

## 熱分解法の工業材料分析への応用

延時 由利子、 後藤 貴和

大日本印刷(株) 中央研究所 分析センター

### 1. はじめに

工業用高分子材料の分野では、年々優れた物性を有する高機能性材料の要求が高くなり、汎用高分子によるアプローチに限界が生じてきている。

それに伴い新規構造樹脂が次々と開発されており、さまざまな形で市場に提供されてきている。コーティング材料として良く用いられるアクリル樹脂、ウレタン樹脂においても耐熱性、耐薬品性、または機械強度の向上を目指した開発がなされ、特殊な構造を有する樹脂が数多く上市されている。

高分子材料の構造分析法としては熱分解ガスクロマトグラフィー (Py - GC) 法が広く用いられている。しかし、前述のアクリレート樹脂の場合、低解重合性であり、分解ガスが高極性である場合が多く、詳細な構造解析が困難であることが多かった。最近開発された、アルキル化試薬を用いた熱分解同時誘導体化法を用いることにより<sup>1)</sup>、特殊アクリレート樹脂の詳細構造解析が可能となった。また、各種工業用材料における熱分解 GC 法の構造解析法も含め報告する。

### 2. 実験条件

熱分解は、キューリーポイント型熱分解炉 (日本分析工業製 JHP - 3 型) または、電気炉型熱分解炉 (島津製作所製 PYR - 4A) をガスクロマト質量分析装置 (島津製作所製) に接続して行った。以下に分析条件を記す。

基本的に以下の分析条件で行った。

#### 熱分解炉条件

##### 1) キューリーポイント型

熱分解条件	炉体温度	300
	熱分解	590 4 秒

##### 2) 電気炉型

熱分解温度	600
-------	-----

GC 条件      カラム    スペルコ製 PTE - 5

(内径 0.25mm、長さ 30m、固定相 0.25  $\mu$ m 5% フェニル-1% ビニルメチルポリシロキサン)

キャリアー      He 1kg / cm<sup>2</sup>

スプリット方式 (40 : 1)

注入温度      320

温度プログラム 60 5min-10 / min - 320 (20min)

MS 条件                    インターフェース            300  
                                   イオン源温度                250  
                                   イオン化エネルギー        70eV

アルキル化には、キューリーポイント型の場合、試料を入れた 690 用パイロ  
 ホイルに誘導体化試薬として水酸化テトラメチルアンモニウム[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH]2  
 5%w/w 水溶液 (Aldrich) 3 μl、電気炉型の場合、試料を入れたバスケットに上記  
 誘導体化試薬を 1 μl 使用した。

### 3. 工業材料分析への応用

#### 3.1. 特殊アクリレート樹脂の分析

特殊アクリレート樹脂は、不溶不融で、解重合性が低く、高分子量単量体のため  
 難揮発性の物が多い。従って、通常の Py-GC 法によって得られる情報は、部分  
 的分解物に限られ、極性の高い生成物が多く同定が困難であった。

特殊アクリレート樹脂として、以下に示す 4 種の市販の特殊アクリレートモノマ  
 ーを開始剤アジシブチロニトリル (AIBN) で硬化したものをを用いた。

表 1 市販の特殊アクリレート樹脂

	特殊アクリレートモノマー		会社名
	製品名	官能基数	
A	M - 210	2	東亜合成化学(株)
B	# 540	2	大阪有機化学工業(株)
C	M - 305	3	東亜合成化学(株)
D	M - 400	5	東亜合成化学(株)

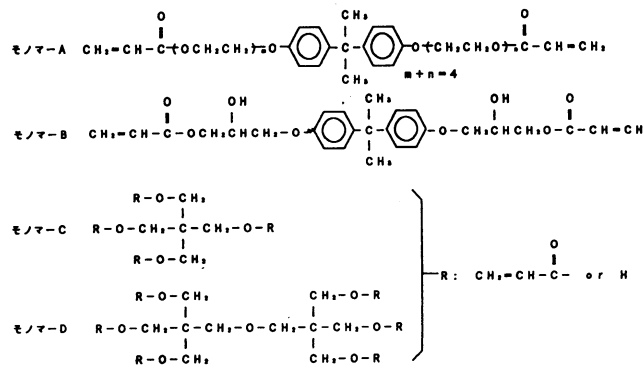


図 1 各種特殊アクリレートモノマーの構造

#### (1) M - 210 樹脂

この樹脂は強靱なフィルムを形成する。

図 2 に M - 210 特殊アクリレートの (a) 通常 Py - GC 法 (b) 熱分解同時誘導体化法の結果を示す。通常 Py - GC では、フェノール骨格を有する極性化合物が中心で、他の情報はほとんど得られなかった。これに対し熱分解同時誘導体化法ではアクリル酸メチル (MA) 及びヒスフェノール A - EO 系の情報が高感度に観測され、構造解析が可能となった。

