エポキシ樹脂プレポリマーの電界脱離質量スペクトル分析

斉藤 純^{*①}, 戸田 昭三^{**}, 田中 誠之^{***}

(1979 年 12 月 27 日受理)

エポキシ樹脂プレポリマーの化学構造解析に電界脱離質量分析法の適用を試みた。市販ビスフェノール A 系エポキシ樹脂のマススペクトルには、それぞれ縮合度 (n) に対応する分子イオンが観測された。エミッター電流を変化させた全領域での積算スペクトルから、ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) と対応するプレポリマーの分子量分布が得られた。

本分析法によれば、プレポリマー中の微量成分に基づくイオン強度 1% 以下のピークまで検出されたマススペクトルが得られ、主成分はもとより従来の GPC 法などでは検出できなかった微量の副反応生成物や中間体が容易に同定できた。

1 緒 言

エポキシ樹脂は、塗料、電気材料、土木建築材料、接着剤などの分野で近年需要が拡大しつつある。一般にそのオリゴマーは、縮合度 n にある分布を持った混合物であり、分子量分布や反応工程中生成する副反応物の量的変化によって、樹脂の性能、物性は複雑に変化する。分子量分布に関しては GPC による各種のパターン分析が行われており、未硬化樹脂の溶出容量と縮合度 n の対応が得られている。しかしながら、縮合度 n のピークは 1 成分でないことが知られており、リサイクル分離によって分取し副反応生成物の構造解析¹⁾を行っているが、分析に多くの時間がかかるにもかかわらず一部が解明されているにすぎない。

電界脱離質量分析法 (以下、FD-MS 法と略記) は、1969 年 Beckey²⁾ によって開発されて以来その有用性が広く認められ、生体成分、医薬品及び代謝産物などの熱的に不安定な難揮発性物質の分析に非常に有効な手段として知られている。FD-MS 法の特徴はフラグメントイオンが少なく分子イオンあるいは擬分子イオンが観測されやすいことにある。従って、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に適用した場合には分子量分布や、更に検出感

度の低い GPC では検出困難な微量副反応生成物の解明に多大な威力を発揮するものと考えられる。

著者らは市販エポキシ樹脂プレポリマーの組成解明に FD-MS 法の適用を行い、多くの有益な情報を引き出すことができたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試 料

実験に用いたエポキシ樹脂プレポリマーは、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンの付加物で、Table 1 に示す基本化学構造を有しており、いずれも市販品 (シェル化学, EPON-828, 834, 1001) をそのまま使用した。

Fig. 1 に代表例として EP-2 の GPC 曲線を示す。付加モル数に基づく分子量分布を示しており、エポキシ

Fig. 1 High-resolution GPC curve of EP-2 (polystyrene gel shodex A-802 with tetrahydrofuran as solvent)

* 三井東圧化学(株)中央研究所：神奈川県横浜市戸塚区笠間町 1190

** 東京大学農学部農芸化学科：東京都文京区弥生町 1-1-1

*** 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷 7-3-1

Table 1 Basic chemical structure of epoxy resins used in this study

Sample	Epoxy eq.	Basic chemical structure
EP-1†	184~194	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-}\right]_n\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O}$ $n=0, 1, 2, \dots$
EP-2††	230~270	
EP-3†††	450~500	

† EPON-828; †† EPON-834; ††† EPON-1001

当量に従って EP-1, EP-2, EP-3 の順に高付加物の割合が高いものと考えられる。

2.2 測 定

FD-MS スペクトルの測定は日本電子(株)製 JMS D-300 二重収束型質量分析計で行った。試料を約 1 mg, 0.5 ml 程度のアセトンに溶かし, 直径 10 μm のタングステンワイヤーを張ったエミッター上にシリンジ法で塗布した。測定条件は, イオン源温度 50°C, 分解能 1000, 磁場掃引スピード m/e (100~1350)/7.4 秒, 加速電圧 2.0 kV, カソード電圧 5.5 kV, エミッター電流 0~25 mA (1 mA/min で昇温) であった。質量分析計からの信号は日本電子(株)製 JMA-2000 データ処理システムによ

