特異な試料分解を利用する架橋高分子の 架橋構造の解析

大 谷 肇*

Characterization of Cross-linking Structure in Cross-linking Polymers using Specific Decomposition of Samples

Hajime OHTANI (Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan)

Cross-linking structure of cross-linking polymers, especially for acrylate-type ultraviolet (UV)-cured resin, was characterized using specific decomposition methods. At first the cured resin sample was analyzed by pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) in the presence of organic alkali, tetramethylammonium hydroxide (TMAH). A series of methyl acrylate (MA) oligomers (up to hexamers) were observed in the pyrograms, which were formed through thermally assisted hydrolysis and methylation selectively occurred at ester linkages in the UV-cured resin.

Moreover, acrylate-type UV cured resins were also characterized by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS) combined with supercritical methanolysis of the samples. The MALDI mass spectrum of the methanolysis products contained a series of peaks related to MA oligomers up to around 50-mers, which cannot be observed by Py-GC in the presence of TMAH. Furthermore, the methanolysis products were fractionated by size exclusion chromatography followed by the MALDI-MS measurements of the individual fractions. The MALDI mass spectrum of the highest molar mass fraction showed a broad peak up to m/z ca. 180,000. The observed distributions of the decomposition products suggested that the network junctions in the UV-cured resin were composed of up to around 2,000 acrylate units.

Key Words : Cross-linking Polymer, Cross-linking Structure, Pyrolysis-gas Chromatography, Tetramethylammonium Hydroxide, Supercritical Methanolysis, Acrylate-type Ultraviolet Cured Resin, Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization - Mass Spectrometry, Size Exclusion Chromatographic Fractionation

1. は じ め に

加硫ゴム、熱または光硬化性樹脂、および各種ゲルなど、高分子鎖を互いに橋かけした三次元構造をもつ架橋高分子は、あらゆる溶媒に不溶となる。こうした不溶性高分子では、その物性と密接に関連した架橋構造等の解析がしばしば求められるにもかかわらず、適用できる分析手法は非常に限定されており、十分満足できる解析がなされているとは限らない。

こうした中で、本来難揮発性の高分子試料を500℃前後の高温で瞬間的に熱分解し、生じた揮発性生成物をガスクロマトグラフィー(GC)によりオンラインで分析する熱分解GC(Py-GC)は、高分子の構造情報を提供するユニークな手法として活用されてきた¹⁻³⁾。Py-GCは、試料の形態や溶解性などの制約をほとんど受けることなく、通常何の前処理もせずに0.001~0.1 mgというごく微量の試料を用

いて測定を行うことができることから、さまざまな不溶性高分子の分析にも広く適用されている。これまでに、各種エポキシ樹脂の主骨格と硬化剤の解析^{4, 5)}、およびそれらの熱硬化過程の解析⁶⁾、アクリル系光硬化樹脂の構成モノマーの組成分析⁷⁾ および分子量の推定⁸⁾、あるいは漆膜などの天然樹脂硬化物の構造解析にPy-GCを適用した例が報告されている⁹⁻¹²⁾。また、含硫黄化合物に選択的に応答する炎光光度検出器を備えたPy-GCのシステムが、各種ゴムの硫黄加硫形態および加硫機構の解析に活用されてい

*名古屋工業大学物質工学専攻(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)。1985年、名古屋大学大学院工学研究科合成化学専攻博士後期課程満了。専門は、高分子材料分析。

る¹³⁻¹⁷⁾。

しかしながら、縮合系高分子を中心にして、強固な化学構造を有する架橋高分子では、熱エネルギーのみでそれらを分解しても、分解効率が一般に低い上、図1(a)にモデル的に示したように、しばしば架橋点が相対的に熱分解しやすく、その過程で肝心の架橋構造情報が失われることになる。したがって、通常のPy-GCにより架橋構造そのものを解析した報告例は、実際にはあまり多くない。これに対して、分解の過程で適切な化学反応を加味することによって、分解効率を向上させると同時に、図1(b)のように分解反応に特異性を誘起して、架橋点近傍の構造情報を保持した分解物を選択的に生成させることができれば、それらを分析することによって、架橋構造そのものの解析が可能になる。本稿では、このような特異な試料分解反応を用いることによって、筆者らが行ってきた架橋構造の解析について、紫外線硬化樹脂に関する結果を具体例として紹介する。