#### (2) #540 樹脂

エポキシアクリレートとも呼ばれ、密着性に優れた性質を有する。図 3 に (a) 通常 Py - GC 法 (b) 熱分解同時誘導体化法の結果を示す。通常の Py - GC では、M - 210 同様、フェノール骨格を有する極性化合物中心で構造推定には至らない。熱分解同時誘導体化法を用いる事により、MA 及びヒスフェノール A グリシジルエーテル型のメチル化物が高感度に得られ、ヒスフェノール A 型エポキシアクリレート構造が解析可能となった。

#### (3) M - 306 樹脂

M - 305 (ペンタエリスリトール型) 多官能アクリレートとも呼ばれ、硬化速度が早く三次元架橋により硬質体を形成する目的で使用される。

一般には、MMA 等の安価な工業用アクリルにわずかに添加する事によってハードコート性を発現する。

通常 Py - GC では、樹脂による分解生成物がほとんど得られず同定不可能である。熱分解同時誘導体化法を用いる事により、MA 及びペンタエリスリトールのメチル誘導体が得られ、この手法により構造推定が可能である事がわかった。

#### (4) M - 400 樹脂

M - 400 は、上記の M - 305 同様、多官能アクリレートに分類され同様な用途に使用される。

図 3 に (a) 通常 Py - GC 法 (b) 熱分解同時誘導体化法の結果を示す。

通常 Py - GC 法からは、同定不可能である。

熱分解同時誘導体化法を用いる事によってアルコール部中に存在するエーテル部を熱分解によって切断せれる事なく、高感度にジペンタエリスリトールメチル誘導体が高感度に得られた。当手法により構造解析が可能となった。

### (5) Cp-DI 法による特殊アクリレート樹脂の分析

M-210 樹脂の分析例を示す。(図 4)

この手法により特殊アクリレートモノマーの全骨格を反映するフラグメントを得る事ができた。これによりビスフェノール A-EO 変性ジアクリレートの存在を確認する事ができる。

以上のように、通常の Py-GC 法では解析困難な特殊アクリレート樹脂の構造情報がアルキル化試薬を用いた熱分解同時誘導体化法で明らかにする事ができた。

### 3.2. 染料分析

近年、ヘテロ原子を多く用いた特殊な構造を有する染料が数多く出現するなか、IR、NMR のみでは構造解析が不可能になってきている。そこで、熱分解 GC 法と Cp-DI 法による事例を紹介する。

	試料量
熱分解 GC 法	約 10 $\mu$ g
Cp-DI 法、	約 0.1 $\mu$ g

#### (1) 熱分解 GC 法の場合

低分子量体の中には、精製する事無しに構造解析可能なものがある。  
但し、高分子量の場合は、分解物から推定を行う。

#### (2) Cp-DI 法

微量で分析可能な反面、精製が必要となる。熱分解 GC 法及び NMR 法に比べ試料量が少なく、分析時間が少ない。パイロヒールの温度を変更する事によって、分子量から熱分解情報まで幅広く知見を得ることができる。

