

紫外線硬化樹脂の分析

紫外線(UV)硬化樹脂は、UV を照射することにより、液体から高分子鎖がお互いに橋かけした架橋高分子に変化します。現在、プリント回路・各種ディスプレイ・半導体製造等のエレクトロニクス分野をはじめ立体造形、印刷、医療等の幅広い分野で利用されています。様々な原理に基づいた UV 硬化樹脂が開発されていますが、工業的に使用されているのはほとんどアクリル系の UV 硬化樹脂です。

硬化後のUV硬化樹脂はあらゆる溶媒に不溶のため、適用できる分析手段は極めて限られており、十分な解析は困難でした。当研究所では、試料に水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) などの有機アルカリを添加し、比較的低温で熱分解と同時に誘導体化反応を行う反応熱分解ガスクロマトグラフィー(Pyrolysis Gas-Chromatography: Py-GC)による分析手法¹⁾を検討しています。TMAHを用いた反応Py-GCによってUV硬化樹脂を測定すると、樹脂中のエステル結合が選択的に切断され、樹脂を構成するオリゴマー、反応性希釈剤等の骨格を反映したメチルエステルやメチルエーテルが生成します。これらの生成物を手がかりにして、UV硬化樹脂の組成分析を行うことができます。

一例として、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物のジア

クリレート (BAEODA) の4成分からなるUV硬化樹脂をTMAHの共存下、400 °Cで反応熱分解して得られたパイログラムと主な生成物の化学構造を下図に示します。未反応のアクリロイル基から、メチルアクリレート(MA)が生成しており、このピークの強度から硬化率を計測することが可能です。さらに、各成分の骨格を反映したメチルエーテル(A ~ Dx)を中心とする生成物が検出されています。各反応性希釈剤やオリゴマーから生成するピークの相対強度から、未知のUV硬化樹脂の組成を比較的容易に求めることが可能です。また、BAEODAからはエチレンオキシドの重合度が異なる一連のジメチルエーテル (D₁₋₅: m + n = 1 ~ 5) が生成しており、もとのオリゴマーの重合度や異性体の分布についての知見を得ることができます。

この TMAH を用いた反応 Py-GC は、上に述べた UV 硬化樹脂の組成分析、反応率の測定、オリゴマーの重合度分布のほか、ビスフェノール A 型エポキシアクリレートの分子量推定や架橋ネットワーク中の連鎖構造解析にも活用できます。また、UV 硬化樹脂だけでなく、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の他の熱硬化性樹脂の分析にも適用可能です。

参考文献

- 1) J. M. Challinor : J. Anal. Appl. Pyrolysis, 61, (2001), 3

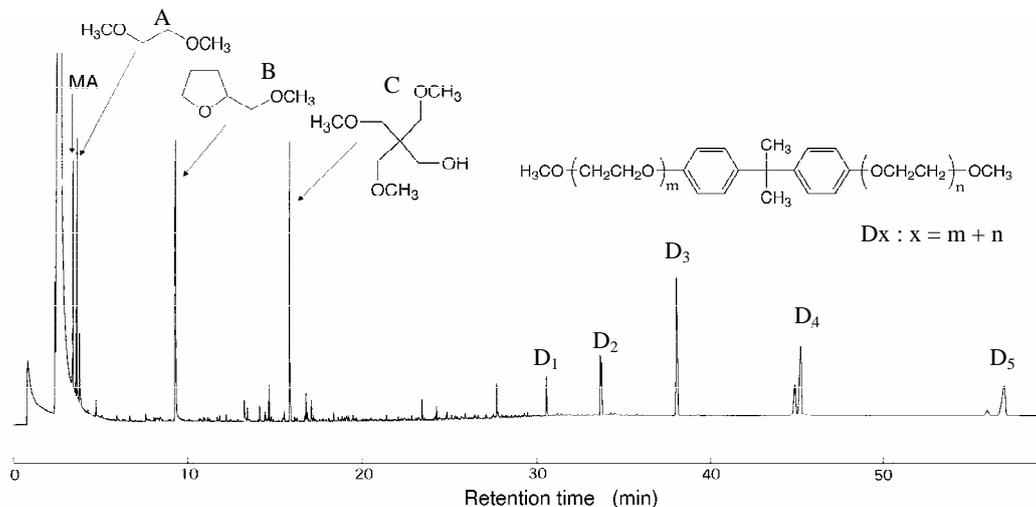


図 4 成分で構成される UV 硬化樹脂のパイログラム



基盤技術部 松原秀樹 (hideki_matsubara@pref.aichi.lg.jp)

研究テーマ：植物由来プラスチック、高分子材料の分析手法の開発

指導分野：高分子材料、光硬化材料