

## 技術論文

## 高強度ポリウレタンエラストマーの水存在下での分解機構

## The Degradation Mechanism of High-Strength Polyurethane Elastomers in the Presence of Water

馬 上 生  
Shou Magami  
秋 元 治 人  
Haruhito Akimoto

本論文では、油圧機器で使用されるエステル系ポリウレタンの劣化に焦点を当て、劣化状態の定量的な評価と化学構造の変化について報告する。ポリウレタンは建設機械によく使用されており、高い機械的強度と過酷な使用環境での耐久性が特徴である。しかし、摺動による熱効果や水環境下での稼働により、ポリウレタンの機械的特性が低下し、不具合が生じることがある。これらの不具合の原因を理解し、適切な対策を講じるためには、ポリウレタンの劣化状態を正確に評価することが重要であり、また劣化状態の変化が正しく検出されているかを検証するためには、劣化メカニズムを知ることが必要である。本研究では、油圧機器で使用されるエステル系ポリウレタンを実験的に劣化させ、赤外分光分析：FT/IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy) によって劣化の程度を評価し、液体クロマトグラフィー質量分析：LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) によって化学構造の変化を分析した。これにより、実際の使用環境下での劣化状態について新たな知見を得た。

This paper focuses on the deterioration of ester polyurethanes used in hydraulic components, and reports on the quantitative evaluation of the deterioration state and changes in chemical structure. Polyurethane is often used in construction machinery and is characterized by high mechanical strength and durability in harsh operating environments. However, the thermal effects of sliding and operation in aqueous environments can decrease the mechanical properties of polyurethane, resulting in defects. In order to understand the causes of these defects and take appropriate corrective measures, it is important to accurately evaluate the deterioration state of polyurethane. It is also necessary to know the deterioration mechanism in order to verify whether changes in the deterioration state are correctly detected. In this study, ester polyurethanes used in hydraulic components were experimentally deteriorated, and the degree of deterioration was evaluated by Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT/IR), and changes in chemical structure were analyzed by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS). In this way, new knowledge was obtained about the deterioration state under actual operating conditions.

*Key Words:* ウレタン樹脂, 加水劣化, 赤外分光分析, FT/IR, 液体クロマトグラフィー質量分析計, LC-MS

## 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一方、要求特性から樹脂の材料も多数用いられている。特に摺動部のシール材はオイルが漏れず、外部から埃や泥水などの侵入を防ぐ効果を求められることから、素材の柔軟性と機械的強度が両立していることを要求されるとともに、オイルや水に対する耐性や摺動による発熱に対する耐性が求められる。そのため、シールの材料は機械的な強度と耐環境性を持ち合わせる高強度ポリウレタンが材料の一つとして選定されている。

しかし、ポリウレタンは樹脂のため、劣化による特性低下は避けて通れない。特に機械特性の低下は化学的な変化が主な要因と考えている。実際の使用におけ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、使われる環境のもとで時間経過における特性変化を定量的に把握し、環境における外的要因の何が物性を左右する化学的な変化にかかわっているのか知ることが重要となる。

ポリウレタン（主にエラストマー系）は図1に示すように、イソシアネート、ポリオールおよび鎖延長剤で構成されており、各成分の種類や分子量によって機械特性、劣化特性が異なる。このうちポリオール成分はその結合に応じてエーテル系、エステル系、カーボネート系、ラクトン系などに分類される。各ポリオールの主な特性としてエーテル系は加水分解耐性が高いが機械特性は並み、それに対しエステル系（ラクトン系を含む）は加水分解耐性が低いが機械特性が高い。またポリカーボネート系は加水分解耐性も機械強度も高いが加工が難しいなど、製品の特徴をそれぞれ持っている<sup>[1]</sup>。本研究では実際に使用されているポリウレタンを用い、水や温度に対しどのくらいの耐性があるか実験を行った。エステル結合を持つポリカプロラクトンジオールがポリオールであるラクトン系ポリウレタンを使用し温水に浸漬した。時間経過に対応する化学変化をFT/IRを用い測定した。

本試料の測定の結果，加水劣化に起因するエステル結合の特性吸収は時間経過とともに減少したが，変化が起らないと考えていたウレタン結合の特性吸収が上昇した<sup>[2]</sup>。劣化によって結合が切れ新たな結合が生じその特性吸収が現れ，時間経過とともに強度が増すことはあるが，本実験におけるウレタン結合の特性吸収の吸光度が上がった理由は不明である。

