

~ Application Note for DART ~

DART による接着剤の直接分析

DART は加熱ガスによる迅速な熱分解が行なえるため、試料表面にある接着剤や樹脂のような低揮発性物質を直接分析することが可能である。これらの物質は単一化合物ではないが、DART スペクトルによるライブラリの作成を行ない、このライブラリとの検索を行なうことは可能である。さらに、同位体強度比と組み合わせた精密質量測定により、未知化合物の同定に用いることも可能である。以下に、金属とガラス上の硬化および未硬化のエポキシ系とアクリレート系接着剤に対する分析例を示す。

DART によるイオン化には He ガスを用い、ガスヒーターを 450 に設定 (He ガス温度: ~ 350) した。すべての試料は質量分解能 6000、測定質量範囲 m/z 60-1000 で、正イオン検出による測定を行なった。それぞれの試料分析の直後に、ガラス棒に塗布した PEG600 を測定し、精密質量を得るためにキャリブレーションとした。接着剤に関する整数質量でのマススペクトルデータベースは NIST マススペクトルデータベース検索プログラム (Ver.2.0) にリンクしたソフトウェアを用いて作成した。ここに示したすべての図はそのライブラリからコピーされたものであり、すべての質量は精密質量で記録されているが、スペクトル上では単に整数質量として示されている。

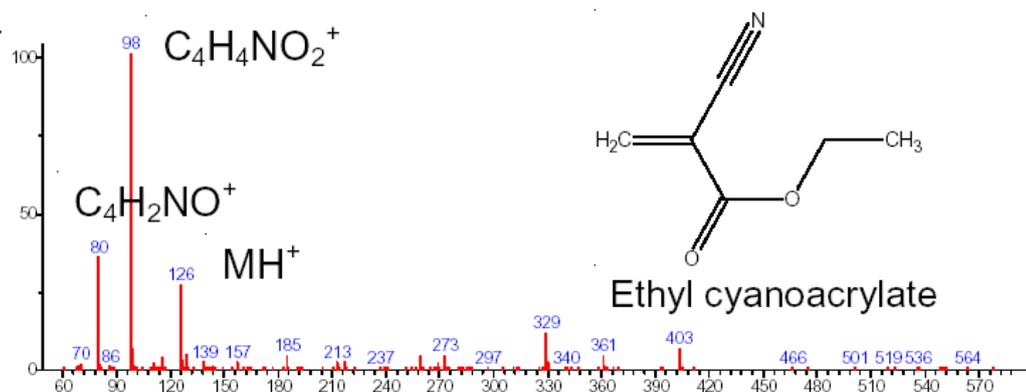


図1 金属上のシアノアクリレート系接着剤 (製品1)

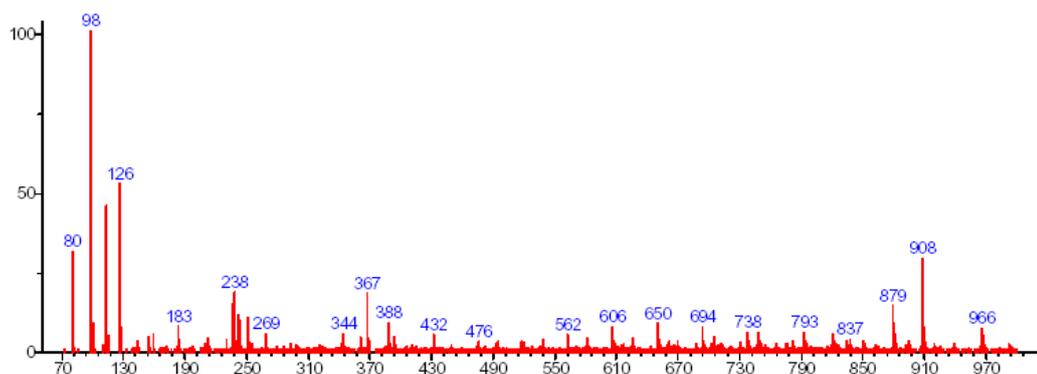


図2 金属上のシアノアクリレート系接着剤 (製品2)

