

未反応モノマーの分析の検討

山口 情*

【要 旨】

硬化剤を用いて製造する樹脂は、混合比のバランスが崩れると、硬さなどの性能が悪化することがある。その原因の1つとして、硬化剤の不足や過剰により、モノマーが未反応状態のまま、樹脂中に存在することが考えられる。樹脂の硬化体中の未反応モノマーの分析には、溶媒抽出法が広く用いられているが、前処理にかかる時間が長い点や、廃液が生じるなどの問題がある。本研究では、加温した樹脂硬化体から生じるガスを分析対象とする方法と溶媒抽出法を比較し、どちらも同様の傾向を示すことを確認した。

1 はじめに

主剤と硬化剤を混合して製造する樹脂は、混合比が製品ごとに決められており、そのバランスが崩れると、硬さ等の性能が悪化する。その原因のうちの一つとして、硬化剤の不足あるいは過剰による、樹脂硬化体中に残留した未反応のモノマーの存在が考えられる。未反応モノマーの存在は、上記の性能悪化に加え、悪臭の原因となったり、人体に直接接触のある製品では人体への影響が懸念されたりする。製造現場で大量に樹脂を製造する場合は、投入する主剤と硬化剤の比率が適正であっても、混ぜ方や混合時間などの条件による違いで、容器内で分布が生じる可能性がある。この場合、同じロットであっても、良品と不良品ができてしまうこととなる。

上記のような事象を考慮して、製品の品質の管理や、製造方法の確立を目的に樹脂の硬化体中の残留モノマーの分析が行われている。分析手法は、対象の樹脂やモノマーによって異なるが、液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーなどが使用されており、その前処理として、有機溶媒などで硬化体中の未反応モノマーの抽出を行うことが多い。例えば、不飽和ポリエステル中の

残留スチレンの分析では、ジクロロメタンで15時間以上の抽出を行い、その抽出液をガスクロマトグラフで分析すると定められている¹⁾。同様に義歯床用レジン中のMMAモノマーの分析では、溶媒抽出後にガスクロマトグラフと液体クロマトグラフによる分析が定められており²⁾、またフェノール樹脂硬化体中の遊離フェノールの分析は溶媒抽出後にガスクロマトグラフによる分析が定められている³⁾。

有機溶媒を用いた抽出方法では、前述のとおり、一定時間以上の抽出時間が必要であるという課題がある。さらに分析試料数によっては、大量の有機溶媒が必要となり、作業環境の確保や廃液の処理などの問題も生じる。

本研究では、抽出等の前処理を行わずに、樹脂の硬化体を加温し、生じたガスを分析するヘッドスペース法を用いることで、硬化体中に残留している未反応モノマーの分析が可能かを検討した。また溶媒抽出法と比較して、分析の特徴や傾向を考察した。

2 実験方法

2. 1 分析試料の作製

2. 1. 1 不飽和ポリエステル樹脂

市販の2液硬化性の不飽和ポリエステル樹脂

* 中丹技術支援室 副主査

を用いて試料を作製した。作製した試料は、主剤と硬化剤の重量比率が、100 : 1.5 の硬化剤不足の試料、100 : 3 の硬化剤適正の試料、100 : 4 の硬化剤過剰の試料の3種類とした。

今回使用したものは、スチレンが含まれておらず、主剤に含まれている成分は、不飽和ポリエステルとメタクリル酸エステル類であるが、その詳細な構造については不明である。硬化剤に含まれている成分は、メチルエチルケトンパーオキシサイド、フタル酸ジメチル、過酸化水素である。

2. 1. 2 2液硬化性エポキシ樹脂

市販の2液硬化性エポキシ樹脂を用いて試料を作製した。主剤と硬化剤の重量比率を変えて、25 : 1 の硬化剤不足の試料、25 : 3 の硬化剤適正の試料、25 : 5 の硬化剤過剰の試料の3種類の試料を作製した。

