

報 文

合成高分子のフェムト秒レーザー光分解生成物の質量分析

黒川 大助¹, 久富 広隆¹, 渡辺 健宏², 小澤 智行³,
西本ゆかり⁴, 川崎 英也¹, 池田 憲昭⁵, 荒川 隆一^{®1}

MALDI-MS 及び LC-APCI-MS を用いて polyethylene glycol (PEG), polyethylene oxide-*block*-polypropylene oxide (PEO-*b*-PPO) 及び polydimethylsiloxane (PDMS) にフェムト秒レーザーを照射したときの分解生成物の分析とその分解機構を調べた。レーザー光分解は水溶液, 有機溶媒のどちらでも数分の短時間で起こることが分かった。レーザー光分解生成物の末端基は超音波分解と同じであった。しかし, 水溶液中のレーザー光分解生成物は, 高分解能マスペクトルの解析から, 熱分解生成物と同じではなく酸素原子が付加した分解物が生成していた。したがって, レーザー光分解の機構は, 超音波分解と同様にキャビテーションに基づく力学的なせん断及びレーザーアブレーションによる水や溶存酸素からのラジカルの生成による化学反応が分解に関与していることが分かった。

1 序 論

合成高分子の分子量情報はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC), 粘度測定, 光散乱などの分析法を用いて測定されてきたが, 近年マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法 (MALDI-MS) の利用が増えてきた¹⁾²⁾。ソフトイオン化法の MALDI-MS は, 分子量分布の測定だけでなく, 繰り返し単位や末端基の構造解析が可能である。しかし, 一般に分子量が1万を超えるような高分子量の高分子の MALDI イオン化は困難である。そこで, 高分子を分解して低分子化する方法が用いられる。その分解生成物の質量分析から, 合成高分子の繰り返し単位や末端基の情報を得たのち元の高分子の構造を推測する方法が用いられる。

合成高分子を低分子化する方法として, 熱³⁾, 光⁴⁾, 化学反応を利用した分解法⁵⁾及び超音波による分解がある。合成高分子の分解には, 一般的に熱分解が用いられる。しかし, 熱分解法は高分子をモノマーやダイマーレベルまで分解するため, 元の末端構造や全体構造を知ることができない。例えば, GPC と MALDI-MS を用いてポリビスフェノール A カーボネート, ポリビニルピロリドンの熱分解物の分子量の減少を検討した報告がなされている⁶⁾⁷⁾。合成高分子の低分子化法として, 超音波分解法がよく知られている。

例えば, 分取した polymethylmethacrylate (PMMA) に 20 kHz の超音波を 120 分間照射し, 20 分間隔ごとに GPC 測定を行った。その結果, 最初の 20 分が最も分子量の減少率が大きかった⁸⁾。平均分子量が数千から 2 百万の polyethylene glycol (PEG) 水溶液に超音波照射すると分解が起こり, MALDI-MS を用いて最終的には分子量が 1000 程度の PEG に分解されることが報告されている⁹⁾¹⁰⁾。溶液に超音波を照射するとキャビテーションが発生し, キャビテーションによる気泡の崩壊時には短寿命の高温, 高圧の局所場が形成されることが知られている¹¹⁾。合成高分子の分解は, この局所場による力学的な切断及び OH \cdot などによる化学的な分解が原因と考えられる^{12)~14)}。超音波分解法は, 一般に分解効率が低く, 分解に時間を要することが難点である。

レーザーは可干渉性, 指向性に優れており光の増幅により大きなエネルギーを生み出す。その特性を利用して医療分野ではレーザーメス, 工業分野では溶接, 加工, 精密測定, 情報分野では光デバイスに应用されている。そのために, レーザー光照射による合成高分子の劣化・分解挙動の研究に興味を持たれている。ラマン分光法による PMMA フィルムのレーザー光分解物の分析¹⁵⁾, IR, UV によるポリ酢酸ビニルのレーザー分解物の解析¹⁶⁾などの報告がある。しかし, 質量分析を利用した分解物の構造解析及びその分解メカニズムの報告例は少ない。

フェムト秒光パルスは高い^{せん}尖頭出力を持つので, 集光すると容易に溶液中でもプラズマ発生や衝撃波によるキャビテーションなどを起こすことができる。本研究は, MALDI-MS 及び LC-APCI-MS の質量分析法を用いて, レーザー光照射による合成高分子の分解物の末端構造を解析する。

¹ 関西大学化学生命工学部化学・物質工学科: 564-8680 大阪府大阪市吹田市山手町 3-3-35

² 財団法人サントリー生物有機科学研究所: 618-8503 大阪府三島郡島本町若山台 1-1-1

³ 日産化学工業株式会社: 274-8507 千葉県船橋市坪井町 722-1

⁴ 日本合成化学工業株式会社: 567-0052 大阪府茨木市室山 2-13-1

⁵ 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科物質工学部門: 606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎御所海道町

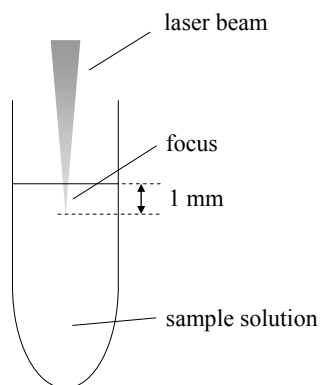


Fig. 1 A scheme of the laser beam irradiation.

