial Polymers)

論文審査委員	主査	教授	大谷 肇
		教授	北川 慎也
		教授	高須 昭則
		教授	石田 康行
			(中部大学)

論文内容の要旨

本論文は、高分解能マススペクトルのデータ処理法および測定試料の前処理法を開発することにより、高分解能マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計(MALDI-TOFMS)の性能を最大限に活用した工業用ポリマー材料の実用的なキャラクタリゼーション法へと発展させるために行った研究内容をまとめたものである。

第1章では、工業用ポリマーのキャラクタリゼーションの必要性と現状について述べた後、MALDI-TOFMSを用いたポリマーのキャラクタリゼーションの現状および解決すべき課題について述べた。さらに本研究の目的、各章の概要を述べた。

第2章では、本研究を通して用いた高分解能MALDI-TOFMSによるポリマー材料の測定方法についてその概略を述べた。

第3章では、高分解能MALDI-TOFMSにより得られるポリマー材料のマススペクトルを効率的に解析する手法として、ケンドリックマスディフェクト(KMD)法を導入し、ポリマー材料のキャラクタリゼーション法へと発展させた。3.1節ではベースユニットをポリマーの繰り返し単位に設定することにより、複雑なマススペクトルを二次元プロットに変換して可視化することができた。さらに remainder of KM プロットを用いることにより、KMD値が近接する成分も十分に分離することができるようになった。3.2節では、KMD

法を共重合ポリマーの解析に適用し、従来の方法では解析することが困難であり過去に解析事例がなかったエチレン酢酸ビニル共重合体の共重合組成分布解析を行い、平均モノマー組成を求めることができた。

第4章では、KMD法の高分解能化および同位体分布が広い化合物への適用拡大を行った。4.1節では、KMDプロットを高分解能化できる、resolution-enhanced KMD法を導入した。ここでは、ディバイザーを変化させたときのKMD値の変化を示す関数であるRANK1およびRANK2という概念を考案して、適切なディバイザーを迅速に選択する指針を提案した。4.2節では、ベースユニットに用いる繰り返し単位質量を、最大強度質量へと拡大し、同位体分布が広い元素を含む化合物のキャラクタリゼーションへと適用範囲を拡大することができた。また、rotating KMD plot法を適用することにより、KMDプロットから直接繰り返し単位および末端構造を推定することができた。

第5章では、MALDI-TOFMSを用いて、高分解能質量分析を行うために必要な前処理法の開発を行った。5.1節では、イオンサプレッションを引き起こす原因となる界面活性剤の除去を、測定プレート上で簡便に行うことができるオンプレート前処理法の開発を行った。さらに、実際の工業製品の成分分析へと適用することができた。5.2節では、高分解能MALDI-TOFMS測定の適用外であった高分子量ポリエステルを、測定プレート上でアルカリ試薬を用いて低分子量化するオンプレート分解法を開発した。まず、エステル結合の分解機構を検証し、高分子量ポリエステルを高分解能質量測定が可能なオリゴマー領域にまで低分子量化することができることを確認した。そして高分子量共重合ポリエステルのキャラクタリゼーションに適用し、KMD法と組み合わせることにより、その共重合組成および連鎖分布の解析を行うことができた。さらに、実試料のキャラクタリゼーションへと展開した。5.3節では、オンプレート分解法が適用できるポリマーの範囲を、ポリカーボネート(PC)へと拡大した。高分子量PCもオリゴマー化することができ、高分解能MALDI-TOFMS測定を可能にした。オンプレート分解法と高分解能MALDI-TOFMS測定さらにKMD法を組み合わせることにより、わずかしこ含まれない末端構造を持つ分解生成物や1/20程度しか含まれないモノマー単位であるテトラブロモビスフェノールA単位が共重合していることを示すことができた。

以上のように、本研究では、得られる複雑なマススペクトルから必要な情報を適切に抽出するためのKMD法の開発および高分解能MALDI-TOFMS測定の適用範囲を拡大するための適切な前処理法の開発を行うことにより、高分解能MALDI-TOFMS測定を用いた高分子ポリマー材料のキャラクタリゼーションの適用範囲を大きく拡大することができ、実用的な解析手法へと発展させることができた。

論文審査結果の要旨

本論文は、適切な前処理及びデータ処理法を組み合わせることにより、高分解能マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法 (MALDI-TOFMS) の性能をさらに向上させ、工業用ポリマー材料の実用的なキャラクタリゼーションを可能にすることを目的として行った一連の研究成果をまとめたものである。

1. ケンドリックマスディフェクト(KMD)解析を用いたポリマー材料分析法の開発 (第3章)

高分解能MALDI-TOFMSにより得られるポリマーのマススペクトルを効率的に解析する手法として、ケンドリックマスディフェクト (KMD) 法を導入し、ポリマー材料のキャラクタリゼーション法へと発展させた。KMD法で用いる質量単位の基準となるベースユニットをポリマーの繰り返し単位に設定することにより、複雑なマススペクトルを二次元プロットに変換し、ポリマーを構成する成分の分布を可視化した。

2. KMD法の高性能化 (第4章)

KMD法において基準となるベースユニットを、整数値 (ディバイザー) で除したフラクショナルベースユニットにすることによりKMDプロットを高分解能化できる、"resolution-enhanced KMD (RE-KMD) 法"を導入した。ディバイザーを変化させたときのKMD値の変化を示す関数であるRANK1およびRANK2という概念を考案して、適切なディバイザーを迅速に選択する指針を提案した。さらに、ベースユニットに用いる繰り返し単位の質量を、最大強度質量へと拡大することにより、同位体分布が広い元素を含むポリマーのキャラクタリゼーションへとKMD法の適用範囲を拡大することができた。

3. 高分解能質量分析のための前処理法の開発 (第5章)

解析対象とする成分よりもイオン化しやすい妨害成分を、測定プレート上で簡便に除去する、「オンプレート除去法」の開発を行った。実際の工業製品の分析に本法を適用し、製品中に含まれる多様な構成成分の分布をKMD法により簡便に可視化することに成功した。

次に、高分子量ポリエステルを、測定プレート上でアルカリ試薬を用いて低分子量化してその解析を可能にする「オンプレート分解法」を開発した。本法を共重合ポリエステルのキャラクタリゼーションに適用し、その共重合組成および連鎖分布をKMD法により可視化するとともに、ポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートなどの実材料の解析へと拡大した。

以上本研究ではKMD解析法の拡張および適切な前処理法の開発を行うことにより、高分解能質量分析法による工業用ポリマー材料のキャラクタリゼーションの適用範囲を大きく拡大することができ、実用的な解析手法へと発展させることができた。以上のことより、本論文は博士 (工学) の学位論文として受理するに値するものと判定した。