

SFC/MSの合成樹脂分析への応用

八坂 栄次^{1*}・馬場 健史²・福崎英一郎³・津田五輪夫¹

我々の身の周りの工業製品にはさまざまな合成樹脂が使用されている。日用品から自動車の部材、さらには電子材料など、用途に応じて物性の異なる合成樹脂が用いられるが、大半は溶剤に不溶性性状となっている。

溶剤に不溶性合成樹脂のキャラクタリゼーションは、熱や薬品を用いて試料を分解し、生成する化合物を解析することによって行われる。たとえばポリエステルやポリウレタンは、超臨界流体のメタノールを用いた分解反応¹⁾を利用することにより短時間で組成のキャラクタリゼーションを行うことができる。これに対し、赤外分光(IR)やラマン分光および固体核磁気共鳴(NMR)による非破壊分析では、詳細な組成情報を得ることはできないが、結晶性や配向性などの評価を行うことができる。また、特殊な溶剤を用いて樹脂を溶解してサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)分析を行うことも可能である²⁾。

合成樹脂の中には、固形樹脂として生産され、さまざまな形に成型して使用されるものや、液状樹脂もしくは樹脂溶液(ワニス)として生産され加熱するなどの処理を加えて硬化(高分子量化)して使用されるものがある。加熱により硬化するものを熱硬化型樹脂といい、紫外線(UV)照射により硬化するものをUV硬化型樹脂という。

これらは、硬化後は溶媒に不溶性性状となるが、硬化前は溶媒に可溶であるため、HPLC/MSにより組成物の分離と構造解析を行うことができる。

今回、我々はSFC/MSを用いて、熱硬化型樹脂の原料であるレゾール樹脂³⁾と、UV硬化型樹脂の原料であるウレタンアクリレート⁴⁾の分析を行った。その結果、SFCはこれらの合成樹脂の分析に適した分析ツールであり、HPLC/MSと共に合成樹脂の分析において広く応用可能であることがわかったので以下にその詳細を報告する。

SFC/MSについて

SFCは、移動相に超臨界流体を用いるクロマトグラフィーである^{5,6)}。超臨界流体は、液体に近い溶解力を持ちながら液体より低粘性、高拡散な流体であるため、クロマトグラフィーの移動相として用いた場合液体に比べて理論段数が高い。また、流速を上げても装置流路内にかかる圧力が小さいため、分離能を損なうことなく分

析時間を短縮することが可能である。さらに、SFCの移動相に一般的に使用される超臨界流体二酸化炭素(SC-CO₂)はその極性が*n*-ヘキサンに近いことから、疎水性化合物の分離分析に適している。また移動相にメタノールなどの有機溶媒(モディファイヤー)を添加することで、その極性を変化させることが可能である。以上の特徴から、SFCは低極性から高極性の樹脂^{7,8)}を幅広く分析することができる。また、SFCでは検出器としてHPLCで用いられるUV-VIS検出器、蒸発光散乱検出器(ELSD)、蛍光検出器などを使用することができ、さらに近年では装置の改良により、質量分析計(MS)を使用することが可能となった。

SFCは溶媒に不溶性合成樹脂は分析することができない。また、溶媒に可溶であっても、分子量が数千以上のポリマーは組成物を溶出・分離できない。したがって、分子量が数千以下で、溶媒に可溶であるオリゴマーが分析対象として適当であると考えられる⁹⁾。そこで、今回はレゾール樹脂とウレタンアクリレートを用いてSFC/MSによる分離分析と組成物の構造解析の検討を行った。

レゾール樹脂とは

レゾール樹脂は、アルカリ触媒下でフェノール類とホルムアルデヒドの付加・縮合反応により合成されるフェノール樹脂の一種であり、インキや接着剤の原料として使用されている。また、レゾール樹脂は一般的な有機溶媒に可溶で、数百~数千の分子量分布を有するオリゴマーであり、樹脂末端とフェノール骨格間構造の異なるさまざまな構造の組成物から構成されている。樹脂末端が反応に関与するため、どのような末端構造を有する組成物がどれだけ存在するのかを明らかにすることができれば、レゾール樹脂を原料として使用する製品の開発を行う上で有用な情報となる。そこで、SFC/MSによるレゾール樹脂の分離・構造解析を行った。また、同時にHPLC/MSによる分析との比較も行った。

