

ノート

電界脱離質量分析法の高分子分析への応用

大 城 博 伸 , 佐 藤 重 剛 , 嶋 田 勝*

Application of Field Desorption Mass Spectrometry
to the Analysis of Various Oligomers

Hironobu OHSHIRO, Jugo SATO, Masaru SHIMADA *

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

A method of field desorption mass spectrometry (FD-MS) was used to analyze chemical structures of constituent molecules and distribution of molecular weight in various oligomers and polymers.

FD-MS spectra of styrene oligomers showed repeating mass units by every 104 which correspond to styrene monomer unit, and peak intensity patterns showed molecular weight distribution of oligomer.

FD-MS Spectra of polyalkylene oxides, epoxy resins, liquid polysulfide and amine type resin showed repeating mass units by polymer constituent unit respectively.

- Received August 2, 1985 -

1 緒 言

関税率表上、重合物等がポリマーとして 39 類に分類されるにはある一定以上の重合度が必要となり、したがって、重合度の測定が要求される。また、39 類の号又は細分においては構成分子種により税番、税率が異なり、それらの同定が必要となる。

従来、オリゴマー類の重合度の測定は薄層クロマト法、ガスクロマト法及び液体クロマト法等のクロマト的手法で行われており、また、構成分子種の同定は赤外法、NMR 法等の分光的手法で行われ、各々、有効な分析方法である。

電界脱離質量分析法 (Field Desorption Mass

Spectrometry 以下、FD - MS 法という) は、1969 年、Beckey¹⁾らによって開発されて以来、熱的不安定化合物や難揮発性化合物の測定法として近年よく利用されている分析法である。

FD-MS スペクトルの特徴は分子イオンあるいは擬分子イオンが観測しやすく、したがって、そのスペクトルから分子量が決定でき、同族体の混合物であるオリゴマーやポリマーではそのスペクトルパターンの比較から構成分子種や分子量分布が容易に推定でき、オリゴマー類の組成解析に大きな威力を発揮することが予想される。

ポリマー類について FD - MS スペクトルを測定した例としては、ポリスチレン^{2,3)}、ポリアルキレ

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

ンオキシド類⁴⁾、エポキシ樹脂⁵⁾等があるが、低重合度の他のオリゴマーについて測定した例は少ない。

今回、FD-MS 法により各種オリゴマー類を測定し、税関分析における高分子分析への応用を試みたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料として市販のポリスチレン、ポリアルキレンオキシド、ポリスルフィド及びエポキシ樹脂を用いた。また、応用例として数種の輸入品を用いた。

2.2 装置及び測定条件

FD-MS スペクトルの測定は日立製作所(株)製 HITACHI M-80 B, 二重収束質量分析計で行った。

試料はメタノール又はクロロホルムに溶解し、径 10 μm のタングステン線を張ったカーボンエミッター上にマイクロシリンジで塗布した。

測定条件は、磁場掃引スピード m/z 0 ~ 1200, 8sec, チャンパーカウント 10, エミッター加熱電流 0 ~ 40mA であった。データ処理は HITACHI M-

0101 で行い、磁場較正は、ポリエチレングリコール及びペルフルオロケロセン・トリアジンで行った。

3 結果及び考察

3.1 ポリスチレン

ポリスチレンはクロロホルムに溶解したものを試料とした。

平均分子量 500 程度のポリスチレンの FD-MS スペクトルを Fig.1 に示した。 m/z 475 を最大ピークとした m/z 371, 475, 579, 683, 787 等が観測され、質量差 104 の一連のピークがみられる。質量差 104 からスチレンを基本骨格とし、 $104n + X$ の X から末端ブチル基を有していることが容易に推定できる。また、スペクトルパターンは分子量 500 付近を中心とした分布パターンを示し、これによりおよそその平均分子量を推定することは容易である。

参考までに同試料をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 及び薄層クロマトグラフィーで分離し、デンストメーターのプロファイル曲線で示したものを Fig.2 に示したが、分子量分布パターンからよく類似していることがわかる。

