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 によるゴム系粘着剤中のポリβ-ピネンの分析

Analysis of Polyβ-Pinene in Rubber-Based Pressure-Sensitive Adhesives by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry

雲岡義雄
Yoshio KUMOOKA

科学警察研究所 *National Research Institute of Police Science, Kashiwa, CHIBA, JAPAN*

In order to develop an analytical method that allows effective discrimination of pressure-sensitive adhesives (PSAs), polyβ-pinene, one of the representative tackifiers that constitute PSAs, was identified using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. In this study, the optimum analytical method was obtained using *trans,trans*-1,4-diphenyl-1,3-butadiene as the matrix without silver trifluoroacetate, the cationization agent. Acetone extracts of PSAs were analyzed by this method and polyβ-pinene was identified.

(Received January 19, 2007; Accepted April 20, 2007)

1. 序 論

犯罪捜査において、犯罪現場で発見された粘着テープ片は、被疑者が所有していた粘着テープとの異同識別や銘柄推定が行われる。粘着テープは支持体（テープ）に粘着剤を塗布したものである。鑑定者は証拠品と対照試料の支持体と粘着剤について物理的測定および機器分析を行い、各測定結果を比較することにより異同識別を行う。

犯罪で使用される粘着テープは包装用粘着テープが主であり、その粘着剤はゴム系粘着剤が多い。ゴム系粘着剤はゴム、粘着付与剤と呼ばれる樹脂、充填剤、酸化防止剤と可塑剤などの混合物である¹⁾。ゴム成分として、生ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体と再生ゴムが主に使用されている。粘着付与剤としては、クマロン樹脂、石油系樹脂、テルペン系樹脂、ロジン酸エステルとこれらの樹脂を水素添加した樹脂が使用されている。粘着付与剤の種類はゴムより多いので、ゴム系粘着剤の異同識別においては粘着付与剤を検出することが効果的である。ロジン系樹脂を除く粘着付与剤はホモポリマーまたはランダムコポリマーである。これらの粘着付与剤の分子量分布は原料モノマーの配合比と重合度により異なるので、粘着剤中に配合されている粘着付与剤の分子量分布を精密に測定することにより、粘着剤の正確な異同識別をできると考えられる。

これまで、犯罪捜査の鑑定・検査における粘着剤の異同識別は主にフーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR) と熱分解ガスクロマトグラフィー (Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry: Py-GC/MS) で行われてきた^{2)~4)}。FT-IR では、対照となる粘着剤の赤外吸収スペクトルとの比較がなされる。ゴム系粘着剤は多成分からなる混合物であるので、赤外吸収スペクトルから成分を特定することは困難であり、成分の差異に言及することができない。Py-GC/MS では熱抽出できる成分と効率的に解重合する成分については比較的容易に特定できるが、FT-IR と同様にクロマトグラムを比較して、異同識別をすることが多く、粘着付与剤を特定した報告は少ない^{5), 6)}。また、たとえ粘着付与剤を特定できても、分子量分布に関する情報が得られないので、粘着剤のより正確な異同識別は困難である。その他の分析方法としては、サイズ排除クロマトグラフィーを使用した報告がある⁷⁾。しかし、一般的に粘着付与剤の多分散度が大きいという点に、複数の粘着付与剤が配合されることが多いので、粘着付与剤の同定は困難である。以上述べたように、犯罪捜査の鑑定・検査においては粘着剤中の粘着付与剤の精密な分析による異同識別法が開発されていない現状である。

ポリマーの精密な分子量分布は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 (matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: MALDI-TOF-MS) で測定されている^{8), 9)}。市販されている粘着付与剤の平均分子量は千から数千であるので、

Correspondence to: Yoshio KUMOOKA, *National Research Institute of Police Science, Kashiwanoha 6-3-1, Kashiwa, Chiba 277-0882, JAPAN*, e-mail: kumooka@nrrips.go.jp
雲岡義雄, 科学警察研究所, 〒277-0882 柏市柏の葉 6-3-1

Fig. 1. Chemical structures of β -pinene and poly β -pinene.

