

フィールドデソープション質量分析法による エポキシ樹脂の焼付けにおける分子構造変化 の解析

小池俊夫*・藤岡裕二*

Analysis of Molecular Structure Changes of Baked Epoxy Resin for Steel Coating Using Field Desorption Mass Spectrometry

Toshio KOIKE and Yuji FUJIOKA

Synopsis :

Using field desorption MS, we studied the molecular structures of both pure epoxy resin and epoxy resin with thermal stabilizer, which is used as pre-coated steel.

These experiments show that these epoxy resins are bis-phenol A type, which has usually two glycidyl radicals at both end of molecule, but this resin has only one glycidyl radical at the end of molecule, and hydroxyl radical at the other end. Furthermore, it is also shown that this resin shifts to large part of distribution of molecular weight by being baked both at 270 and 285°C, and that glycidyl radical is taken off and re-coupled molecule is formed. These changes occur sharply at 285°C than at 270°C, without thermal stabilizer. However, with thermal stabilizer, there is less change between these temperatures. Therefore, we conclude that thermal stabilizer is effective.

Key words : epoxy resin ; thermal stabilizer ; molecular structure ; field desorption mass spectrometry.

1. 緒 言

プレコート鋼板等の表面処理鋼板には多くの熱硬化性樹脂が使用されており、塗布された樹脂は焼付処理によって、分子の架橋反応や重縮合反応が進行して、硬化塗膜となる。この焼付けによる樹脂の分子構造変化を把握することは塗装鋼板の密着性、加工性、耐候性等の諸特性の改良を図る上で非常に重要であるが、樹脂自体が分子結合や分子量の異なる成分の混合体であること、分子の架橋結合や重縮合反応が複数経路同時に進行する可能性があること、硬化が進行して溶媒不溶性になると適用できる分析法が限定されてしまうこと、等の理由から必ずしも十分な解析を行えていないのが実状である。筆者らは樹脂の焼付けによる分子構造変化の解析法を研究しており¹⁾、その一つとして自動車用プレコート鋼板のプライマーに使用されている有機ジンクリッチペイントのエポキシ樹脂について、赤外分光分析法とフィールドデソープション質量分析法^{2)~4)}の適用を試み、分子構造

とさらに焼付けによる分子構造変化の解析を行った。このプライマーは通常 270°C で焼付けされるが、285°C になると上層塗膜との密着性不良を引き起こすことがあり、その防止として熱安定剤 (Irganox 1010) が添加されている。そこで、270°C と 285°C の加熱温度による分子構造変化の違い及び熱安定剤の添加効果についても検討した。

2. 焼付試料及び分析方法

2.1 焼付試料

(1) 調製方法

有機溶媒に溶解した樹脂をステンレス板に 2 μm の厚さで塗布し、溶媒を揮散させたのち、所定温度に設定した加熱炉に入れて、試料が所定温度に到達したのち、1 min 焼付処理した。

(2) 樹脂組成

有機ジンクリッチペイント用エポキシ樹脂単独とそれに熱安定剤を 2 wt% 添加したものの二水準。

平成 3 年 3 月 26 日受付 (Received Mar. 26, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

(3) 加熱温度

100°C, 270°C 及び 285°C の三水準. なお, 100°C の加熱は有機溶媒を完全除去するために行ったものである.

2.2 分析方法

(1) 赤外分光分析法

① 分析装置

日本電子(株)製, JIR-40X 型フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

② 測定方法

フィルム透過法 (臭化カリウム窓板使用); エポキシ樹脂の測定

臭化カリウム錠剤法; 熱安定剤の測定

全反射法 (KRS-5 使用, 入射角 45 度); 焼付塗膜の測定

(2) フィールドデソープション質量分析法 (FD/MS)

① 分析装置

日本電子(株)製, JMS-DX300 型質量分析計 (MS)

② 測定条件

エミッター電流; 0~40 mA (上昇速度, 4 mA/min)

カソード電圧; 5.5 kV

加速電圧; 2 kV

測定質量範囲; 100~1 500 M/Z

スキャンスピード; 10 s

分解能; 1 000

質量校正; Fomblin-L 使用 (範囲 100~1 500 M/Z)

3. 実 験

3.1 有機ジンクリッチペイント用エポキシ樹脂の分子構造の解析

3.1.1 赤外分光分析

有機ジンクリッチペイント用エポキシ樹脂と熱安定剤, さらにエポキシ樹脂の比較材として, 最も代表的なビスフェノール A 型エポキシ樹脂で分子構造が既知の Epikote 1001 の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す. 有機ジンクリッチペイント用エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトルは Epikote 1001 と非常によく一致しており, このことから, 本エポキシ樹脂は Epikote 系樹脂と同様にビスフェノール A 型エポキシ樹脂の一つであることが判明した.