レーザー光照射の最適化条件を決定し、熱及び超音波による分解生成物と比較することによりレーザー光分解の機構について検討を行う。レーザー光照射は局所に高出力で照射できるので、高分子を短時間で分解できる可能性がある。したがって、質量分析法と組み合わせることにより、高分子の構造解析の時間短縮が可能になる。

2 実験

2.1 試料及び試薬

平均分子量が 6000 の polyethylene glycol (PEG6000)、平均分子量が 5200 の polyethylene oxide と 1700 の polypropylene oxide のジブロック共重合体 (PEO-*b*-PPO) ($M_w = 6900$, $M_w/M_n = 1.07$, PEO : 75.3 wt%) は Polymer Laboratories Ltd. (Montreal, QC, Canada) から購入した。平均分子量が 5000 の polydimethylsiloxane (PDMS5000) は Chisso Corporation (Tokyo, Japan) から入手した。超純水は、ADVANTEC の蒸留水生成装置 (RFD250NB) から得た。tetrahydrofuran (THF) (有機合成用) と trifluoroacetic acid sodium salt (NaTFA) は、Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan) から購入した。 α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) は Sigma-Aldrich Company Ltd. (Milwaukee, WI, USA) から購入した。

2.2 レーザー光分解

用いたレーザーはフェムト秒チタンサファイアレーザー (Spectra Physics, Tsunami) で、レーザーの出力を再生増幅器 (Spectra Physics, Spitfire) により増幅したシステムを用いた。レーザー光照射条件は周波数 1 kHz、パルス幅 200 fs、波長 800 nm、出力約 700 mW である。PEG6000 と PEO-*b*-PPO を超純水に溶解させ、PEG は濃度が 1, 10, 30 mg/mL と 3 種類の異なる濃度に、PEO-*b*-PPO は 1 mg/mL に調製した。PDMS5000 はクロロホルムに溶解させ 1 mg/mL に調製した。それぞれ溶液 50 μ L を 1.5 mL サンプルチューブに入れ、レーザー光を上部から照射した (Fig. 1)。集光

は対物レンズ ($\times 2$) を用いて、拡大鏡で確認しながら照射の焦点位置を液面から 1 mm 下に設定した。

2.3 超音波分解

PDMS5000 の超音波分解の試料は、クロロホルムに溶解し 1.0 mg/mL に調製した。周波数 1 MHz の収束型超音波発生器 (Model S2, Covaris Inc) を使用した。容器はレーザー光分解と異なり、直径 15 mm、高さ 100 mm の丸底ガラス試験管に試料溶液 2 mL を入れて、一定温度 15 $^{\circ}$ C で超音波を照射した。

2.4 MALDI-MS

MALDI-MS スペクトルは、パルス N_2 レーザー (3 ns pulse width, 337 nm) を備えた AXIMA time-of-flight mass spectrometer (Shimadzu/Kratos, Manchester, UK) を用いて、正イオンリフレクトロンモード、イオンの加速電圧 20 kV で測定した。濃度 10 と 30 mg/mL の照射済み PEG 水溶液は、超純水で希釈し 1 mg/mL に調製して測定した。マトリックスには CHCA (10 mg/mL)、カチオン化剤は NaTFA (0.5 mg/mL) を用いた。これらはそれぞれ THF を用いて溶解し、オンプレート法 (マトリックス、カチオン化剤、試料の順) によるサンプル調製を行った。有機溶媒を使用したとき、水に溶解させた PEG や PEO-*b*-PPO のときにスポット内での偏析が認められた。しかし、スポット内のいろいろな位置でレーザー照射しているので、平均化されて相対強度は各スポットでほぼ等しい結果が得られた。

2.5 GPC-APCI-MS

GPC-APCI-MS 測定は、イオン源として大気圧イオン化法 (APCI) を用い、LTQ Orbitrap イオントラップ型質量分析計 (ThermoFisher Scientific, Massachusetts) で行った。HPLC のカラムは、TSKgel SuperMultipore HZ-N と HZ-M (TOSOH CO. Ltd.) を接続したものを使用した。移動相として THF を流速 0.25 mL/min で流した。MS 条件は質量範囲が 300-4000、分解能 10 万、Tune 電圧は 130 V、脱溶媒温度は 450 $^{\circ}$ C である。

3 結果及び考察

3.1 PEG6000 の濃度依存性

レーザー光分解における PEG6000 水溶液の濃度と分解効率の関係を Fig. 2 に示す。レーザー光照射前は 5 分である。レーザー光照射前の MALDI マススペクトルでは、 m/z 5000-7000 に PEG 6000 (末端基が -H と -OH) の Na^+ 付加のイオン群が検出され、分解物は観測されていない。PEG 濃度が 30 から 1 mg/mL になるにつれて、 m/z 1000-3000 に分解物のイオン群が検出される。拡大図は、Fig. 2 の m/z 1400-1500 部分の拡大スペクトルである。(b) と