って処理し, キャリブレーションは EI イオン化法でペルフルオロプロピレンオキドを使って行った。

3 実験結果及び考察

3.1 エポキシ樹脂の FD-MS スペクトル

Fig. 2 に EP-1, EP-2, EP-3 の FD-MS スペクトルを示す。Fig. 2 の FD-MS スペクトルはエミッター電流を 0~25 mA まで徐々に増加させながら繰り返し磁場掃引を行い, コンピューターで全測定時間のスペクトルを積算して求めたものである。Table 1 に示した基本構造式 $n=0, 1, 2, 3$ の分子イオンに対応する m/e : 340, 624, 908, 1192 に強いピークが観測され, ビスフェノール A タイプのエポキシ樹脂の FD-MS スペクトルでは, 各分子

Fig. 2-1 FD-MS spectrum of EP-1

Fig. 2-2 FD-MS spectrum of EP-2

Fig. 2-3 FD-MS spectrum of EP-3

種のベースピークとして $(M+1)^+$ などの擬分子イオンではなく分子イオン M^+ が検出されている。Fig. 2 のスペクトルを比較すると EP-1, EP-2, EP-3 の順に高縮合物のピーク強度が強くなり、GPC やエポキシ当量とよく対応のとれたスペクトルパターンとなっている。

FD-MS 法では、エミッター電流によりイオン化効率の最もよい最適アノード温度 (BAT) が得られる。一般に純化合物では一定のエミッター電流により BAT が得られるが高分子化合物のプレポリマーでは種々の分子量のものが含まれるので、縮合度 n に応じてある範囲内ごとのエミッター電流により BAT が得られる。このエミッター電流に対応して生成する全イオン量の変化の状況を EP-1 について記録したものが Fig. 3 であり、測定した全イオン量のうち最大強度を 100 として表示した (これを reconstructed ion chromatogram: 積算イオンクロマトグラム, RIC と略称)。Fig. 3 を見ると、アノード温度の上昇に従い全イオン量が増加し、Fig. 3 中に示した reg.-1, reg.-2 及び reg.-3 のエミッター電流

範囲に $n=0, 1, 2$ に応じたイオン量が得られ、一種の分子量分布に相当したイオン強度パターンとなっている。

Fig. 3 の RIC に示した reg.-1, reg.-2, reg.-3 のエミッター電流領域で積算したスペクトルを Fig. 4 に示す。測定時間 0 から 13 分, 13 分から 19 分, 19 分から 23 分の領域には、それぞれ $n=0$ ($m/e: 340$), $n=1$ ($m/e: 640$), $n=2$ 及び $n=3$ ($m/e: 908, 1192$) の分子イオンを中心としたスペクトルが得られ、BAT に応じて例えば Fig. 2 ではベースピークに比較してイオン強度が弱いために観測できにくかった微量成分についても質量スペクトルが観測できることを示している。

3.2 スペクトルの詳細な検討

Fig. 2 の FD-MS スペクトルには 3-1 で述べた分子イオンピーク以外に 幾つかのピークが認められる。なお、Fig. 2 のスペクトルには $m/e: 340$ のベースイオンに対して相対強度 1% 以上のものが描かれているにすぎないが、実際には Table 2 に示すように 1% 以下のピークが数多く認められた。

$m/e: 312$ は $n=1$ に対応する分子イオンの 2 価イオンピークであり、 $m/e: 454, 596$ はそれぞれ $n=2, n=3$ に対応する 2 価イオンピークと考えられる。 $m/e: 358$ は $n=0$ の分子イオンピークと 18 質量差であり、 H_2O 1 分子が $n=0$ のエポキシ環に付加して開環した構造¹⁾と考えられる。又、 $m/e: 376$ は同位体ピークパターンより塩素原子を 1 個含有するものと推定され、中村の報告¹⁾に見られるエポキシ樹脂製造時の反応中間体であるクロロヒドリンエーテルからの脱塩酸反応が一方で生じせずに塩素原子が 1 個残った副反応生成物に対応するものと考えられる。他の 1% 以下のピークについて説明を加えると、 $m/e: 170$ は $n=0$ の 2 価イオンピーク、 $m/e: 642, 926$ はそれぞれ $n=1, n=2$ に H_2O が 1 分子付加した不

Fig. 3 RIC of EP-1

Accumulated mass spectra in the region reg.-1, reg.-2 and reg.-3 are shown in Fig. 4-1, Fig. 4-2, Fig. 4-3 respectively.