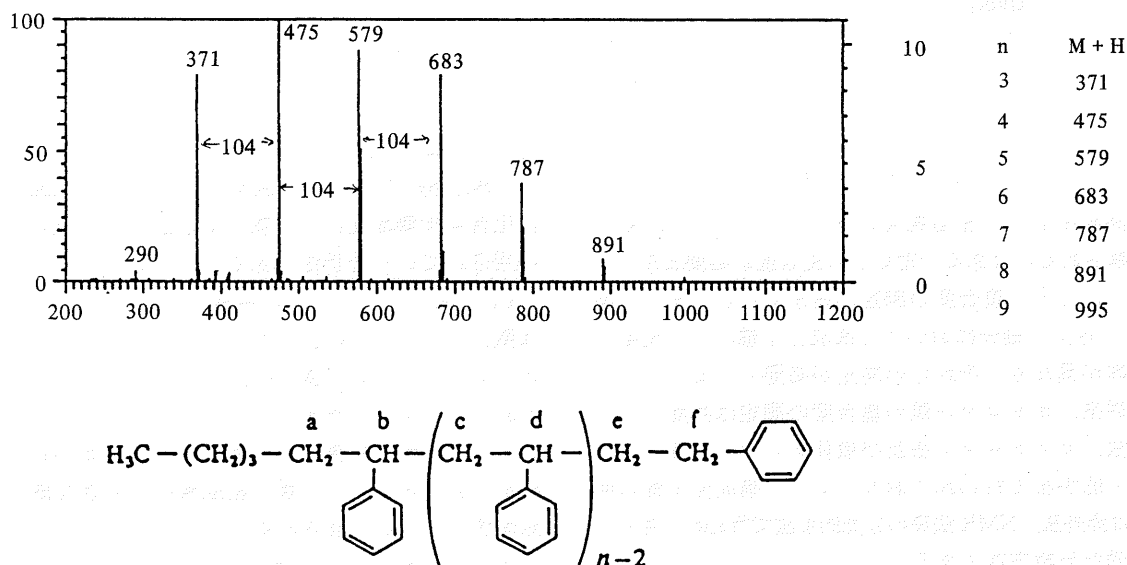


Fig.1 FD-MS spectrum of Polystyrene 500

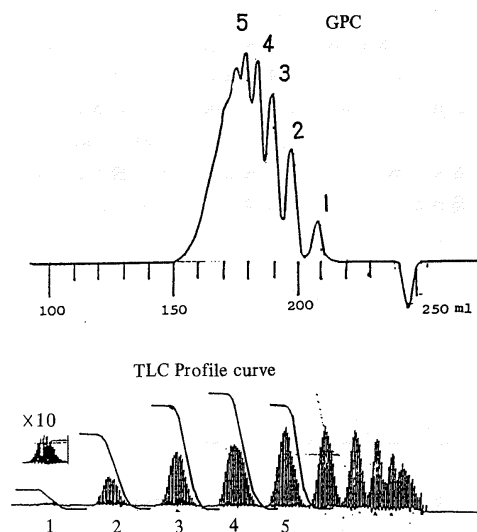


Fig.2 GPC and UV absorption profile of Polystyrene 500

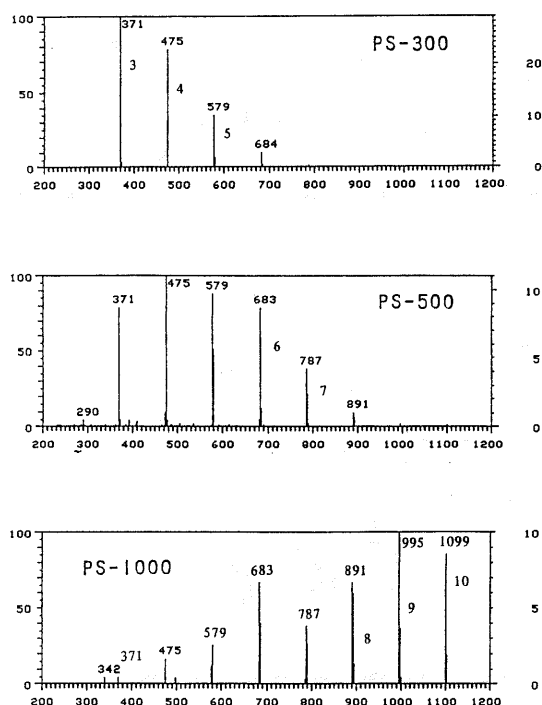


Fig.3 FD-MS spectra of polystyrenes

平均分子量 300, 500 及び 1000 程度のポリスチレンの FD - MS スペクトルを Fig.3 に示した。それぞれのスペクトルには質量差 104 のスペクトルがみられるほか, m/z 371, 475, 995 の最大ピークが観測され, スペクトルパターンからおおよその平均分子量が推定できる。