これら 2 種の手法により、共鳴骨格及び置換基情報をも含めた構造解析が可能である。

また、必要に応じて HPLC、IR、NMR 等による補足をおこなうと良い。

### 3.3. ウレタンプレポリマー及び多イソシアネート

熱分解 GC 法によるウレタンの分析事例を示す。

一般に、工業用ウレタン樹脂、1 液型と 2 液型塗料に大別される。これらは、そのまま、または不活性溶剤に溶解したものを塗料として使用する。

#### (1) 1 液型の場合

ウレタンフレポリマーの事例紹介を行なう

ウレタンフレポリマーは、ジイソシアネート類とジオールまたはジアミン等の鎖延長剤から構成されていることが多い。

熱分解 GC 法からはジイソシアネートジオール及び鎖延長剤の各構造情報が得られる。検出感度は、各成分及びそれらの組み合わせによって異なる事が判明した。

また、比格的検出感度の低いジオール類は、熱分解誘導体化法を用いる事により高感度に観測される。<sup>2)</sup>

#### (2) 2 液型の場合

2 液型ポリウレタンとして用いられるイソシアネートとして、多イソシアネート型が数多く市場に出回っている。

多イソシアネートは、低分子量体に比べ反応性が遅い反面、低蒸気圧、低毒性を有し拡散混合が容易で加工しやすい。