3.1.2 フィールドデソープション質量分析

比較材の Epikote 1001, 有機ジンクリッチペイント用エポキシ樹脂及び熱安定剤の質量スペクトルを Fig. 2 に示す. Epikote 1001 の分子構造は Fig. 3 に示す分子

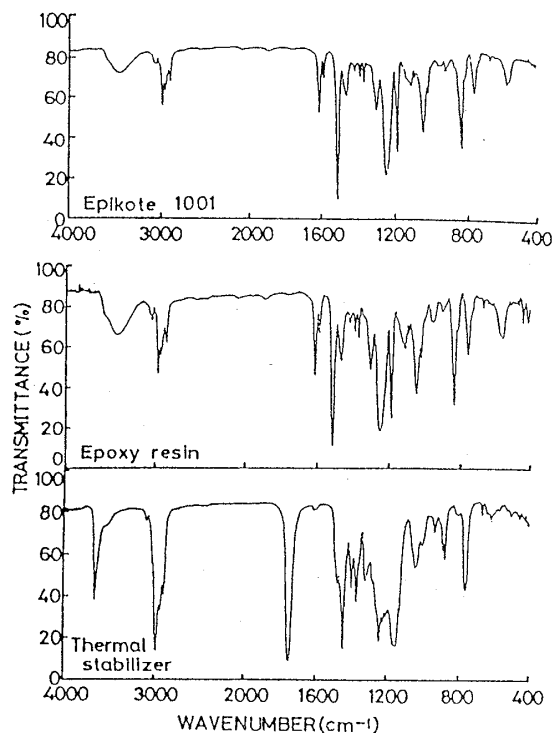


Fig. 1. Infrared spectra of epoxy resin, a thermal stabilizer and Epikote 1001.

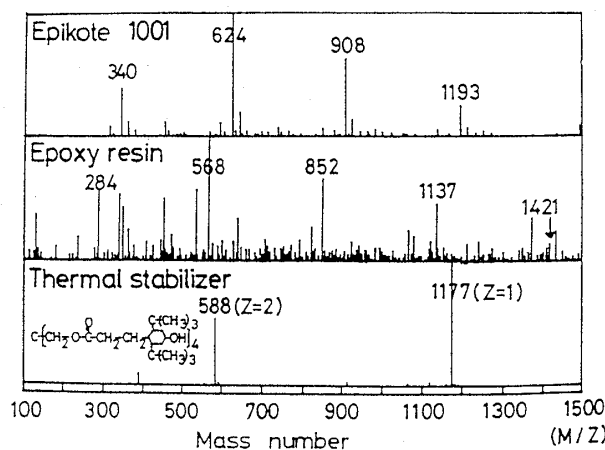


Fig. 2. FD mass spectra of Epikote 1001, the epoxy resin and thermal stabilizer.

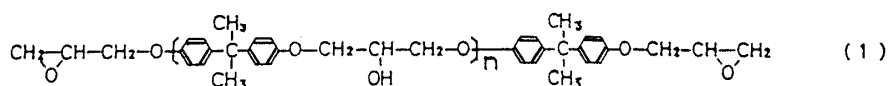


Fig. 3. Molecular formula of Epikote 1001.

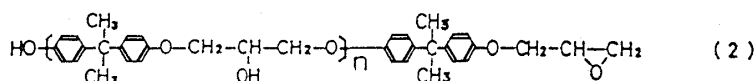


Fig. 4. Expected molecular formula of the epoxy resin.

