技術論文

マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型 質量分析法による脂肪族系石油樹脂の分析

雲 岡 義 雄¹

代表的な脂肪族系石油樹脂であるエスコレッツ 1202 を以下のマトリックスとトリフロロ酢酸銀を使用し、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装置で分析し、最適分析条件を求めた。試みたマトリックスはジトラノール、ピレン、*trans,trans*-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、9-ニトロアントラセン、アントラセン、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、レチノイン酸、3-インドールアクリル酸、2-(4ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸であった。得られた質量スペクトルを解析し、最大ピークの S/N を比較したところ、イオン化助剤なしで、アントラセンを使用した場合が最適分析条件であることが分かった。また、その応用として、この分析条件で粘着テープの 2-ブタノン抽出物を分析したところ、粘着テープに塗布されたゴム系粘着剤に脂肪族系石油樹脂が配合されていることが証明された。

1 緒 言

犯罪で使用された粘着テープは重要な証拠物なので、犯罪捜査の過程において鑑定される。粘着テープは支持体(テープ)に粘着剤が塗布されたものであり、それぞれの検査結果を総合して、粘着テープの鑑定を行う。粘着テープに塗布されている粘着剤は安価なゴム系粘着剤であることが多い。ゴム系粘着剤はエラストマーと粘着付与剤との混合物であり、それぞれ単独では粘着性がないが、混合すると粘着性が発現する¹⁾。主な粘着付与剤には、 β -ピネン樹脂、ロジンエステル、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族-芳香族共重合石油樹脂とクマロン樹脂等があり、その重量平均分子量は 300~2000 である²⁾。

脂肪族系石油樹脂は、カチオン重合法で合成されたオリゴマーであり、粘着付与剤としても使用される。その原料は、クラッキングされた石油の C5 留分で、反応成分は共役ジエンとモノオレフィンである。共役ジエンは 1,3-ペンタジエンとイソプレン等であり、モノオレフィンはペンテン、シクロペンテンとメチルプテン等である³⁾。これらの物質の分子式は C_5H_8 と C_5H_{10} であり、 C_5H_8 のモノアイソトピック質量は 68.06 u である。

これまで、犯罪捜査における粘着剤の分析は、主にフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) と熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法 (Py-GC-MS) で行われてきた⁴⁾⁵⁾。両分析法とも、鑑定資料と対照資料の測定データとを比較しているが、粘着剤中の粘着付与剤に言及した報告は少な

い⁶⁾⁷⁾。しかし、分析化学者としては各成分を同定して、鑑定結果を記述したい。脂肪族系石油樹脂を配合されたゴム系粘着剤を FT-IR で分析すると、ゴム系粘着剤は混合物であるので、粘着剤の赤外吸収スペクトルから脂肪族系石油樹脂について言及することは困難である。また、Py-GC-MS では 1,3-ペンタジエンが脂肪族系石油樹脂の特徴的な熱分解生成物であるが、この物質は低沸点の炭化水素であり、その保持時間がゴムの特徴的熱分解生成物であるイソプレンの保持時間に近いので、主要な高沸点の熱分解生成物と 1,3-ペンタジエンとを同一分析条件で同定することは困難である。したがって、ゴム系粘着剤中の脂肪族系石油樹脂を容易・迅速に検出する方法の開発が望まれている。

高分子化合物の特性解析法の一つに分子量測定法がある。古典的な分子量測定法としては、凝固点降下法、沸点上昇法、浸透圧法、光散乱法、サイズ排除クロマトグラフィー、固有粘度法などがある⁸⁾。最近、これらの方法に加えて、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-TOF-MS) が多種類のポリマーの特性解析に応用されている^{9)~11)}。MALDI-TOF-MS は他の方法より質量分解能が高く、測定時間が短い、イオン化が困難な物質を測定できないので、万能ではない。既に、主要な粘着付与剤の中で β -ピネン樹脂、ロジンエステル、芳香族系石油樹脂とクマロン樹脂、並びに粘着剤中のこれらの樹脂について MALDI-TOF-MS により分析された^{12)~14)}。本研究では、市販の脂肪族系石油樹脂を MALDI-TOF-MS で分析・解析するとともに、粘着剤から抽出した同樹脂を同法で検出した。

¹ 科学警察研究所：277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-1

Fig. 1 MALDI-TOF mass spectrum of Escorez 1202 using dithranol and silver trifluoroacetate as a matrix and a cationizing agent