2. 有機アルカリ共存下での反応Py-GCによる架橋構造解析

近年、有機アルカリ等の反応試薬共存下において化学反応を加味した熱分解を行う反応Py-GCの手法が、通常のPy-GCによる解析が一般に難しいとされている、各種縮合系高分子の精密組成分析や微細構造解析を可能にする手

法として注目されている^{18, 19)}。この反応試薬として最もよく用いられている、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)共存下でポリエステルやポリカーボネートを反応Py-GC測定した場合には、試料中のエステル結合やカーボネート結合が選択的かつ効率的に加水分解されると同時に、分解物はGC測定に適したメチル誘導体に変換されて、パイログラム上に観測される。したがって、例えばアルキド樹脂²⁰⁾や不飽和ポリエステル樹脂²¹⁾などの縮合系の硬化物試料を、TMAH共存下で反応Py-GC測定することにより、それらの正確かつ詳細な構造情報が得られることが報告されている。さらに、架橋高分子試料中の架橋ネットワーク構造が、主としてエステル結合やカーボネート結合により分画されている場合には、試料中の架橋構造に関する局所情報を保持した分解生成物を、この方法によりパイログラム上に観測することができる。たとえば、高温処理した芳香族系ポリエステル²²⁾やポリカーボネート^{23, 24)}中に形成される分岐および架橋構造を詳しく解析することなどが可能である。ここでは、まずTMAH共存下での反応Py-GCの手法を概説し、さらに紫外線硬化樹脂の架橋ネットワーク構造をこの方法により解析した例を述べる。

2.1 反応Py-GCの装置構成と測定手順

図2に、縦型加熱炉型の熱分解装置を直結した反応Py-GCシステムの装置系統図を示す。一般に、反応Py-GC

図1 架橋高分子の通常の熱分解反応および架橋部の情報を保持する特異的分解反応のモデル図

図2 有機アルカリを用いる反応Py-GCのシステムおよび測定操作の模式図

の測定操作は、試料採取の際に反応試薬を添加する以外は、通常のPy-GCの場合とほぼ同じである。まず、50～100 μg 程度の高分子試料を、微量天秤を用いて試料カップに秤取する。この試料カップ中に、反応試薬として1～2 μL 程度のTMAH溶液をマイクロシリンジを用いて添加した後、試料カップを熱分解装置上部の導入部(常温)に設置する。次に、この試料カップを、反応熱分解に適した温度(300～400 $^{\circ}\text{C}$)に保たれた熱分解装置の炉心へと自由落下させて、Heキャリアガス中で試料の瞬間的な反応熱分解を行う。この際、十分に高い反応効率を達成するために、試料はあらかじめ凍結粉碎機などを用いて、可能な限り微細な粉末状にしておくことが望ましい。

市販のTMAHは、25 wt%のメタノール溶液か水溶液、あるいは固体の5水和物として入手することができる。これらの中では、溶媒がメタノリシス反応に関与し得るメタノール溶液が、最もよく選択される。また、反応熱分解に際して競合して関与することが危惧される過剰な熱エネルギーによる分解をできるだけ抑制するために、反応熱分解の温度は、反応試薬を用いない通常のPy-GC測定の場合(500～600 $^{\circ}\text{C}$)よりもかなり低い、300～400 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度に設定して、測定を行うのが一般的である。

2.2 紫外線硬化樹脂の架橋ネットワーク構造解析

紫外線硬化樹脂は、モノマーあるいは光開始剤の種類や組み合わせを調整することにより、物性の異なる様々な樹脂を設計することが可能であり、さらに比較的低温におい

て、少ないエネルギーで短時間に硬化反応が達成されることから、近年、塗料から歯科材料に至るまで、種々の分野で用いられている。樹脂の設計・開発および品質管理を行う上で、硬化した樹脂の化学構造の解析は欠かすことができないが、実用的な紫外線硬化樹脂は一般に多種多様な成分で構成されていることに加え、いったん硬化した樹脂は不溶不融の架橋高分子であるため、詳細な分析はこれまでは十分には行われていなかった。そこで我々は、反応Py-GCを用いて、アクリル系紫外線硬化樹脂の架橋ネットワーク構造の詳細な解析を試みた²⁵⁾。

