

技術論文

建設機械に用いられる高強度ウレタン樹脂の熱分解GC/MSおよびNMRによる構造解析 Structural Analysis of High-Strength Urethane Resin Used in Construction Machinery by Py-GC/MS and NMR

秋元 治人
Haruhito Akimoto
佐々木 喜代治
Kiyoharu Sasaki

建設機械に使用される樹脂は多種にわたっており、重要なコンポーネントにも使用されている。その適用においては熱や水などに対する耐性および高い機械的強度など、過酷な使用環境下での耐久性が要求される。樹脂の分析においては、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析、赤外分光分析などの手法が主に使われ、これらの分析データをリファレンスチャートと比較することで樹脂の解析を行う。しかしエラストマーの適用が求められる部位に使用される高強度ウレタン樹脂は3成分の組み合わせで構成されており、また、成分の一つであるアルコールがポリマーであることから、実質2つの混合されたポリマーを分析することと同等になり、既存の樹脂のリファレンスを用いた分析の適応が難しい。本稿ではウレタン樹脂の分析法を検討し、構造解析を行ったので報告する。

There are a wide variety of resins used in construction machinery, and they are also used in important components. In the application, durability under severe use environment such as resistance to heat and water and high mechanical strength is required. Methods such as pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry and infrared spectroscopy are mainly used in the analysis of resins, and the resin is analyzed by comparing these analytical data with a reference chart. However, the high-strength urethane resin used at the site where the application of the elastomer is required is composed of a combination of three components. In addition, since one of the components, alcohol, is a polymer, it is substantially equivalent to analyzing two mixed polymers. Therefore, it is difficult to adapt the analysis using the existing resin reference. In this paper, the analysis method of urethane resin was examined, and its structural analysis is reported.

Key Words: ウレタン樹脂, ポリオール, 熱分解GC/MS, NMR

1. はじめに

建設機械で主に使用される材料は鋼材であるが、一方で、その物性と特性から多種の樹脂材料も用いられている。特に摺動部に使われる樹脂には機械的な強度の維持と共に、オイルや環境中の水分などの影響下で摺動発熱に対する耐性も求められている。そのため、摺動材に高強度ウレタン樹脂が用いられることが多い。

ウレタン樹脂の機械的特性の低下の要因の一つとして、化学的な変化である熱や水による劣化があげられる。特性低下の原因を明らかにし、適切な対策を講ずるためには、ウレタン樹脂がどのような原因で劣化を起したかを知ることが重要であり、そのためには劣化による化学的構造の変化を定量的に捉えることが必要となってくる。

ウレタン樹脂は、一般に図1に示すように、イソシアネートと鎖延長剤、ポリオールの各成分で構成されている。各成分の種類によって機械強度や劣化特性が異なり、特にポリオールは劣化特性に影響を及ぼす。ポリオールについては、エーテル系、エステル系、カーボネート系、

ラクトン系などの種類がある。主な特性としては、エーテル系は耐加水分解性が高いが機械強度は並み、それに対しエステル系は耐加水分解性が低いが機械強度が高い。カーボネート系は耐加水分解性も機械強度も高いが製造コストに難があるなど、それぞれ特徴を持っている^[1]。すなわち、ウレタン樹脂の特性を判断するためには、どの種類のポリオールであるかを同定する必要がある。しかし、ウレタン樹脂は成分の構造が似通っている上、種類も多く、成分同定が難しい樹脂の一つとされている。特にポリオールの分析の報告は数多くなされているが、画一的な分析、解析法は見出されていない^{[2][3]}。本研究では熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, 以下 GC/MS) および核磁気共鳴分析 (Nuclear Magnetic Resonance, 以下 NMR) により、高強度ウレタン樹脂のモデル物質を用いて、新たにポリオールの同定手法を考案すると共に構造の同定を行った^[5]。本報ではポリオール同定の詳細な考え方について紹介する。