2 実 験

2・1 試薬と脂肪族系石油樹脂

マトリックス、イオン化助剤と溶媒は、以下の試薬をそのまま使用した。マトリックス：ジトラノール (Sigma, D2773), ビレン (Fluka, 82648), *trans,trans*-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン (Fluka, 42820), アントラセン (Sigma-Aldrich, 141062), 2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (Aldrich, 149357), レチノイン酸 (東京化成, R0064), 3-インドールアクリル酸 (Fluka, 57288), 2-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸 (Fluka, 54793)。イオン化助剤：トリフロロ酢酸銀 (Aldrich, 482307)。溶媒：テトラヒドロフラン (キシダ化学, GPC 用), 2-ブタノン (和光純薬, 試薬特級)。脂肪族系石油樹脂はエスコレッツ 1202 (トーネックス) であった。この樹脂をサイズ排除クロマトグラフィーで分析し、装置付属のソフトでポリスチレン換算数平均分子量を計算したところ約 1400 u であった。

2・2 方 法

使用した装置は、ブルカー・ダルトニクス製 autoflex-08 であり、リフレクトロンモードで使用した。なお、照射レーザー光の波長は 337 nm であった。

各マトリックス、トリフロロ酢酸銀と樹脂はテトラヒドロフランに溶解した。アントラセンを除いたすべてのマトリックスと樹脂溶液の濃度は 30 mg/mL、トリフロロ酢酸銀溶液の濃度は 3 mg/mL であった。アントラセン溶液は飽和溶液であり、その濃度は 30 mg/mL 以下であった。

粘着剤の 2-ブタノン抽出は以下の手順で行った。2 cm × 1 cm の大きさに切った粘着テープを容量 0.5 mL のセーフロックチューブに入れ、0.5 mL の 2-ブタノンを加えた後に 60 分間超音波処理した。テープを取り除き、13000 g で 5 分間遠心分離した後に、上澄みを採取した。

試料溶液、マトリックス溶液と必要があればトリフロロ酢酸銀溶液を所定の混合比で混合した後、サンプルプレート上に 0.5 μL を滴下し、風乾後、測定した。なお、標準ポリスチレン A-500 (東ソー) を用いて外部校正した。

3 結果と考察

3・1 マトリックスの検討

エスコレッツ 1202 を前記の各マトリックスを使用して、マトリックス溶液：樹脂溶液：トリフロロ酢酸銀溶液 = 10 : 10 : 1 の混合比で測定した。2-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸、3-インドールアクリル酸、レチノイン酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、9-NA の各マトリックスでは、繰り返しユニットを持った質量スペクトルが観測されなかった。ジトラノールを使用すると、 m/z 値の差が 68 である銀イオン付加分子のピーク群が観測されたが、 m/z 660 以下に複数のマトリックス等に由来するピークが観測された (Fig. 1)。アントラセンでは、 m/z 値の差が 68 であるラジカルイオンのピーク群が観測された。ビレン、*trans,trans*-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンではラジカルイオンと銀イオン付加分子が同時に観測された。アントラセンをマトリックスとして使用すると、ラジカルイオンが観測されることが分かったので、アントラセン溶液：樹脂溶液 = 5 : 1, 1 : 1, 1 : 5 の各混合比で測定し、最大ピークの S/N を比較した。5 : 1 と 1 : 1 の混合比における S/N は 54, 1 : 5 の混合比では 50 であった。また、この値はジトラノールとトリフロロ酢酸銀を使用して得られたピークの S/N よりも大きかった。アントラセン溶液と樹脂溶液の最適な混合比は約 1 : 1 であった。

3・2 質量スペクトルの解析

Fig. 2 にエスコレッツ 1202 をアントラセン溶液：樹脂溶液 = 1 : 1 の混合比で測定して得られた質量スペクトルを示す。その質量スペクトルの主要なピークの m/z 値をピークトップに記載した。これらの隣合う主要ピークの m/z 値の差は 68 又は 70 であった。1,3-ペンタジエンの七量体のモノアイソトピック質量は 476.4 u であるので、最大ピークの m/z 値である 478.5 との差は 2 であった。脂肪族系石油樹脂の主な原料モノマーの分子式は C_5H_8 と C_5H_{10} であるから、 m/z 478.5 のピークは主として $(C_5H_8)_6 \cdot C_5H_{10}$ のピークと推定される。すなわち、末端基が存在しない。脂肪族系石油樹脂は、ルイス酸を使用したカチオン重合法で製造されるので、2 種類の重合停止反応が考えられる。対アニオンによるプロトンの引き抜き反応と、溶媒に使用される芳香族系化合物の付加反応である¹⁵⁾。この樹脂に末端基が存在しないことから、重合停止反応は水素イオンの引き抜き反応であると推定される。また、主要なピークの m/z 値と 14 異なるピークが存在することから、原