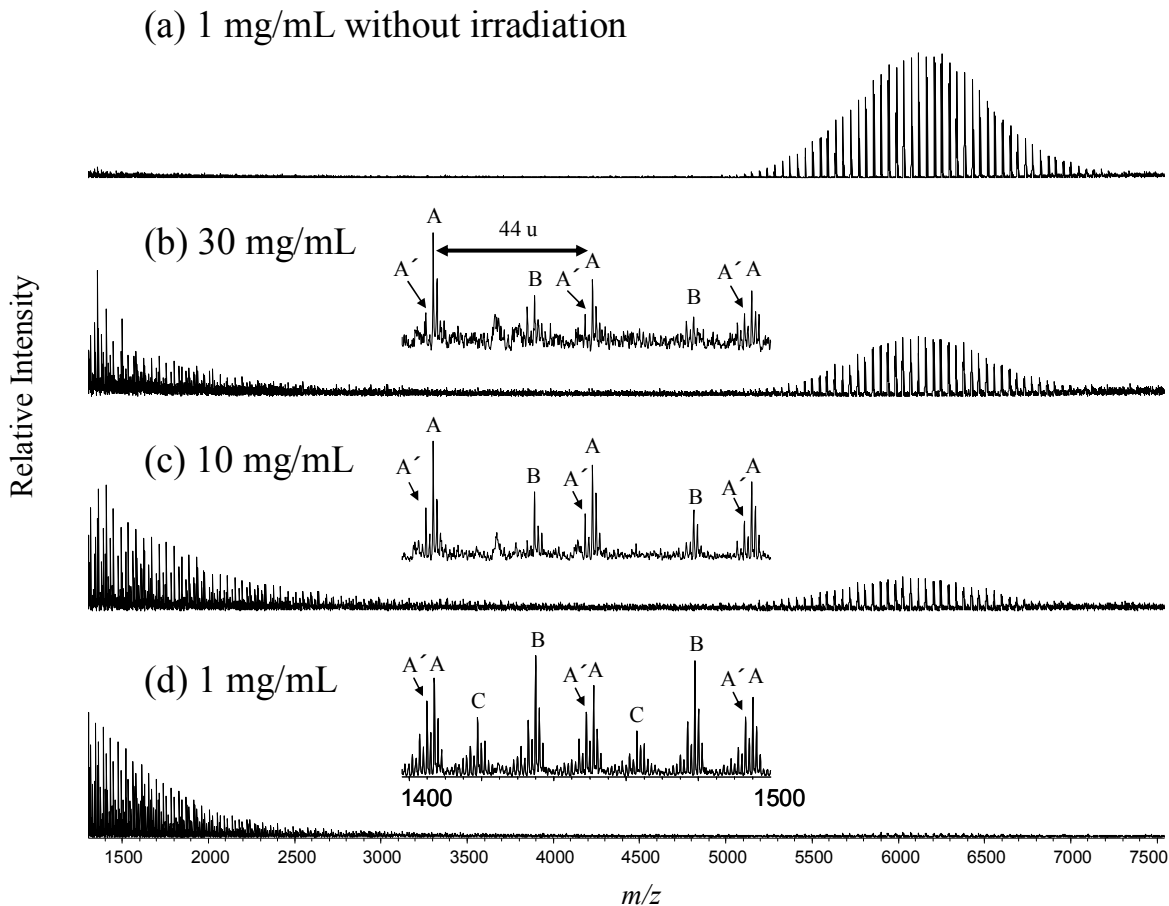


Fig. 2 MALDI mass spectra of photodegradation products for PEG6000 with 5 min laser irradiation ; (a) 1 mg/mL of PEG6000 without irradiation, (b) 30 mg/mL, (c) 10 mg/mL, and (d) 1 mg/mL

(c) のスペクトルでは、構造 A, A', B の 3 種類, (d) のスペクトルでは、構造 A, A', B, C の 4 種類の分解物が検出された。PEG 濃度が薄いほど生成する分解物の種類は増え、分解物の相対量が増加していることが分かる。PEG の分解量と残存量の比は (b) < (c) < (d) と濃度の薄い順に大きくなっている。その理由は、レーザー光により溶媒から生成されるラジカル種は一定量と考えられるので、濃度が薄く PEG の絶対量が少ないときは、PEG の残存量は少なくなる。一方、濃度が高く PEG の絶対量が多いときは、ラジカル種の量は一定なので相対的に PEG の残存量は多くなる。よって、分解物の相対量が最も大きい 1 mg/mL をレーザー光分解の最適濃度とし、以下の実験はすべてこの条件で行った。なお、PEG 濃度が 50, 100, 500 mg/mL の水溶液に同じ条件でレーザー光を照射したが、分解物のイオンは検出されず、濃度が濃ければ濃いほど、分解が起こりにくいことが分かった。このことから、レーザー光分解は試料が光エネルギーを吸収するのではなく、集光したレーザー光の高い電場強度により溶媒が一気にプラズマ化し生成するラジカルが関与した分解、あるいは同時に衝撃波によって生じるキャビテーションによって分解が起こる

と考えられる。

PEG 分解物の末端基構造はマスマスペクトルから、A は (-H, -OH), A' は (-OH, -CH₂CHO), B は (-OH, -CHO) 又は (-OH, -CH₂CH₃), C は (-OH, -CH₂COOH) である。それらの結果をイオンの相対強度とともに Table 1 にまとめた。異なる試料スポット 3, 4 点の繰り返し測定による相対強度の相対標準偏差はすべて 20 % 以下であった。レーザー光による分解物の種類は、超音波分解物の場合と同じであった。また、レーザー光分解と超音波分解において、濃度が 1 mg/mL のときは相対強度もほぼ等しい。28 kHz の低周波超音波照射による PEG 分解は、キャビテーションの生成による主に力学的な高分子鎖の切断によって起こることが報告されている⁹⁾。以上のことから、レーザー光分解も、超音波分解と同様にキャビテーションの生成による分解機構が主であると推定できる。濃度 30, 10 mg/mL のとき A の強度が大きいのが、濃度の小さい 1 mg/mL のときは B の強度が大きくなっている。(-OH, -CHO) 末端を持つ B の生成には、酸素原子の付加反応が起こる必要がある。つまり、レーザー光による溶媒分解のラジカル発生量は一定なので、PEG 濃度が小さいほど B の割合が増加する