本報では以前報告したポリオール成分の同定法<sup>[3]</sup>を用いて構造を明らかにしたポリウレタンを用い，浸漬した温水に溶け出した成分および浸漬水中のバルク残渣のLC-MS分析を行い，分解反応物からカプロラクトン系ポリウレタンの加水分解メカニズムを明らかにするとともに，ウレタン結合の特性吸収が上昇したメカニズム推定を行ったので報告する。

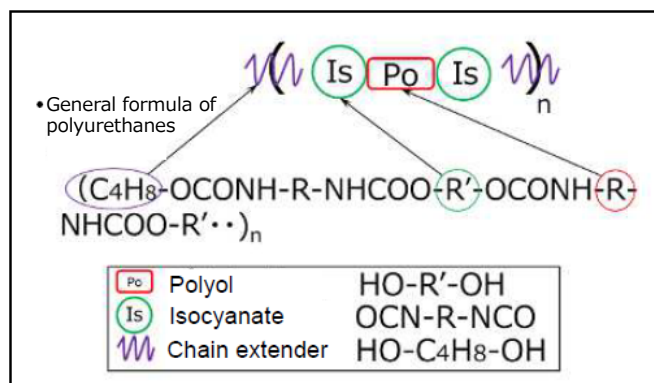


図1 ウレタン樹脂の一般的な構造

## 2. 分析および実験

### 2.1 分析試料

使用したカプロラクトン系ポリウレタンは，ポリオールがポリカプロラクトンジオール：Polycaprolactonediol (PCLD)，イソシアネートがトリジンジイソシアネート：Tolidinediisocyanate (TODI)，鎖長剤が直鎖ブタンジオール：1, 4-Butandiol (BD) の各成分で構成されている。更に，ピリジンによるウレタン結合の選択的分解法を用い，ポリカプロラクトンジオールの結合物質はジエチレングリコールと同定した。本試験に用いたポリウレタンの構造を図2に示す<sup>[4]</sup>。

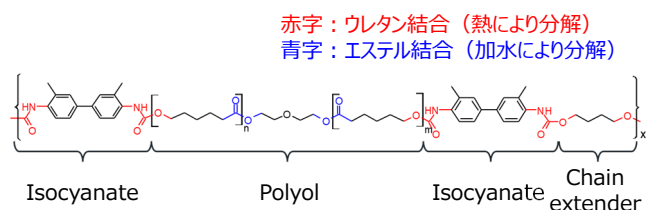


図2 ポリウレタンの構造式

### 2.2 サンプル調整

一定量の超純水をいれたポリプロピレンボトルに秤量したポリウレタンを入れ，任意温度の水に一定時間浸漬した。取り出したポリウレタンを加水劣化試験品，浸漬溶媒を加水劣化試験溶媒としてそれぞれ分析サンプルとした。

### 2.3 FT/IR測定

劣化度合いをIR吸光度で評価するため，温度-時間水準ごとの加水劣化試験品から薄膜試料（ねらい膜厚5μm）をライカ製マイクロトームを用いて切り出した。

FT/IRは日本分光（株）製の赤外分光分析装置：FT/IR-6600と顕微鏡ユニット：IRT-5200を用い，顕微IR測定を行った。薄膜試料内の8カ所で測定した吸光度の平均値を用いた。

評価にはウレタン結合由来のカルボニル基のピーク（1,697cm<sup>-1</sup>）およびポリカプロラクトン中のエステル結合由来のカルボニル基のピーク（1,743cm<sup>-1</sup>）を特性吸収として用いた。本実験で得られたポリウレタンのFT/IRスペクトルを図3に示す<sup>[5]</sup>。

### 2.4 LC-MS測定および構造解析

加水劣化試験溶媒はそのまま分析に使用し，加水劣化試験品はジメチルスルホキシド：Dimethyl sulfoxide (DMSO) に溶解し分析を行った。LC-MS分析装置はWaters製UPLC-QToFMS（LC：ACQUITY UPLC H-Class PLUS，MS：XevoG2-XS QToF）を用いた。カラムはWaters製ACQUITY BEHC18（長さ50mm，内径2.1mm，粒径1.7μm）を用いた。移動相のグラジエント条件を表1に示す。加水劣化試験溶媒に溶出した成分および加水劣化試験品の成分の精密質量測定はMSにより，構造解析にはコリジョン法を用いMS/MSを行った。コリジョン電圧は30eVに設定した。