Fig. 4-1 FD-MS spectrum of EP-1 for region-1 at Fig. 3

Fig. 4-2 FD-MS spectrum of EP-1 for region-2 at Fig. 3

Fig. 4-3 FD-MS spectrum of EP-1 for region-3 at Fig. 3

純物のピーク, $m/e: 660$ は $m/e: 376$ と同じく $n=1$ の脱塩酸反応が生起せずに残った副生成物と考えられる。その他のピークは Table 1 の基本構造式では表示できないビスフェノールAとエピクロロヒドリンが種々付加した化合物と考えられ, $m/e: 680$ は Batzer らの報告³⁾に見られる枝分かれを有する化合物と対応し, $m/e: 716$, $m/e: 964$, $m/e: 1000$, $m/e: 1248$ も枝分かれ構造を有するものと考えられる。各イオンピークの推定構造を付加物の構成単位数で表示し Table 2 にまとめた。

このように, FD-MS スペクトルからは従来の分析手段では全く分離同定できなかった微量副反応生成物の構造が容易に推定できることが分かった。

以上のように FD-MS スペクトルからは, 分子イオンピーク, スペクトルパターンより主成分の構造及び分子量分布が推定でき, 更に GPC など従来の分析手段では分離, 同定し難い最終物性に大きな影響を与える微量副反応生成物の構造が短時間に容易に解析可能であることが判明した。

Table 2 Number of chemical structural groups in epoxy resins related with mass number in FD-MS spectrum

<i>m/e</i>	Intensity		Degree of condensation	Chemical structure of groups								
				Number of groups bonding to the basical sketal structure								
	EP-1	EP-2		BPA†		EPCH††						
				(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
170	2. ³	0	<i>n</i> =0, M ⁺ /2									
284	4. ⁰	6. ⁹			1	1						
312	23. ³	78. ⁵	<i>n</i> =1, M ⁺ /2									
340	1000	1000	<i>n</i> =0, M ⁺	1		2						
358	21. ⁰	52. ³		1		1				1		
376	25. ⁶	26. ¹		1		1						1
377	11. ⁰	5. ²										
378	13. ⁴	10. ⁴										
379	4. ⁰											
414	4. ⁰			1		2			1			
432	19. ⁸	15. ⁹		1		2					1	
433	7. ⁵											
434	12. ²	6. ⁹										
435	4. ⁰											
447		13. ⁹										
454	8. ⁰	89. ⁰	<i>n</i> =2, M ⁺ /2									
568	3. ⁵	15. ⁷		1	1	1		1				
				2	1	1		2†††				
596		45. ³	<i>n</i> =3, M ⁺ /2									
624	171. ⁰	598. ⁶	<i>n</i> =1, M ⁺	2		2		1				
642	5. ⁸	36. ⁶		2		1		1		1		
660	5. ⁸	13. ⁹		2		1		1				1
680	24. ⁵	13. ⁹		2		3	1					
698	3. ⁵	15. ⁷		2		2		1	1			
716	10. ⁵	17. ⁴		2		2	1					1
908	19. ²	305. ⁴	<i>n</i> =2, M ⁺	3		2		2				
926		17. ⁴		3		1		2		1		
964		15. ⁷		3		3	1	1				
1000	1. ⁷	10. ⁴		3		2	1	1				1
1192	3. ⁵	68. ⁰	<i>n</i> =3, M ⁺	4		2		3				
1248	3. ⁵	12. ²		4		3	1	2

なお、FD-MS スペクトルの再現性については現時点では必ずしも十分とは言えず、又本試料のように低質量領域から高質量領域まで広範囲にスペクトルが観測されるものでは低分子化合物と高分子化合物のイオン化効率の違いや装置の構造に起因する低質量領域と高質量領域の検出感度差などの問題により得られたスペクトルのイオン強度は必ずしも試料中に存在する化合物の濃度をそのまま反映してはいない。今後これらの問題点をも含め FD-MS スペクトルから精度よい定量が行えるよう検討をしていきたい。