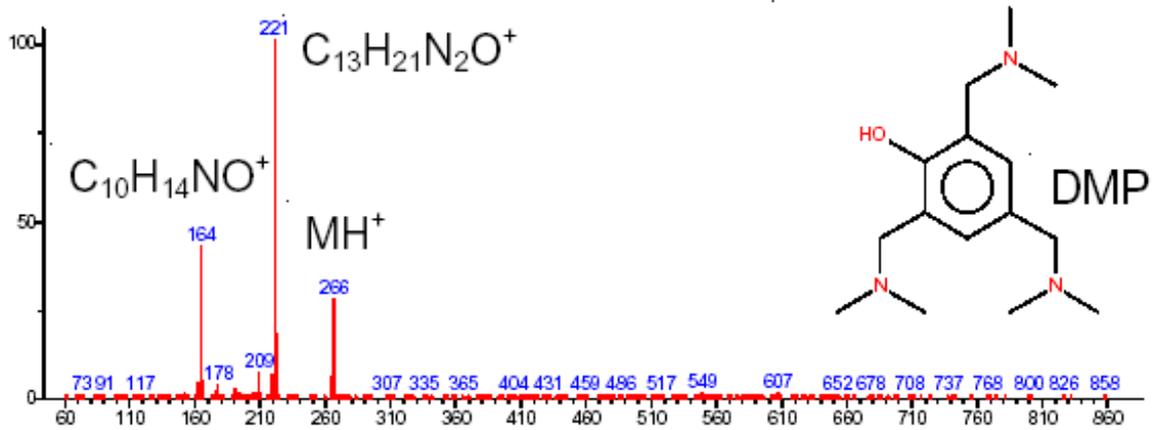


図3 ガラス上のメタアクリレートエステル系接着剤(製品3)

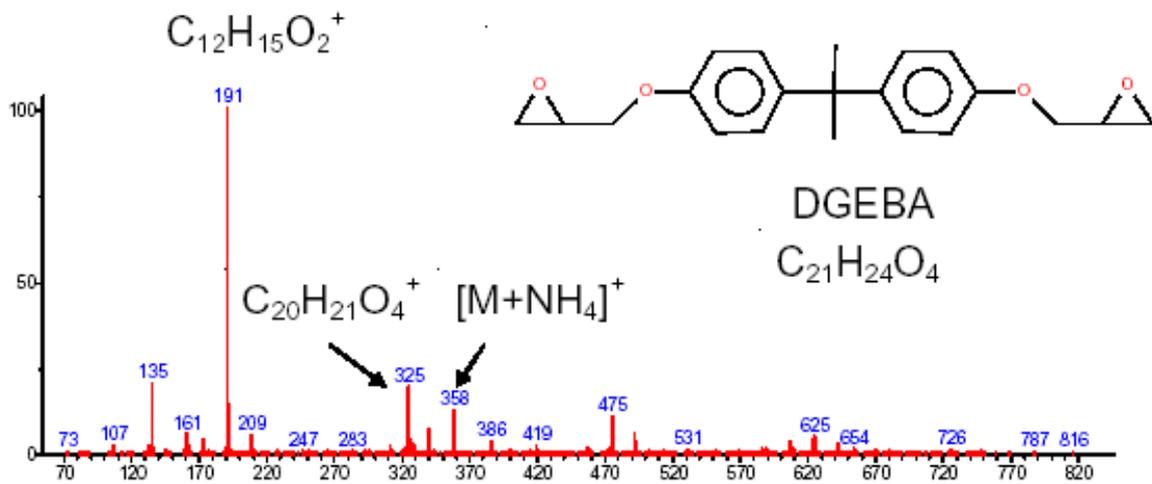


図4 エポキシ樹脂(黒色成分、未硬化)

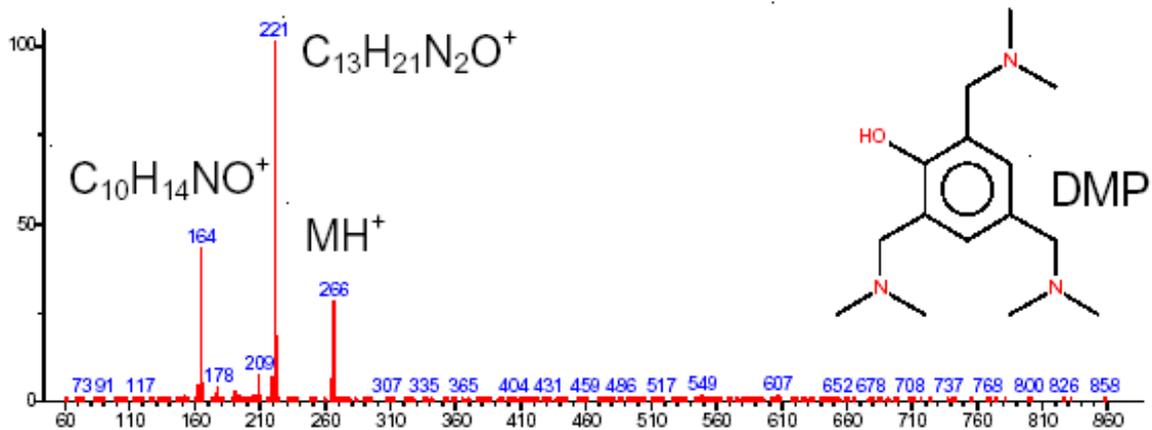


図5 エポキシ硬化剤(白色成分)