XDI のピュレット型、TMP 付加型多イソシアネートについて熱分解 GC 法による構造分析事例を示す。(図 5、6)

通常熱分解法では、多イソシアネートの原材料であるジイソシアネートのみ観測される。これらに熱分解同時誘導体化を適用する事により、TMP 付加型、またはピュレット型の固定が可能である。この様に、これら 2 種の手法により多イソシアネートの詳細構造解析が可能となる事が判明した。

これらイソシアネートの詳細構造を知る事は、加工条件の検討、反応後の物性推定の手がかりになると考えている。

#### 4. 終わりに

以上の様に、Py - GC 法を用いる事により樹脂の構造情報を明らかにする事ができる。従って、得られた樹脂の構造情報と物性とを比較する事によって新素材の研究及び新製品の開発を行なう上で重要な知見が得られるものと期待される。

#### 6. 参考文献

1) J・M・Challinor, J, Anal. Appl. Pyrolysis, 16, 323, (1989); 18, 233 (1991)

2) TRC ニュース

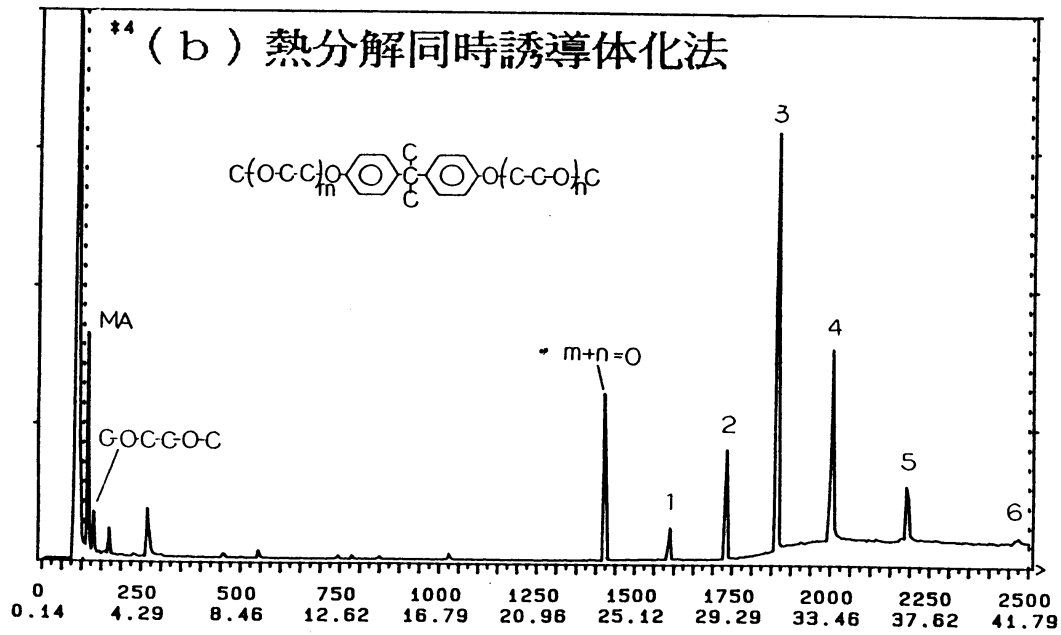
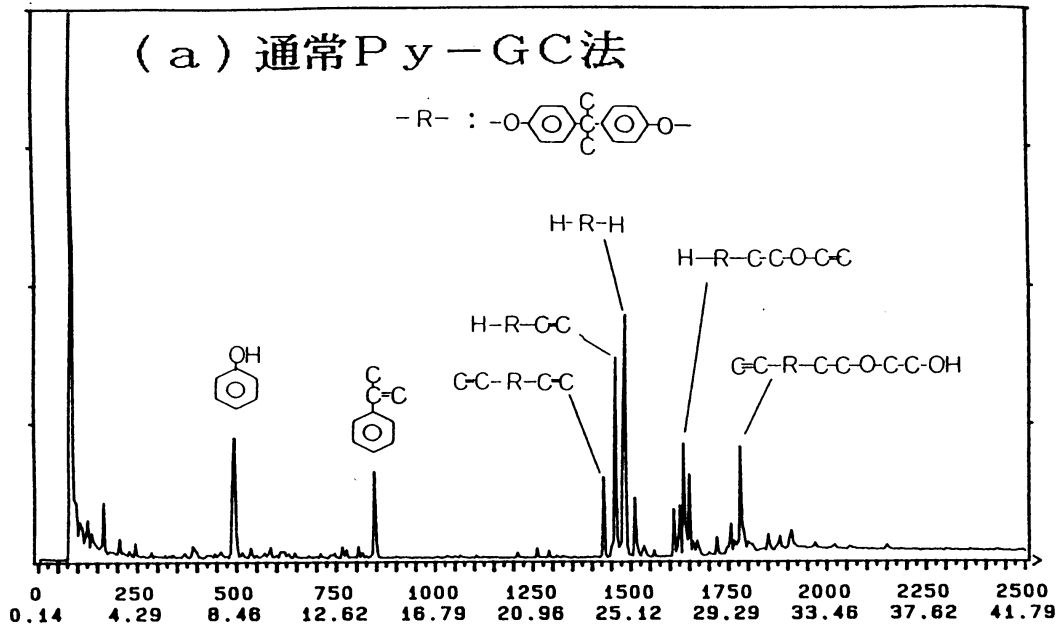