関税率表上では, PS - 300 が繰り返し単位 5 以下のものであり, PS - 1000 が繰り返し単位 5 以上であることがスペクトルパターンのみから判断でき, 分類上の参考になる結果が容易に得られると考えられる。

なお, それぞれのスペクトルにおいて, 薄層クロマトグラフィー法等で検出された $n=1, n=2$ に対応するイオンピークが観測されないのは, これら成分が低分子量であるため測定に先だつイオン源圧力調整中に揮発したためと推定される。したがって, PS - 300 のように揮発を伴う低分子量成分を含むオリゴマー類については全体を反映しない分子量分布パターンを示す可能性があり注意を要すると思われる。

3.2 ポリアルキレンオキシド類

ポリアルキレンオキシド類はメタノールに溶解したものをを用い, エミッターに塗布する際にさらに生理食塩水を添加したものを試料とした。

平均分子量 400 程度のポリエチレングリコールの FD - MS スペクトルを Fig.4 に示した。このスペクトルは m/z 393 を最大ピークとし, m/z 349, 393, 437, 481 のエチレンオキシドに相当する質量差 44 の一連のピーク群がみられる。

エチレンオキシドの付加モル数を n とすれば, これらピーク群は $44n + 18 + 23$ で表わされるポリエチレングリコールによるものであることが容易に推定できる。この場合, 18 は末端の - OH 及び - H によるもので, 23 は Na によるものであり, これらのイオンピークは Na クラスターイオン $(M + 23)^+$ として観測されている。

平均分子量 1000 程度のポリプロピレングリコールの FD-MS スペクトルを Fig.5 に示した。 m/z 853, 911, 969, 1028 の質量差 58 の一連のピーク群と m/z 831, 899, 947, 1005 の質量差 58 の一連のピーク群が観測される。前者は Na クラスターイ

それぞれのイオンピークは比較的再現性のあるピーク強度を示し、イオン量またはピーク強度等から簡易的な重合度別定量の可能性があると考えられた。事実、GPC 等により各重合度別定量を試みた結果は、本スペクトルのピーク強度によく一致していた。

ビスフェール A 型エポキシ樹脂の FD-MS スペクトルを Fig.8 に示した。m/z341,625,909 の質量差 284 のビスフノェール A - 2 - ヒドロキシプロピルエーテルに相当するピーク群がみられ、分子

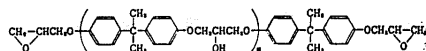
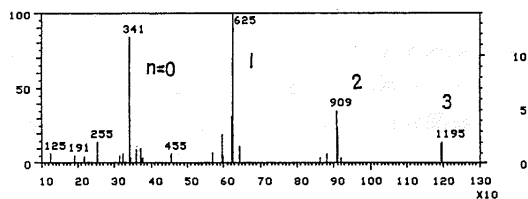


Fig.8 FD-MS spectrum of Bisphenol A type epoxy resin

種の同定が可能であった。

なお、同試料は薄層クロマトグラフィーより $n = 12$ 程度まで確認できるが、本実験に用いた質量分析計では $n = 3$ までの確認に留まり、したがって、比較的高分子量のものについては分子量分布パターンを反映しないスペクトルが得られることが当然予想され、他の手法（たとえば GPC 法）を併用する分析が必要となる。

3.4 ポリスルフィド

液状ポリスルフィドの FD-MS スペクトルを Fig.9 に示した。m/z332,499,667,833 の質量差 168 のイオンピークが観測されこれらは $-C_2H_4OCH_2OC_2H_4SS-$ に相当することが推定できる。また、これらのピークの前後にはイオウが 1 個または 2 個加減によるイオンピークもみられる。同試料のような化合物は他の分光的手法による構造分子種の同定は比較的困難なものであるが、FD-MS 法によれ

