

GC-MS および固体 NMR の熱硬化性樹脂への応用

住ベテックノリサーチ(株)研究部 柴原 澄夫

1. はじめに

加熱により架橋反応を起こし、不溶不融の三次元架橋構造となる熱硬化性樹脂は、耐熱性、機械的強度、耐溶剤性に硬れ、電気・電子材料、接着剤、塗料、成形品、構造材料など幅広い分野に使用されている。硬化前の熱硬化性樹脂は、比較的分子量の小さいプレポリマーであるため、各種充てん材に含浸・混合しやすく、かつ多量に配合できるため、用途に応じた幅広い範囲の特性を備えた製品を作り出すことができる。

一方、分析・評価する立場から見ると、材料組成が複雑である上に、硬化後の材料は一般に不溶不融となるため、材料組成の分析や硬化反応・硬化構造の解析など、熱硬化性樹脂材料の分析・評価は困難であることが多い。これらの目的のための評価分析手法として、従来は IR が主に使用されていたが、詳細な解析を行うことは困難であった。しかし、近年、固体 NMR や各種試料加熱装置および GC - MS などの発達により、多くの有用な情報が得られるようになってきた¹⁻²⁾。(一方、

FT - IR や付属装置の発達により、IR の熱硬化性樹脂への応用範囲も拡大している³⁾。)

図 - 1 に、NMR と MS による熱硬化性樹脂の評価・分析内容を示す。ベースレジンに関しては、副反応生成物や残留揮発分に対する分析の要求が多い。配合に関連しては、充てん析の表面処理剤の分析、混合・混練に関しては、相溶状態や分散状態の解析、また、混合・混練に伴う反応の解析などの要望がある。成形材料の組成分析では、依頼者の望む情報を得るため、いかに効率よく行なうかが重要となってきた。熱硬化性樹脂の成形加工に関しては、硬化反応機構の解明や硬化状態の解析が望まれている。また、作業者の安全性や環境問題などから、成形時の揮発分の分析も求められている。熱硬化性樹脂の成形品は、通常不溶不融であるため、材料組成の分析や樹脂の硬化構造の解析では、限られた手法の中でいかに有用な情報を導きだすかが重要である。また、各種製品の高性能化に伴い、極微量な揮発分の分析に対する要求も多い。さらに、環境問題などの関心が高まるにつれ、分解時や燃焼時の発生ガス分析に対する要求も多くなってきている。

本講演では、GC - MS および固体 NMR による熱硬化性樹脂材料のこれらの分析例を紹介する。

2. 分析例

2-1. ベースレジンの残留揮発成分分析

ビスマレイミド (BMI) は、加熱により硬化する熱硬化型のポリイミド樹脂で、耐熱性に優れており、複合材料などの分野で注目されている。

BMI を用いた材料は、原料メーカーなどの違いにより、異なった硬化挙動や特性を示すことがある。これらの原料として残留揮発成分や副反応生成物の影響が考えられる。そこで、硬化挙動の異なる 2 種類の BMI について、HS-GC-MS 法による残留揮発成分分析を行った (図-2)。

その結果、比較的硬化の速い A 社の BMI から酢酸が検出されたが、B 社の BMI から酢酸は検出されなかった。残留する酢酸が硬化挙動に影響を及ぼすものと考えられる。

[測定条件]

HS-GC-MS
 [Sample Amt.] 1.0 ml (1.0g/10ml¹⁷)
 [Bath Temp.] 150°C * 15分
 [Loop Temp.] 150°C
 [Injection Temp.] 250 °C
 [Column Temp.] 40°C-250°C 10°C/min
 [Column] fused Silica WCOT Ultra 2
 df=0.33 μm φ0.2mm*25m
 [Injector] Splitter(1/50)
 [Carrier] He 1ml/min
 [MS Ionization] EI (M/Z 30-350)
 [Interface Temp.] 280 °C
 [Multi.] 2000 V.
 [Instrument] HP5890A-5970B/HP-19395A