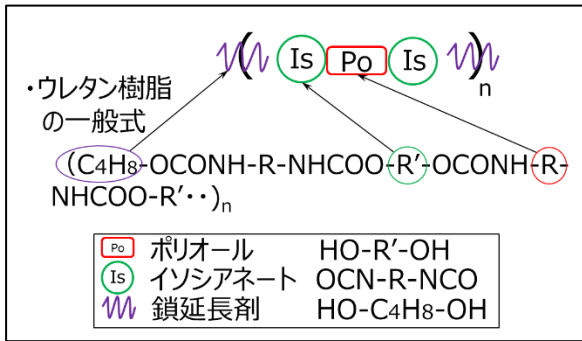


図1 ウレタン樹脂の一般的な構造

2. 分析

分析は、熱分解 GC/MS 装置を全体的な構造解析に、NMR 装置を局所的な構造解析に使用した。熱分解 GC/MS では、分析対象物を不活性ガス中で瞬間的に熱分解させ、その分解成分より樹脂の同定を行う。樹脂は一定温度の下、不活性ガス中では一定の構造を保持した熱分解を起こすため、得られた熱分解物から、構成成分の種類、および結合形態を特定する。NMR 分析では、原子核を一定の磁場の中に置き、ラジオ波 (60MHz~1GHz) を照射すると結合の違いごとに異なった共鳴を起こす。この共鳴周波数より、原子の結合状態を解析し分子構造を推定する。

2.1 熱分解GC/MS分析

メスで削り出した試料約 0.1mg を分析パンに採取し、550℃で熱分解し分析を行った。GC/MS_EI 法 (EI: electron ionization: 電子イオン化) により得られたマススペクトルを、ライブラリを用いたシミュラリティ検索 (マッチング検索) により化合物同定を行った。また、シミュラリティ

検索で同定できなかった化合物については、GC/MS_CI 法 (CI: chemical ionization: 化学イオン化) による分子量と、フラグメントパターンの解析により、化合物同定を行った。

2.2 NMR分析

試料 0.0542g を DMSO-D₆ 650μL に加え、120℃で膨潤後、¹H-NMR および ¹³C-NMR 測定を行った。積算回数は ¹H-NMR が 64 回、¹³C-NMR が 10240 回とした。得られた結果より局所構造の解析を行った。

3. 結果と考察

熱分解 GC/MS_EI 法を用い、構成成分であるイソシアネートと鎖延長剤の同定を、有機化合物の同定に使用する一般的な方法であるシミュラリティ検索によって行った。しかし、ポリオールに関してはシミュラリティ検索で同定ができなかったため、熱分解 GC/MS_CI 法、NMR を併用して構造同定を実施した。

3.1 イソシアネートと鎖延長剤の解析

熱分解 GC/MS_EI 法により観測されたクロマトグラムを図2に示す (以下、熱分解 GC で得られたクロマトグラムをパイログラムと表記)。保持時間 (Retention Time, 以下 RT) 6.5 分に得られたピークは、シミュラリティ検索から 1,4-ブタンジオール (以下、1,4-BD) とし、鎖延長剤と同定した。同様に、RT16.7 分のピークは 4,4'-ジフェニメタンジイソシアネート (以下、4,4'-MDI) とし、イソシアネートと同定した。

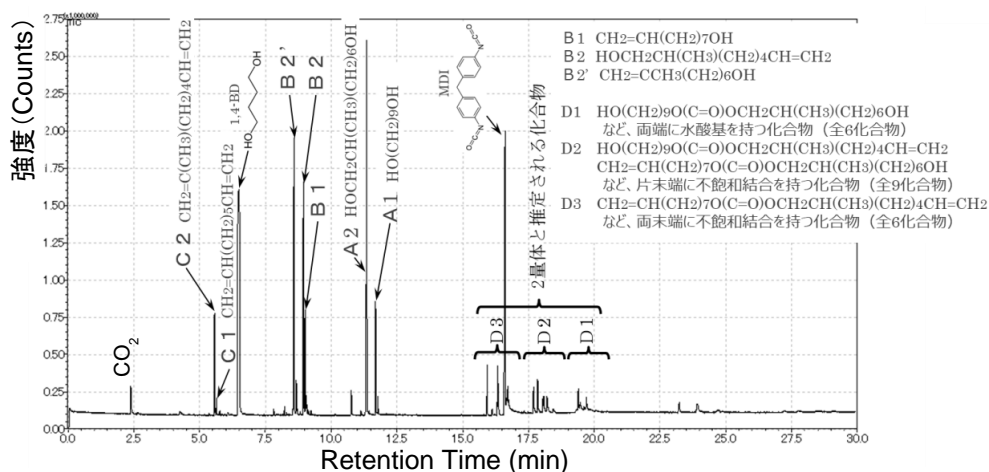


図2 ウレタン樹脂の熱分解 GC/MS_EI 分析によるパイログラム [5]