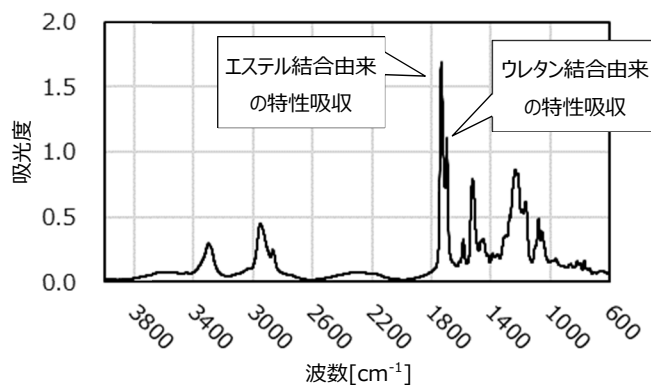


図3 エステル系ポリウレタンのIRスペクトル

表1 グラジエント条件

|                      |                      | 時間 [min] |    |    |    |
|----------------------|----------------------|----------|----|----|----|
|                      |                      | 0        | 3  | 6  | 15 |
| グラジエント<br>混合比<br>[%] | 10mM ギ酸アンモニウム<br>水溶液 | 95       | 95 | 30 | 30 |
|                      | アセトニトリル              | 5        | 5  | 70 | 70 |

### 3. 結果と考察

#### 3.1 加水劣化試験品のFT/IR分析結果

エステル結合由来のカルボニル基のIRピーク強度とウレタン結合由来のカルボニル基のIRピーク強度の浸漬温度水準に対する経過時間の変化を図4および図5に示す。エステル結合由来のIRピーク強度は70℃および80℃の温度水準ではほとんど確認されず、90℃を超えると時間経過による減少が生じた。98℃では時間経過におけるIRピーク強度の減少は顕著になった。それに対しウレタン結合由来のIRピーク強度も70℃および80℃の温度水準ではほとんど変化が生じていないが、90℃以上では時間経過とともにIRピーク強度が増加した。

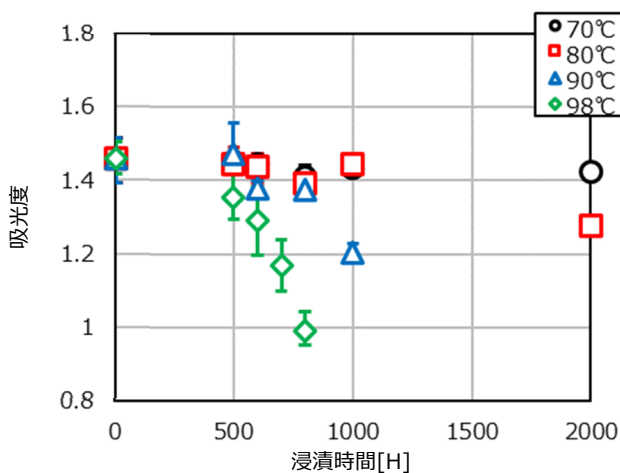


図4 エステル結合の経時変化結果

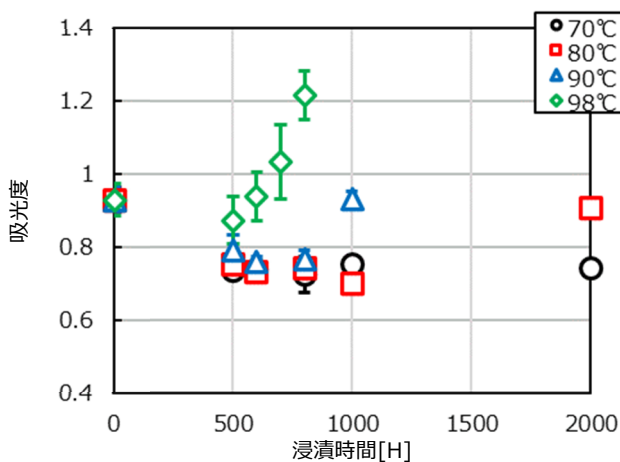


図5 ウレタン結合の経時変化結果

今回実験に用いたポリウレタンのポリオール成分は、カプロラクトンがエステル結合で重合したポリマーである。エステル結合は一般に水の存在下で加水分解を受けると考えられている。エステル結合由来のIRピークの減少は単純にポリオール成分の加水分解によると考えられる。それに対しウレタン結合由来のカルボニル基のIRピーク強度上昇についてFT/IRの原理から考察した。FT/IRは赤