Fig. 2 MALDI-TOF mass spectra of Escorez 1202 using anthracene as a matrix

料中に C_6H_{10} 又は C_6H_{12} も存在したと推定される。

次に、原料中の C_5H_8 と C_5H_{10} の組成比を推定するために、重合度によるこれらの主要ピークの質量数の変化を次の仮定の下でシミュレートした。① 原料モノマーは C_5H_8 と C_5H_{10} である。② モノマーは質量だけが異なり、反応性等は同じである。③ 生成したオリゴマーの検出感度は等しい。④ 同位体については安定同位体である ^{12}C と ^{13}C を考慮する。仮定から、 $(C_5H_8)_x \cdot (C_5H_{10})_{N-x}$ と等しい分子量を持つ他の分子は存在しないので、 C_5H_8 の濃度を $[C_5H_8]$ で表すと、 N 量体中の $(C_5H_8)_x \cdot (C_5H_{10})_{N-x}$ のピーク強度は $N C_x \times [C_5H_8]^x \times [C_5H_{10}]^{N-x}$ に比例する。ただし、 $N C_x = N \times (N-1) \times \cdots \times (N-X+1) / \{X \times (X-1) \times \cdots \times 1\}$ である。複数の濃度について、七量体から十五量体の最大強度ピークの質量数と $(C_5H_8)_N$ のモノアイソトピック質量との差を計算した。そして、エスコレッツ 1202 についての観測値とそれに近い計算値を Fig. 3 にプロットした。図中の数字 21% と 22% は C_5H_{10} のモル分率であり、縦軸の数値を 2 で除した値が上記の $N-X$ である。なお、図では、3 本のデータ曲線が重ならないように、計算値のデータを縦軸方向に少しずつずらしてプロットした。観測値から、エスコレッツ 1202 の七量体中の最多分子は $(C_5H_8)_6 \cdot C_5H_{10}$ であり、八量体以上では $(C_5H_8)_7 \cdot C_5H_{10}$ 、 $(C_5H_8)_7 \cdot (C_5H_{10})_2$ 、 $(C_5H_8)_8 \cdot (C_5H_{10})_2$ 、 $(C_5H_8)_9 \cdot (C_5H_{10})_2$ 、 $(C_5H_8)_9 \cdot (C_5H_{10})_3$ 、 $(C_5H_8)_{10} \cdot (C_5H_{10})_3$ 、 $(C_5H_8)_{11} \cdot (C_5H_{10})_3$ 、 $(C_5H_8)_{12} \cdot (C_5H_{10})_3$ であった。モル濃度 21% では、観測値の 8 量体と 9 量体間の変化を再現できたが、11 量体と 12 量体間の変化を再現できなかった。モル分率 22% では、逆に観測値の 8 量体と 9 量体間の変化を再現できなかったが、11 量体と 12 量体間の変化を再現できた。したがって、計算上でのエスコレッツ 1202 中の C_5H_8 と C_5H_{10} のモル分率は 21~22% と推定された。

Fig. 3 Dependence of ΔM on the degree of polymerization of Escorez 1202

ΔM is the difference between the molecular weight of the most abundant molecule in the n -mer and the monoisotopic mass of $(C_5H_8)_n$, where n is 7~15. The figures in mole percentage are the estimated ratios of $C_5H_{10}/(C_5H_8 + C_5H_{10})$ in raw material.