Table 1 Structures and relative intensities of laser photodegradation products of PEG6000

	Structures	Relative intensities			
		Concentration (mg/mL)			
		1	10	30	UD (1 mg/mL) ^{c)}
A		80 ^{b)}	100	100	60
A'		60	50	40	20
B		100	70	50	100
C		50	N.D. ^{a)}	N.D.	30

a) Not detected. b) The relative standard deviations obtained from repeating measurements of 3 or 4 different spots are less than 20 % for all of the relative intensities. c) The results of ultrasonic degradation (UD) in ref. 9.

と考えられる。

3・2 PEO-*b*-PPO

3・2・1 MALDI-MS PEO-*b*-PPO コポリマーは、親水性の PEO 鎖と疎水性の PPO 鎖を持つ非イオン性の界面活性剤として化学工業で広く使用されている。ブロックコポリマーの分解が、高分子鎖のどの部位で優先的に切断が起こるか調べた。PEO-*b*-PPO 水溶液にレーザー光を照射したときの MALDI スペクトルを Fig. 3 に示す。照射前のマススペクトルでは m/z 6000-8000 に PEO-*b*-PPO の Na⁺ 付加のイオン群が検出された。レーザー光照射によって m/z 800-2000 の範囲に PO 鎖に相当する 58 間隔のイオン群が検出された。照射時間が 1 s のときのマススペクトル (b) は *a* の 1 種類、5 s のとき (c) は *a*, *c* の 2 種類、10 s のとき (d) は *a*, *b*, *c*, *d* の 4 種類のポリマーが検出され、それらはすべて PPO 鎖であった。マススペクトルの解析から、*a* の末端基は (-H, -OH), *b* は (-OH, -CH₃), *c* は (-OH, -CHO) 又は (-OH, -CH₂CH₃), *d* は (-H, -OCH₂CH₂OH) である。それらをまとめて Table 2 に示す。

PEO-*b*-PPO のレーザー光分解物の MALDI マススペクトルでは、EO 鎖の分解物イオンが検出されていない。この理由は、PEO の MALDI イオン化効率が PPO に比べて低いので、PEO 分解物はイオンサプレッション効果によって検出できなかったと思われる¹⁷⁾。この EO 鎖のイオンが検出されない現象は、PEO-*b*-PPO の超音波分解のときと同じである¹⁸⁾。

ホモポリマーの PEG6000 に比べて、PEO-*b*-PPO のレーザー光分解は非常に短時間で起こっている。この理由とし

て、PEO-*b*-PPO は界面活性剤として働くために、親水基を水側に疎水基を空気側に向けて界面付近に集まり、水表面を覆うことに関連していると思われる。すなわち、液面近くに設定しているレーザー光の焦点位置のところに PEO-*b*-PPO が凝集しているために、PEG6000 に比べて分解効率が向上したのではないかと考えられる。

3・2・2 LC-APCI-MS PEO-*b*-PPO のレーザー光分解 MALDI スペクトルでは、PEO 鎖の分解物が検出されなかった。そこで、LC-APCI-MS による PEO 分解物の分離・検出を検討した。Fig. 4a にレーザー光照射 10 s 後の LC-APCI-MS の二次元プロットを示す。横軸が保持時間、縦軸が m/z 、点の濃淡はイオン強度を示している。分解物の末端基の異性体構造を識別するために高分解能質量分析計を用いた。その結果、RT(min) = 13-16 にレーザー光分解生成物が検出され、そのマススペクトルを Fig. 4b に示す。 m/z 500-3000 に EO 鎖の H⁺ 付加のイオン群が検出された。この分解物は PEG6000 をレーザー光分解した分解物と同じであった。分解生成物 *B* の構造は、Table 1 に示すように 2 種類の末端構造が考えられる。しかし、Fig. 5 の高分解能測定の結果、末端基が (-OH, -CHO) の EO 鎖が主生成物であることが分かった。末端基に -CHO 基を持つためには、酸素原子の付加が必要である。したがって、力学的な切断とともに、水又は溶存酸素からのラジカルが関与した化学的な切断も起こっていると考えられる。PEO-*b*-PPO のレーザー光分解生成物は EO 鎖と PO 鎖のみでコポリマー分解物がほとんど検出されなかったことから、分解は PEO と PPO の接合部付近で切断が起こり、それぞれのホモポリマーが更に分解していると考えられる。この接合部