主剤にはビスフェノール-A-エピクロロヒドリン、脂肪族グリシジルエーテルが含まれている。脂肪族グリシジルエーテルは、反応性希釈剤として用いられるもので、硬化反応時に硬化体と結合して硬化体に組み込まれる⁴⁾。硬化剤にはトリエチレンテトラミンが使用されている。

2. 2 ヘッドスペース法による分析

2. 2. 1 試料の前処理

2. 1 で作製した試料を 10mm 角程度に切り出した後、重量を測定しバイアル瓶に密封した。バイアル瓶はガラス製で容量 20mL のものを使用した。密封に使用した蓋は、アルミニウム製でガスの取り出し部分にシリコン樹脂と PTFE が使用されている。

2. 2. 2 試料の分析

分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置(株式会社島津製作所製GCMS-QP2020 NX)を用い

た。導入装置は島津製作所 HS-20Trap を使用した。ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件は表 1 に、HS-20Trap の条件は表 2 に示す。

表 1 ヘッドスペース法でのガスクロマトグラフ質量分析装置の条件

[GC]
注入モード : スプリット
制御モード : 線速度
圧力 : 24.2 kPa
全流量 : 17.5 mL/分
カラム流量 : 0.69 mL/分
線速度 : 30.0 cm/秒
パージ流量 : 3.0 mL/分
スプリット比 : 20.0
オープン温度プログラム
レート 温度(°C) ホールド時間(分)
40.0°C(1.00min)-10.00°C/min-250.0°C(5.00min)
[MS]
イオン源温度 : 200.00 °C
インタフェース温度 : 230.00 °C
開始時間 : 1.00分
終了時間 : 27.00分
測定モード : スキャン
イベント時間 : 0.30秒
スキャン速度 : 1666
開始m/z : 45.00
終了m/z : 500.00
[カラム]
UA-5 (L30m, φ0.25mm, Film0.25 μm)

表 2 ヘッドスペースサンプラーの条件

[HS]
モード : ループ
オープン温度 : 150.0 °C
サンプルライン温度 : 160.0 °C
トランスファーライン温度 : 160.0 °C
バルブ加圧用ガス圧力 : 50.0 kPa
バルブ保温時間 : 36.00 min
バルブ加圧時間 : 0.50 min
加圧平衡化時間 : 0.10 min
ポート時間 : 0.50 min
ポート平衡化時間 : 0.10 min
注入時間 : 1.00 min

2. 3 溶媒抽出法による分析

2. 3. 1 試料の前処理

1000mL 全量フラスコにジクロロメタンを約 500mL 加え、そこに n-ブチルベンゼンを 250mg 加え、標線まで再びジクロロメタンを加え、抽出溶媒を作製した。

次に樹脂の硬化体を 10mm 角程度に切り出し、

重量を量りとった後、50mL 三角フラスコに入れ、さらに前述の調整済み抽出溶媒を 15mL 加え、栓で密閉した。

24 時間後に上澄み液を採取し、分析試料とした。

2. 3. 2 試料の分析

分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置（株式会社島津製作所製GCMS-QP2020 NX）を用いた。試料の導入は、装置付属のオートインジェクター（株式会社島津製作所製 AOC-20i、AOC-20s）を用いた。ガスクロマトグラフ質量分析装置の分析条件は表3に示す。

**表3 溶媒抽出法でのガスクロマトグラフ
質量分析装置の条件**

[GC]
気化室温度 : 250.00 °C
注入モード : スプリット
制御モード : 線速度
注入量 : 1μL
圧力 : 48.0 kPa
全流量 : 31.9 mL/分
カラム流量 : 0.93 mL/分
線速度 : 35.0 cm/秒
パージ流量 : 3.0 mL/分
スプリット比 : 30.0
オープン温度プログラム :
50.0°C(1.00min)-5.00°C/min-220.0°C(3.00min)
[MS]
イオン源温度 : 225.00 °C
インタフェース温度 : 230.00 °C
溶媒溶出時間 : 5.00 分
測定モード : スキャン
開始m/z : 33.00
終了m/z : 600.00
[カラム]
UA-5 (L30m, φ0.25mm, Film0.25μm)