分析には、paraformaldehydeとフェノール類として*p*-octylphenolを用いて合成したSEC分析によるポリスチレン換算の重量平均分子量が約1000のレゾール樹脂を使用した。

¹H-NMRスペクトルから、レゾール樹脂は末端にメ

*著者紹介 荒川化学工業株式会社研究開発本部開発推進部分析グループ(研究員) E-mail: yasaka@arakawachem.co.jp

¹荒川化学工業株式会社、²九州大学生体防御医学研究所、³大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻

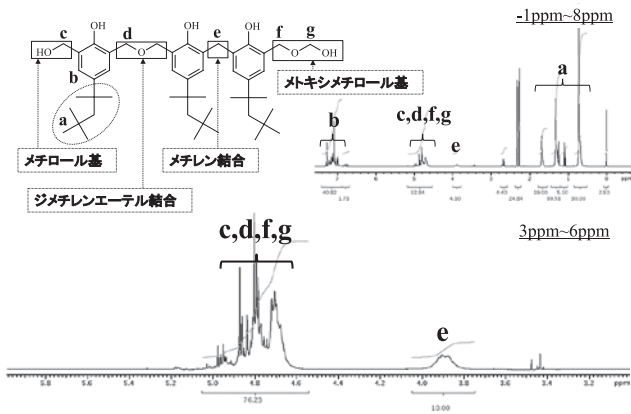


図1. レゾール樹脂の¹H-NMRスペクトルと組成物構造の一例

チロール基およびメトキシメチロール基、フェノール骨格間にメチレン結合、ジメチレンエーテル結合を有すると推定されている(図1)。

SFC/MSによるレゾール樹脂の分離・構造解析

レゾール樹脂の分析条件を検討した。最終的に、カラムにACQUITY UPC2 BEH 2-EP (2.1 × 150 mm i.d., 3.5 μm; Waters) を使用し、モディファイヤーには16 mM ギ酸アンモニウムを添加したメタノール/水 = 95/5 (v/v) 混合溶媒を用いた。2-EPカラムの担体は、芳香環と極性基を有するため、レゾール樹脂骨格中の芳香環および水酸基との相互作用により、組成物をよく保持できることから順相系のシリカカラムや逆相系のODSカラムなどと比較して各ピークの分離が良好となったものと考えられる。また、フェノール性水酸基は酸性を示すことから、モディファイヤーにギ酸アンモニウムおよび少量の水を加えることで分離が向上した。

図2 (1) にレゾール樹脂のSFC/MSクロマトグラムを示す。クロマトグラムの各ピークのプリカーサーイオンより、フェノール骨格数 (n) がn=5までの組成物が分離されておりn数が増えるほど保持が強い傾向であることがわかった。さらに、MS/MSにより得られたプロダクトイオンを元に構造解析を行った結果、各ピークは¹H-NMRスペクトルから推定されている通りの末端構造および骨格間構造を有するオリゴマーであることが示唆された(図2 (2))。

次に、HPLCとSFCのクロマトグラムの比較を行った。カラムにAtlantis T3 (4.6 × 250 mm i.d., 5.0 μm; Waters)、移動相には5 mM 酢酸アンモニウムを添加したアセトニトリルと水を用いて同じレゾール樹脂を分析した。HPLC/MSクロマトグラムを図3に示す。SFC/MSのクロマトグラム(図2 (1))と比較したところ、