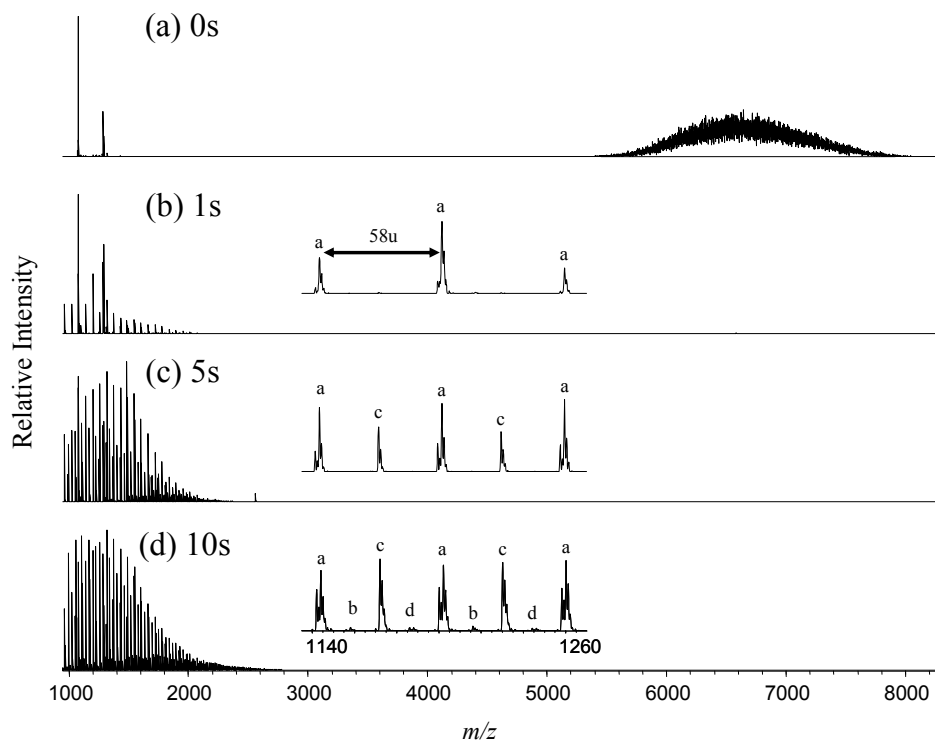


Fig. 3 MALDI mass spectra of photodegradation products for PEO-*b*-PPO with laser irradiation of 0-10 s.

Table 2 Structures and relative intensities of laser photodegradation products of PEO-*b*-PPO

	Structures	Relative intensities		
		Irradiation times (s)		
		1	5	10
<i>a</i>	<chem>HO(CH2CH(CH3)O)nH</chem>	100 ^{b)}	100	80
<i>b</i>	<chem>HO(CH2CH(CH3)O)n</chem>	N.D. ^{a)}	N.D.	5
<i>c</i>	<chem>HO(CH2CH(CH3)O)nCH2CH3</chem> <chem>HO(CH2CH(CH3)O)nCHO</chem>	N.D.	70	100
<i>d</i>	<chem>HOCH2CH2O(CH2CH(CH3)O)nH</chem>	N.D.	N.D.	5

a) Not detected. b) The relative standard deviations obtained from repeating measurements of 3 or 4 different spots are less than 20 % for all of the relative intensities.

付近で切断が起こることは、周波数 28 kHz のホーン型超音波発生器を用いて行った PEO-*b*-PPO の超音波分解¹⁸⁾の結果と同じである。したがって、PEG のレーザー光分解と同様に PEO-*b*-PPO もキャビテーションによる分解が寄与

していると考えられる。

3・3 PDMS

鎖状の PDMS5000 は上記の PEG や PEO-*b*-PPO とは異なり、水には溶解しないが、有機溶媒には溶解する。クロロホルムに溶解した PDMS5000 にレーザー光を照射し、MALDI-MS の分析を行った。レーザー光照射前の Fig. 6a では m/z 3500-6000 に図中に記載してある構造の鎖状 PDMS の Na^+ 付加のイオン群が検出された。一方、レーザー光を 5 分照射した Fig. 6b では、元の鎖状 PDMS のイオン群は検出されず、 m/z 1000-2500 にすべて環状構造の PDMS の Na^+ 付加のイオン群が検出された。塩素が付加した生成物イオンは検出されなかった。また、鎖状 PDMS の熱分解において、3,4 環 PDMS の分解物が生成することがすでに報告されている¹⁴⁾。

鎖状の PDMS5000 に 1 MHz の収束型超音波発生装置を用いて 30 分間照射を行い、分解物を LTQ Orbitrap イオントラップ型高分解能質量分析計で測定したときの APCI マススペクトルを Fig. 7 に示す。 m/z 1000-3000 に環状 PDMS の H^+ 付加のイオン群が検出された。有機溶媒中でも鎖状 PDMS5000 のレーザー光分解及び超音波分解が起こり、それらの分解物は同じ環状構造であった。したがって、PDMS の分解もキャビテーションが寄与し、Fig. 8 のようなスキームの分解が起こっていると思われる。