式(1)のとおりである。分子式(1)の〔 〕に付した n は重合数を表しており、 n が 0, 1, 2 及び 3 のときの分子量はそれぞれ 340, 624, 908 及び 1192 となる。重合数が一つ異なることによる分子量の違いは 284 であり、この 284 は〔 〕内の分子構造の分子量に相当している。Fig. 2 の Epikote 1001 の質量スペクトルには Fig. 3 の分子式に一致する質量ピークが明確に現れており、分子量 1192 に相当する質量ピークが質量数 (M/Z) が 1193 になっているが、これは分子量が大きいために水素 (H) 及び炭素 (C) の原子量 1.008 及び 12.011 の少数点以下の端数が影響しているためである。Epikote 1001 に対して、本エポキシ樹脂の質量スペクトル (Fig. 2) の顕著なピークは質量数 (M/Z) が 284, 568, 852 及び 1137 であり、それらの質量数間隔は Epikote 1001 と同様に 284 である。これらの質量数は重合数 n がそれぞれ 0, 1, 2 及び 3 の分子量に対応したものとすると Epikote 1001 の同じ n に対して質量数がいずれも 56 少ないことになる。本エポキシ樹脂の分子構造はこの規則的な質量数の違いから、Fig. 3 に示した分子式(1)に対して〔 〕内は同一で、〔 〕外の末端部分だけが異なっていることを意味しており、その分子構造として最も可能性の高いのは分子式(1)の両末端にあるグリシジル基 ($\text{CH}_2\text{---CH---CH}_2$) の片方が水素に置き換わり、
 ---O---

水酸基 (---OH) となった Fig. 4 に示す分子式(2)の構造であると考えられる。

3.2 焼付けによるエポキシ樹脂の分子構造変化の解析

3.2.1 赤外分光分析

2.1 で調製したエポキシ樹脂単独及びエポキシ樹脂に熱安定剤 (Irganox 1010) を 2 wt% 添加した二つの樹脂系で、それぞれ 100°C, 270°C 及び 285°C の三水準に加熱処理した試料について、赤外全反射スペクトルを測定した。その結果は Fig. 5 に示すとおりであり、エポキシ樹脂単独の場合もエポキシ樹脂に熱安定剤 (Irganox 1010) を 2 wt% 添加した場合もスペクトル上では加熱温度による変化は全く見られず、285°C 以下の加熱ではエポキシ樹脂の分子構造の基本骨格に影響するほどの変化は起きていないことがわかった。熱安定剤を添加した系でもその添加量が 2 wt% と少ないために、熱安定剤に由来する特性吸収 (Fig. 1) は検知できず、

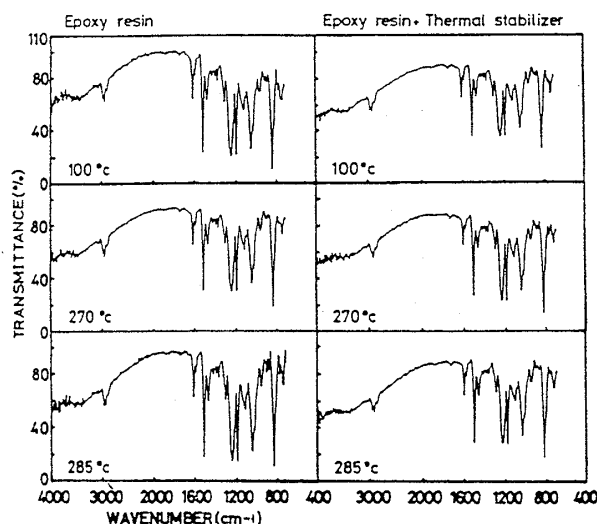


Fig. 5. Infrared spectra of the epoxy resin and the epoxy resin with thermal stabilizer baked at various temperatures.

無添加の系に比較してもスペクトル的にはほとんど差がない。なお、Fig. 5 のスペクトルは Fig. 1 と比較すると吸収ピークの総体的な強度が高波数側で弱く、低波数側で強くなっているが、この違いは全反射法の特徴に基づくもので、加熱による違いではない。

3.2.2 フィールドデソープション質量分析

(1) トータルイオンプロファイル

2.1 で調製したエポキシ樹脂単独及びエポキシ樹脂に熱安定剤 (Irganox 1010) を 2 wt% 添加した二つの樹脂系で、それぞれ 100°C, 270°C 及び 285°C の三水準に加熱処理した試料について、クロロフォルムに溶解し、そのごく一部をエミッターに塗布して、フィールドデソープション質量分析を行った。エミッター電流の上昇 (スキャンタイム) にともなうイオン化率の変化を表すトータルイオンプロファイルを Fig. 6 に示す。Fig. 6 から、エポキシ樹脂単独の場合、イオンの発生はエミッター電流が 20 mA からはじまって 32 mA で最大となり、以後急激に減衰して 36 mA 以上ではイオンの発生は見られなくなる。加熱温度によるトータルプロファイルの違いは、10°C ではイオン発生が主として 28~36 mA の狭い範囲に集中し、28 mA 以下での発生が非常に少ないのに対して、270°C 及び 285°C では 28 mA 以下の範囲でもイオン発生量が多いことである。エポキシ樹