外光を物質に透過させ周波数における結合特有の吸光度を吸収スペクトルとして記録する分析装置であり、吸光度は結合の濃度と物質内の光路長で決まるLambert-Beer'sの法則に従う。本実験ではマイクロームを用い厚さ一定で切り出した試験片を用いており光路長一定となるため、吸光度の上昇は物質内のウレタン結合の濃度上昇が原因と推定した。サンプル中の濃度の変化が起こる場合、サンプル内に外から物質を取り込む、サンプルのサイズが変わる膨潤や収縮が要因として挙げられる。外部から物質を取り込んだと仮定した場合、ウレタン結合を持つ物質の浸透が必要であるが、溶媒は水のため浸透してもウレタン結合の上昇は考えられない。そのため今回の濃度変化はサイズ変化（収縮）が原因と考えた。確認のため水中重量法を用い密度測定を実施した。密度測定の結果を図6に示す。時間経過にしたがい密度は上昇しており、収縮が確認された。収縮は加水分解によるポリカプロラクトン成分の分解による低分子化、低分子成分の溶媒への溶出、それに伴う体積減少によって起こったと推定した。

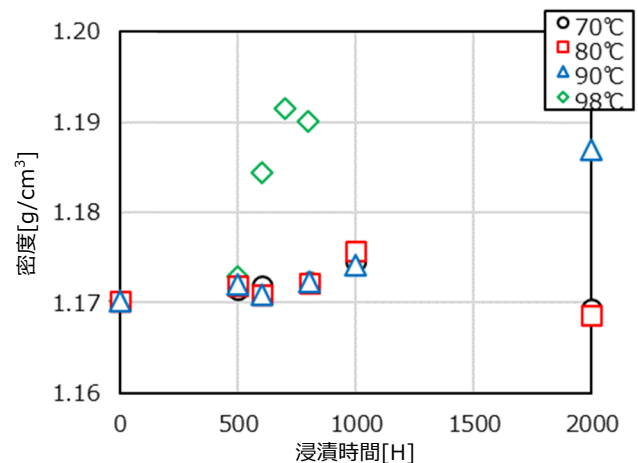


図6 密度測定結果

#### 3.2 LC-MSによる分解成分の分析

ポリウレタンの水への浸漬試験で確認された収縮はポリウレタンの加水分解に起因すると考えられ、分解した低分子のポリオールがポリウレタン外に溶出すること、ウレタン結合は分解を受けず、ウレタン結合を持つ成分が内部に留まっていることが示唆される。加水劣化試験溶媒と加水劣化試験品のLC-MSによる成分分析を行い、IR結果の正当性および分解メカニズムを考察した。

##### 3.2.1 加水劣化試験溶媒の分析結果

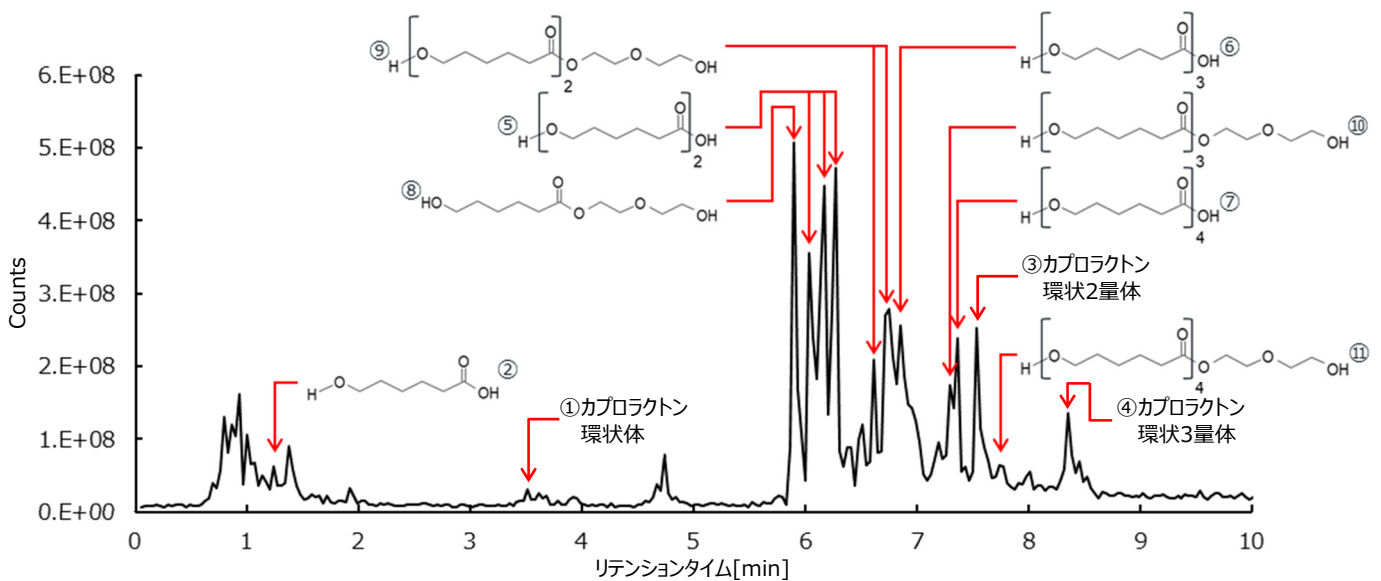
加水劣化試験溶媒へ溶出した成分分析を実施し、ポリウレタンが加水分解を受けた時の分解機構について考察した。