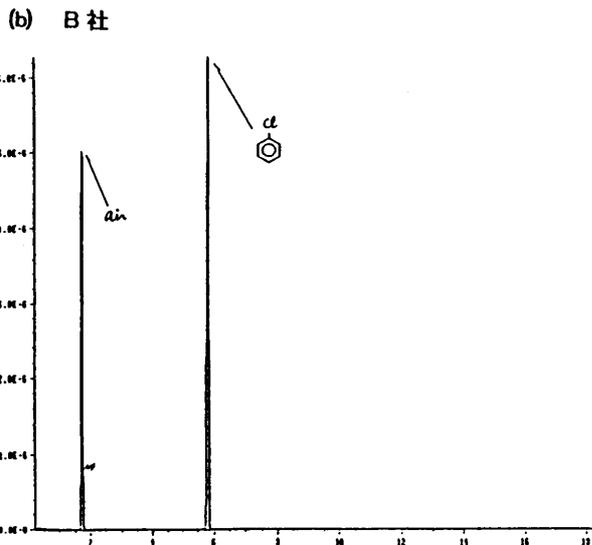
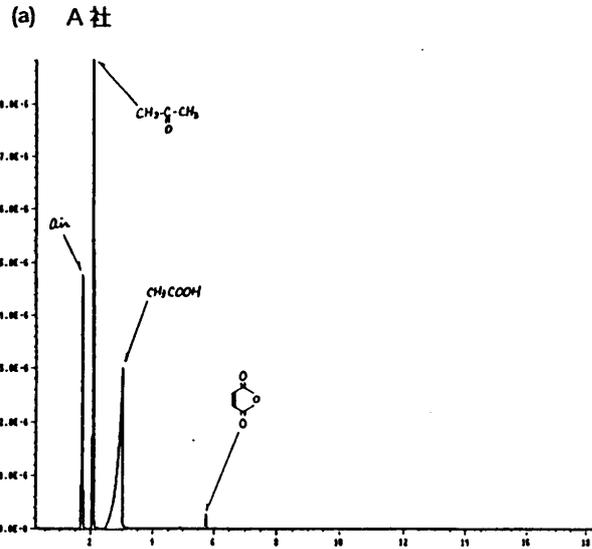


図-2 ビスマレイミドの HS-GC-MS
 (試料加熱条件; 150 /15 分)
 マスクロマトグラム

2-2. 表面処理剤の分析

カップリング剤は、複合材料中の有機マトリクスと充填材界面との接着力を向上させ、機械特性や電気特性の向上に寄与することが知られている。そのため、表面処理されたカップリング剤の分析や処理状態の分析に対する要求が高い。

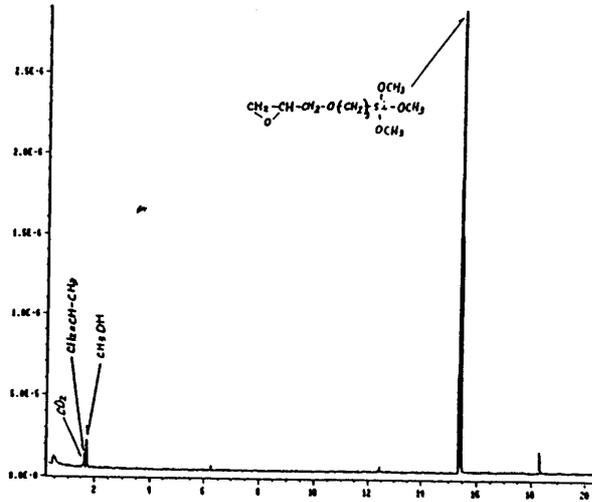
そこで、熱処理等によりカップリング剤を表面処理したシリカとカップリング剤を塗しただけのシリカの熱分解 GC - MS 測定を行った (図 - 3)。

その結果、塗しただけのシリカでは、分解されずにそのまま形でカップリング剤が検出されたのに対し、処理したシリカではカップリング剤そのものは検出されず、プロペニルアルコールやアクロレインなどのグリシジル基に基づく分解成分が検出された。このように、カップリング剤の分析や処理状態の分析に熱分解 GC - MS 法が有効であると考えられる。

[測定条件]

Pyrolysis -GC-MS
 [Sample Amt.] 2.0mg
 [Pyrolysis Temp.] 670 °C * 3 sec
 [Oven Temp.] 300 °C
 [Injection Temp.] 280 °C
 [Column Temp.] 40 °C-280°C 10 °C/min
 [Column] fused Silica WCOT Ultra 2
 df=0.33 μm 0.2mm*25m
 [Injector] Splitter(1/100)
 [Carrier] He 1ml/min
 [MS Ionization] EI (M/Z 30-350)
 [Interface Temp.] 280 °C
 [Multi.] 2000 V.
 [Instrument] JHP-3S HF5890A-5970B

(a) カップリング剤を塗しただけのシリカ



(b) カップリング剤を表面処理したシリカ

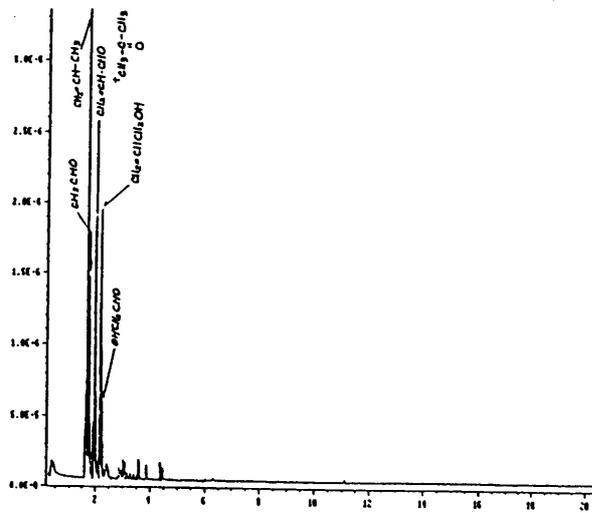
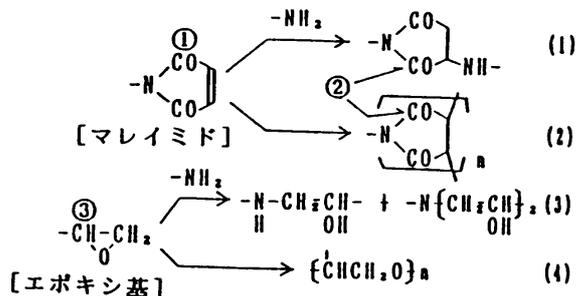


