

# ポリウレタンの構造解析

(株) 東ソー分析センター  
岸脇 雅人

0

## 発表内容

1. ポリウレタンとは
2. 分析事例紹介
  - 2-1. イソシアネートの分析事例
  - 2-2. ポリオールの分析事例
  - 2-3. ポリウレタンの分析事例
3. まとめ

1

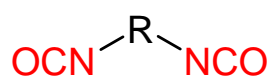
## 発表内容

1. ポリウレタンとは
2. 分析事例紹介
  - 2-1. イソシアネートの分析事例
  - 2-2. ポリオールの分析事例
  - 2-3. ポリウレタンの分析事例
3. まとめ

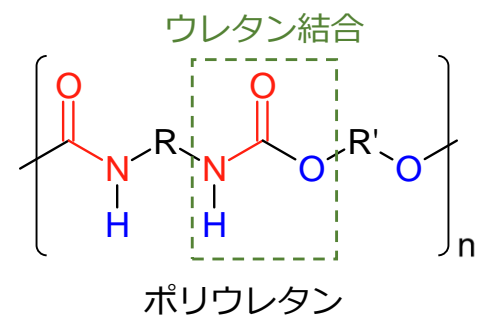
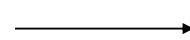
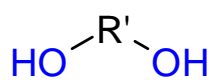
2

## ポリウレタンとは

分子構造内にウレタン結合を有するポリマー  
イソシアネートとポリオールの反応により合成される



+



(ポリ) イソシアネート

例.

MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート)  
TDI (トリレンジイソシアネート)  
HDI (ヘキサメチレンジイソシアネート)  
IPDI (イソホロンジイソシアネート)  
水添MDI

ポリオール

例.

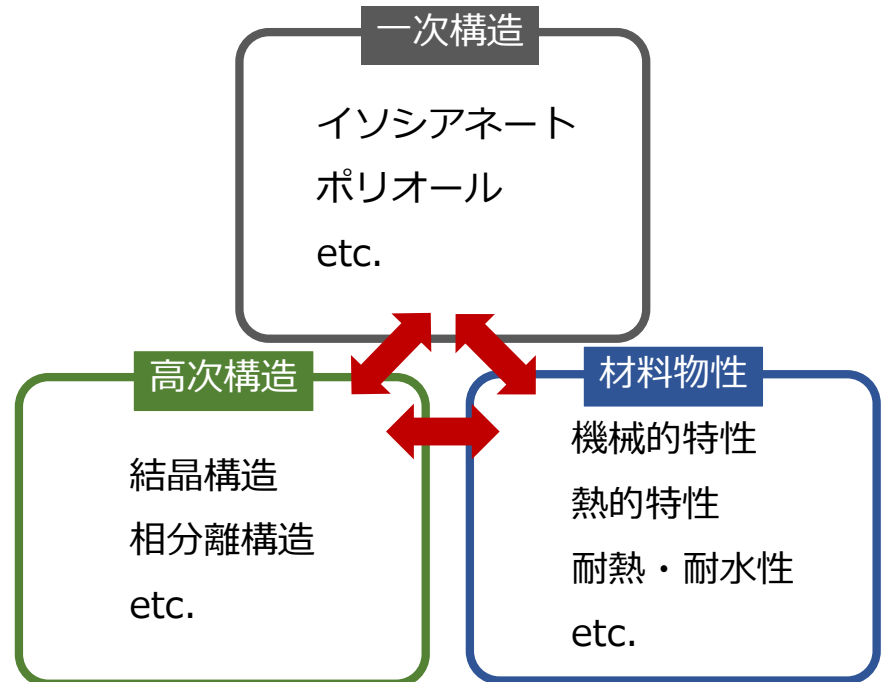
ポリエーテルポリオール  
ポリエステルポリオール  
ポリカプロラクトンポリオール  
ポリカーボネートポリオール

3

## ポリウレタンの特徴

イソシアネートとポリオールが多様性ゆえ、幅広く構造・物性の制御が可能

原料	分子構造	
イソシアネート	イソシアネート種・比率	
	異性体比	
	分子量分布	
ポリオール	ポリオール種	
	ポリエーテル	数、比率
		共重合比 (PO/EO)
		1級/2級OH基比
		開始剤
		分子量、分子量分布
	ポリエステル、 ポリカーボネート	グリコール種、比率
		ジカルボン酸種、比率
		分子量、分子量分布