ここでは、数平均分子量約400のポリエチレングリコール(PEG)の両末端に、重合反応性のアクリレート基を有している2官能のプレポリマーを光開始剤と混合し、紫外線照射することにより硬化させた樹脂について解析を行った。図3に、当該樹脂について推定される架橋構造とその反応分解過程、ならびに実際に観測されたパイログラムを示す。この紫外線硬化樹脂試料をTMAH共存下で反応熱分解することにより、樹脂中のほぼすべてのエステル結合が選択的にアルカリ加水分解されるとともに、生じた分解生成物がメチル誘導体化される。したがって、元の三次元網目構造中の架橋構造を保持した構成成分を、それらのメチルエステルあるいはメチルエーテルとして、パイログラム上にはほぼ定量的に観測することができる。図3の例²⁶⁾では、PEGジメチル誘導体および光開始剤やそのフラグメントに加えて、架橋したアクリレート連鎖を反映するア

図3 アクリル系紫外線硬化樹脂試料の推定構造と反応熱分解過程および観測されたパイログラム²⁶⁾

クリル酸メチル(MA)オリゴマーの一連のピーク群が、微小ながら少なくとも6量体まではっきりと観測されている。これらの特徴的なピーク群から、もとの樹脂の三次元網目構造についての知見が得られ、当該試料については、アクリレート基が少なくとも6単位結合した架橋構造が存在していることが示唆された。

3. 超臨界メタノール分解—マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析による架橋連鎖構造解析²⁷⁾

前述のように、アクリレート型紫外線硬化樹脂試料の反応Py-GC測定を行うと、パイログラム上には、未反応のアクリレートを反映するMAモノマーに加えて、硬化前の樹脂のパイログラム上には認められない、MAの2～6量体の多数の微小ピーク群が観測される。しかし、パイログラム上に観測されるMAモノマー及びオリゴマー成分の相対ピーク強度は、もとの重合反応性末端基の存在量から化学量論的に推算される値よりかなり小さかったことなどから、GCでは観測不可能な7量体以上のMAオリゴマーが、長連鎖の架橋部から相当量生成しているものと推測され、反応Py-GCだけでは、紫外線硬化樹脂のネットワーク構造全体を評価することは難しいことが示唆された。

そこで、紫外線硬化樹脂中に存在すると予想される、比較的長いアクリレート連鎖からなる架橋構造を反映したオリゴマー領域の反応分解生成物について、それらの解析に威力を発揮する、マトリックス支援レーザー脱離イオン化—質量分析法(MALDI-MS)を用いて観測すれば、ネッ

トワーク構造のより詳細な解析が可能になると考えられる。また、アクリル系硬化樹脂試料の特異な分解反応を誘起する際に、MALDI-MS測定に適した分解生成物を得るために、超臨界メタノール分解法が選択肢の一つとして上げられる。

3.1 超臨界メタノール分解—MALDI-MS測定の操作手順

硬化樹脂試料の超臨界メタノール分解は、試料を凍結粉碎した後、例えば図4に示すような、ステンレス製容器(内容積10mL)内にメタノールとともに密閉し、ガスクロマトグラフの恒温槽内で臨界点以上の温度及び圧力で加熱することにより、行うことができる。ここでは、具体的な解析例として、重合反応性基を6つ有するジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)をモノマーとし、開裂型光開始剤を加えて紫外線照射することにより、ラジカル重合反応を誘起して硬化した樹脂を試料とした結果を紹介する。

図5に示すように、このアクリレート型紫外線硬化樹脂の場合、適正条件で超臨界メタノール分解すれば、樹脂中のエステル結合が選択的に開裂するとともにメチルエステル化され、硬化により生成した架橋部の連鎖構造を反映したポリアクリル酸メチル(PMA)が生成することになる。そこで、この分解生成物をそのまま、またはサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により分画した各フラクションをMALDI-MS測定した。