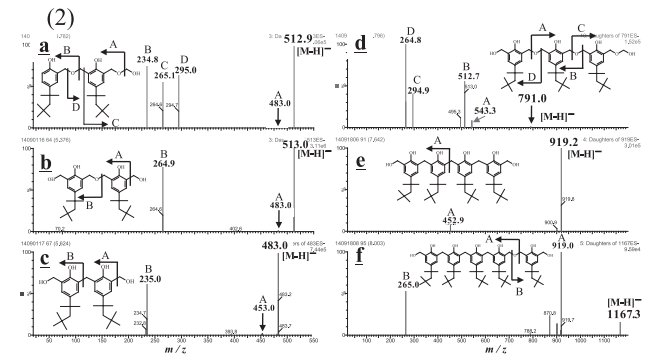
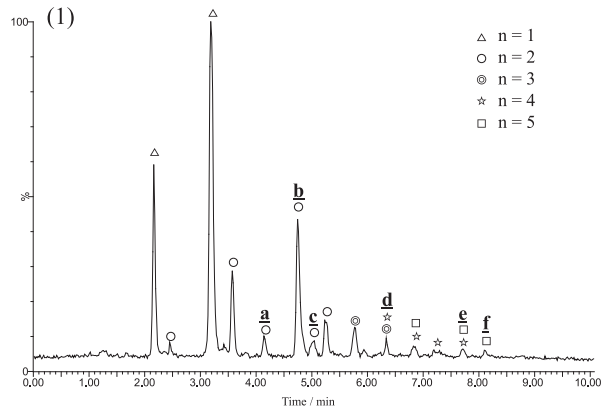


図2. SFC/MSを用いたレゾール樹脂の分析 (1) トータルイオンクロマトグラム, ESI negative (2) プロダクトイオンから推定される各ピークの組成物構造

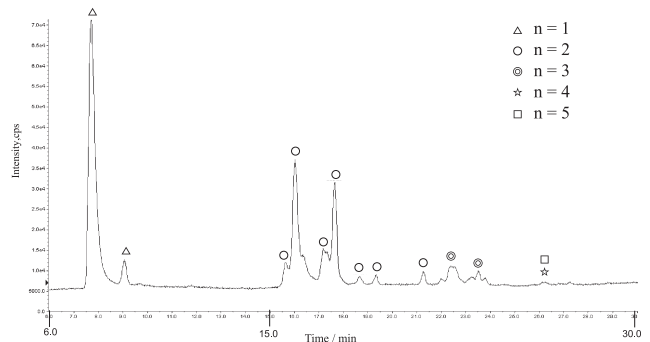


図3. HPLC/MSを用いたレゾール樹脂の分析 (トータルイオンクロマトグラム, ESI negative)

検出されるピーク数は同じであるが、ピークの形状と分離状態が劣り、分析時間も約3倍であった。この結果から、レゾール樹脂の分析においてSFCは、HPLCより短時間で分離のよいクロマトグラムを得ることが可能であり、組成物の分析に適していることがわかった。

ウレタンアクリレートとは

ウレタンアクリレートはUV硬化型樹脂の原料として広く使用される。ウレタンアクリレートは、ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートとポリイソシ

表1. 分析に用いたウレタンアクリレート組成

	アクリレート	ポリイソシアネート	ポリオール
ウレタンアクリレート I	HEA ^a	IPDI ^b	PCL ^c
ウレタンアクリレート II	HEA	IPDI	polyesterpolyol ^d
ウレタンアクリレート III	HEA	IPDI	polyesterpolyol ^e
ウレタンアクリレート IV	HEA	IPDI	polycarbonatediol

^a2-hydroxyethyl acrylate

^bisophorone diisocyanate

^cpoly caprolactonediol

^d1,4-butanediolと hexadionic acidのポリエステルを使用

^e1,5-dihydroxy-3-methylpentaneと hexadionic acidのポリエステルを使用

アネート、ポリオールなどから成るオリゴマーであり、用途に合わせて多くの製品が存在する。多官能化合物を原料として使用するため、その組成物は非常に複雑であり、IRやNMRでは組成物の定性を行うことは困難である。そこでSFC/MSによるウレタンアクリレートの分離・構造解析の検討を行った。