4

## ポリウレタンの分子構造と分析方法

原料	分子構造	分析方法の例	
イソシアネート	イソシアネート種	加水分解-NMR・GC、Py-GC/MS	
	異性体比	加水分解-NMR・GC	
	分子量分布	加水分解-GPC	
ポリオール	ポリオール種		
	ポリエーテル	数、比率	加水分解-GPC・ESI/MS
		共重合比 (PO/EO)	加水分解-NMR
		1級/2級OH基比	加水分解-NMR
		開始剤	加水分解-NMR・ESI/MS
		分子量、分子量分布	加水分解-GPC
	ポリエステル、 ポリカーボネート	グリコール種、比率	加水分解-NMR・GC/MS、反応熱分解GC/MS
		ジカルボン酸種、比率	加水分解-NMR・GC/MS、反応熱分解GC/MS
		分子量、分子量分布	NMR、ピリジン分解-GPC

イソシアネート、ポリオール、ポリウレタン分析事例の一部を紹介

5

## 発表内容

### 1. ポリウレタンとは

### 2. 分析事例紹介

#### 2-1. イソシアネートの分析事例

#### 2-2. ポリオールの分析事例

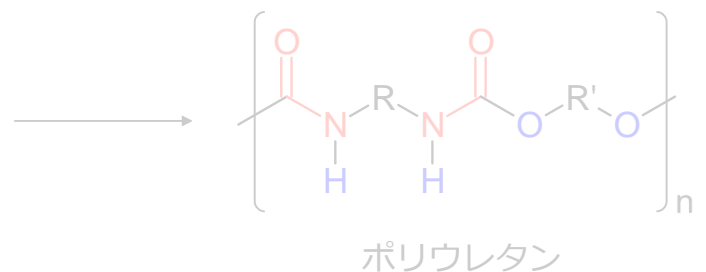
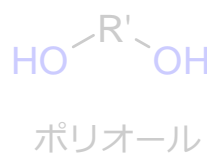
#### 2-3. ポリウレタンの分析事例

### 3. まとめ

6

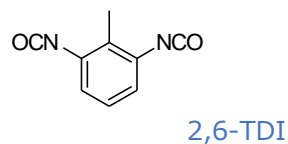
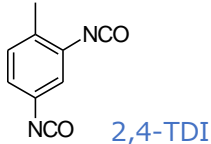
## イソシアネートについて

2官能以上のイソシアネート (NCO) 基を有する化合物

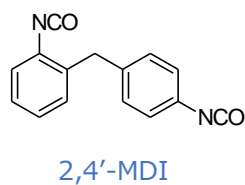
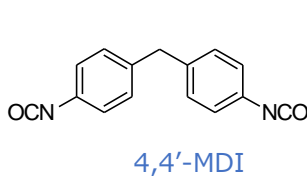