3.2 超臨界メタノール分解物のMALDI-MS測定による架橋連鎖構造解析

調製した紫外線硬化樹脂を、最適化した条件(290℃, 21 MPa, 4時間)で超臨界メタノール分解して得られた分解生成物をSEC測定したところ、ポリスチレン換算の溶出時間で分子量数十万程度までに相当する架橋構造を反映した分解生成物であると考えられるピークがクロマトグラム上に観測された。そこでまず、この分解生成物をそのままMALDI-MS測定した結果、図6に示した質量スペクトルが得られた。このスペクトル上には、MA単位に相当する m/z 86間隔で一連のピークが観測されており、さらにそ

図4 超臨界メタノール分解処理に使用する器具の模式図

図5 DPHA系紫外線硬化樹脂の超臨界メタノール分解過程

図6 DPHA系紫外線硬化樹脂の超臨界メタノール分解物のMALDI質量スペクトル²⁷⁾

図7 硬化樹脂試料の超臨界メタノール分解物のSEC分取および分取物のMALDI質量スペクトル²⁷⁾

(a)クロマトグラムと分取分画, (b)~(e)分取物のMALDI質量スペクトル; (b)F₁, (c)F₂, (d)F₃, (e)F₄

それぞれのピーク成分は、それらの m/z 値より、図中に構造を示したPMAのナトリウムイオン付加分子であると帰属された。したがって、図5に示した反応過程に従って試料の超臨界メタノール分解が進行していることが裏付けられた。

しかしながら、この質量スペクトル上に観測されるPMA成分は高々50量体程度までであり、SEC測定の結果から推測される分解物の分子量に比較するとはるかに小さい。この現象は主として、分子量分布の広い試料の場合、高分子量の成分ほどMALDI質量スペクトル上に観測されにくくなるマスデイスクリミネーションの影響によるものであると考えられる。そこで次に、この分解生成物のSECによる溶出成分を10秒間ずつ分取し、分子量ごとに分画された各フラクションについてMALDI-MS測定を行った²⁸⁾。図7に、(a)のクロマトグラム上の保持時間(b)19.5分、(c)17.5分、(d)15.5分及び(e)13.5分付近の各フラクションのMALDI質量スペクトルを示す。図7(b)の比較的低分子量域のフラクションについては、 m/z 1,000~2,000付近にMA単位に相当する m/z 86間隔で、図6中に示した構造に対応するPMA成分由来のピークが主として観測されている。また、図7(e)の最も高分子量領域のフラクションでは、重合度ごとにピーク分離したスペクトルは得られなかったが、PMA成分と推定される溶出物を、最大でMA 2000連子以上に相当する m/z 180,000程度の領域まで観測することができた。以上のように、当該試料中には、少なくとも2000連子程度のアクリレート連鎖が紫外線硬化により生成し、三次元ネットワーク構造を形成していることが示唆された。

4. お わ り に

以上本稿では、試料の特異な分解反応を利用して、架橋高分子の架橋構造を解析した例を述べてきた。不溶性架橋高分子の三次元ネットワーク構造の解析は、高分子の一次構造キャラクタリゼーションにおいて、残された最大の難問の一つであろう。ここで紹介した例では、アクリル系硬化樹脂に代表されるような、架橋部がエステル結合やカーボネート結合で形成された架橋高分子に、今のところ対象が限定されている。今後は、新たな特異分解反応の導入や、分解物の解析手法の開発などによって、本法がより一般性の高い架橋高分子の解析手法として、幅広く活用されることが期待される。