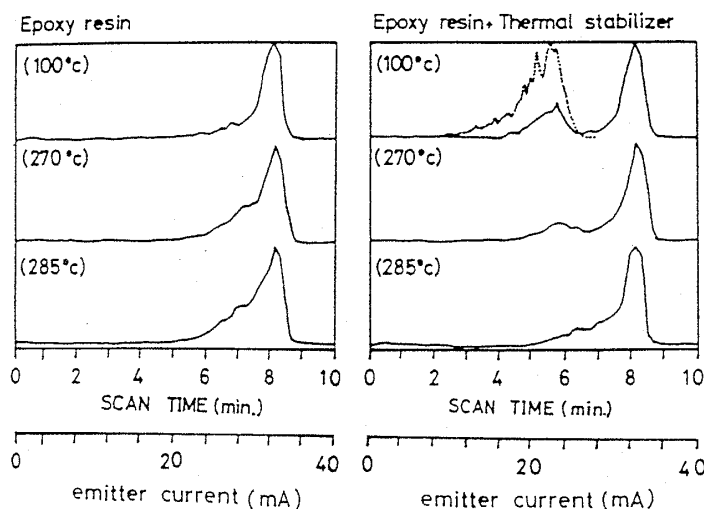


Fig. 6. Total-ion-profiles of the epoxy resin and the epoxy resin with thermal stabilizer baked at various temperatures.

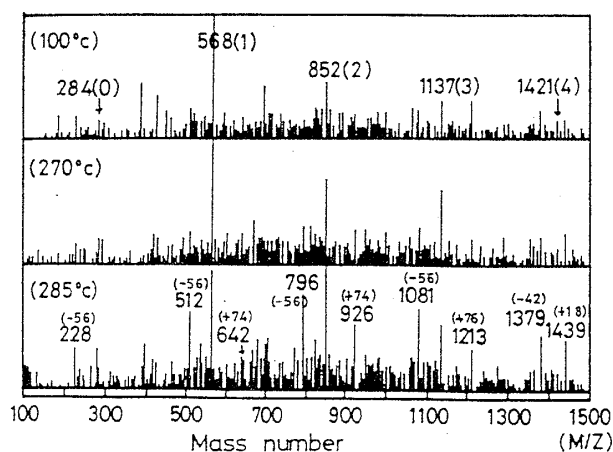


Fig. 7. FD mass spectra of the epoxy resin baked at various temperatures.

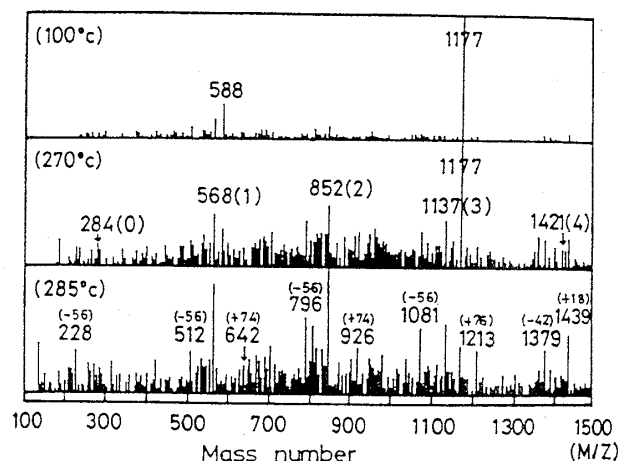


Fig. 8. FD mass spectra of the epoxy resin with thermal stabilizer baked at various temperatures.

脂に熱安定剤を添加したものの場合は、熱安定剤のトータルイオンプロファイルを Fig. 6 中に点線で示したように、エポキシ樹脂のプロファイルに加えて 16 mA～24 mA の範囲にイオン発生カーブが重なっているが、加熱温度が高くなるほど、その強度が減衰しており、高温焼付けほど熱安定剤の残存量が減少するものと思われる。

(2) 質量スペクトル

トータルイオンプロファイルのエミッター電流 16～36 mA (スキャンタイム 4～9 min) の範囲を積分して求めたエポキシ樹脂単独系試料の質量スペクトルを Fig. 7 に、またエポキシ樹脂+熱安定剤系試料の質量スペクトルを Fig. 8 に示す。積分範囲は熱安定剤がイオン化するエミッター電流 16～24 mA の範囲を除外したかったが、エポキシ樹脂のみでも 24 mA 以下でわずかにイオン発生が見られることから、16～36 mA としたもので