試験溶媒のLC-MSの分析結果を図7(a)に示す。横軸はリテンションタイム、縦軸は検出強度を示す。得られたピークに対応する化合物の同定結果を図中に表す。ポリウレタンの分解物の同定には市販のポリカプロラクトンジオールを加水劣化させた試験溶媒をリファレンスとして用いた。リファレンスのLC-MS分析結果および加水劣化で生成した化合物の推定構造を図7(b)に示す。ポリウレ

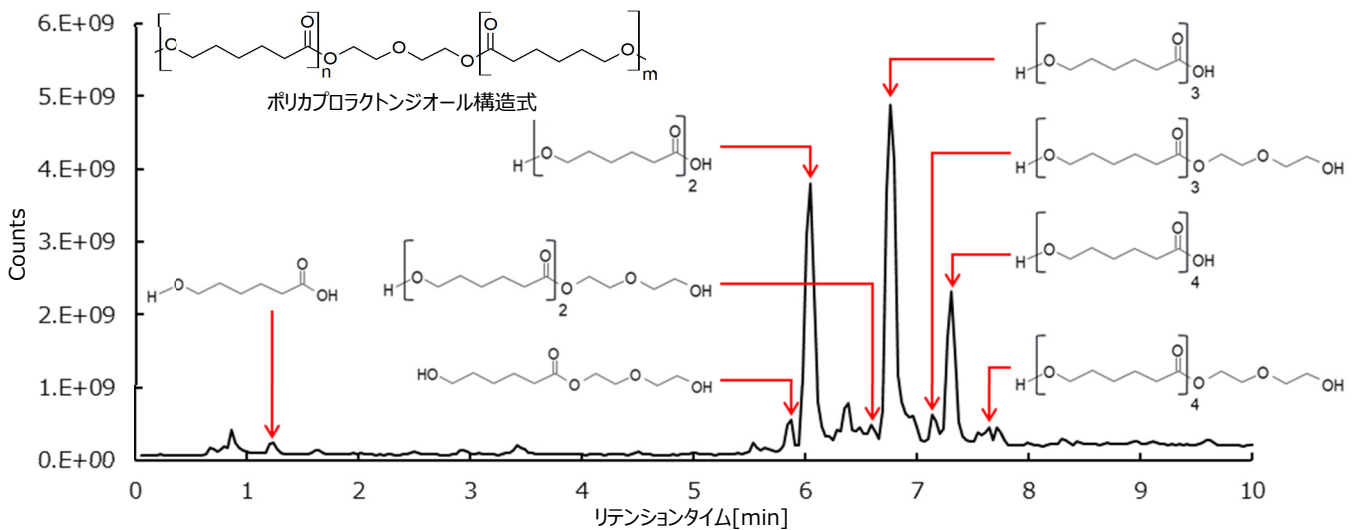
タンの分解はエステル結合の位置で生じたと考え、推定分解生成物の構造から計算した精密質量をLC-MS分析で得られた各ピークの精密質量を比較し分解生成物の同定をおこなった。検出された化合物はポリオールの原料である①ε-カプロラクトン ( $m/z114.14$ )、ε-カプロラクトンが開環し水により末端が安定化した②1-ヒドロキシヘキサン酸 ( $m/z132.16$ )。多量体として、ε-カプロラクトンの③環状2量体 ( $m/z228.28$ )、④環状3量体 ( $m/z342.43$ )、開環しヒドロキシヘキサン酸として重合した⑤直鎖2量体 ( $m/z246.30$ )、⑥直鎖3量体 ( $m/z360.44$ )、⑦直鎖4量体 ( $m/z474.58$ )、⑧ヒドロキシヘキサン酸とジエチレングリコールの反応物 ( $m/z220.26$ )、