粘着付与剤は、分子量分布という視点においては、MALDI-TOF-MSに適した分析対象である。しかし、多くの粘着付与剤は炭化水素であるので、イオン化条件を検討しなければならない。同法で粘着剤中の粘着付与剤を分析できれば、粘着剤の正確な異同識別が可能であると考えられる。また、同法の利点は、前処理が不要であり、測定時間が短いことである。これらのことは、犯罪捜査の鑑定・検査法に要求される条件でもある。したがって、同法による粘着剤中の粘着付与剤の分析法の開発は犯罪捜査の鑑定・検査に大きな進歩をもたらす。

一方、主要な粘着付与剤の一つであるポリ β -ピネン (β -ピネン樹脂) はテルペン系樹脂の一つであり、生ゴムとの相性が非常に良いと評価されている重要な粘着付与剤である¹⁾。その構造を Fig. 1 に示す^{10), 11)}。ポリ β -ピネンを配合したゴム系粘着剤を Py-GC/MS で分析すると、相対的に小さいポリ β -ピネンの主要な熱分解生成物ピーク (m/z 136) が、最大ピークであるゴムの熱分解生成物であるリモネンピークと重なり、検出できない⁵⁾。したがって、粘着剤中のポリ β -ピネンを MALDI-TOF-MS で分析することは鑑定・検査において重要である。そこで本報告では、ポリ β -ピネンの MALDI-TOF-MS による最適な分析条件を求め、その分析条件下で粘着剤中のポリ β -ピネンを検出を試みた。

2. 実 験

ブルカー・ダルトニクス社製 autoflex-08 をリフレクトロンモードで使用した。照射レーザー光の波長は 337 nm であった。マトリックス、イオン化試薬と溶媒は、以下の試薬をそのまま使用した：シグマ社製ジトラノール、Fluka 社製ピレン、同 *trans,trans*-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン (*trans,trans*-1,4-diphenyl-1,3-butadiene: DPBD)、同 9-ニトロアントラセン (9-nitroanthracene: 9-NA)、シグマ-アルドリッチ社製アントラセン、アルドリッチ社製 2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (2,5-dihydroxybenzoic acid:

DHB)、東京化成(株)製レチノイン酸 (RA)、アルドリッチ社製トリフルロ酢酸銀 (silver trifluoroacetate: AgTFA)、キシダ化学(株)製 GPC 用 テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran: THF)、和光純薬工業(株)製試薬特級アセトン。用いたポリ β -ピネンは粘着付与剤として市販されているヤスハラケミカル(株)製 YS レジン PX1150N であった。各マトリックス、AgTFA とポリ β -ピネンは THF に溶解した。アントラセンを除いて、すべてのマトリックスとポリ β -ピネン溶液の濃度は 30 $\mu\text{g/mL}$ 、AgTFA 溶液の濃度は 3 $\mu\text{g/mL}$ であった。アントラセン溶液は飽和溶液を用いた。

粘着剤のアセトン溶液は以下の手順で作製した。2 cm $\times$ 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 のアセトンを加えた後に 60 分間超音波処理した。その後 13,000 $\times g$ 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 AgTFA 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 0.5~2.0 μL を滴下し、風乾後、測定した。 m/z 値は、(株)東ソー製標準ポリスチレン A-1000 を用いて、外部校正した。

3. 結果および考察

3.1 マトリックスの検討

マトリックス溶液：ポリ β -ピネン溶液 = 5 : 10 ~ 40 : 10 の混合比で、ポリ β -ピネンの MALDI-TOF マススペクトルを測定した。Fig. 2 に各マトリックスを使用して得られた MALDI-TOF マススペクトルを、Table 1 に 5 量体のラジカルカチオンピークの Signal-to-Noise ratio (S/N) を示す。各マトリックスとも、この混合比範囲において、S/N の変化は小さかった。アントラセンと DPBD が 7 種類のマトリックスの中で最も良い S/N を示し (Fig. 2a と 2b)、無極性のマトリックスが極性マトリックスより良い S/N を示した。DPBD を使用して得られたポリ β -ピネンの MALDI-TOF マススペクトルを Fig. 3 に、その主要

Fig. 2. MALDI-TOF mass spectra of polyβ-pinene (YS Resin PX1150N) measured without any cationization agent. DPBD (a), anthracene (b), pyrene (c), 9-NA (d), DHB (e), dithranol (f), and RA (g) were used as the matrix. The peaks marked with closed-circle (●) were radical cations of polyβ-pinene.