分析に用いたウレタンアクリレートとその組成を表1に示す。I~IVのSEC分析によるポリスチレン換算分子量は約4000である。

SFC/MSによるウレタンアクリレートの分離・構造解析

分析に使用したカラムはACQUITY UPC2 BEH Si(2.1 × 150 mm i.d., 3.5 μm; Waters), モディファイヤーにはメタノールを用いた。ウレタンアクリレート IのSFC/MSクロマトグラムを図4(1)に示す。また、クロマトグラムのピーク群 i, ii, iiiのそれぞれのプリカーサーイオンから構造解析を行った結果を図4(2)に示す。ピーク群 iはIPDIを一つ有する構造 [HEA-IPDI-HEA] と推定された。ピーク群 ii および iii についてはプロダクトイオンをもとに構造解析を行った結果、IPDIを二つ有する [HEA-IPDI-PCL-IPDI-HEA], IPDIを三つ有する [HEA-IPDI-(PCL-IPDI)₂-HEA] と推定された。さらに、原料として使用されるIPDIは2種の立体異性体混合物であることから、i, ii, iiiの各ピーク群において同一質量数を有する立体異性体が分離検出された(図4(3))。

次に、SFC/MSとHPLC/MSのクロマトグラムを比較した。HPLCのカラムにはAtlantis T3(4.6 × 250 mm i.d., 5.0 μm; Waters), 移動相には5 mM酢酸アンモニウムを添加したアセトニトリルと水を用いた。その結果、SFC/MSはHPLC/MSと比較してピーク群 ii およびピーク群 iii の分離が良好であり、およそ1/2の時間で分析可能であることがわかった(図5)。また、HPLCでは組成の異なるウレタンアクリレートを分析する際に、分析条

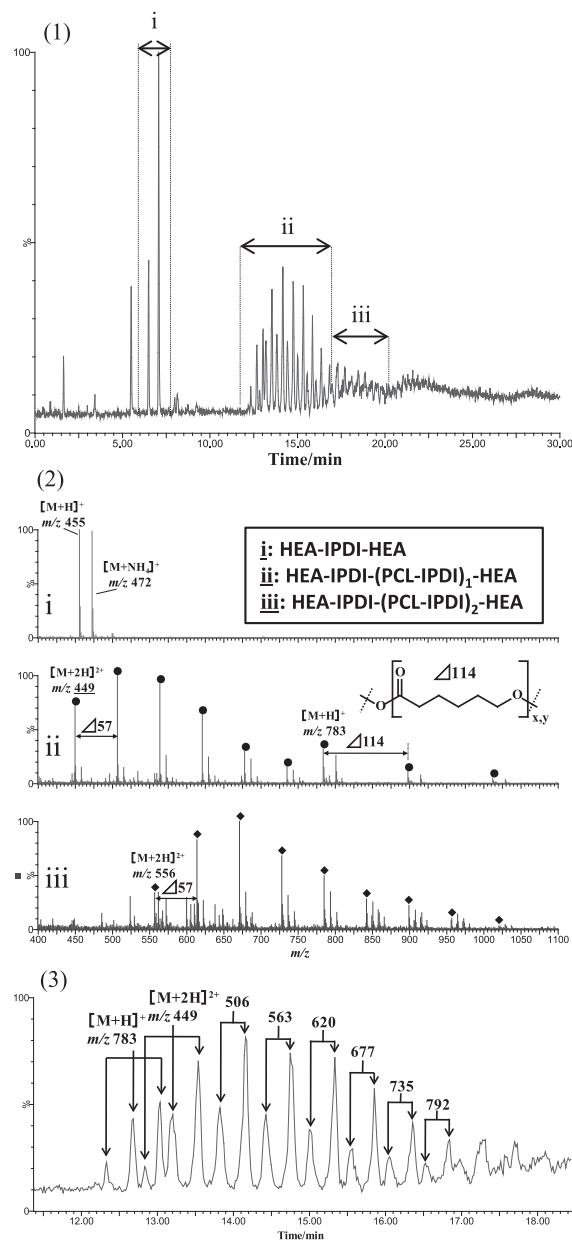


図4. SFC/MSを用いたウレタンアクリレート Iの分析 (1) トータルイオンクロマトグラム, ESI positive (2) ピーク群 i, ii, iiiのMS (3) ピーク群 iiのトータルイオンクロマトグラム