ある。Fig. 8 はこのため熱安定剤の質量ピーク (Fig. 2) が非常に顕著であり、100°C 加熱試料ではエポキシ樹脂の質量ピークはほとんど検知できず、270°C 加熱試料でもエポキシ樹脂の質量ピークは検知できるが、最大強度の質量ピークは熱安定剤である。この Fig. 8 では加熱温度によるエポキシ樹脂の分子構造変化がわからないので、熱安定剤を除く質量スペクトルに書き直した。その結果を Fig. 9 に示す。なお、Fig. 8 で、2 wt% しか添加されていない熱安定剤がこれほど顕著に現れたのは、熱安定剤の質量ピーク (M/Z) が 1177 (Z=1) と 588 (Z=2) の 2 本だけであるのに対して、エポキシ樹脂は重合数の異なる分子が共存していて多数の質量ピークに分かれるためである。熱安定剤の質量ピークの強度が加熱温度が高くなるほど低下していることはトータルイオンプロファイルに見られた傾向と一致しており、熱安定剤は加熱温度の上昇に伴って減少し、270°C ではまだ塗

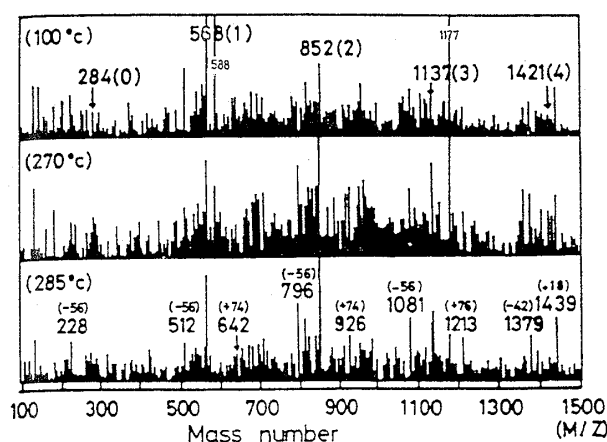


Fig. 9. FD mass spectra of the epoxy resin with thermal stabilizer baked at various temperatures (excepted two mass peaks from thermal stabilizer).

膜中の残存しているものの、285°Cではほとんど残存していないことが確認された。

(3) 質量スペクトルの解析-エポキシ樹脂単独の場合

エポキシ樹脂単独の場合は、Fig. 7 から、100°C加熱の質量スペクトルは加熱なしの質量スペクトル (Fig. 2) に類似していて、分子式(2) (Fig. 4) の重合数 n が 0, 1, 2 及び 3 の分子構造に相当する M/Z 284, 568, 852 及び 1137 の質量ピークが顕著に現れている。270°C加熱の質量スペクトルは 100°C加熱の質量スペクトルに比較して大差はないが、質量数 (M/Z) 284 のピーク強度が減少し、852 及び 1137 のピーク強度が増大している。285°C加熱の質量スペクトルは 100°C加熱及び 270°C加熱の質量スペクトルに比較して質量数 (M/Z) 568 のピーク強度が減少して、852 及び 1137 のピーク強度が増大しているほか、Table 1 に示すように、それらの重合数 n が 1, 2 及び 3 の質量数に対して、それぞれ -56 及び +74 (または +76) の質量ピークが顕

Table 1. Relation between molecular formula and mass number on the mass spectra of epoxy resin after being baked (M/Z).

n	0	1	2	3	4
(2)	284	568	852	1137	1421
(3)((2)-56)	228	512	796	1081	
(4)((2)+74)		642	926		
(5)((2)+76)				1213	
(6)((2)-42)					1379
(7)((2)+18)					1439

著に現れている。また、 $n0$ の質量数に対する -56, $n4$ に対する -42 及び +18 の質量ピークも顕著に現れている。

これらの -56 及び +74 (または +76) に相当する成分の分子構造は n が異なる質量数に対しても規則的なこと、質量数が -56 異なる方は分子式(1) (Fig. 3) と分子式(2) (Fig. 4) の違いと同じであることから、やはり、分子式(2)の [] 内の分子構造は変わらずに末端部分の官能基だけが変化したものであると考えられる。この考え方に基づいて -56, +74 及び +76, さらに -42 及び +18 に該当する分子構造を推定した結果、Fig. 10 に示す分子式(3)~(7)を得た。すなわち、有機ジンクリッチペイントに使用されている本エポキシ樹脂の分子構造 (分子式(2)) の末端官能基は水酸基とグリシジルエーテルであるのに対して、分子量が -56, +74, +76, -42 及び +18 に該当する分子構造はそれぞれ以下のとおりである。