3.3 粘着剤中の脂肪族系石油樹脂の分析

日東電工製粘着テープ PK-24 と積水化学製粘着テープ 600 の粘着剤を分析した。以下では、各粘着剤を PSA1 と PSA2 と呼ぶ。これらの粘着剤は、そのアセトン抽出物を Py-GC-MS で分析したところ、脂肪族系石油樹脂の配合が示唆された。粘着剤からエラストマーを除去するために、粘着付与剤等を 2-ブタノン抽出した。この抽出液をアントラセン溶液と 1:1 の比で混合したものを MALDI-TOF-MS で分析し、得られた質量スペクトルを Fig. 4 に示す。PSA1 と PSA2 の質量スペクトルはほぼ同じであり、 m/z 68 の間隔で並んだ特徴的なピークが観測された。これらの特徴的なピークをエスコレッツ 1202 の質量スペクトルの各ピークと比較すると、対応するピーク間で m/z 値の差が 0 又は 2 であり、かつ m/z 値に対する相対強度の変化も等しかった。したがって、PSA1 と PSA2 には脂肪族系石油樹脂が配合されていると推定された。

4 結 言

市販の粘着付与剤である脂肪族系石油樹脂を MALDI-TOF-MS で分析したところ、モノマーの分子量を反映した特徴的な質量スペクトルを示し、質量スペクトルから容易にこれらの樹脂を同定できることを示した。次に、脂肪族系石油樹脂を含有する粘着剤の 2-ブタノン抽出物を MALDI-TOF-MS で分析したところ、脂肪族系石油樹脂の質量スペクトルが観測された。FT-IR や Py-GC-MS では樹脂のグレード等の識別が困難である樹脂が、MALDI-TOF-M では容易に識別できた。同法を FT-IR や Py-GC-MS と併用することにより、微細な樹脂等の高分子化合物の異同識別がこれまでより容易になると期待される。

Fig. 4 MALDI-TOF mass spectra of 2-butanone extracts of PSA1 (upper) and PSA2 (lower) using anthracene as a matrix

文 献

- 1) 日本粘着テープ工業会粘着ハンドブック編集委員会: “粘着ハンドブック”, 第3版, p. 49 (2005).
- 2) 水町 浩, 井上雅雄, 中島常雄, 河崎良和訳: “粘着技術ハンドブック”, p. 192 (1997), (日刊工業新聞社); D. Satas: “*Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*”, (1989), (Van Nostrand Reinhold, New York).
- 3) J-P. Vairon, N. Spassky: “*Cationic polymerizations*”, Edited by K. Matyjaszewski, p. 705 (1996), (Marcel Dekker, New York).
- 4) P. Maynard, K. Gates, C. Roux, C. Lennard: *J. Forensic Sci.*, **46**, 280 (2001).
- 5) M. Sakayanagi, Y. Konda, K. Watanabe, Y. Harigaya: *J. Forensic Sci.*, **48**, 68 (2003).
- 6) Y. Kumooka: *Forensic Science Int.*, **163**, 132 (2006).
- 7) 平野治夫, 飯田裕泰, 塩田正志, 田中 昭: 科学警察研究所報告法科学編, **36**, 84 (1983).
- 8) 高分子学会編: “高分子科学の基礎”, 第2版, p. 58 (1994), (東京化学同人).
- 9) 佐藤浩昭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 147 (2008).
- 10) H. Pash, W. Schrepp: “*MALDI-TOF mass spectroscopy of synthetic polymers*”, (2003), (Springer-Verlag, Berlin).
- 11) G. Montaudo, F. Samperi, M. S. Montaudo: *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 277 (2006).
- 12) Y. Kumooka: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**, 287 (2007).
- 13) Y. Kumooka: *Forensic Science Int.*, **176**, 111 (2008).
- 14) Y. Kumooka: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **56**, 41 (2008).
- 15) 遠藤 剛, 三田文雄: “高分子合成化学”, p. 50 (2001), (化学同人).

Analysis of Aliphatic Petroleum Resin by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry

Yoshio KUMOOKA¹

¹ National Research Institute of Police Science, 6-3-1, Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-0882

(Received 6 March 2008, Accepted 7 May 2008)

Aliphatic petroleum resin is one of the most important tackifiers. In the present work Escorez 1202, a representative aliphatic petroleum resin, was analyzed by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS). The ionizing agent used was silver trifluoroacetate; the matrices examined were dithranol, pyrene, *trans,trans*-1,4-diphenyl-1,3-butadiene, 9-nitroanthracene, anthracene, 2,5-dihydroxybenzoic acid, retinoic acid, 3-indolacrylic acid and 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid. The optimum matrix found was anthracene and the radical cations were observed without using an ionizing agent. Two adhesive tapes were treated with 2-butanone, and the 2-butanone extracts were analyzed by MALDI-TOF-MS. It was proved that an aliphatic petroleum resin was mixed in each adhesive.

Keywords : MALDI-TOF-MS; aliphatic petroleum resin; tackifier.