3.2 ポリオールのモノマー解析

熱分解 GC/MS_EI 法のパイログラムを用い、シミラリティ検索を実施した。検索結果で得られた化合物はマッチング度が低く、モノマーを決定することができなかったが、検索結果からピーク A1 とピーク A2 はアルコール系の化合物と推定することができた。また熱分解 GC/MS_CI 法で分子量測定を行った結果 160 という値が得られた。

図2に示されるピーク A1 およびピーク A2 の化合物は、分子量 160 のジオールと推定し、分子量 160 のジオールの標準品で入手が可能なものを用いて GC/MS_EI 法分析を実施した。RT を検証した結果、ピーク A1 は 1,9-ノナンジオール（以下、1,9-ND）と同定した。一般に GC の RT は、直鎖の構造より分岐した構造を持つ異性体の方が早くなり、また、極性基を持つ化合物（例えばアルコール）より極性基を持たない化合物のほうが早くなる。このことから、ピーク A2 はピーク A1 の分岐異性体と推定した。

ウレタン樹脂の ¹H-NMR の結果を図3に示す。ウレタン樹脂それぞれのモノマーについてプロトン (¹H) の帰属を行った結果、ピーク A2 は分岐が 2 位の位置にあり、メチル基が付いていると解析された。このことから、ピーク A2 は直鎖炭素が 8 のジオールである、2-メチル-1,8-オクタンジオール (2-MOD) と同定した。また 1,9-ND, MDI, BD についても帰属が行われ、熱分解 GC/MS の同定結果と相違ないことを確認した。

このジオールの同定の妥当性を以下のように検証した。

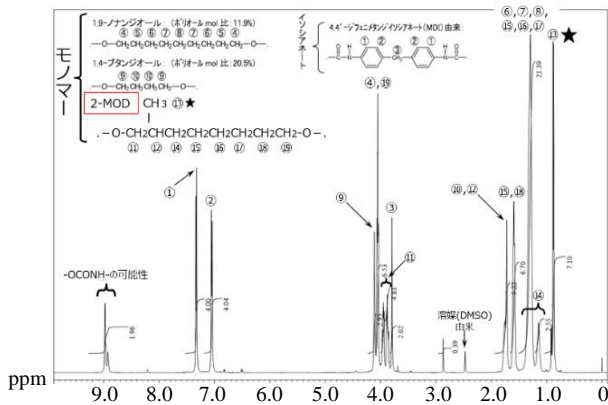


図3 ウレタン樹脂の¹H-NMR 解析結果

1,9-ND と 2-MOD の 2 つのジオールから構成されるポリオールを熱分解した場合、結合力の弱い酸素の結合部が切れる。水素-酸素間で結合が切れた場合、水素が補充され安定すると考えられ、1,9-ND と 2-MOD が生成する。また、炭素-酸素間で結合が切れた場合は、炭素側で不飽和結合を生成し安定した化合物が生成すると考えられる。図4に2-MOD由来の熱分解生成物のCI法による分子量測定結果を示す。ピーク A2 化合物は、ピーク A2→ピーク B2,B2'→ピーク C2 と分子量が変化し、その質量差は 18 である。このことから、ピーク B2,B2'およびピーク C2 は切断位置が炭素-酸素間であり、水 (H₂O, m/z18) として酸素が脱離したと推定される。

モノマーの解析結果を図5にまとめる。1,9-ND (分子量 160) の場合、片末端に不飽和結合を持つ炭素数 9 (C₉) のモノオール (分子量 142) または両末端に不飽和結合を有する C₉ ジオレフィン (分子量 124) を生成する。2-MOD (分子量 160) の場合、2-メチル分岐異性体の 2 種類のモノオール (分子量 142)、両末端に不飽和結合を有した 2-メチル分岐異性体の C₈ ジオレフィン (分子量 124) を生成する。図5に示すようにピーク A1 の 1,9-ND はピーク B1 (分子量 142)、ピーク C1 (分子量 124) と変化する。それに対し、ピーク A2 の 2-MOD はピーク B2 およびピーク B2' (分子量 142)、ピーク C2 (分子量 124) と変化する。さらに、ピーク B1 対ピーク B2、ピーク B2' およびピーク C1 対ピーク C2 の検出されたピークの強度比は、ピーク A1 およびピーク A2 の強度比とほぼ一致しており、モノマーの同定結果は妥当であると考えられる。