⑨ヒドロキシヘキサン酸の2量体とジエチレングリコールの化合物 ( $m/z334.40$ )、⑩3量体とジエチレングリコールの化合物 ( $m/z448.55$ )、⑪4量体とジエチレングリコールの化合物 ( $m/z562.96$ )が検出された。ウレタン結合を含んだ化合物やウレタン結合分解化合物は確認できなかった。

ポリウレタンが加水分解し浸漬水に溶出する化合物は、ポリオールの分解物の多量体内、重合度が4以下の成分であった。水への溶解度の関係から、重合度合いが小さいものが溶け出したと考えられる。収縮はポリオールの分解物の溶出により起こったと考えられる。

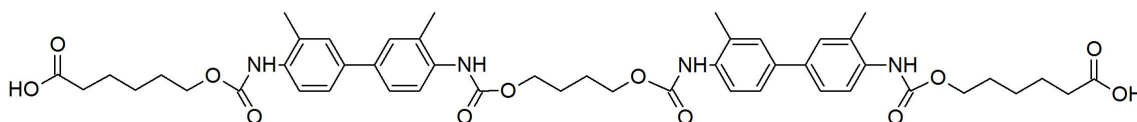


(a) 加水分解溶媒のクロマトグラム



(b) リファレンス (PCLD浸漬水) のクロマトグラム

図7 クロマトグラム (a) 加水分解溶媒 (b) リファレンス (PCLD浸漬水)

図8 推定残留成分の最小分子構造 ( $m/z$ 883.4)

### 3.2.2 加水劣化試験品の分析結果

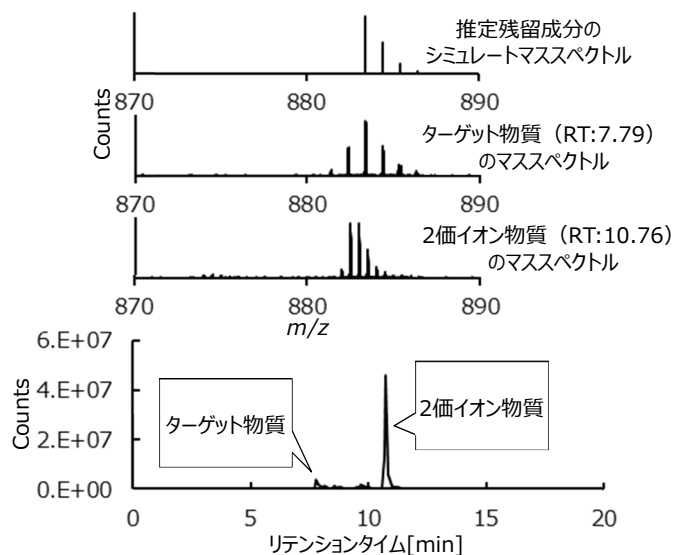
試験溶媒中にウレタン結合を有するイソシアネート由来の化合物が確認できていないことから、加水劣化試験品中に残存していると考え、加水劣化試験品の分析を実施した。イソシアネートを含み、ウレタン結合を有する最小単位の化合物をポリウレタンの構造式から推定し、この化合物を解析のターゲット化合物とした。構造式を図8に示す。試験溶媒に確認された化合物はポリオールの分解物であり、ウレタン結合を含んだ化合物やウレタン結合の分解化合物は確認されていない。したがって、最小単位のターゲット化合物が加水劣化試験品中に確認されれば、ウレタン結合の分解は生じず、劣化の主要因はポリオールのエステル結合の分解であると推定できる。加水劣化試験品の成分分析から残存成分の同定を行った。

加水劣化試験品のLC-MS分析を行い、ウレタン結合を有するターゲット化合物の質量数 ( $m/z$ 883.4) で表示したマスプロファイルを図9に示す。リテンションタイム7.79minにターゲット化合物と同じ分子量を持つピークが確認された。