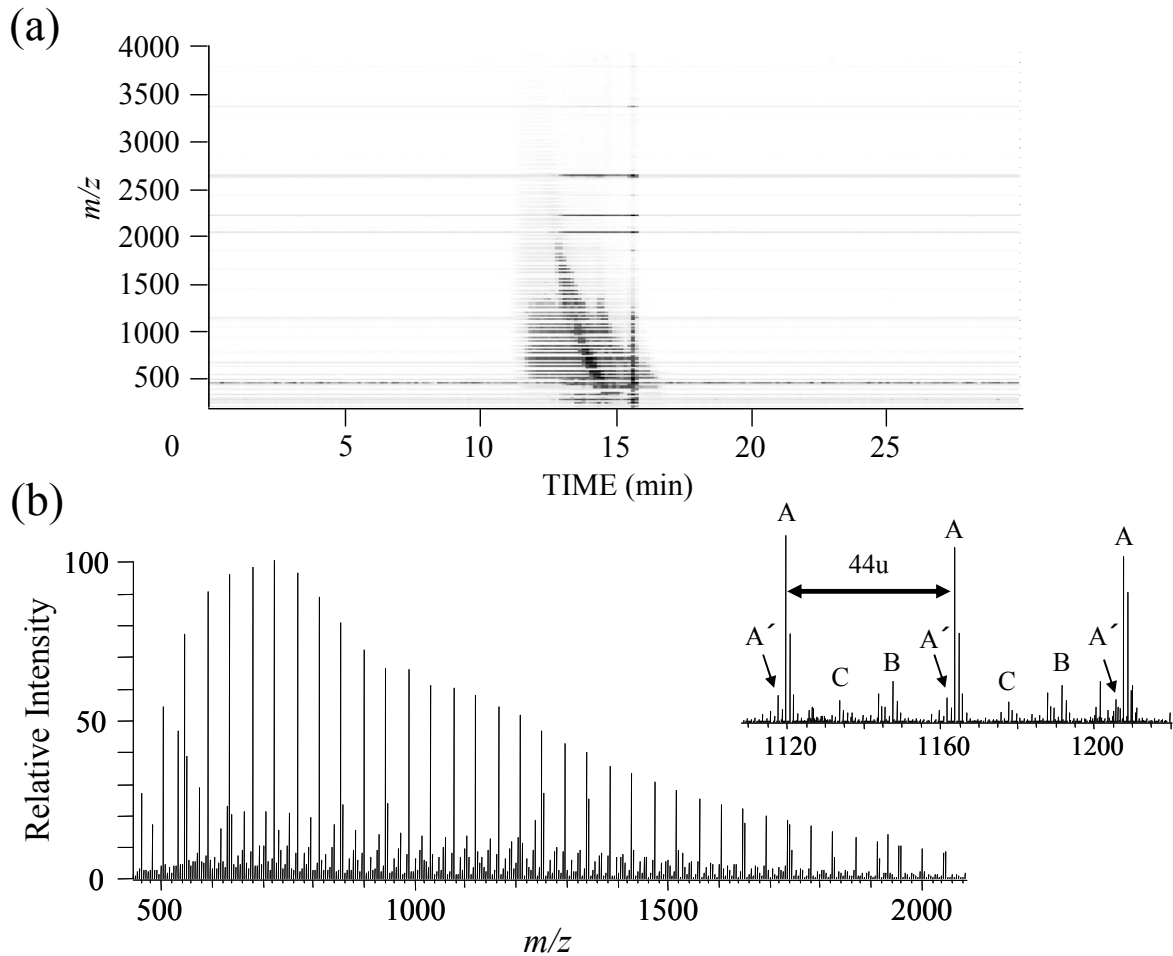


Fig. 4 LC-APCI-orbitrap-MS of photodegradation products for PEO-*b*-PPO after laser irradiation of 10 s; (a) two-dimensional plots and (b) mass spectrum of RT = 13-16 min.

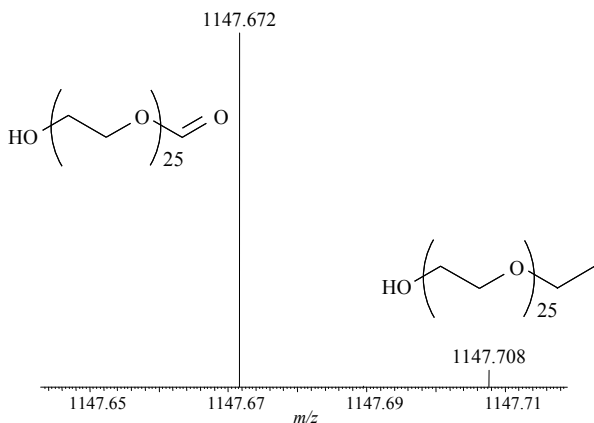


Fig. 5 The enlarged mass spectrum at near m/z 1147 in Fig. 4b.

4 結 言

MALDI-TOFMS 及び LC-APCI-MS を用いて水溶液中の PEG6000, PEO-*b*-PPO とクロロホルム中の PDMS5000 の

フェムト秒レーザー光分解生成物の分析を行った。分解効率の濃度依存性の実験から、フェムト秒レーザー光分解は溶媒に高輝度のレーザー光を集光することで生じるキャビテーションによって主に起こると考えられる。PEG6000 に比べて PEO-*b*-PPO の分解の照射時間が短いのは、PEO-*b*-PPO が界面活性剤として働き水表面付近に集まり、レーザー光の焦点位置のところに凝集しているために分解効率が向上したと考えられる。クロロホルム中の鎖状 PDMS は、レーザー光照射によって溶媒由来の塩素付加イオンは検出されず、環状 PDMS の分解物が生成し、有機溶媒中でも分解が起こることが分かった。更に、PEG6000, PEO-*b*-PPO 及び PDMS5000 のレーザー光分解生成物は、超音波分解の生成物と同じであるので、レーザー光分解もキャビテーションによる分解が寄与していることが分かった。いずれの場合も超音波よりもフェムト秒パルス光照射のほうが短時間で効率よく分解できることが分かった。