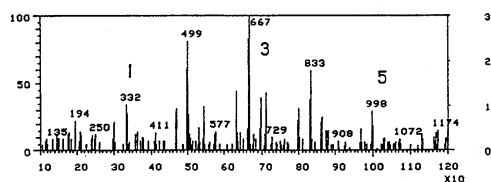


Fig.9 FD-MS spectrum of liquid polysulfide oligomer

ば容易にそれらの知見が得られる。

3.5 応用例

FD-MS 法を実際の輸入試料の同定に利用した。

Fig.10 は塗料用の可塑剤として輸入された試料 A の FD-MS スペクトルを示したものである。このスペクトルは m/z399 を最大ピークとした m/z341,399,457,515 が観測される。質量差 58 よりこれらがプロピレンオキッドを骨格としていることは明らかであり、また、 n を付加モル数とした場合、 $58n + 1 + X$ より、末端にメチルフェニル基 X を有するプロピレンオキッド重合体であることが容易に推定できる。なお、分子量分布については、低分子量部分に若干の揮散はあるが GPC の結果とほぼ同

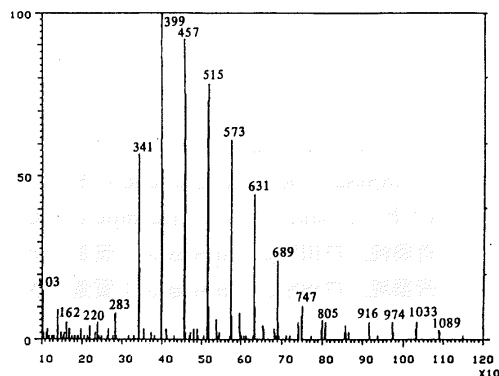
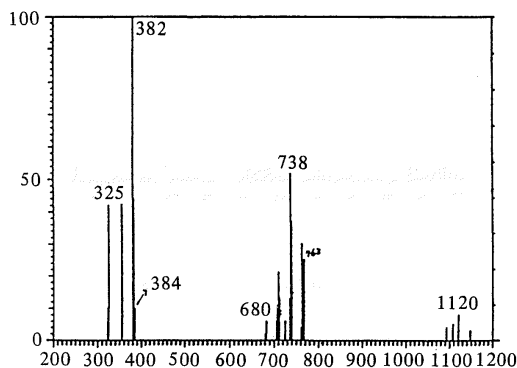


Fig.10 FD-MS spectrum of sample A imported as plastisizer



m/e	
325	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$
382	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$
738	Dimer
1120	Trimer
R :	$\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_3$

Fig.11 FD-MS spectrum of sample B imported as epoxy curing agent

様な結果が得られた。

Fig.11 は二ポキシ硬化剤として輸入された試料 B の FD-MS スペクトルを示してある。基準ピーク m/z 382 は $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$, m/z 325 は $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$, R はオクチル基, R' はオクテニル基であることが NMR スペクトル等の知見を総合した結果推定された。また, m/z 738 及び m/z 1120 付近のピーク群は上記化合物の 2 量体及び 3 量体であることが推定された。

4 要 約

電界脱離質量分析法 (FD-MS 法) により各種オリゴマーの構成分子種及び分子量分布について検討し, 税関分析における高分子分析への応用を試みた。

スチレンオリゴマーの FD-MS スペクトルには 104 質量差の一連のピーク群がみられ, スペクトルパターンより構成分子種, 末端構造及び分子量分布が比較的明確に解析できることがわかった。

ポリアルキレンオキシド, エポキシ樹脂, 液状ポリスルフィド及びアミン系樹脂について FD-MS スペクトルを測定した結果, それぞれ, 構成分子種に対応する繰り返し単位質量差による一連のピーク群が観測され, 構成分子種及び分子量分布を反映したスペクトルが得られた。

FD-MS 法はオリゴマーを対照とした高分子分析に有効な手段であり, 税関分析に広く利用できると考えられる。

文 献

- 1) H. D. Beckey : Intern J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 2, 500 (1969)
- 2) T. Matsuo, H. Matsuda and I. Katakuse : Anal Chem., 51, 1329 (1978)
- 3) R. P. Lattimer, D. J. Harmon and G. E. Hansen : Anal. Chem., 52, 1803 (1980)
- 4) 斉藤純, 戸田昭三, 田中誠之 : 質量分析, 28, 175 (1980)
- 5) 斉藤純, 戸田昭三, 田中誠之 : 質量分析, 1, 79 (1980)