References

- 1) Tsuge, S.; Ohtani, H.; Watanabe, C.: "Koubunshi no Netsubunkai GC/MS-Kiso Oyobi Pyrogram Shu-", Technosystem, Tokyo (2006)
- 2) Moldoveanu, S. C.: "Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers, 25", Elsevier, Amsterdam (2005)
- 3) Wampler, T. Ed.: "Applied Pyrolysis Handbook, 2nd ed.", Taylor & Francis, Philadelphia (2006)
- 4) Nakagawa, H.; Tsuge, S.; Koyama, T.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **12**, 97 (1987)
- 5) Yamada, T.; Okumoto, T.; Ohtani, H.; Tsuge, S.: *J. Appl. Pyrolysis*, **33**, 159 (1995)
- 6) Nakagawa, H.; Wakatsuka, S.; Tsuge, S.; Koyama, T.: *Polym. J.*, **20**, 9 (1988)
- 7) Matsubara, H.; Yoshida, A.; Ohtani, H.; Tsuge, S.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **64**, 159 (2002)
- 8) Matsubara, H.; Ohtani, H.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **75**, 226 (2006)
- 9) Niimura, N.; Miyakoshi, T.: *Toso Kogaku*, **33**, 166 ; 204 ; 252 ; 296 ; 338 (1998)
- 10) Niimura, N., Miyakoshi, T.: *Talanta*, **70**, 146 (2006)
- 11) Kamiya, Y.; Lu, R.; Kumamoto, T.; Honda, T.; Miyakoshi, T.: *Surf. Interface Anal.*, **38**, 1311 (2006)
- 12) Lu, R.; Kamiya, Y.; Miyakoshi, T.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 172 (2007)

- 13) Nakagawa, H.; Tsuge, S.; Murakami, K.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **10**, 31 (1986)
- 14) Okumoto, T.; Yamada, T.; Tsuge, S.; Ohtani, H.: *Kobunshi Ronbunshu*, **5**, 108, (1997)
- 15) Okumoto, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **71**, 78 (1998)
- 16) Okumoto, T.; Yamada, T.; Tsuge, S.; Ohtani, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **74**, 283 (2001)
- 17) Okumoto, T.; Yamada, T.; Ohtani, H.; Tsuge, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 113 (2002)
- 18) Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.: *Bunseki Kagaku*, **47**, 673 (1998)
- 19) Challinor, J. M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **61**, 3 (2001)
- 20) Challinor, J. M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **18**, 233 (1991)
- 21) Challinor, J. M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 323 (1989)
- 22) Oba, K.; Ishida, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.: *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 85 (2002)
- 23) Oba, K.; Ishida, Y.; Ito, Y.; Ohtani, H.; Tsuge, S.: *Macromolecules*, **33**, 8173 (2000)
- 24) Tsuge, S.; Ohtani, H.; Oba, K.: *Kobunshi Kako*, **50**, 9 (2001)
- 25) Matsubara, H.; Yoshida, A.; Kondo, Y.; Tsuge, S.; Ohtani, H.: *Macromolecules*, **36**, 4750 (2003)
- 26) Ohtani, H.; Tsuge, S.: In "Sentan no Bunsekiho", Umezawa, Y.; Sawada, T.; Terabe, S. Ed., NTS, Tokyo, p.567 (2004)
- 27) Matsubara, H.; Hata, S.; Kondo, Y.; Ishida, Y.; Takigawa, H.; Ohtani, H.: *Anal. Sci.*, **22**, 1403 (2006)
- 28) Sato, H.; Ichieda, N.; Tao, H.; Ohtani, H.: *Anal. Sci.*, **20**, 1289 (2004)

日本語表記参考文献

- 1) 柘植 新, 大谷 肇, 渡辺忠一: 高分子の熱分解GC/MS-基礎およびパイログラム集-, テクノシステム, 東京 (2006)
- 9) 新村典康, 宮腰哲雄: 塗装工学, **33**, 166 ; 204 ; 252 ; 296 ; 338 (1998)
- 14) 奥本忠興, 山田隆男, 柘植 新, 大谷 肇: 高分子論文集, **5**, 108 (1997)
- 15) 奥本忠興: 日本ゴム協会誌, **71**, 78 (1998)
- 16) 奥本忠興, 山田隆男, 柘植 新, 大谷 肇: 日本ゴム協会誌, **74**, 283 (2001)
- 17) 奥本忠興, 山田隆男, 大谷 肇, 柘植 新: 日本ゴム協会誌, **75**, 113 (2002)
- 18) 石田康行, 大谷 肇, 柘植 新: 分析化学, **47**, 673 (1998)
- 24) 柘植 新, 大谷 肇, 大場恵史: 高分子化工, **50**, 9 (2001)
- 26) 大谷 肇, 柘植 新: 先端の分析法, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 寺部 茂監修, エヌ・ティー・エス, 東京, p.567 (2004)

*

*

*

*

*