謝 辞

本研究は、科研費 (22350040) 及び「私立大学戦略的研

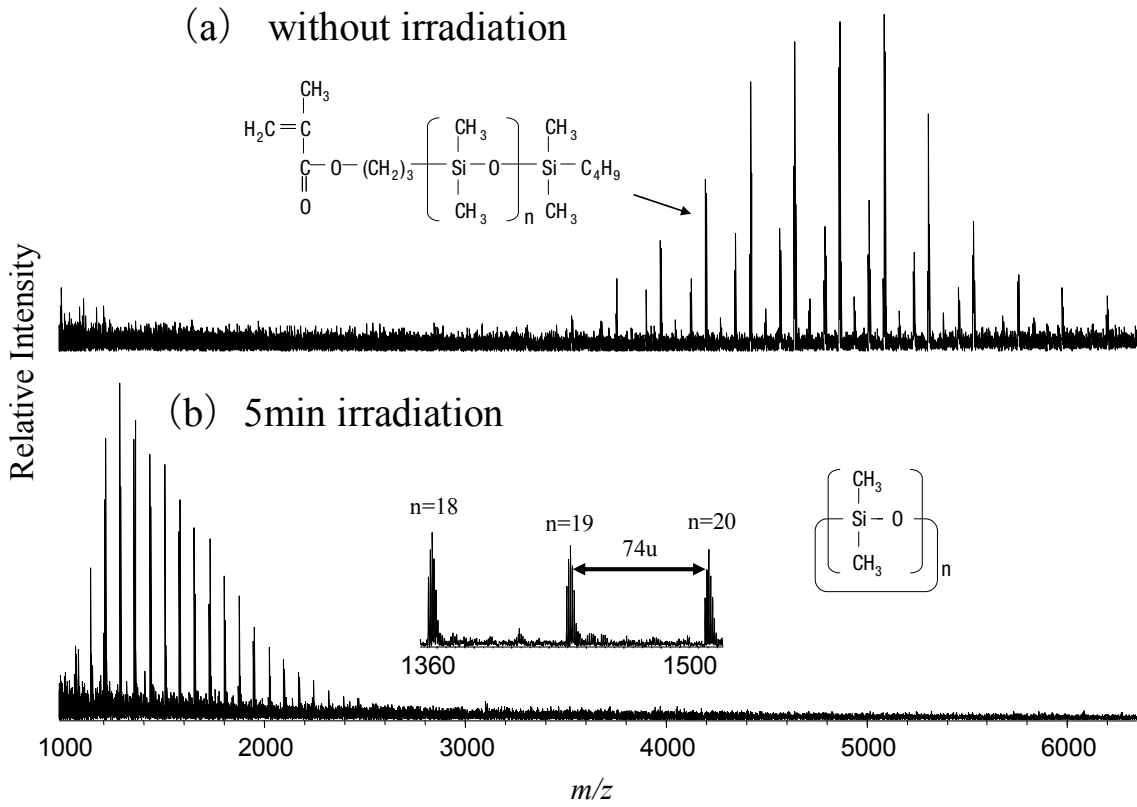


Fig. 6 MALDI mass spectra of photodegradation for PDMS5000 ; (a) without irradiation and (b) 5 min irradiation.

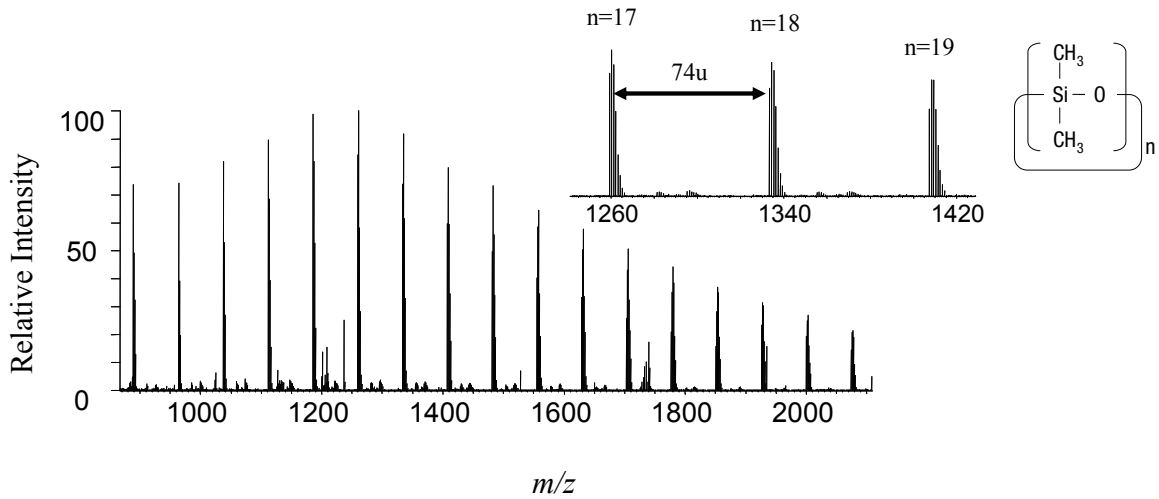


Fig. 7 LC-APCI-orbitrap-MS spectrum of ultrasonic degradation products for PDMS5000.

