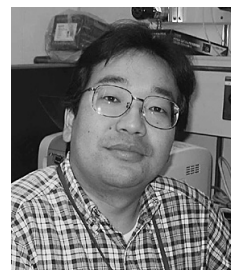


奨励賞

佐藤浩昭氏 [独立行政法人産業技術総合研究所, 博士(工学)]



〔業績〕 質量分析法を用いた高分子材料の構造解析に関する研究

佐藤浩昭氏は、東京理科大学理学部卒、同学大学院理学研究科博士前期課程修了後、1998年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)取得。名古屋大学難処理人工物研究センターおよび名城大学農学ハイテクリサーチセンターでの博士研究員を経て、2002年より現職。

高分子材料の物性や機能発現を理解するためには、分子レベルでの正確な化学構造解析が必要であるが、高分子複合材料の構造解析や個々の高分子鎖の化学構造解析に対する要求には、従来の分析手法では十分に応えることができなかった。こうした状況の中で、佐藤氏は、熱分解-質量分析法を発展させて、試料の熱分解挙動を手がかりにして、高分子材料の難燃化機構や高分子複合系の分子集合状態の解析などを可能にする、新しい高分子分析法を開発した。さらに、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry: MALDI-MS)を用いた高分子材料の構造解析にも取り組み、MALDI法が内包する定量的なイオンの生成やマトリックス剤の選択などに付随する根本的な課題に対して、独創的な発想で本法の諸課題を解決するための新しい高分子分析法を開発したのみならず、新しいソフトレーザー脱離イオン化法の開発を行っている。佐藤氏の研究内容は、以下の4点に集約される。

(1) 熱分解-質量分析システムの開発と高分子分析への応用

キャピラリー型のインターフェイスによって熱天秤(Thermogravimetry: TG)と質量分析装置を直結したTG-MSシステムを試作し、液晶ポリエステルが熱分解する際の水および二酸化炭素の発生挙動をオンラインで観測して、当該材料の自己消火性機構を解析した。さらに、TG-MSでは不可避免的に起こる高沸点熱分解生成物の滞留・拡散や凝縮・吸着などの問題を解決するために、熱分解部に小型パイロライザーを導入し、システム全体の高性能化および最適化を行って、高分子材料の詳細な構造解析を行うための実用的な昇温熱分解-質量分析法を開発し、難燃化高分子材料の難燃化機構を初めて分子レベルで解明した。本法を用いて、天然高分子・合成高分子ブレンド材料や合成高分子・粘土ハイブリッド材料について、それらの熱分解挙動や熱分解生成物種を詳しく解析して、当該試料の相溶性や異種成分間の相互作用を明らかにする、全く新しい高分子分析法を開発した。

(2) 生分解性高分子材料の新しい生分解性評価法の開発

生分解性高分子材料について、生分解試験後に回収された残存試料の分子量分布や末端基の化学構造などの微妙な変化を、MALDI-MSおよび熱分解分析法を相補的に用いて解析し、生分解機構を解明する方法を開発した。また、アルキルフェノール系界面活性剤が微生物の作用により低分子量化される過程の分子構造および分子量分布の変化をMALDI-MSを用いて解析し、当該試料の微生物分解機構を実証した。さらに、高感度な質量分析法に適した微小スケールでの微生物分解試験法と重酸素水を培養液に用いる安定同位体ラベル化法を考案し、標識化した試料のMALDI-MSを通じて、界面活性剤の生分解中間生成物である末端酸化物の生成機構を詳細に解析することに成功した。

(3) 高分子材料の精密な組成解析法の開発

分子量分布が広い合成高分子をMALDI-MSで測定すると、マスディスクリミネーション効果のために、実際の分布を反映したマススペクトルを得ることが困難という大きな問題があった。そこで、サイズ排除クロマトグラフィーによる分子量分画と各画分のMALDI-MSにおける測定結果を統合する独特のデータ処理法を考案して、広い分子量分布からなる試料を構成する個々の高分子鎖の精密な組成を解析する手法を開発した。本法を用いることによって、分子量が1万以上に及ぶ高分子鎖であっても、個々の成分ごとにサイズ排除クロマトグラフィーのマスキングクロマトグラムを得ることができる点で、極めて画期的な研究成果である。

(4) 新しいソフトレーザー脱離イオン化質量分析法の開発

マトリックス剤を用いるという根本的な課題をもつMALDI-MSから脱却することを目指し、マトリック

ス剤を用いない新しいソフトレーザー脱離イオン化質量分析法の開発を行った。まず、多孔質シリコンを用いた脱離イオン化質量分析用イオン化基板の作成条件とイオン生成効率の関係から、高分子材料の正確な分子量分布を観測できる基板を開発し、高分子用添加剤分析へ応用した。さらに、多孔質構造を用いないソフトレーザー脱離イオン化質量分析法の測定を行うイオン化基板の開発に取り組み、表面が平滑な焦電体基板をイオン化基板として用いることで、高分子のソフトレーザー脱離イオン化が起こることを実証した。