ピークの m/z 値と強度を Table 2 に示す。各ピークを解析すると、ピーク間隔が 136 のピーク群が観測され、それらの m/z 値は $136.13 \times n$ で表現された。 n は 3 以上の整数、136.13 はβ-ピネンのモノアイソトピック質量である。したがって、これらの m/z 値はポリβ-ピネンのラジカルカチオンのモノアイソトピック質量と一致する。

次に、 S/N を改善するためにイオン化試薬として AgTFA を添加して測定した。Fig. 4 に各マトリックスを使用して得られた MALDI-TOF マススペクトルを、Table 1 に 5 量体のラジカルカチオンとその銀イオン付加体 (m/z 787.6) の S/N を示す。アントラセンでは、ラジカルイオンピークの S/N にほとんど変化が認められなかった。また、銀イオン付加体ピークが観測されなかった (Fig. 4b)。他のマトリックスでは銀イオン付加体ピークが観測されたが、その S/N とラジカルカチオンピークの S/N はともに大きく劣化した。すなわち、炭化水素ポリマーの分析に使用されるイオン化試薬である AgTFA を添加しても、MALDI-TOF マススペクトルは改善されなかった。

3.2 ポリβ-ピネンの末端基解析

ポリβ-ピネンは、ルイス酸を使用したカチオン重合法で製造されており、その重合停止反応には 2 種類ある^{3), 4)} (Fig. 1)。第一種類は、対アニオンによりプロトンが引き抜かれ、つづいて転移反応が起こる。第一種類のポリマーの分子量はβ-ピネンの分子量の整数倍であるので、MALDI-

Table 1. S/N Ratio of the Peaks of β-Pinene 5-mer Analyzed by MALDI-TOF-MS

	without AgTFA	with AgTFA	
	m/z 680.6	m/z 680.6	m/z 787.6
DPBD	300	55	54
Anthracene	359	300	—
Pyrene	182	25	64
9NA	80	36	18
DHB	35	9	53
Dithranol	170	55	38
RA	80	21	38

Fig. 3. MALDI-TOF mass spectrum of polyβ-pinene. DPBD was used as the matrix and the m/z values are listed in Table 2.

Table 2. m/z Values and Intensities of the Peaks in Fig. 3

No.	m/z	Intensity	No.	m/z	Intensity	No.	m/z	Intensity
1	69.0	29×10^3	13	232.1	69×10^3	25	694.6	2×10^3
2	81.0	137×10^3	14	257.2	77×10^3	26	773.7	2×10^3
3	91.1	126×10^3	15	273.2	131×10^3	27	801.7	2×10^3
4	109.1	74×10^3	16	285.2	18×10^3	28	816.7	21×10^3
5	121.1	115×10^3	17	365.3	42×10^3	29	952.8	12×10^3
6	137.1	236×10^3	18	393.3	36×10^3	30	1,089.0	7×10^3
7	149.1	52×10^3	19	408.3	153×10^3	31	1,225.1	4×10^3
8	163.1	40×10^3	20	501.4	10×10^3	32	1,361.2	2×10^3
9	175.1	51×10^3	21	544.5	54×10^3	33	1,497.3	1×10^3
10	193.9	61×10^3	22	637.6	4×10^3	34	1,633.5	1×10^3
11	206.2	486×10^3	23	665.6	3×10^3	35	1,769.6	1×10^3
12	219.1	46×10^3	24	680.6	37×10^3	36	1,906.7	0.3×10^3

Fig. 4. MALDI-TOF mass spectra of poly β -pinene. DPBD (a), anthracene (b), pyrene (c), 9-NA (d), DHB (e), dithranol (f), and RA (g) were used as the matrix, and AgTFA was added as the cationization agent. The peaks marked with open-circle (○) were silver-cationized poly β -pinenes and the peaks marked with closed-circle (●) were radical cations of poly β -pinene.

Fig. 5. MALDI-TOF mass spectra of poly β -pinene and the acetone extracts of pressure-sensitive adhesives (PSA1 and PSA2). DPBD was used as the matrix and the peaks marked with closed-circle (●) were radical cations of poly β -pinene.

TOF-MSで測定して得られる m/z 値は β -ピネンの分子量の整数倍, または β -ピネンの分子量の整数倍とイオン化試薬の分子量との和である. したがって, m/z 値が $136.13 \times n$ で表現された上記のポリ β -ピネンは, 第一種類である.

第二種類は溶媒に使用される芳香族系化合物の付加反応である¹²⁾. このポリマーの分子量は, β -ピネンの分子量の整数倍に芳香族系溶媒のモノアイソトピック分子量を, 例えばポリ β -ピネンの製造に一般的に使用されているキシレンでは106.08を, 加えた値である. 第二種類のポリマーのピーク群を Fig. 3 中に探したが, それらは認められなかった.