3 結果及び考察

3. 1 ヘッドスペース法による分析

3. 1. 1 不飽和ポリエステル樹脂

分析によって得られたクロマトグラムを図1に示す。試料間で面積の異なるピークには、ライブラリー検索で定性した化合物を記した。

保持時間 12.2 分、18.8 分及び 19.8 分付近には、メタクリル酸エステル類が検出されており、主剤に由来して検出されたものと思われる。保持時間 15.1 分付近では、フタル酸ジメチルが検出されており、硬化剤を由来とするものと推測できる。

いずれの化合物も主剤と硬化剤が適正な試料のクロマトグラム各ピーク面積が最も大きくなる結果となり、予想に反していた。硬化剤由来と思われるフタル酸ジメチルは硬化剤が過剰な試料で最も多く検出されると予測していたが、最もピーク面積が小さかった。この理由については本研究では解明するに至らなかった。

3. 1. 1 2 液硬化性エポキシ樹脂

分析によって得られたクロマトグラムを図2に示す。試料間で面積の異なるピークには、ライブラリー検索で定性した化合物を記した。

保持時間 15.2 分、15.9 分、17.7 分及び 19.0 分付近のピークは、その構造から主剤に含まれる脂肪族グリシジルエーテルが主に由来するものと考えられるが、いずれも逆説的に硬化剤の比率が高くなるにつれて大きくなっている。脂肪族グリシジルエーテルは、反応性希釈剤として使用されており、硬化反応時にはアミノ基やヒドロキシ基と反応して、硬化体の一部として取り込まれる。一度硬化体を構成する部品として取り込まれた後に、加温やトリエチレンテトラミンの影響を受けて、脱離した可能性が考えられるが、確証を得られるようなデータを得られなかった。

保持時間 19.1 分付近のピークは脂肪族グリシジルエーテルそのものであり、硬化剤の割合が少ないほど、ピーク面積が大きくなっている。主剤に含まれている脂肪族グリシジルエーテルのうち、未反応のものが、そのまま検出されたと考えられ