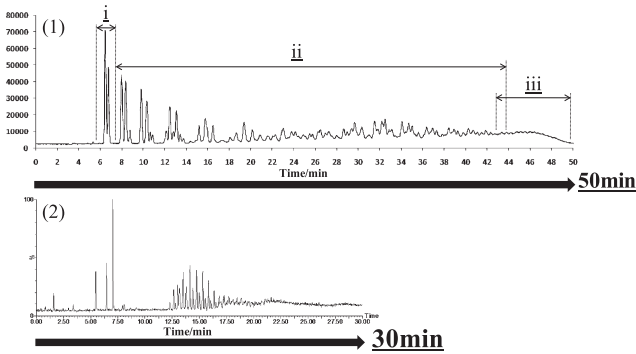


図5. SFC/MSおよびHPLC/MSを用いたウレタンアクリレートIの分析 (1) HPLC/MS, トータルイオンクロマトグラム, ESI positive (2) SFC/MS, トータルイオンクロマトグラム, ESI positive

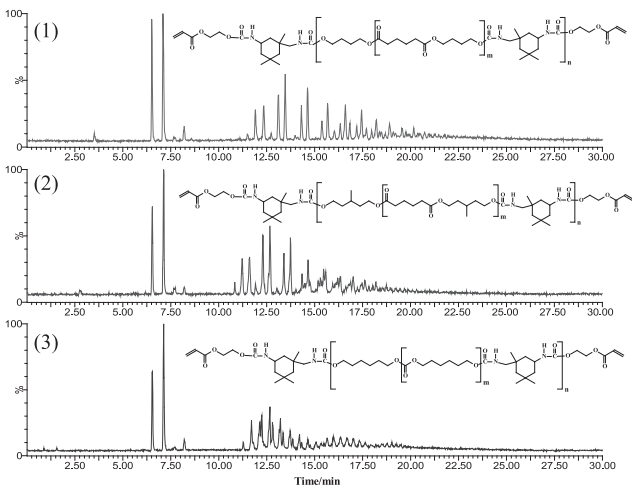


図6. SFC/MSによるウレタンアクリレートの分析事例 (1) ウレタンアクリレートII (2) ウレタンアクリレートIII (3) ウレタンアクリレートIV

件を変える必要があるが、SFC/MSにおいては同一の条件で分析可能であることもわかった。ポリオール種異なるウレタンアクリレートの分析例を図6に示す。

おわりに

SFC/MSを用いて合成樹脂であるレゾール樹脂およびウレタンアクリレートの組成物の分析を行った。その結果、SFC/MSはHPLC/MSと比較して短時間で良好な分離分析が可能であることがわかった。また、ウレタンアクリレートにおいては同一の分析条件で組成の異なる試料を分析することが可能であった。

SFCは移動相のベースとなるSC-CO₂に少量のモディファイヤーを使用するため、HPLCに比べ移動相の変更に伴う時間も短く分析条件の検討も単時間で実施することができるなど、分析の効率化の観点からも非常にメリットのある分析装置であるといえる。

以上のように、SFC/MSは比較的低分子量の合成樹脂オリゴマーの分析ツールとして有用であり、今後広く活用されるものと考えられる。

文 献

- 1) Genta, M. *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3894 (2005).
- 2) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会 編集: 新版 高分子分析ハンドブック, 紀伊国屋書店 (1995).
- 3) 稲富茂樹: フェノール樹脂及び誘導体の合成・制御と用途展開, 情報機構 (2011).
- 4) UV・EB硬化技術, 株式会社総合技術センター (1982).
- 5) Smith, R.: *J. Chromatogr. A.*, **856**, 83 (1999).
- 6) 齋藤宗雄: *ぶんせき*, **3**, 152 (2012).
- 7) Bamba, T. *et al.*: *Lipids.*, **36**, 727 (2001).
- 8) Shimada, K. *et al.*: *J. Mass Spectrom.*, **38**, 948 (2003).
- 9) Pretorius, N. O. *et al.*: *J. Chromatogr. A.*, **1330**, 74 (2014).