図2 M-210樹脂のパイログラム

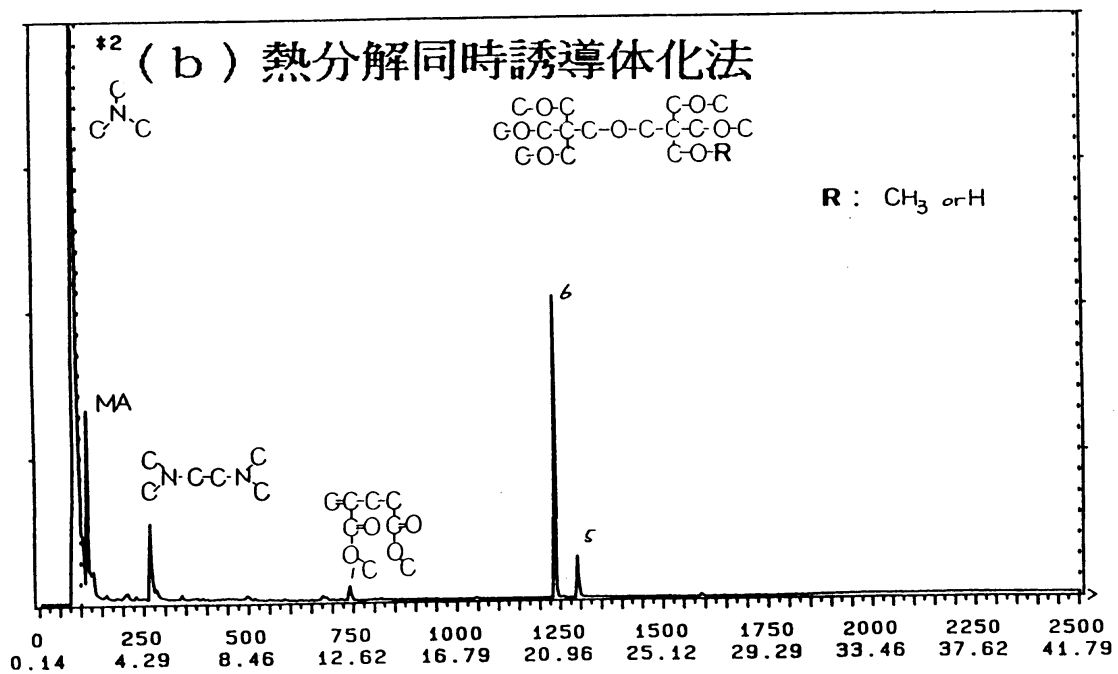
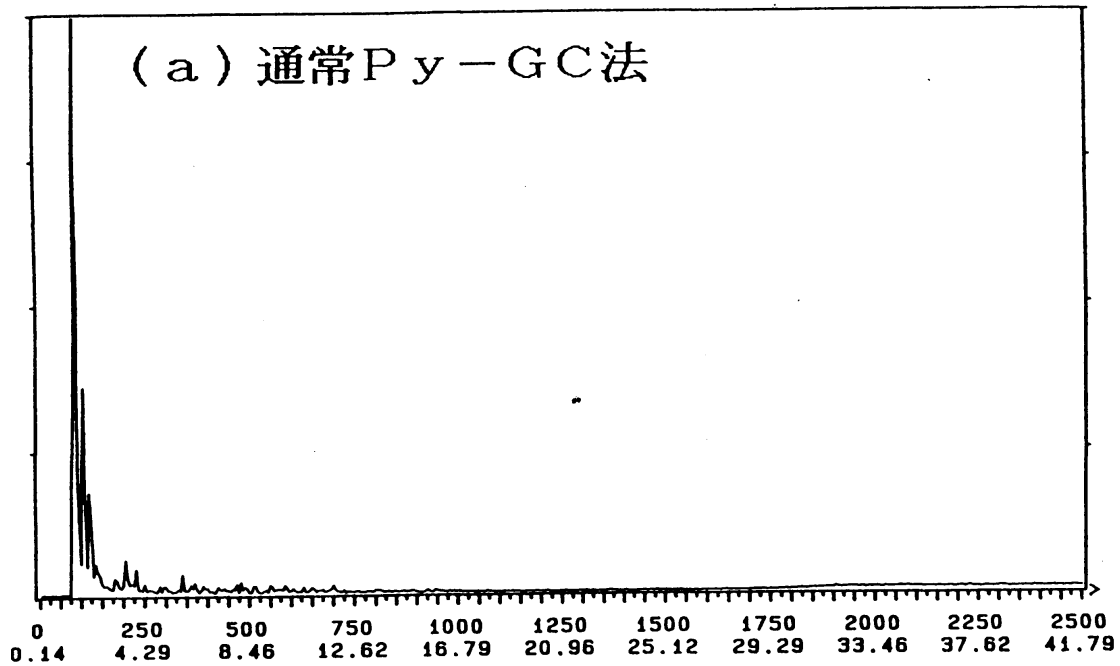