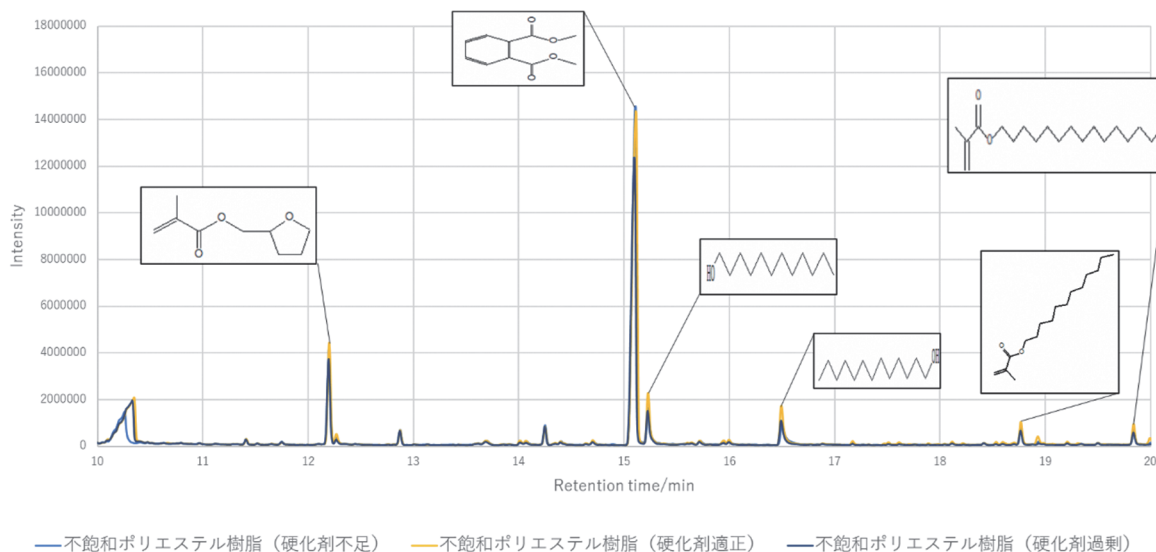


図1 ヘッドスペース法による不飽和ポリエステル樹脂のガスクロマトグラム

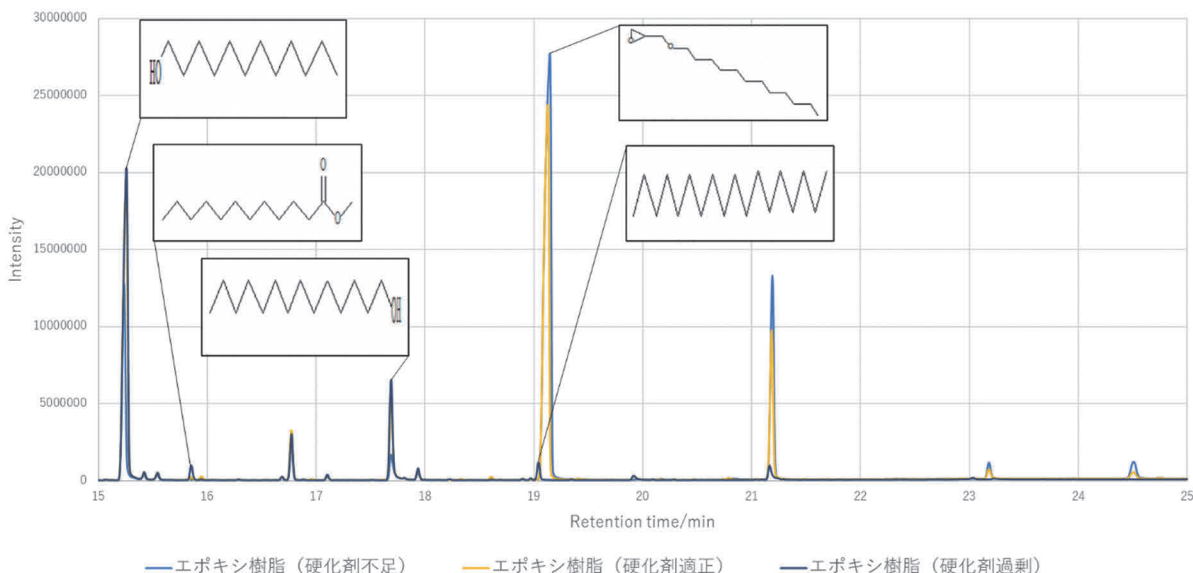


図2 ヘッドスペース法によるエポキシ樹脂のガスクロマトグラム

る。

保持時間 19.1 分付近のピークは脂肪族グリシジルエーテルそのものであり、硬化剤の割合が少ないほど、ピーク面積が大きくなっている。主剤に含まれている脂肪族グリシジルエーテルのうち、未反応のものが、そのまま検出されたと考えられる。