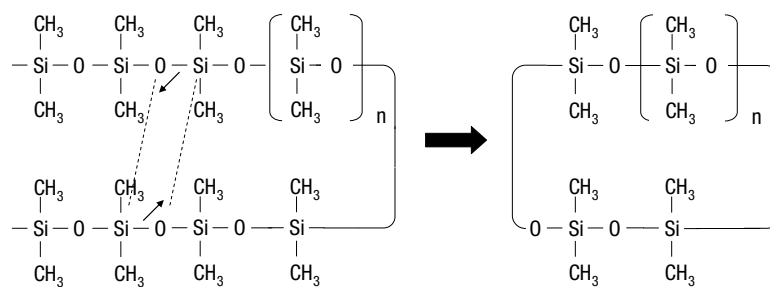


Fig. 8 A degradation process of PDMS.

究基盤形成支援事業」の援助を受けて実施しました。

文 献

- 1) S. M. Weidner, S. Trimpin : *Anal. Chem.*, **82**, 4811 (2010).
- 2) T. Gruending, S. Weidner, J. Falkenhagen, C. Barner-Kowollik : *Polym. Chem.*, **1**, 599 (2010).
- 3) T. Ranganathan, M. Beaulieu, J. Zilberman, K. D. Smith, P. R. Westmoreland, R. J. Farris, E. B. Coughlin, T. Emrick : *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1059 (2008).
- 4) S. Schneider, J. Harrer, F. Richter, R. Weiß, J. Koch : *Polymer Degradation and Stability*, **50**, 211 (1995).
- 5) S. Kagawa, H. Kawasaki, R. Arakawa : *Chem. Lett.*, **39**, 66 (2010).
- 6) G. Montaudo, S. Carroccio, C. Puglisi : *Polymer Degradation and Stability*, **77**, 137 (2002).
- 7) S. Trimpin, P. Eichhorn, H. J. Rader, K. Mullen, T. P. Knepper : *J. Chromato. A*, **938**, 67 (2001).
- 8) C. B. Wu, P. J. Sheth, J. F. Johnson : *Polymer*, **18**, 822 (1977).
- 9) H. Kawasaki, Y. Takeda, R. Arakawa : *Anal. Chem.*, **79**, 4182 (2007).
- 10) Y. Takeda, H. Kawasaki, T. Watanabe, K. Ute, R. Arakawa : *Polymer J.*, **40**, 682 (2008).
- 11) K. S. Suslick, D. A. Hammerton, R. E. Cline : *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5641 (1986).
- 12) A. Gronroos, P. Pirkonen, J. Heikkinen, J. Ihalainen, H. Mursunen, H. Sekki : *Ultrasonic Sonochemistry*, **8**, 259, (2001).
- 13) A. Gronroos, P. Pirkonen, O. Ruppert : *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**, 9 (2004).
- 14) H. Y. Yen, M. H. Yang : *Polymer Testing*, **22**, 129 (2003).
- 15) E. Rebollar, G. Bounos, M. Oujja, C. Domingo, S. Georgiou, M. Castillejo : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14215 (2006).
- 16) D. Pokorna, A. Galikova, J. Subrt, V. Blechta, J. Pola : *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 3383 (2006).
- 17) T. Watanabe, H. Kawasaki, T. Kimoto, R. Arakawa : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 787 (2007).
- 18) T. Watanabe, M. Okabayashi, D. Kurokawa, Y. Nishimoto, T. Ozawa, H. Kawasaki, R. Arakawa : *J. Mass. Spectrom.*, **45**, 799 (2010).

Mass Spectrometry of Femto-Second Laser Photodegradation Products of Synthetic Polymers

Daisuke KUROKAWA¹, Hirotaka HISATOMI¹, Takehiro WATANABE², Tomoyuki OZAWA³,
Yukari NISHIMOTO⁴, Hideya KAWASAKI¹, Noriaki IKEDA⁵ and Ryuichi ARAKAWA¹

¹ Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, 3-3-35, Yamatecho, Suita-shi, Osaka 564-8680

² Suntory Institute for Bioorganic Research, 1-1-1, Wakayamadai, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka 618-8503

³ Nissan Chemical Industries, Ltd., 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba 274-8507

⁴ The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd., 2-13-1, Muroyama, Ibaraki-shi, Osaka 567-0052

⁵ Department of Chemistry and Materials Technology, Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8585

(Received 27 October 2010, Accepted 12 January 2011)

Femto-second laser photodegradations of polyethylene oxide (PEG), poly(ethylene oxide-*b*-propylene oxide) copolymer and polydimethylsiloxane (PDMS) were studied to investigate the degradation mechanism. MALDI-TOFMS and LC-APCI-MS were used for detail structural analysis of the degradation products. The results indicated that laser photodegradation proceeds within a few minutes in both aqueous and organic solutions. The degradation products of laser irradiation were identical to those of ultrasonic irradiation, but were not to those of thermal degradation in an aqueous solution using high-resolution mass spectrometry. Therefore, it is suggested that the mechanism of laser photodegradation of the polymers is due to the physical bond scissions through cavitation, just like ultrasonic degradation and the chemical reactions of the polymer chains with radicals formed from solvent or dissolved oxygen in laser-ablation.

Keywords : poly(ethylene oxide-*block*-propylene oxide); polydimethylsiloxane ; femto-second laser photodegradation ; MALDI-MS ; LC-APCI-MS.