

特異な分解反応を利用するアクリル系硬化樹脂の
硬化反応および架橋ネットワーク構造の解析 (II 報)
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

Characterization of Curing Reaction and Cross-linking Network Structures
in Cured Acrylic Resins Using Specific Decomposition Reactions (Part II)
Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry
Combined with Supercritical Methanolysis

大谷 肇

I 報は Vol.53 No.10 に掲載

1. はじめに

前回の I 報¹⁾で述べたように、アクリル系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いことなどから、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、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る。

そこで、アクリル系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、アクリル系紫外線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。今回は、このようなアプローチにより、筆者らが行ってきた解析例を紹介する。

2. 超臨界メタノール分解—MALDI-MS
測定の手順

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、例えば内容積 1~10 ml 程度のステンレス製容器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 (DPEHA) をモノマーとし、開裂型光開始剤

2018年8月1日受付
OHTANI Hajime
名古屋工業大学大学院 工学研究科