このピークの化合物が図8の構造を持つ化合物か検証するため、コリジョン法を用いフラグメント解析を実施した。結果を図10に示す。解析の結果、プリカーサーイオンに対し部分構造に対応する6つのプロダクトイオンが同定された。

- ① ヘキサンのプロトン付加物 ( $m/z$ 133.1)
- ② ウレタン結合の窒素および炭素位置で切断したトリジン骨格のプロトン付加物 ( $m/z$ 239.2)
- ③ ウレタン結合のアルコール付加側で切断したトリジン骨格のプロトン付加物 ( $m/z$ 283.1)
- ④ トリジン骨格にジオールが一つ結合した化合物のプロトン付加物 ( $m/z$ 356.2)
- ⑤ トリジン骨格にヘキサ酸が一つ結合した化合物のプロトン付加物 ( $m/z$ 415.2)
- ⑥ トリジン骨格の両端にジオールとヘキサ酸がそれぞれ結合した化合物のプロトン付加物 ( $m/z$ 471.2)

これらのプロダクトイオンは図8の化合物の骨格の部分構造の質量を有しており、想定した最小単位の構造が正しいと考えられる。

図9 MIC ( $m/z$ 883.4) の解析結果



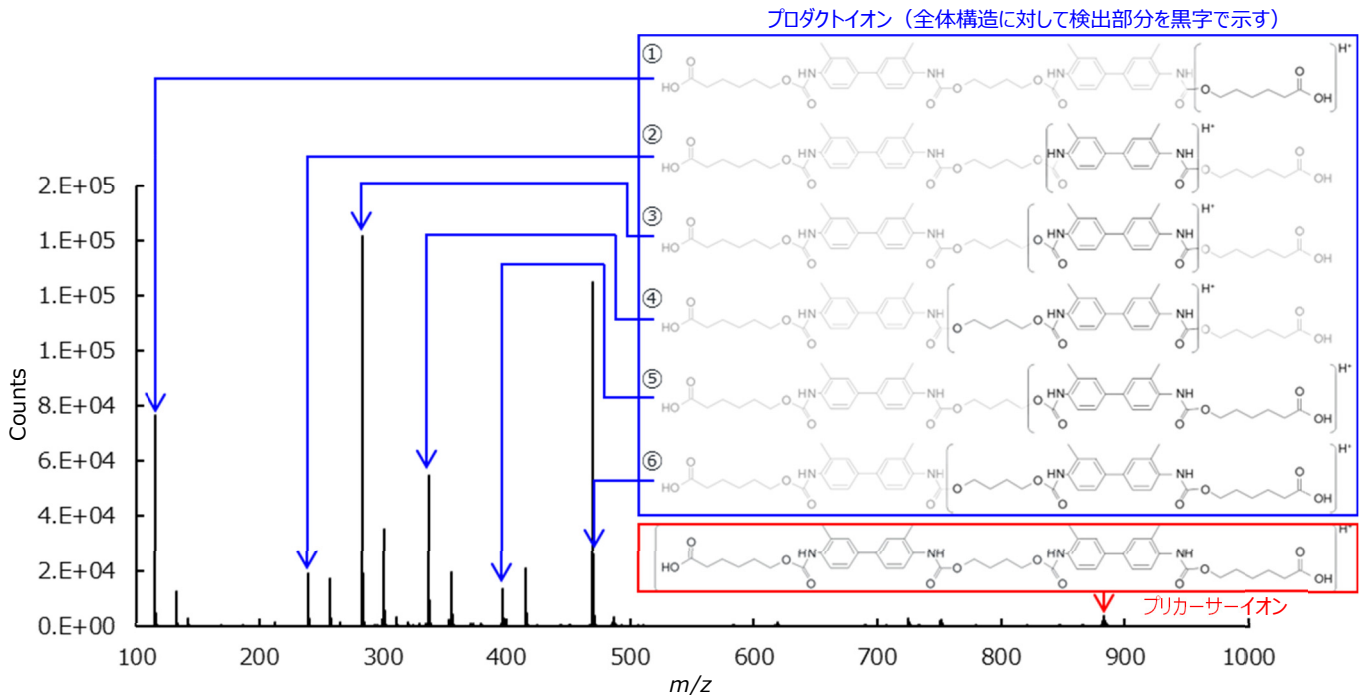


図10 構造解析結果

### 3.3 結論

加水分解溶液と加水劣化試験品の分析結果から、水環境下ではポリウレタン中のポリオールのエステル結合の加水分解が起こり、分子量の小さな分解物は溶出する。それに対しウレタン結合は分解を起こさず、ポリオール分解物の分子量の大きい化合物とウレタン結合を持つ化合物は加水劣化試験品内に残留すると考えられる。ポリオールの分解物が溶出することでエステル結合の特性吸収は減少するが、収縮を起こしたポリウレタンを厚さ一定でのIR測定した場合、ウレタン結合の濃化が見かけ上起こり、測定結果に反映されたと考える。