21.2 分、23.2 分及び 24.5 分のピークはライブラリー検索では、類似性の高い化合物はなかった

が、マススペクトルが 19.1 分のピークと似ており、最大イオンが異なることから、炭素数の異なる脂肪族グリシジルエーテルと推測される。

3. 2 溶媒抽出法による分析

3. 2. 1 不飽和ポリエステル樹脂

分析によって得られたクロマトグラムを図3に示す。試料間で面積の異なるピークには、ライブラリー検索で定性した化合物を記した。

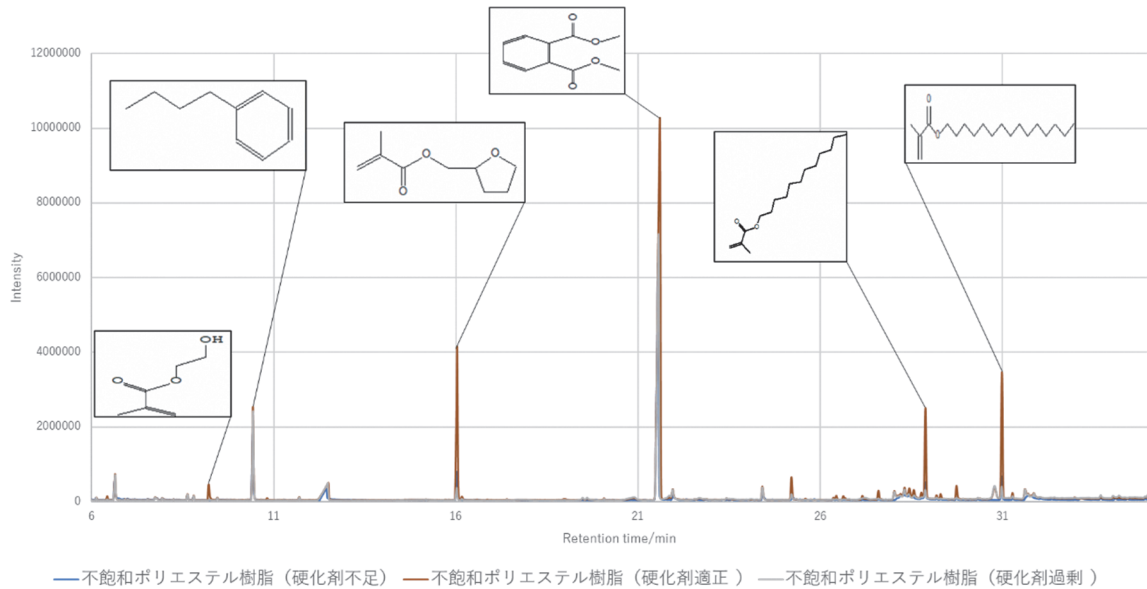


図3 溶媒抽出法による不飽和ポリエステル樹脂のガスクロマトグラム

保持時間 9.2 分、16.0 分、28.9 分及び 31.0 分付近にはメタクリル酸エステル類が検出されており、主剤に含まれるものと推測できる。保持時間 21.6 分付近のピークはフタル酸ジメチルであり、硬化剤由来と考えられる。また、保持時間 10.4 分付近のピークは抽出溶媒に含まれる n-ブチルベンゼンのものである。ヘッドスペース法による分析と同様にいずれの化合物も主剤と硬化剤が適正な試料のクロマトグラムのピーク面積が最も大