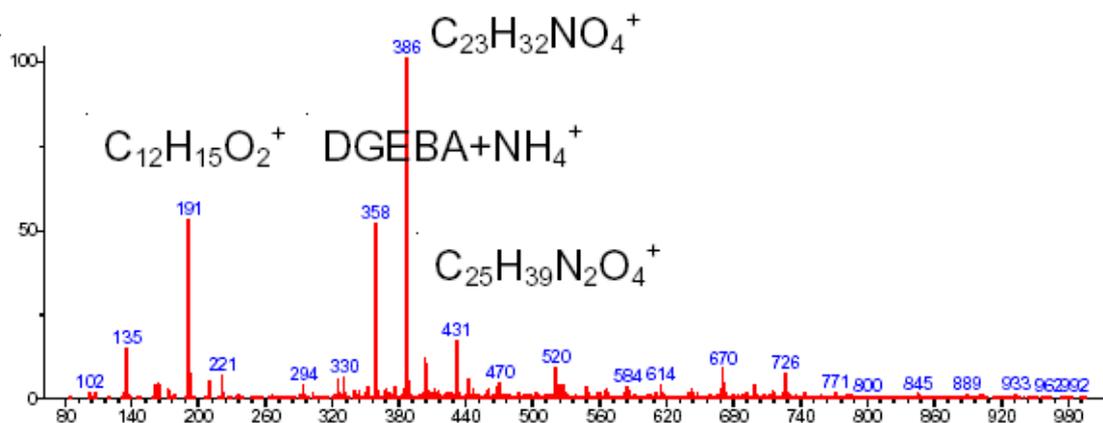


図6 硬化したエポキシ系接着剤

両方のシアノアクリレート系接着剤からはエチルシアノアクリレート(m/z 126.0555)とそのフラグメントイオンである $C_4H_2NO^+$ (m/z 80.0136)と $C_4H_4NO_2^+$ (m/z 98.0242)が検出された。さらに、製品2では m/z 113.0602 が検出された。このイオンがアリルメタクリレートの $[M+H]^+$ と仮定すると、その分子式 $C_6H_9O_2$ から計算される精密質量(m/z 113.06025)との差は-0.05mmuである。さらに、製品2では、44.0262 間隔でイオンが m/z 300 以上の領域で検出されており、エチレンオキド(C_4H_4O)を含んだポリマー成分の存在が予想される。メタクリレートエステルと表示された製品(図3)では $C_6H_9O_2^+$ (アリルメタクリレートと同定)が顕著に検出され、また、 m/z 87.0447 にメタクリル酸の $[M+H]^+$: $C_4H_7O_2^+$ が+0.1mmuの誤差で検出された。

さらに、いくつかの2成分系エポキシ接着剤(樹脂と硬化剤)について測定を試みた。図4および図5に速硬化性エポキシ接着剤の混合前の2成分(樹脂および硬化剤)のスペクトルを、また図6に2つを混合して硬化させたエポキシ接着剤のスペクトルを示す。

精密質量測定の結果から、未硬化エポキシ樹脂(黒色成分)の主成分はビスフェノールAのジグリシジルエーテル、もしくはDGEBA(図中の構造式を参照)と同定された。このイオンは m/z 358.2018 に $[M+NH_4]^+$ として検出され、その推定組成式からこの化合物の分子式が $C_{21}H_{24}O_2$ であると推定された。さらに、フラグメントイオンとして、 m/z 191.1072($C_{12}H_{15}O_2^+$)と m/z 325.14392($C_{20}H_{21}O_4^+$)が検出された。これに対し、硬化剤の主成分は硬化促進剤として広く使われているtris(2,4,6-dimethylaminomethyl)phenol(“DMP”)と同定された。このとき、DMPの主要なフラグメントイオンである m/z 164.1075($C_{10}H_{14}NO^+$)と m/z 221.165388($C_{13}H_{21}N_2O^+$)も検出された。DGEBAと加速剤に対応したピークの検出により、その試料が硬化エポキシ樹脂であるという証拠となる。

種々の糊、接着剤、接合剤に対する分析を試みた。それぞれの分析の結果、物質の特定を可能とするような特徴的なパターンが得られた。また、熱分解生成物とともに、残留溶媒、残留モノマー、未反応あるいは部分的反応生成物も検出された。

<まとめ>

DART は物質表面の接着剤や樹脂の直接的な同定に応用可能である。同位体強度比と組み合わせた精密質量測定は接着剤を構成する成分の同定に役立つ。