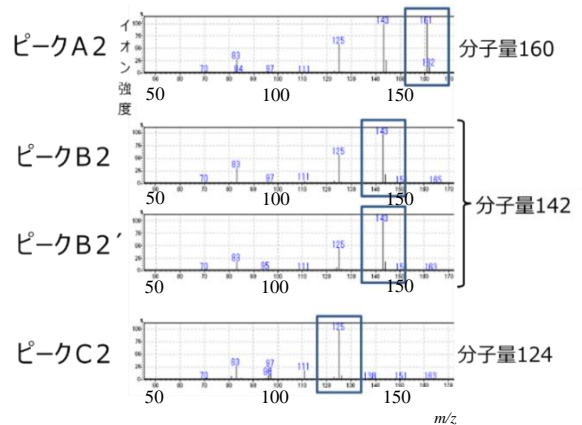


図4 2-MOD由来の熱分解生成物のCI法による分子量測定

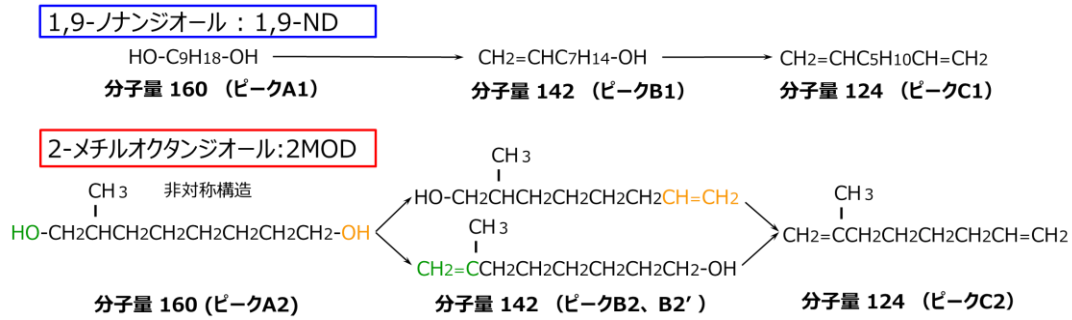


図5 1,9-ND および 2-MOD の熱分解による末端の変化 (モノマーの構造推移)

3.3 ポリオールの構造同定

ポリオールの構成成分の最小単位である二量体の分析を実施し、モノマーの結合形態を解析した。熱分解 GC/MS_EI 法のパイログラムの 2.4 分に検出された化合物ピークは、分子量 44 の二酸化炭素 (CO₂) と同定された (図2 参照)。CO₂ は、カーボネート結合 (-O-C(=O)-O-) を有する化合物を熱分解した時に特徴的に検出される^[4]。このことより、ポリオールの分子内に -O-C(=O)-O- の構造を有することが示唆され、二量体はカーボネートジオールと推定した。

図6 に示すパイログラムにおいて、RT16 分から 20 分の間で、D 群が 3 つのブロックに分かれ、それぞれ RT の遅い順に D1 群 (6 ピーク)、D2 群 (9 ピーク) D3 群 (6 ピーク) が確認された。各群におけるピークの帰属は熱分解 GC/MS_CI 法で測定した分子量と MS のフラグメントパターン解析より行った (表1 参照)。ピーク D1 群は分子量 346 で両末端に水酸基を有した化合物でジオールの二量体と推定された。ピーク D2 群は分子量 328 でピーク D1 群より 18 少ない。これは水 (H₂O, m/z18) が一分子脱離したためと考えられ、末端に不飽和結合と水酸基を有した化合物と推定された。一番 RT が早いピーク D3 群の分子量は 310 となりピーク D2 群よりさらに水が脱離して両末端が不飽和結合になった分子量となっており、RT と構造との関係も矛盾しない結果となっている。