### 芳香族系

#### ■ TDI

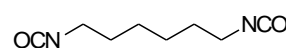


#### ■ MDI

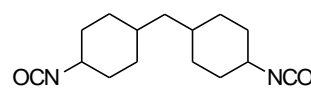


### 脂肪族系

#### ■ HDI

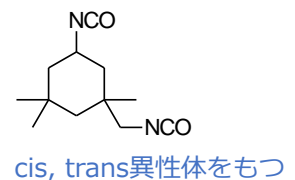


#### ■ 水添MDI



4,4'-、2,4'-、2,2'-、  
cis-cis、cis-trans、trans-trans異性体をもつ

#### ■ IPDI

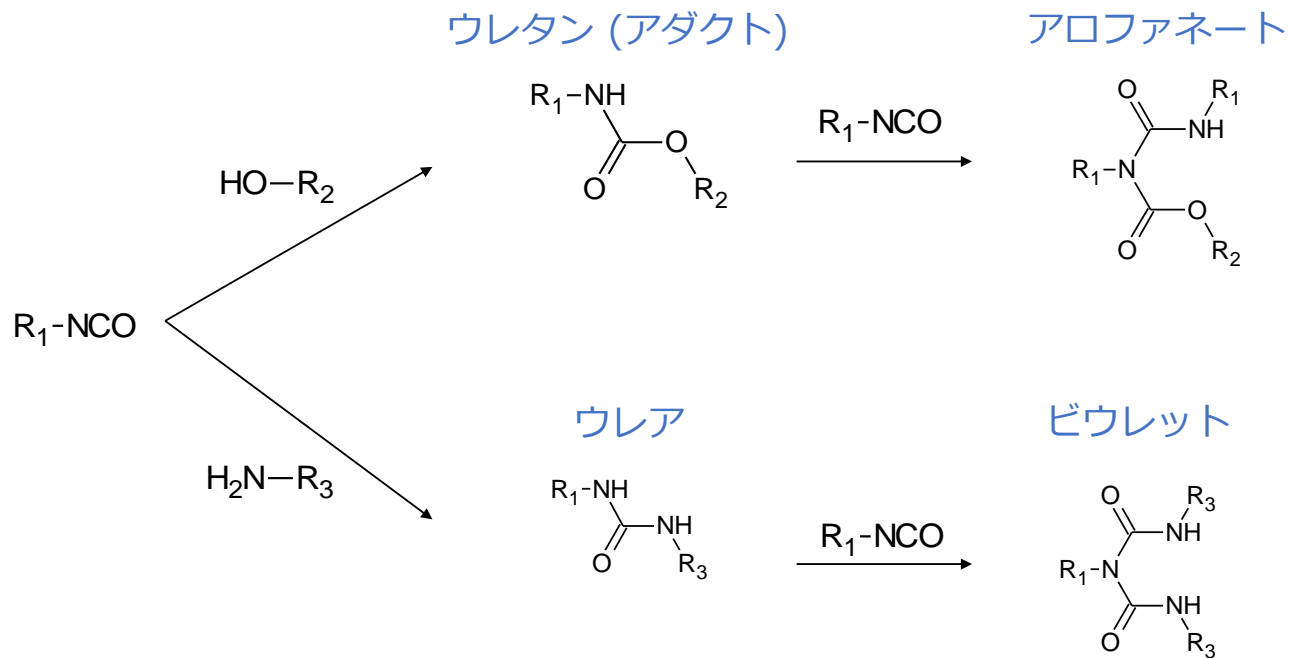


7

### イソシアネート変性体①

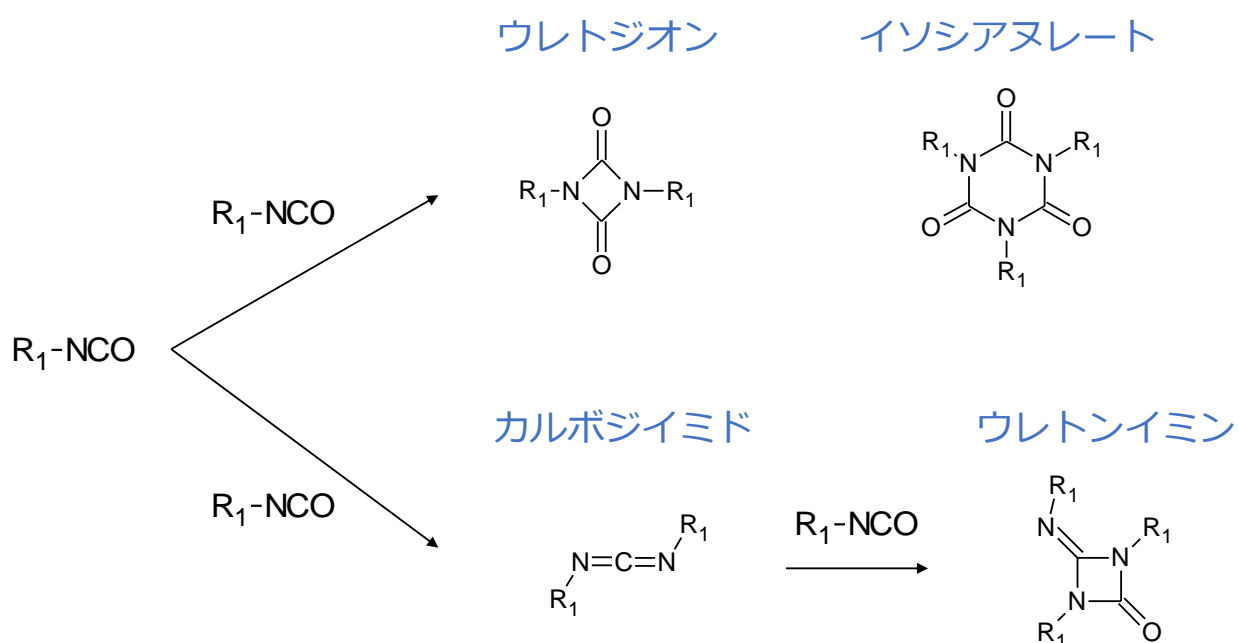
イソシアネート化合物の変性体（誘導体）も使用される

- ・ポリオール、アルコール、アミンとの反応により変性したもの



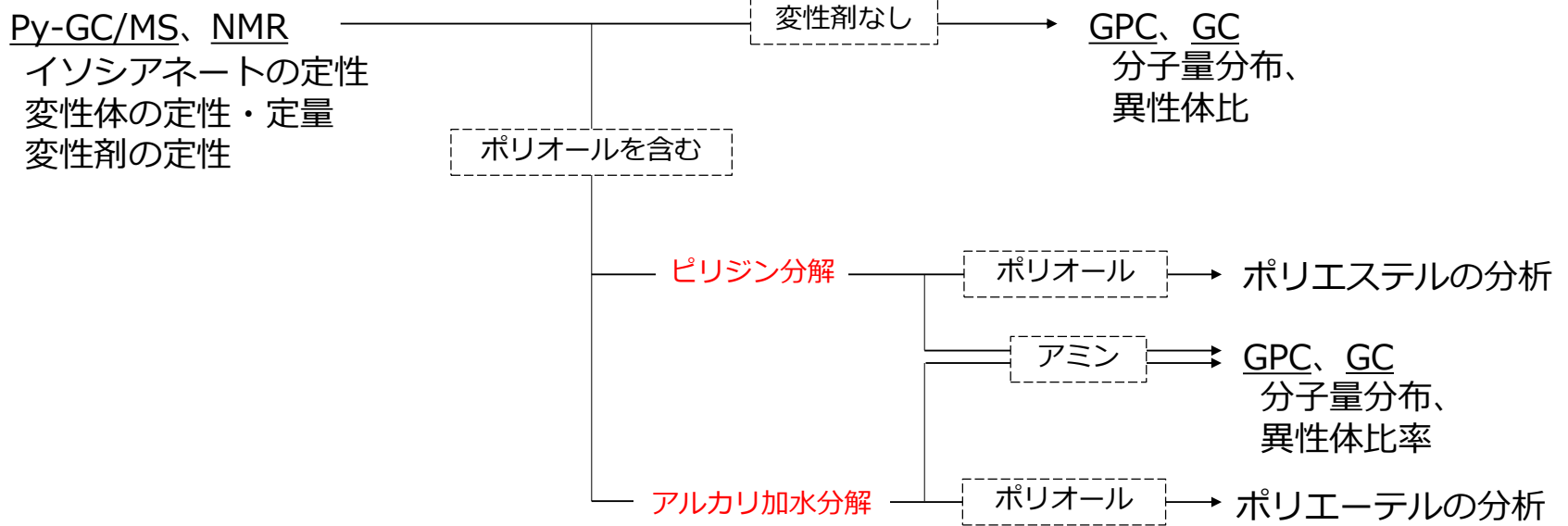