きい結果となった。

3. 2. 1 2液硬化性エポキシ樹脂

分析によって得られたクロマトグラムを図4に示す。試料間で面積の異なるピークには、ライブラリー検索で定性した化合物を記した。

保持時間 29.5 分に主剤に含まれる脂肪族グリシジルエーテルのピークが確認できた。保持時間 10.4 分付近には抽出溶媒に含まれる n-ブチルベ

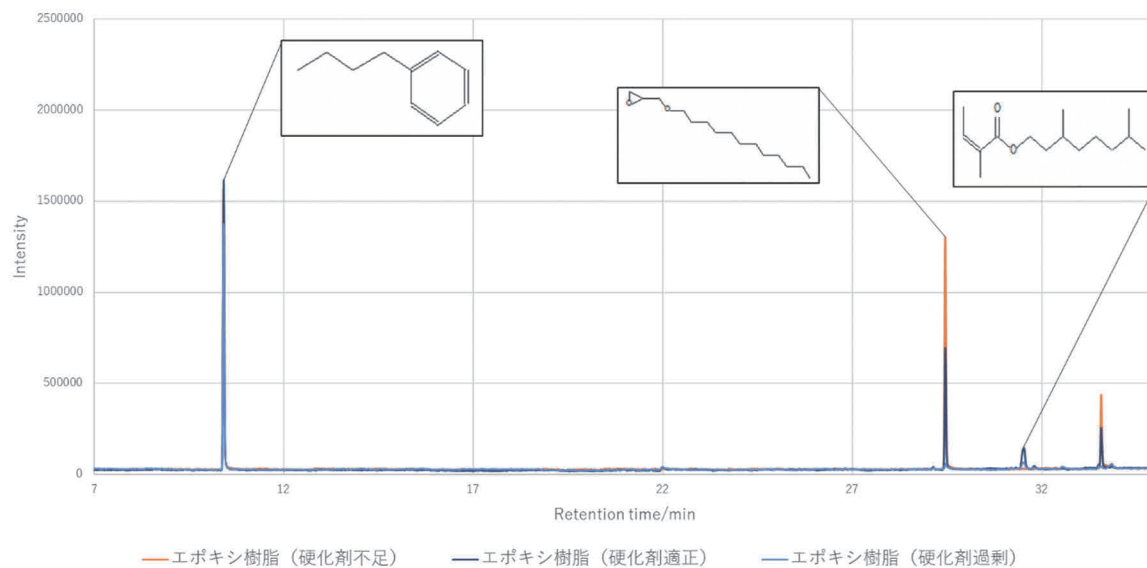


図4 溶媒抽出法によるエポキシ樹脂のガスクロマトグラム

ンゼンのピークが見られた。保持時間 33.5 分のピークはライブラリー検索で類似性の高い化合物はなかったが、マスペクトルから 29.5 分のもとは異なる炭素数の脂肪族グリシジルエーテルと推測された。

硬化剤の増加とともに保持時間 29.5 分及び 33.5 分のピークは減少し、主剤由来の未反応モノマーが減少することが確認できた。

3. 3 ヘッドスペース法と溶媒抽出法の比較

3. 3. 1 不飽和ポリエステル樹脂

両手法で得られたクロマトグラムで共通する成分に着目し、ヘッドスペース法で得られたピーク面積の比較したグラフを図5に、溶媒抽出法で得られたピーク面積を比較したグラフを図6に示す。なお図5ではピーク面積をバイアル瓶に封入

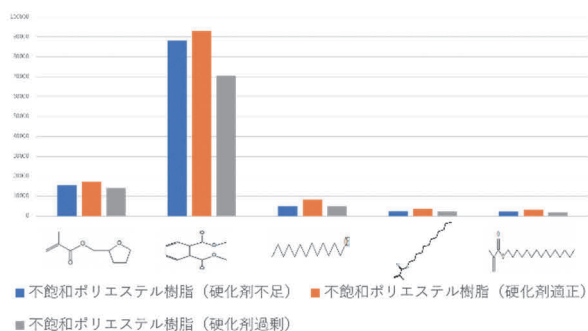


図5 不飽和ポリエステル樹脂のヘッドスペース法のピーク面積比較

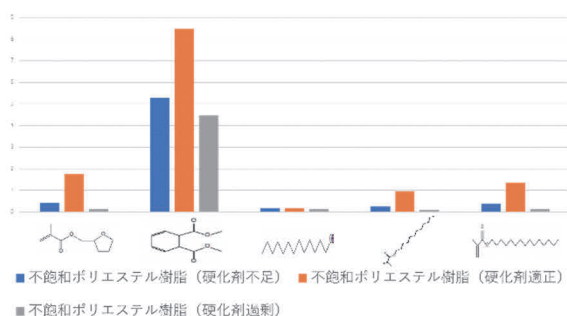


図6 不飽和ポリエステル樹脂の溶媒抽出法ピーク面積比較

した試料の重量で除している。また図6では、ピーク面積を n-ブチルベンゼンのピーク面積で除している。

両手法を比較すると、共通して見られる物質については、概ね同じ傾向を示すことがわかった。溶媒抽出を用いた手法の方が、検出したピーク面積の差が大きかった。

3. 3. 1 2液硬化性エポキシ樹脂

両手法で得られたクロマトグラムで共通する成分に着目し、ヘッドスペース法で得られたピーク面積の比較したグラフを図7に、溶媒抽出法で得られたピーク面積を比較したグラフを図8に示