図3 M-400樹脂のパイログラム

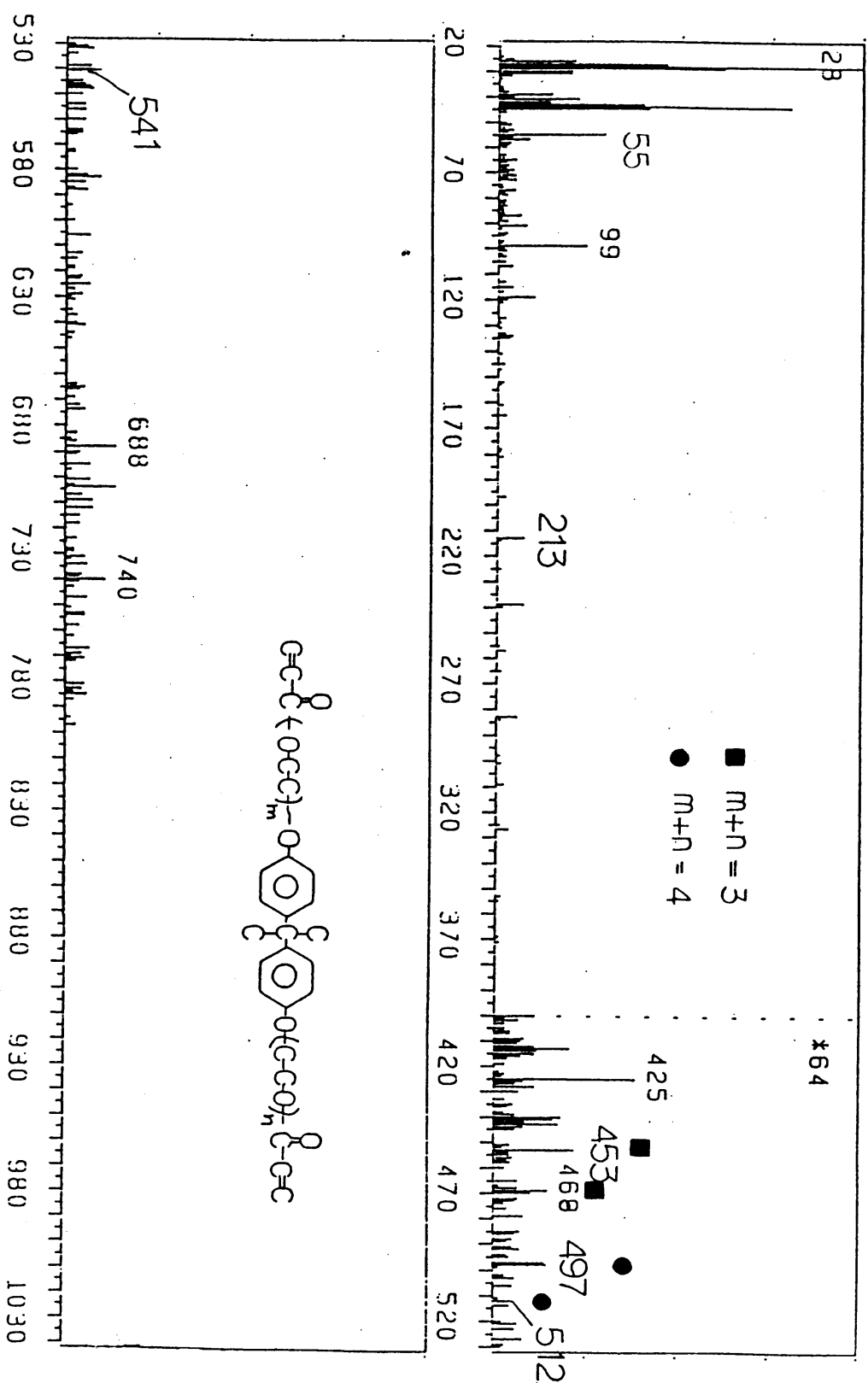
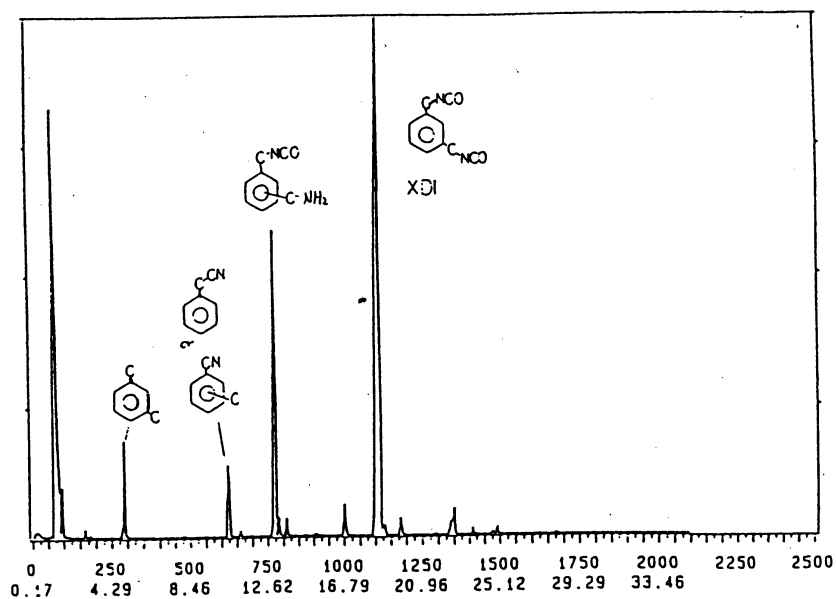