図-3 カップリング剤の熱分解 GC-MS (熱分解条件 ; 670 /3 秒) パイログラム

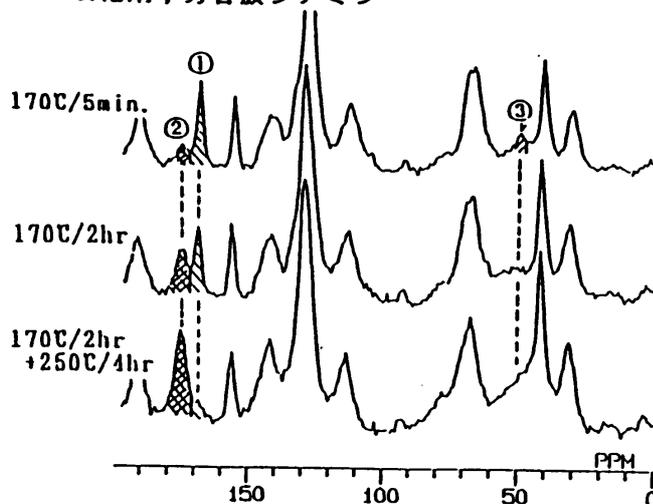
熱硬化性樹脂は、同じ樹脂を用いても、硬化剤、硬化促進剤、硬化条件などの違いにより、異なる物性を示す。そのため、熱硬化性樹脂を用いた材料開発を行う場合、硬化反応を詳細に把握することが重要である。

図-4は、ビスマレイミドとエポキシ樹脂とのブレンド物を異なる硬化剤で硬化したときの固体高分解能¹³C-NMRスペクトルである。ここで、ピーク①は未反応のマレイミドのカルボニル、ピーク②は反応後のカルボニルで、①と②のピーク強度の比からマレイミドの反応状態が推定できる⁴⁾。一方、ピーク③は未反応のエポキシ基のメチン炭素で、このピークの強度からエポキシ基の反応状態が推定できる⁵⁾。

図より、芳香族ジアミンを硬化剤として用いた系では、エポキシ基の反応が先に進行し、その後マレイミドが反応して硬化することが分かった。一方、イミダゾールを硬化剤として用いた系では、マレイミドの反応が先に進行し、その後エポキシ基が反応して硬化することが分かった。これら硬化物の外観や物性は大きく異なっており、硬化剤による硬化機構の違いが影響しているものと考えられる。



(a) 硬化剤；芳香族ジアミン



(b) 硬化剤；イミダゾール

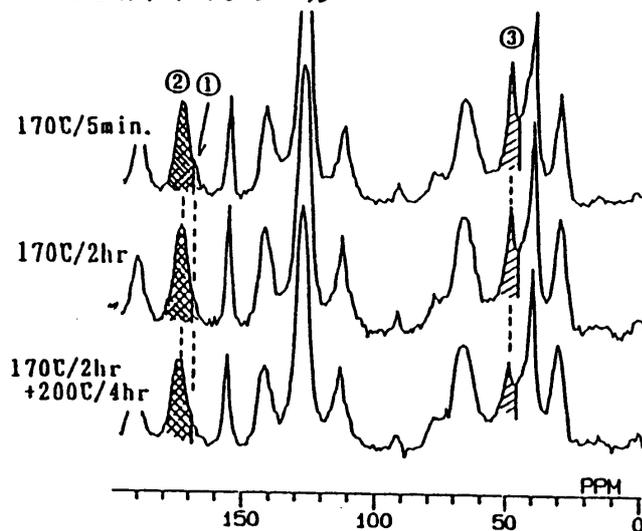


図-4 ビスマレイミド/エポキシ樹脂混合系

固体高分解能¹³C-NMR スペクトル
(CP/MAS 法)

3. 参考文献

- 1) 柘植盛男：熱硬化性樹脂，11，11 (1990)
- 2) 小山敏之：Chemitopia, No.6, 16 (1990)
- 3) 柘植盛男：熱硬化性樹脂，12，209 (1991)
- 4) 柴原澄夫，榎 尚史：熱硬化性樹脂，11，87 (1990)
- 5) 柴原澄夫，榎 尚史：熱硬化性樹脂，12，83 (1991)