水の浸漬を行った加水劣化試験品の水に接する部分と接していない部分の赤外分光分析結果を図11に示す。水の影響範囲は限定的で、水が接している表面のみが加水分解を受けていると推定される。この結果はウレタン結合の増加に対する密度の増加の割合が少ないことを示唆するものである。

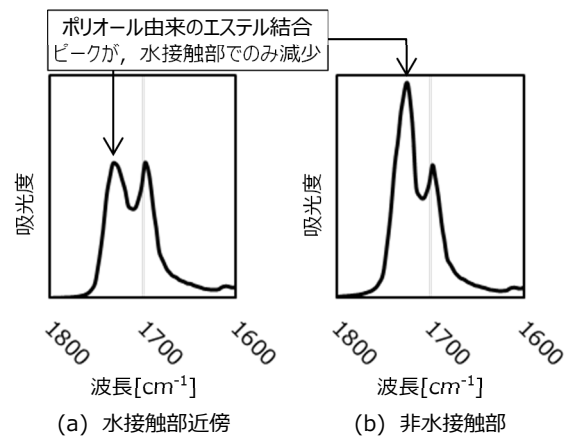


図11 赤外分光分析結果

### 4. おわりに

エステル系ポリウレタンの加水劣化は、ポリオール中のエステル結合の分解によって生じ、温度は加速要因として働く。また、ウレタン結合は分解を受けない。

ウレタン結合由来のIRピーク強度の経時的な上昇は、加水劣化の分解成分溶出が原因でポリウレタン自体が収縮し、一定膜厚で測定する場合、ウレタン結合が見かけ上濃化することにより生じた。ウレタン結合のIRピーク強度の上昇分はポリウレタンの収縮量と相関があるため、このウレタン結合のIRピーク強度の上昇量を用いて補正をかけ、より正しい劣化量を測定できる可能性がある。

## 謝辞

本研究は名古屋工業大学大学院工学研究科教授 大谷先生の学術指導のもとに実施いたしました。大谷先生には分析条件の設定や分析結果の解釈において丁寧なご指導をいただきました。また、本論文は第28回高分子分析討論会にてポスター発表を行った内容をまとめたものであり、発表指導および本論文の結果の考察において名古屋工業大学大学院工学研究科教授北川先生の指導をいただきました。両先生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] 馬上 生, 秋元 治人, 大谷 肇, “エステル系ポリウレタンの加水劣化状態のIRおよびLC-MSによる検証”, 第28回高分子分析討論会 講演プログラム, 2023年, p.4 I-06
- [3] 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, 2019年, p.187-188
- [4] 米森 重明, 笹倉 英史, 田口 久美子, “エステル系ポリウレタンのピリジンによるウレタン結合の選択的分解”, 分析化学, 1992年, 41巻, 12号, p.655-658
- [5] 加藤 信子, 原田 美奈子, “ポリウレタンの分析”, 日本接着学会誌, 2004年, 40巻, 6号, p.234-240

## 筆者紹介



Shou Magami

馬上生<sup>まがみ しょう</sup> 2019年, コマツ入社.  
生産本部 生産技術開発センタ所属



Haruhito Akimoto

秋元治人<sup>あきもと じゅん</sup> 1989年, コマツ入社.  
生産本部 生産技術開発センタ所属

## 【筆者からひと言】

建設機械は過酷な環境で稼働するため、部品に使われる樹脂材料は短い時間で劣化を起こすことがある。そのため、対策の一つとして耐久性の高い樹脂を選択することになる。しかし、樹脂の選定においては問題の起こった劣化機構が明確でないと樹脂の選定や評価ができない。劣化判定や寿命予測のような案件に対し、分解メカニズムを明らかにする分析技術を自らのものとし、材料特性の評価技術を向上させ、品質問題解決に貢献していきたいと考える。