### イソシアネート変性体②

- ・イソシアネート同士の反応により変性したもの



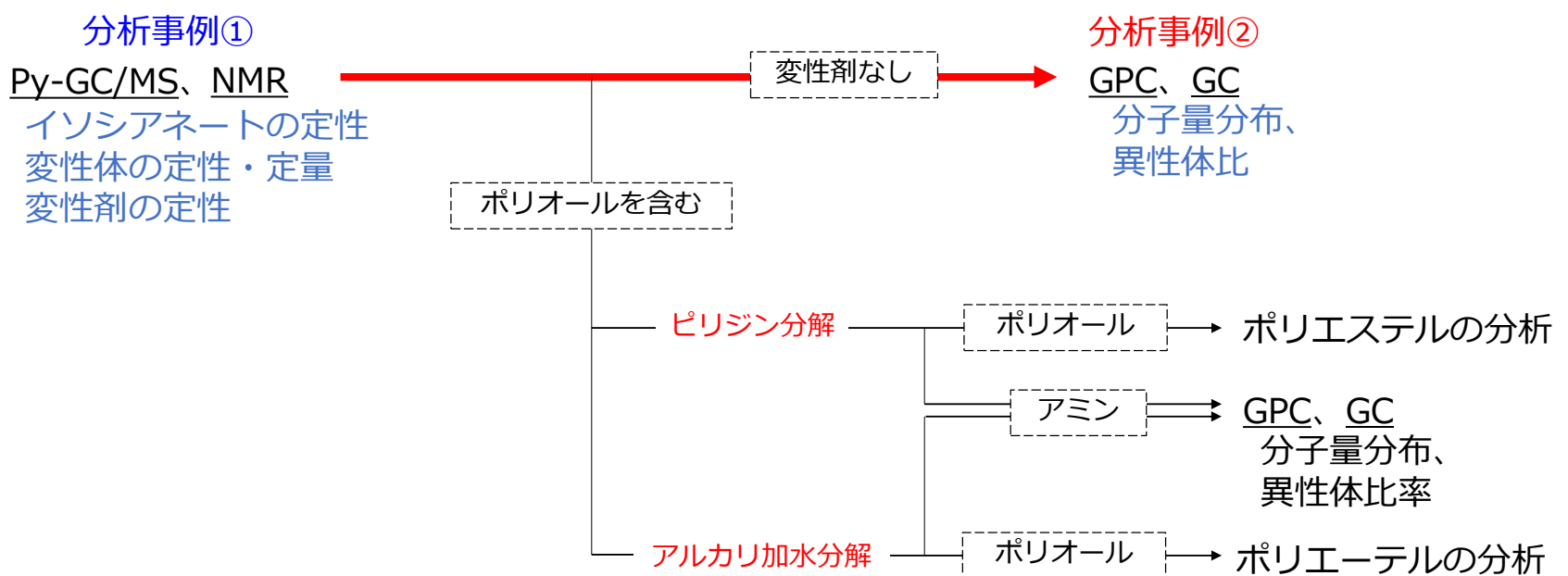
## イソシアネートの分析方法

<分析フローの例>



## イソシアネートの分析方法

<分析フローの例>

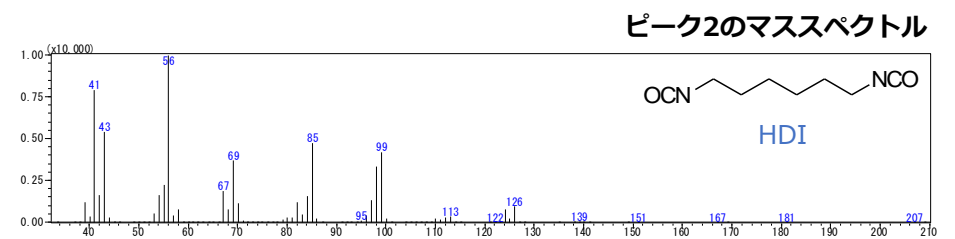
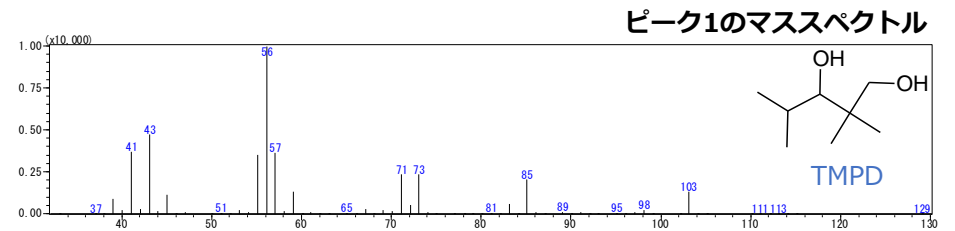
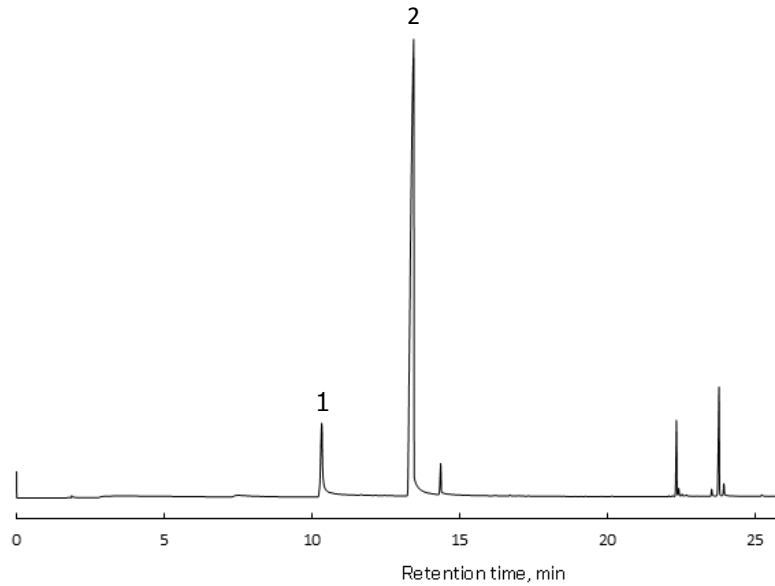