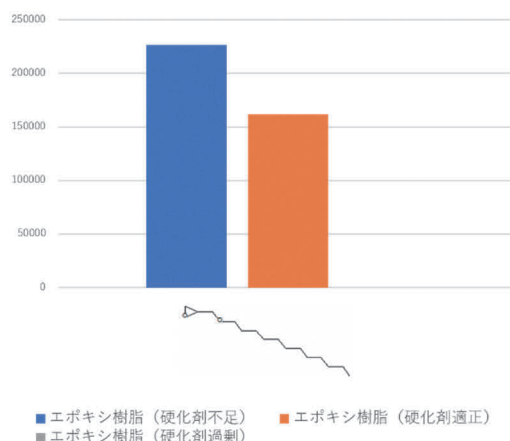


図7 エポキシ樹脂のヘッドスペース法のピーク面積比較

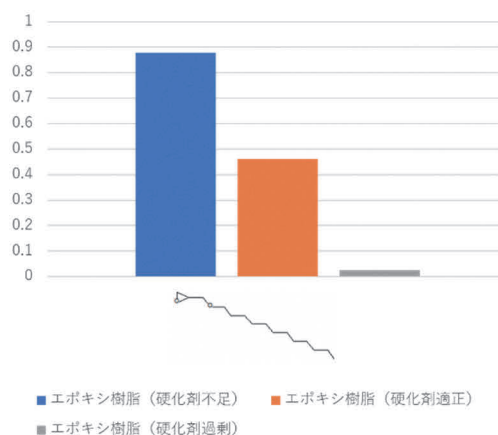


図8 エポキシ樹脂の溶媒抽出法のピーク面積比較

す。なお図7ではピーク面積をバイアル瓶に封入した試料の重量で除している。また図8では、ピーク面積を *n*-ブチルベンゼンのピーク面積で除している。

両手法を比較すると、共通して見られる物質については、概ね同じ傾向を示すことがわかった。各試料間の検出ピーク面積の差は、溶媒抽出法の方が大きかった。ヘッドスペース法では、加温によってモノマーをガス化しているが、時間が短く、破碎した樹脂の表面部分からのみガス化したためと考えられ、破碎方法によっては改善される可能性がある。一方、溶媒抽出法では、24時間の抽出時間を設けたことから、ある程度の深さからも溶出したものと思われる。

4 まとめ

不飽和ポリエステル樹脂と2液硬化性エポキシのいずれの試料でも、試料の製造に用いた主剤や硬化剤に由来すると思われる化合物が検出されており、そのクロマトグラムから主剤と硬化剤の混合比率が適正かを判別できる可能性を示唆した。

また、溶媒抽出を分析する手法と、試料から発生したガスを分析する手法を比較したところ、同様の傾向が確認された。溶媒抽出法で確認できていたピークが検出されないなど、ヘッドスペース法が不利な部分もあったが、試料量や粉碎方法の変更で改善できる余地があり、長時間の抽出作業が必要な方法を採らずとも、試料を破碎する前処理のみで試料中の未反応モノマーを分析できる可能性を示唆した。

(参考文献)

- 1) JIS K 6904 : 2016, プラスチック-不飽和ポリエステル樹脂-ガスクロマトグラフィーによる残留スチレンモノマー及びその他の揮発性芳香族炭化水素類の定量方法
- 2) JIS T 6501 : 2019, 義歯床用レジン
- 3) JIS K 6910 : 2007, フェノール樹脂試験方法
- 4) 室井宗一, 石村秀一: 復刻版入門エポキシ樹脂, 宮入裕夫 (エポキシ樹脂技術協会), p107 (2017)