① -56 となる分子構造は分子式(2)のグリシジルエーテルのグリシジル基が脱離して水素に置換し、水酸基となった分子式(3)である。

② +74 となる分子構造は -56 で脱離したグリシジル基が水和・開環して 1, 2-ジヒドロキシプロピル基となって、-56 の場合とは逆に、分子式(2)の水酸基の水素に置換・再結合した分子式(4)である。

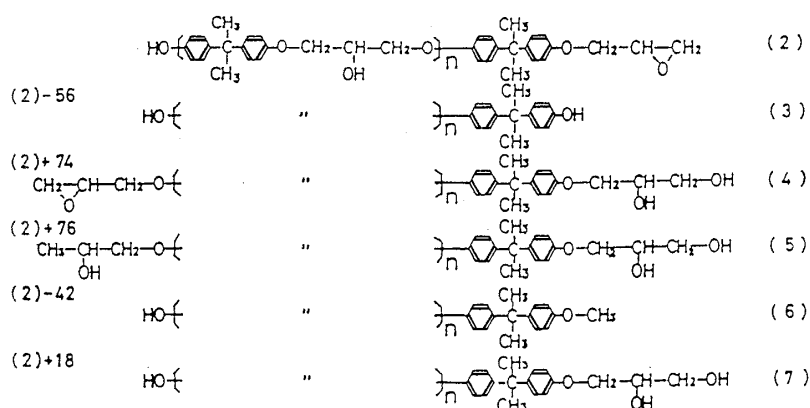


Fig. 10. Estimated molecular formulas of the epoxy resin after being baked.

③+76 となる分子構造は +74 (分子式(4))の片側に残っているグリシジル基のエポキシ環も水素付加によって開環し、2-ヒドロキシプロピル基となった分子式(5)である。

④-42 に該当する分子構造としては分子式(2)のグリシジル基がエポキシ環部分で断裂して、メチル基のエーテル結合となった分子式(6)が考えられる。

⑤+18 に該当する分子構造としては分子式(2)のグリシジル基のエポキシ環が水和して開環し、1, 2-ジヒドロキシプロピル基となった分子式(7)が考えられる。

(4)質量スペクトルの解析-エポキシ樹脂+熱安定剤の場合

エポキシ樹脂+熱安定剤の場合 (Fig. 9), 100°C と 270°C 加熱の質量スペクトルは熱安定剤に隠れていたエポキシ樹脂を拡大して見ているため、エポキシ樹脂のみの場合 (Fig. 7) ほど明瞭ではないが、分子式(2)(Fig. 4)の重合数 n の 1, 2 及び 3 に対応する質量ピークが比較的顕著なこと、また、285°C 加熱の質量スペクトルで重合数 n が 1, 2 及び 3 の質量数に対する -56 及び +74 (または +76), $n0$ の質量数に対する -56 及び $n4$ に対する -42 及び +18 の質量ピークが現れていることなど、エポキシ樹脂のみの場合と類似している。従って、エポキシ樹脂の加熱温度の上昇に伴う分子構造の変化は熱安定剤が添加されていても、エポキシ樹脂単独の場合と大差ないことがわかった。なお、エポキシ樹脂単独の場合と異なっている点は 270°C 加熱の質量スペクトルで質量数 (M/Z) 852 ($n2$) が最強ピークになり、それに次いで 1137 ($n3$) が 568 ($n1$) と同程度の強度になっていることである。

3.3 焼付温度の影響と熱安定剤の添加効果

3.3.1 フィールドデソープション質量分析

フィールドデソープション質量分析法はエミッターへの試料塗布状態を均質化しにくいこと等の理由によって、イオン強度の再現性の高い質量スペクトルを得ることが一般に困難であり、定量性は必ずしも良くない。しかし、加熱温度によるエポキシ樹脂の分子構造変化の違いと熱安定剤の添加効果を確認するためには、定量的な取組が不可欠なので、選択イオンプロファイルとその積分イオン強度を利用して、解析を行った。

(1) 選択イオンプロファイル

選択イオンプロファイルのイオンとして、本エポキシ樹脂を構成する成分である分子式(2)の $n1, 2, 3$ に対応する質量数 (M/Z) 568, 852, 1137 と、加熱によって顕著になった分子式(3)(分子式(2)の質量数 -56)の 512 ($n1$), 796 ($n2$), 1081 ($n3$), 分子式(4)(分子式(2)の質量数 +74)の 642 ($n1$), 926 ($n2$) 及び分子式(5)(分子式(2)の質量数 +76)の 1213 ($n3$) を選定した。エポキシ樹脂単独及びエポキシ樹脂+熱安定剤の選択イオンプロファイルを Fig. 11 及び Fig. 12 に示す。