## イソシアネートの分析事例①

### 塗料用イソシアネート硬化剤の分析事例

分析内容：イソシアネート種、変性剤種、変性体の構造（熱分解GC/MS、NMR）

#### ■ 熱分解GC/MS分析結果（熱分解温度：300℃）



ピーク1：TMPD（2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール）  
 = 変性剤

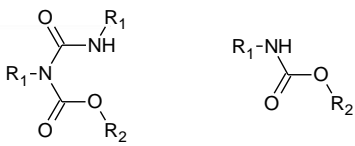
ピーク2：HDI  
 = イソシアネート

## イソシアネートの分析事例①

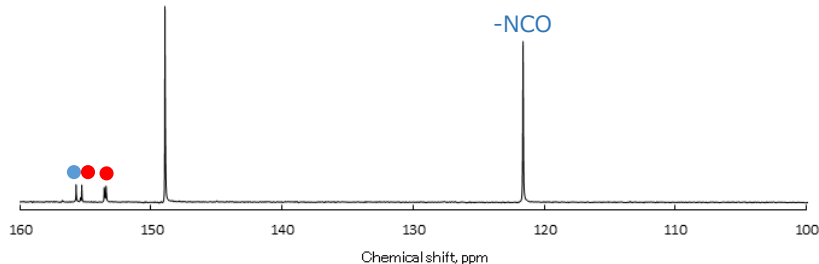
### 塗料用イソシアネート硬化剤の分析事例

分析内容：イソシアネート種、変性剤種、変性体の構造（熱分解GC/MS、NMR）

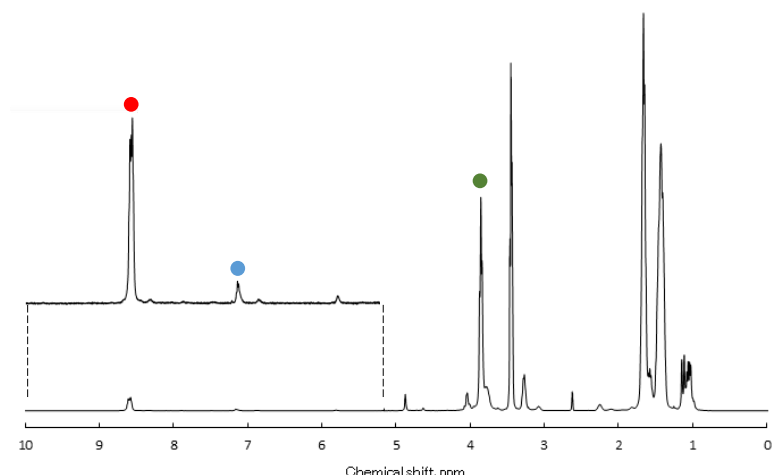
#### ■ <sup>13</sup>C-NMR分析結果



● アロファネート ● ウレタン ● イソシアヌレート



#### ■ <sup>1</sup>H-NMR分析結果



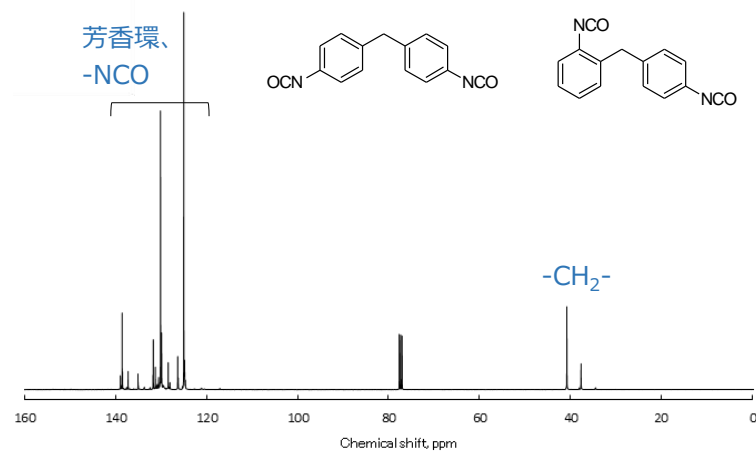
アロファネート、ウレタン、イソシアヌレート構造を有することが分かった

