

JMS-T100GC “AccuTOF GC”による UV 硬化型接着剤中の光重合開始剤の解析

【はじめに】

光硬化樹脂とは、モノマー、オリゴマー、光重合開始剤そして種々の添加剤から成る液状混合物を、光エネルギー（紫外線）によって固体に硬化（光硬化）させた合成有機材料である。

今回、JMS-T100GC“AccuTOF GC”にて、EI(+)及びFI(+)により、UV 硬化型接着剤中の光重合開始剤の解析を試みたので報告する。

【試料及び条件】

試料

UV 硬化型接着剤

GC 条件

GC : Agilent 社製 6890N
カラム: ZB-5ms、30m×0.25mmI.D., 膜厚 0.25 μ m
オープン: 40°C (1min)→10°C/min→280°C(5min)
注入口: 280°C, EI(+):Split(50:1), FI(+):Splitless
注入量: 1.0 μ L
キャリアガス: He(定流量モード:1.0mL/min)

MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”
EI(+)条件: イオン化電圧:70eV
イオン化電流:300 μ A
イオン化室温度:280°C
FI(+)条件: カソード電圧:-10kV
エミッタ電流:0 mA
測定質量範囲: m/z 35－500
スペクトル記録間隔: 0.6 秒

【結果及び考察】

Fig.1 に得られた TIC を示す。EI(+), FI(+))ともに多くの成分を観測することが出来た。今回は、保持時間 27.9min に観測された未反応の光重合開始剤(図中の赤丸)の定性分析を、各イオン化法にて精密質量測定を行うことで試みた。

Fig.2 及び Table1 に EI(+))の質量スペクトルと精密質量測定結果を、Fig.3 及び Table2 に FI(+))の質量スペクトルと精密質量測定結果を示す。Fig.2、3 中の赤色で表示されているイオンピークに対して、精密質量から組成推定を行っており、その組成推定結果を Table1、2 に示している。

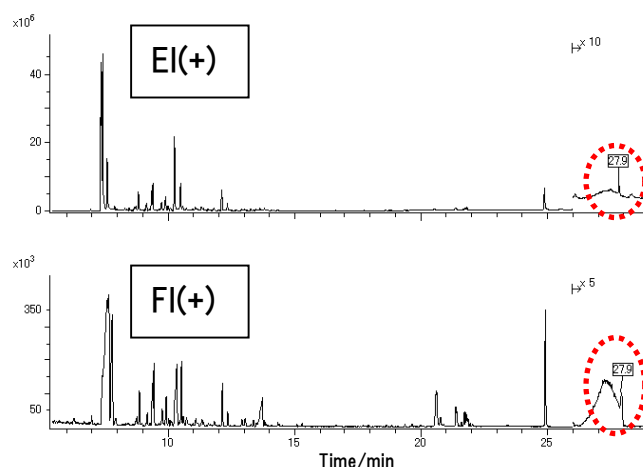


Fig.1 TIC: 上段 EI(+), 下段 FI(+))

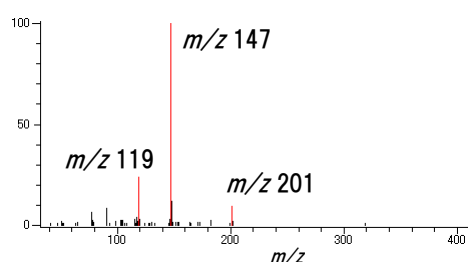


Fig.2 EI(+))質量スペクトル

Table1 EI(+))精密質量測定結果

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
119.08526	17476.46	119.08608	-0.82	12C9 1H11	4.5
147.08013	75466.86	147.08099	-0.86	12C10 1H11 16O	5.5
201.04750	6782.81	201.04693	0.58	12C12 1H10 16O 31P	9.5
		201.04920	-1.70	12C2 1H21 16O2 31P4	-1.5

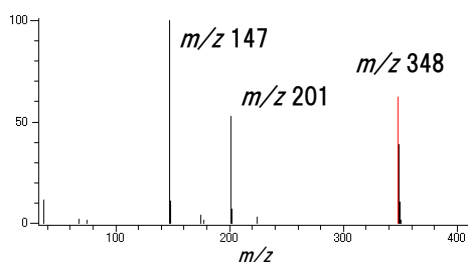


Fig.3 FI(+))質量スペクトル

Table2 FI(+))精密質量測定結果

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
348.12829	4259.38	348.12792	0.37	12C22 1H21 16O2 31P	14.0
		348.13019	-1.90	12C12 1H32 16O3 31P4	3.0
		348.12555	2.74	12C15 1H26 16O5 31P2	6.0
		348.13256	-4.27	12C19 1H27 31P3	11.0

EI(+))では m/z 119、147、201 が主要なイオンとして観測された。これらイオンの組成を推定したところ、 m/z 119 と 147 では推定組成式は 1 つであったが、 m/z 201 では 2 つの候補が得られた。しかしながら、2 つの候補の誤差、推定組成式に含まれる元素種と数等から、その組成は $C_{12}H_{10}OP$ と推定した。また m/z 201 の推定組成式の不飽和数は整数でない為に、このイオンは分子イオンではなくフラグメントイオンであることが示唆された。

FI(+))では、 m/z 147、201、348 が主要なイオンとして観測されており、EI(+))では観測されていない m/z 348 の組成を推定したところ、Table2 に示す結果が得られた。誤差 5mmu以内に 4 つの候補が得られたが、誤差・推定組成式に含まれるリンと酸素の数等からその組成は $C_{22}H_{21}O_2P$ と推定した。この組成式は不飽和数 14 であり、整数値ということからこのイオンが分子イオンであることが示唆され、またその 14 という数値からベンゼン核は 2 つ以上存在することが示唆された。これらの情報を元に推定した構造式をFig.4 に示す。

JMS-T100GC“AccuTOF GC”ではEI(+))に加えて、FI(+))における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の構造解析、定性分析を高い信頼性で行える。

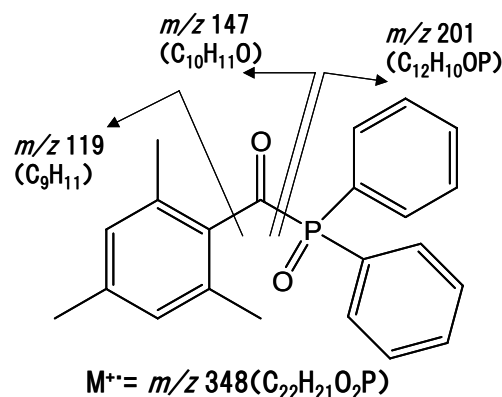


Fig.4 推定構造式