選択イオンプロファイルは測定試料ごとに最大発生イオンの強度を基準にして各イオンのプロファイルが書き出されるため、加熱温度によって基準となるイオンが異なる。エポキシ樹脂単独の場合は Fig. 11 から、100°C 加熱では質量数 (M/Z) 568, 270°C 加熱では 852, 285°C 加熱では 796 のイオンが基準となっている。またエポキシ樹脂+熱安定剤の場合は Fig. 12 から、100°C 加熱では 568, 270°C 加熱では 1137, 285°C 加熱では 852 のイオンが基準となっている。したがって選択イオンプロファイル間の単純比較はできないが、エポキシ樹脂単独の場合は分子式(3)及び分子式(4)の各イオンが加熱温度の上昇に伴って増加する傾向が、また

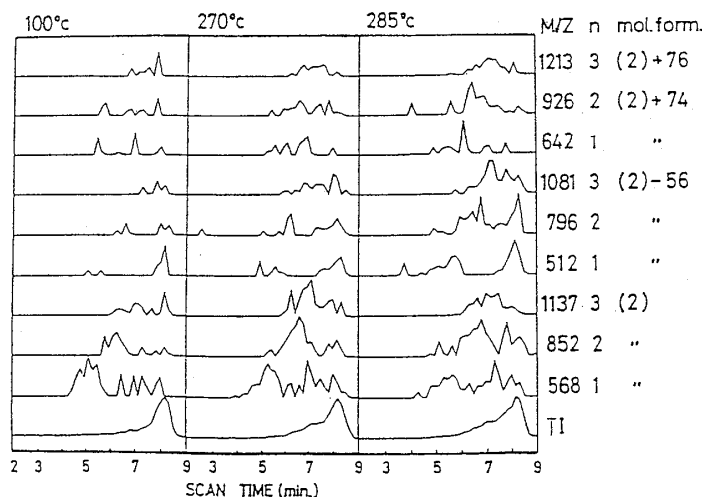


Fig. 11. Selected-ion-profiles of the epoxy resin baked at various temperatures.

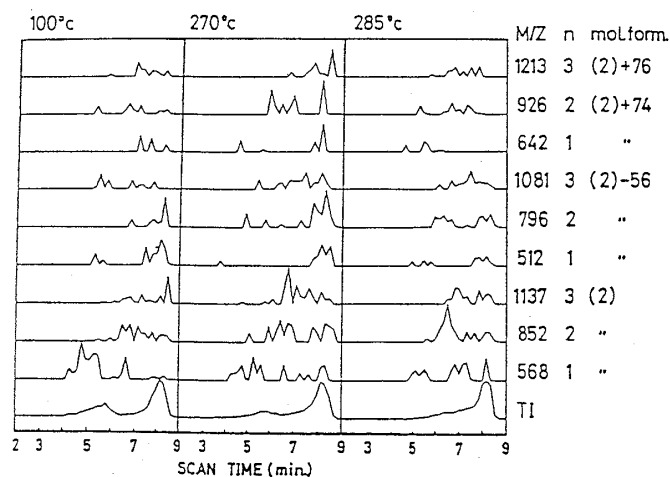


Fig. 12. Selected-ion-profiles of the epoxy resin with thermal stabilizer baked at various temperatures.

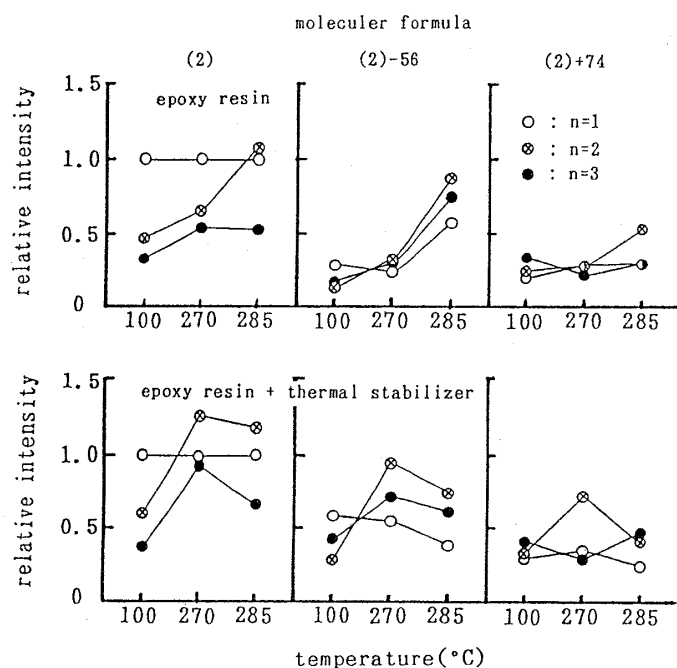


Fig. 13. Relation between relative intensity of mass peaks and heat-treatment temperature of the epoxy resin.