終わりに、FD-MS スペクトル測定に協力頂いた日本電子(株)久保田英次氏に感謝します。

文 献

- 1) 中村 茂：化学の領域増刊，**109**，71 (1976)。
- 2) H. D. Beckey：Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **2**，500 (1969)。
- 3) H. Batzer, S. A. Zahir：J. Appl. Poly. Sci., **19**，609 (1975)。
- 4) S. Tanaka, K. Yokoyama, M. Takashima：Polymer Letters., **6**，385 (1968)。

☆

Field desorption mass spectrometry of epoxy resin prepolymer. Jun SAITO*, Shozo TODA** and Shigeyuki TANAKA*** (*Central Research Laboratory, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 1190, Kasama-cho, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa; **Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agri-

culture, University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo; ***Department of Industrial Chemistry of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

Field desorption mass spectrometry has been examined to analyze chemical structure of epoxy resin prepolymer. In mass spectra of commercial bisphenol A type epoxy resins, several molecular ion peaks corresponding to the degree of condensation (n) have been observed respectively. Accumulated spectra over all range of emitter current condition showed that molecular distribution of these prepolymers could be obtained easily corresponding to the results of gel permeation chromatography. A selection of suitable emitter current makes it possible to obtain a mass

spectrum of enriched fraction at any desired n . As a result, the chemical structures of various byproducts and intermediates formed through the process of condensation have been identified not only for the main peaks but also the minor peaks with peak intensity less than 1%.

(Received Dec. 27, 1979)

Keywords

Epoxy resin

Field desorption mass spectrometry

Molecular distribution

Reconstructed ion chromatogram

粉末X線回折法による配向性試料の定量*

——スルホニルジアミドの定量への応用——

中村 利廣[®]， 貴家 恕夫**

(1980 年 1 月 17 日受理)

粉末X線回折法を用いて配向性の著しい試料を定量する方法をアンモニア-二酸化硫黄-塩素系気相反応生成物中の主成分であり 040 面に著しい配向性のあるスルホニルジアミドの定量を例に検討した。粉砕による強度変化の少ない 131 回折X線を分析線に選ぶことにより、機械的操作に対する安定性の向上をはかった。又、反応生成物中のスルホニルジアミドと同じ配向指数になるまで粉砕したスルホニルジアミドを検量線作成用の標準に用いることにより 040 面の配向性の影響を取り除いた。この標準スルホニルジアミドを用いた検量線は濃度 50 % 以下で直線であった。定量下限は 0.41 %，定量値 22.0 % のときの変動係数は 2.3 % であった。

1 緒 言

X線回折計を用いて結晶相の定量分析を行う際、試料の結晶粉末はX線に照射される面が平滑になるように試料板に圧迫充てんされて測定される。このためへき開性や成長に異方性のある結晶ではへき開面や非成長面に沿って配向（選択配向）しやすく、従ってこれらの面からの回折X線強度が異常に強く観測されることが多い。し

かも配向の程度は試料板に充てんするときの圧力や、他の成分との混合割合によって著しく変化し、繰返し精度の良い測定は困難である。従来より選択配向を防止するため多くの方法が報告されている。すなわち、(1) X線照射面に直接圧力のかからない形式の試料ホルダー¹⁾、(2) 非平面試料板を用いる方法²⁾、(3) シリカゲルの微粉末を混合する方法³⁾、(4) コロジオンやラッカーなどを塗布した試料板に振りかける方法⁴⁾、(5) ガラス粒や球状の物質を付着させた粘着テープ上に試料を振りかける方法⁵⁾、及び(6) スプレーで球状に整形する方法⁶⁾である。しかしこれらの方法^{1)~4)}は、十分な無配向状態にできなかったり強度の再現性に乏しい⁴⁾⁵⁾などの欠点により正確な強度の測定を行わなければならない定量分

* 粉末X線回折分析における試料調製方法の研究 (第2報)。前報は中村利廣，貴家恕夫：X線分析の進歩，11，145 (1979)。

** 明治大学工学部工業化学科：神奈川県川崎市多摩区生田 5158