3.3 粘着剤中のポリ β -ピネンの分析

2種類の粘着剤 PSA1 (pressure sensitive adhesive 1), PSA2 について, 配合されているポリ β -ピネンの検出を試みた. 用いたマトリックスは, 相対的に S/N が良かった DPBD とアントラセンであった. 試料溶液中の粘着剤量を推定して, マトリックス溶液: 試料溶液の混合比は 5:10

Fig. 6. MALDI-TOF mass spectra of polyβ-pinene and the acetone extracts of PSA1 and PSA2. DPBD and AgTFA were used as the matrix and the cationization agent, respectively. The peaks marked with open-circle (○) were silver-cationized polyβ-pinenes and the peaks marked with closed-circle (●) were radical cations of polyβ-pinene.

とした。ポリβ-ピネンの分析では、ラジカルカチオンピークのS/Nはアントラセンを使用したほうがDPBDより良かった。しかし、粘着剤の分析においては両者のS/Nはほぼ同じであり、アントラセンでは4量体のピークに近接した m/z 553.3の大きいピークが観測された。したがって、ゴム系粘着剤中のポリβ-ピネンをMALDI-TOF-MSで分析には、本研究で研究した7種類のマトリックス中ではDPBDが最適であった。DPBDを使用して得られたMALDI-TOFマスペクトルをFig. 5に示す。

次に、イオン化試薬としてAgTFAを添加してPSA1とPSA2を分析した。使用したマトリックスはDPBD、ピレン、DHBとジトラノールであった。マトリックス溶液：試料溶液：AgTFA溶液の混合比は5:10:3とした。得られたすべてのMALDI-TOFマスペクトルにおいて、ポリβ-ピネンの銀イオン付加体のピークが検出されなかった。ポリβ-ピネンのラジカルカチオンのピークは、

PSA1ではこれら4種類のマトリックスについて、PSA2ではDPBDとジトラノールを使用した場合のみに観測された。DPBDを使用して得られたMALDI-TOFマスペクトルをFig. 6に示す。なお、ロジン系粘着付与剤の一種である不均化ロジン-グリセリンエステル銀イオン付加体がPSA1中に検出された。粘着剤中の他の成分がポリβ-ピネンの銀イオン付加体の生成を妨害している可能性が考えられた。

以上の結果から、ポリβ-ピネンをMALDI-TOF-MSで分析するためには、イオン化試薬AgTFAを添加しないで、測定するほうが良いと結論され、本研究で研究した7種類のマトリックス中ではDPBDが最適であった。今後、粘着剤中の他の粘着付与剤についてもMALDI-TOF-MSの分析条件を研究し、鑑定・検査に応用していく予定である。

文 献

- 1) 日本粘着テープ工業会, “粘着ハンドブック”, 第3版, 日本粘着テープ工業会, 東京 (2005).
- 2) E. R. Ruckel and H. G. Arlt, Jr., “Naval Stores, 松の化学—生産・化学・用途—”, ed. by D. F. Zinkel and J. Russell, 長谷川吉弘・訳, ハリマ化成株式会社, 大阪 (1993), 第13章.
- 3) J-P. Vairon and N. Spassky, “Industrial Cationic Polymerizations: An Overview: Cationic Polymerizations,” ed. by K. Matyjaszewski, Marcel Dekker, New York (1996), Chapter 8.
- 4) R. A. Merrill and E. G. Bartick, *J. Forensic Sci.*, **45**, 93 (2000).
- 5) Y. Kumooka, *Forensic Science Int.*, **163**, 132 (2006).
- 6) 平野治夫, 飯田裕泰, 塩田正志, 田中 昭, 科警研報告法科学編, **36**, 84 (1983).
- 7) Y. Kumooka, *Forensic Science Int.*, in press.
- 8) H. Pash and W. Schrepp, “MALDI-TOF Mass Spectroscopy of Synthetic Polymers,” Springer-Verlag, Berlin (2003).
- 9) G. Montaudo, F. Samperi, and M. S. Montaudo, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 277 (2006).
- 10) P. Maynard, K. Gates, C. Roux, and C. Lennard, *J. Forensic Sci.*, **46**, 280 (2001).
- 11) Sakayanagi, Y. Konda, K. Watanabe, and Y. Harigaya, *J. Forensic Sci.*, **48**, 68 (2003).
- 12) M. L. Binet, S. Commereuc, and V. Verney, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2133 (2000).

Keywords: MALDI-TOF-MS, Adhesive, Polyβ-pinene