## イソシアネートの分析事例②

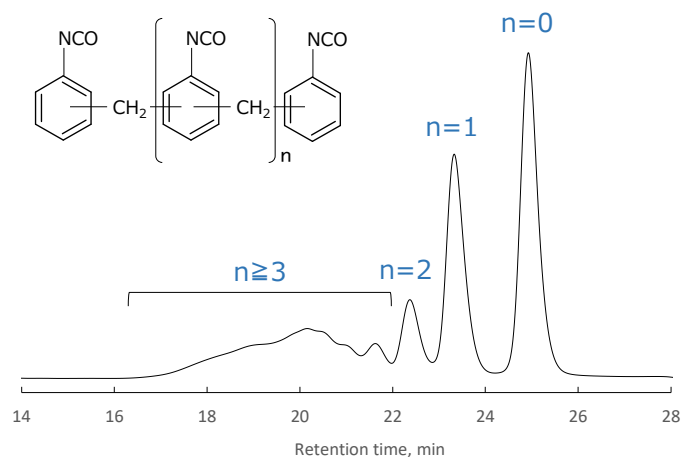
### 海外製イソシアネートの分析事例

分析内容：イソシアネート種（ $^{13}\text{C}$ -NMR）、分子量分布（GPC）

#### ■ $^{13}\text{C}$ -NMR分析結果



#### ■ GPC分析結果



$^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルより、イソシアネートはMDI、変性剤は未含と推定  
分子量分布を有することから、ポリメリックMDIであることが分かった

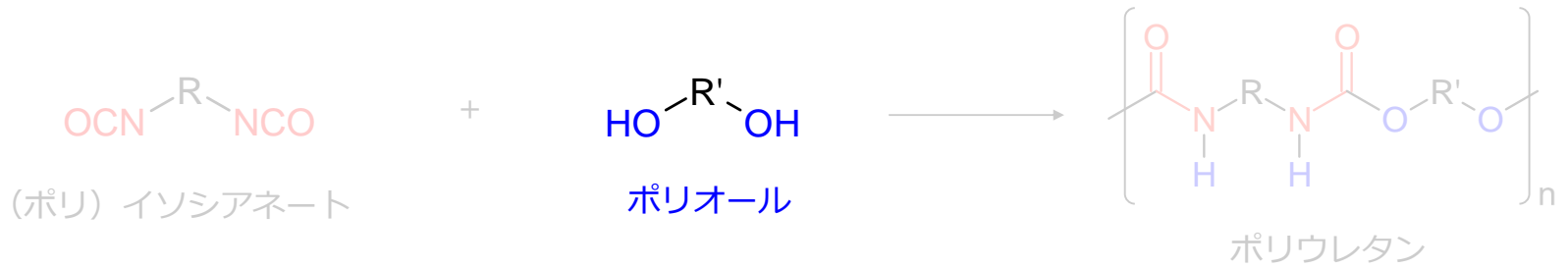
## 発表内容

1. ポリウレタンとは
2. 分析事例紹介
  - 2-1. イソシアネートの分析事例
  - 2-2. ポリオールの分析事例
  - 2-3. ポリウレタンの分析事例
3. まとめ

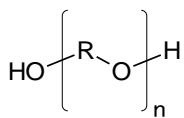


## ポリオールについて

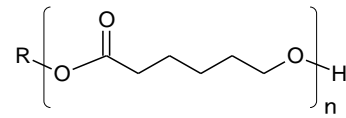
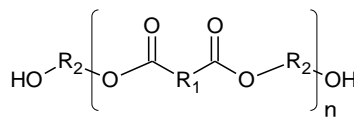
2官能以上の水酸基（OH基）を有する高分子化合物