エポキシ樹脂+熱安定剤の場合は分子式(3)及び分子式(4)の各イオンが100°Cから270°Cまでは増加し、270°Cから285°Cでは逆に減少する傾向がそれぞれ読み取れる。

(2) 相対イオン強度

選択イオンプロファイル (Fig. 11, Fig. 12) から各質量数イオンの積分強度を求め、分子式(2)の $n1$ (M/Z , 568) を基準とする相対強度に換算した。エポキシ樹脂単独及びエポキシ樹脂+熱安定剤の加熱温度による各質量数イオン相対強度の変化を Fig. 13 に示す。 M/Z , 568 を基準としたのは同イオンが選択イオンプロファイル及び質量スペクトル (Fig. 7, Fig. 9) において、加熱温度による強度変化が最も小さいからである。

エポキシ樹脂単独の場合は、加熱温度が高くなるほど大部分のイオンの相対強度が増大し、特に270°Cに比較して285°Cでは、本エポキシ樹脂の主要構成分子である分子式(2)の852 ($n2$) と加熱によって顕著になった分子式(3) (分子式(2)の質量数-56)の512 ($n1$), 796 ($n2$), 1081 ($n3$) 及び分子式(4) (分子式(2)の質量数+74)の926 ($n2$) の相対強度が急激に増加している。この結果は、エポキシ樹脂単独の場合は270°Cの焼付けによって重縮合反応が進行し、重合度のより大きい成分と末端部分の分子構造が変化した成分が生成し、焼付温度が285°Cになると、その重縮合反応がさらに激しく進行することを示唆している。

またエポキシ樹脂+熱安定剤の場合は、100°Cから

270°C まではエポキシ樹脂単独の場合と同様に、大部分のイオンの相対強度が増大するが、285°C では 270°C よりも逆に減少している。この結果は、熱安定剤が添加されていても、270°C まではエポキシ樹脂単独の場合と同様に重縮合反応が進行するが、285°C ではその重縮合反応が抑制されていることを示唆している。すなわち、熱安定剤の添加効果は 270°C の加熱では現れないが、285°C では明らかに現れていると考えられる。

4. 結 論

プレコート鋼板用プライマーのエポキシ樹脂の焼付けにおける分子構造の変化と焼付温度による分子構造変化の違い、さらに熱安定剤の添加効果について、赤外分光分析法とフィールドデソープション質量分析法を適用して検討した。その結果、赤外分光分析法では焼付前後のなんらの違いも検知できなかったが、フィールドデソープション質量分析法により、エポキシ樹脂の分子構造及び焼付けによる分子構造の変化を解析でき、熱安定剤の添加効果も確認できた。すなわち、本エポキシ樹脂はビスフェノール A 型であり、末端部分の片方にはグリシ

ジルエーテルが結合しているが、もう片方は水酸基となっていること、焼付けによって重合数のより大きい分子とともに、末端部分のグリシジル基が脱離した分子や、その逆に解離したグリシジル基が水和・開環して再結合した分子などが生成すること、エポキシ樹脂のみの場合の焼付けによる分子構造変化は 270°C よりも 285°C で激しいこと、エポキシ樹脂+熱安定剤の場合の焼付けによる分子構造変化は 270°C まではエポキシ樹脂のみの場合と同様であるが、285°C では 270°C よりもむしろ少なく、熱安定剤の添加効果が認められることが判明した。

文 献

- 1) 野村広正, 小池俊夫, 板原俊英, 金井 洋: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 574
- 2) 齊藤 純, 戸田昭三, 田中誠之: 分析化学, **29** (1980), p. 462
- 3) 原 遵司, 寺前紀夫, 齊藤 純, 田中誠之: 高分子論文集, **41** (1984), p. 453
- 4) 齊藤 純, 寺前紀夫, 原 遵司, 田中誠之: 高分子論文集, **41** (1984), p. 623