以上のように、佐藤氏は、高分子分析の分野において質量分析法を極めて有効な解析手段とする先駆的方法論を次々に提案し、さらに新しいソフトイオン化法の開発にも積極的に取り組んで画期的な成果を上げるなど、質量分析学の発展に貢献するところが大きい。また、日本質量分析学会委員会委員、質量分析総合討論会実行委員、および関東談話会代表幹事も務めており、研究業績のみならず学会活動においても今後いっそうの活躍が期待され、日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められた。

授賞対象業績リスト

- 1) H. Sato, T. Kikuchi, N. Koide, and K. Furuya, Thermal degradation and combustion process of liquid crystalline polyesters studied by directly coupled thermal analysis-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **37**, 173-183 (1996).
- 2) H. Sato, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Aoi, A. Takasu, and M. Okada, Characterization of chitin-based polymer hybrids by temperature-programmed analytical pyrolysis techniques. 1. Chitin-graft-poly(2-methyl-2-oxazoline)/poly(vinyl chloride) blends, *Macromolecules*, **30**, 4030-4037 (1997).
- 3) H. Sato, K. Kondo, S. Tsuge, H. Ohtani, and N. Sato, Mechanisms of thermal degradation of a polyester flame-retarded with antimony oxide/brominated polycarbonate studied by temperature-programmed analytical pyrolysis, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 41-48 (1998).
- 4) H. Sato, H. Ohtani, S. Tsuge, K. Aoi, A. Takasu, and M. Okada, Characterization of chitin-based polymer hybrids by temperature-programmed analytical pyrolysis techniques. 2. Chitin-graft-poly(2-methyl-2-oxazoline)/poly(vinyl alcohol) blends, *Macromolecules*, **33**, 357-362 (2000).
- 5) H. Sato, H. Ohtani, S. Tsuge, N. Hayashi, K. Katoh, E. Masuda, and K. Ohnishi, Structural characterization of polyoxymethylenes by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **15**, 82-88 (2001).
- 6) H. Sato, A. Shibata, Y. Wang, H. Yoshikawa, and H. Tamura, Characterization of biodegradation intermediates of non-ionic surfactants by matrix-assisted laser desorption/ionization-mass spectrometry 1. Bacterial biodegradation of octylphenol polyethoxylate under aerobic conditions, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 69-75 (2001).
- 7) H. Sato, A. Shibata, Y. Wang, H. Yoshikawa, and H. Tamura, Characterization of biodegradation intermediates of nonionic surfactants by MALDI-MS. 2. Oxidative biodegradation profiles of uniform octylphenol polyethoxylate in ¹⁸O-labeled water, *Biomacromolecules*, **4**, 46-51 (2003).
- 8) 柴田敦司, 佐藤浩昭, 吉川博道, 田村廣人, 重酸素水を用いた非イオン系界面活性剤の微生物分解試験法の開発, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 256-259 (2003).
- 9) 佐藤浩昭, 田尾博明, 大谷 肇, 青井啓悟, サイズ排除クロマトグラフィー/マトリックス支援レーザー脱離イオン化-質量分析法によるポリ(ε-カプロラクトン)のキャラクタリゼーション, 高分子論文集, **60**, 305-311 (2003).
- 10) H. Sato, Y. Kiyono, H. Ohtani, S. Tsuge, H. Aoi, and K. Aoi, Evaluation of biodegradation behavior of poly(ε-caprolactone) with controlled terminal structure by pyrolysis-gas chromatography and matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68-69**, 37-49 (2003).
- 11) 佐藤浩昭, 大谷 肇, 柘植 新, 津田五輪夫, 末友 茂, マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法によるロジン変性フェノール樹脂モデル試料の構造解析, 分析化学, **53**, 609-613 (2004).
- 12) H. Sato, N. Ichieda, H. Tao, and H. Ohtani, Data processing method for the determination of accurate molecular weight distribution of polymers by SEC/MALDI-MS, *Anal. Sci.*, **20**, 1289-1294 (2004).
- 13) T. Seino, H. Sato, M. Torimura, K. Shimada, A. Yamamoto, and H. Tao, Laser desorption/ionization on porous silicon mass spectrometry for accurately determining the molecular weight distribution of polymers evaluated using a certified polystyrene standard, *Anal. Sci.*, **21**, 485-490 (2005).
- 14) H. Sato, T. Seino, A. Yamamoto, M. Torimura, and H. Tao, Soft laser desorption/ionization mass spectrometry using a pyroelectric ceramic plate, *Chem. Lett.*, **34**, 1178-1179 (2005).
- 15) 佐藤浩昭, 清野晃之, 鳥村政基, 島田和江, 山本 淳, 田尾博明, DIOS-MSによるポリマー用添加剤の分析, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **53**, 247-256 (2005).