二量体解析の結果の検証として、同定した 2 つのモノマーがカーボネート結合をした時の二量体の異性体をすべて推定した。組み合わせとしては 1,9-ND 同士の組み合わせ、1,9-ND と 2-MOD の組み合わせ、2-MOD 同士の組み合わせの 3 種類が考えられる。2-MOD には側鎖があるため、結合の向きで化合物の構造が変わる。そのため、2 量体のジオール構造は 1,9-ND 同士の組み合わせは 1 種類、1,9-ND と 2-MOD の組み合わせは 2 種類、2-MOD 同士の組み合わせでは 3 種類となり、計 6 種類の化合物が得られる。これは D1 群の 6 ピークに対応する。また、ジオールの妥当性の検証と同様に酸素-炭素間で切れた場合、不飽和結合が生成し安定する。1,9-ND 同士の

の組み合わせは 1 種類、1,9-ND と 2-MOD の組み合わせは 4 種類、2-MOD 同士の組み合わせでは 4 種類となり、計 9 種類の化合物が得られる。これは D2 群の 9 ピークに対応する。同様に両端が不飽和結合となった化合物は 6 種類となり、これは D3 群の 6 ピークに対応する (表2 参照)。これら 21 種類の化合物はピーク D1~D3 群に全て帰属され、ポリオールはカーボネート結合を有するポリオールと同定することができた。

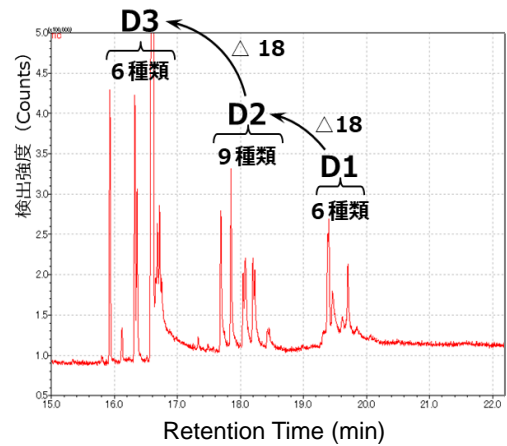


図6 図2の部分拡大 (D 群)

表1 D 群の代表的な CI マススペクトル

ピーク群	マススペクトル	分子量
D1	イオン強度 vs m/z. CD2量体	346
D2	イオン強度 vs m/z. CD2量体の脱水物(-OH×1)	328
D3	イオン強度 vs m/z. CD2量体の脱水物(-OH×2)	310

CD (カーボネートジオール)

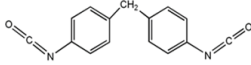
表 2 D 群における 2 量体の解析結果

重合体	アルコール元の構造 →	熱分解:分子量が18減少 →	熱分解:分子量が18減少
2 量 体	分子量 346(D1) 分子量 44 [N-ol] O C=O O [N-ol]	分子量 328(D2) [N-ene] O C=O O [N-ol]	分子量 310(D3) [N-ene] O C=O O [N-ene]
	[N-ol] O C=O O [2MO-ol]	[N-ol] O C=O O [2MO-ene] [N-ene] O C=O O [2MO-ol]	[N-ene] O C=O O [2MO-ol]
	[N-ol] O C=O O [7MO-ol]	[N-ol] O C=O O [7MO-ene] [N-ene] O C=O O [7MO-ol]	[N-ene] O C=O O [7MO-ene]
	[2MO-ol] O C=O O [2MO-ol]	[2MO-ene] O C=O O [2MO-ol]	[2MO-ene] O C=O O [2MO-ene]
	[2MO-ol] O C=O O [7MO-ol]	[2MO-ol] O C=O O [7MO-ene] [2MO-ene] O C=O O [7MO-ol]	[2MO-ene] O C=O O [7MO-ene]
	[7MO-ol] O C=O O [7MO-ol]	[7MO-ene] O C=O O [7MO-ol]	[7MO-ene] O C=O O [7MO-ene]
	D1 (6種類)	D2 (9種類)	D3 (6種類)

表 2 の中で使用している略号の一覧表

N-ol : HOC ₉ H ₁₈ -	2MO-ol : -OCH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₆ OH	7MO-ol : -O(CH ₂) ₆ CH(CH ₃)CH ₂ OH
N-ene : CH ₂ =CH(CH ₂) ₇ -	2MO-ene : -OCH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ CH=CH ₂	7MO-ene : -O(CH ₂) ₆ C(CH ₃)=CH ₂