図4 M-210樹脂のCP-DI法による分析結果



(a) 通常Py-GC法



(b) 熱分解同時誘導体化法

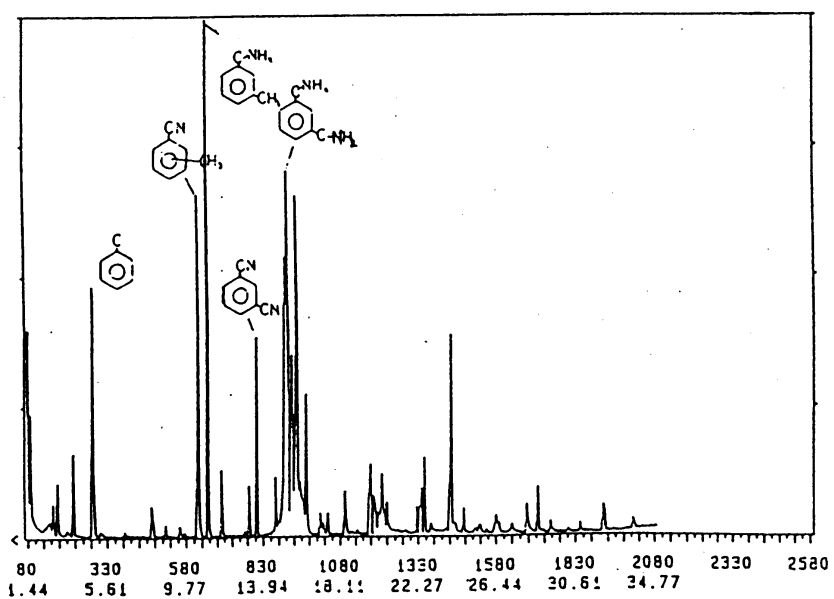
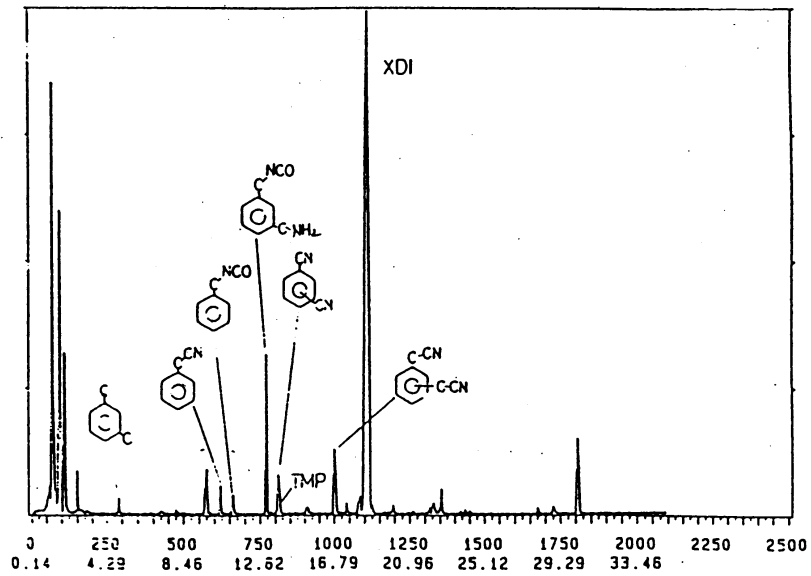


図5 XDI-ビュレット型のパイログラム

(a) 通常Py-GC法



(b) 熱分解同時誘導体化法

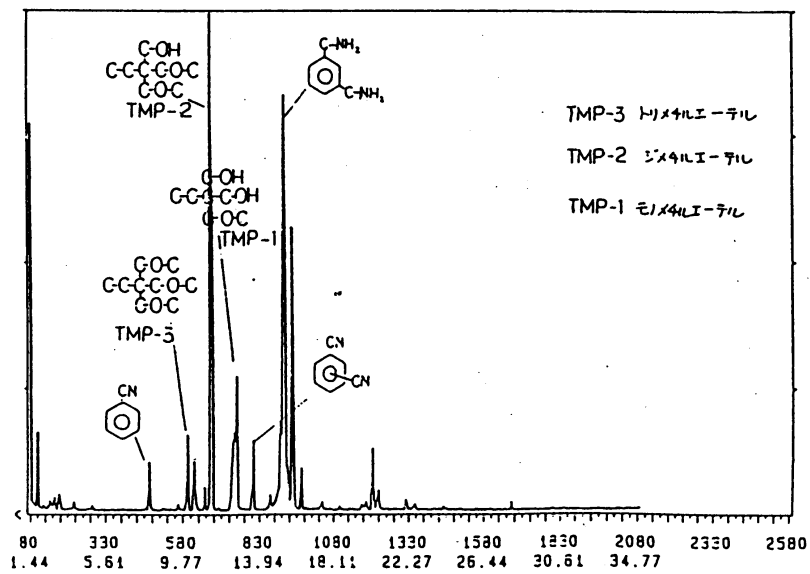


図6 XDI-TMP付加型のパイログラム