表 3 ウレタン樹脂の成分分析結果^[5]

構成成分	ジオール	イソシアネート	鎖延長剤
物質名 構造式	① 1,9-ノナンジオール HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH ② 2-メチル-1,8-オクタンジオール $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	MDI 	1,4-ブタンジオール HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH

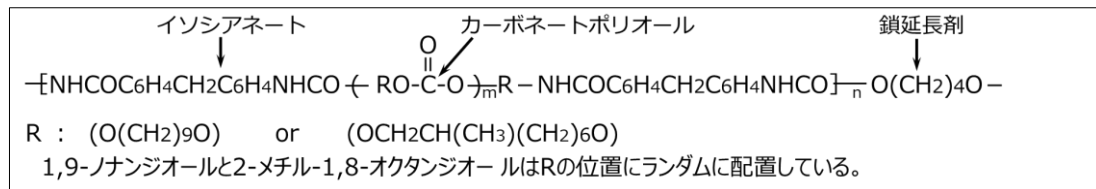


図 7 ウレタン樹脂の同定された構造式

4. おわりに

今回、従来法である熱分解 GC/MS_EI 法のシミュラリティ検索と、新たに考案したウレタン樹脂の成分の一つであるポリオールの構造解析法とを組み合わせ、高強度ウレタン樹脂はイソシアネートが MDI、鎖延長剤が 1,4-BD、ポリオールが 1,9-ND と 2-MOD がランダムに重合したカーボネートジオールであると解析された (図 3 および図 7 参照)。

また、この分析手法を他の摺動材に使用されている高強度ウレタン樹脂でも同様に構造推定が可能であり、本分析の有用性も確認されている。

一般的に樹脂の劣化解析は、赤外分光分析などの方法を用い、分子構造の変化を定量的に測定することが求められる。ウレタン樹脂の場合、熱や水が主な分解要因となるが、各要因により分解を受ける構造の位置が異なるため、構造を把握することで熱分解や加水分解のどちらの要因によって劣化が生じるかを事前に推定することができる。今後、ウレタン材料部品の寿命推定に本研究の成果を適応させていく予定である。

謝辞

本研究は名古屋工業大学教授 大谷先生の学術指導の下に実施した。大谷先生には分析条件の設定や分析結果の解釈から論文執筆まで丁寧なご指導をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 【1】 古川睦久, “ポリウレタンの科学と技術ポリウレタンはどこまでわかったか. I. ポリウレタンの基礎”, 日本ゴム協会誌, 2011年, 84巻2号, p.56-61
- 【2】 古川睦久, “ポリウレタンの科学と技術ポリウレタンはどこまでわかったか. II. ポリウレタンの分析手法”, 日本ゴム協会誌, 2011年, 84巻4号, p.124-131
- 【3】 吉武紀道, 古川睦久, 横山哲夫, “熱分解 GC によるポリウレタンのポリマーグリコール成分の分析”, 日本ゴム協会誌, 1991年, 64巻6号, p.386-394
- 【4】 上野智永, 後藤宏太, 石川朝之, 武田邦彦, “モデル物質を用いたポリカーボネートの熱分解生成物の定量的解析”, 高分子論文集, 2006年, 63巻12号, p.791-798
- 【5】 佐々木喜代治, 秋元治人, 大谷肇, “油圧機器に用いられる高強度ウレタン樹脂の熱分解 GC/MS および NMR による構造解析”, 第 24 回高分子分析討論会 講演要旨集, p.187-188

筆者紹介



Haruhito Akimoto

あきもと はるひと
秋元 治人 1989年, コマツ入社.
開発本部 材料技術センタ所属



Kiyoharu Sasaki

ささき きよはる
佐々木 喜代治 1992年, コマツ入社.
開発本部 材料技術センタ所属

【筆者からひと言】

過酷な環境で稼働する建設機械に使われる樹脂は、短い時間で劣化を起すため、耐久性の高い樹脂を使うことになる。劣化判定や寿命予測のためには劣化の程度を定量的に評価する必要があるが、耐久性の高い樹脂は劣化の割合が小さく難しい分析になる。このような難しい案件に対し、新たな分析技術を考案することで材料の特性を評価し、品質の向上に貢献していきたいと考える。