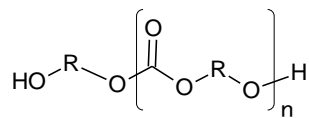
■ ポリエーテルポリオール



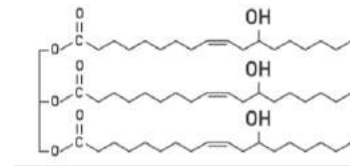
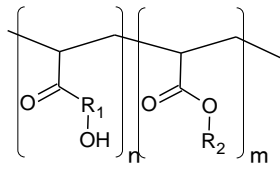
■ ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール



■ ポリカーボネートポリオール

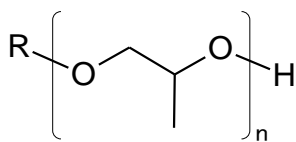


■ アクリルポリオール  
 ■ 植物油系ポリオール



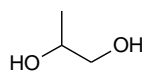
## ポリエーテルポリオール

PPG (ポリプロピレングリコール)

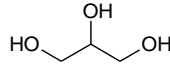


多価アルコール、アミンを開始剤とした、プロピレンオキシド（PO）の重合により作られる  
 さらにエチレンオキシド（EO）を共重合した製品も存在する

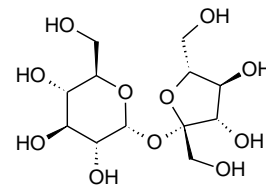
■ 開始剤の例



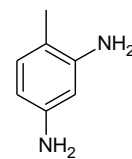
プロピレングリコール  
 (2官能)



グリセリン  
 (3官能)



スクロース  
 (8官能)



2,4-TDA  
 (4官能)

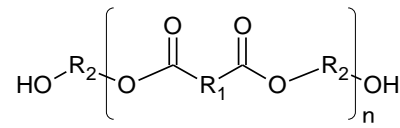
他にも

PTMG (ポリテトラメチレングリコール)

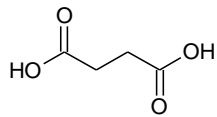
POP (ポリマーポリオール) 等が挙げられる

## ポリエステルポリオール

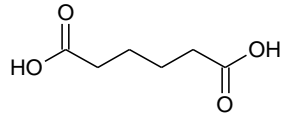
ジカルボン酸とグリコールの重縮合で作られる



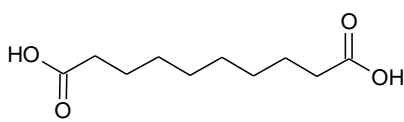
### ■ ジカルボン酸の例



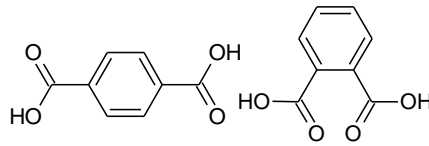
コハク酸



アジピン酸

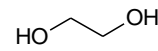


セバシン酸

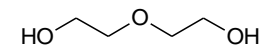


フタル酸

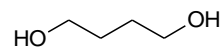
### ■ グリコールの例



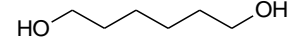
エチレングリコール



ジエチレングリコール

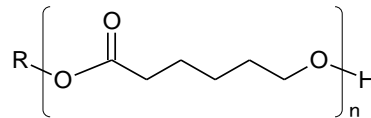


1,4-ブタンジオール



1,6-ヘキサンジオール

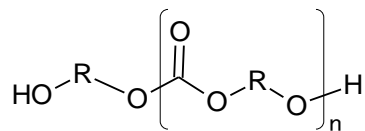
ポリカプロラクトンポリオール  
 カプロラクトンの開環重合で作られる



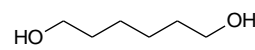
## その他

ポリカーボネートポリオール

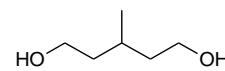
グリコールとジアルキルカーボネートの交換反応で作られる



### ■ グリコールの例



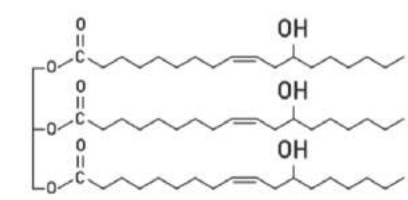
1,6-ヘキサンジオール



3-メチル-1,5-ペンタンジオール

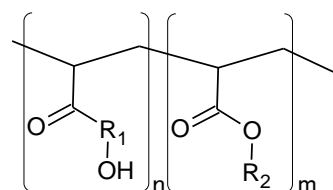
植物油系ポリオール

例. ひまし油



リシノール酸等からなるトリグリセリド

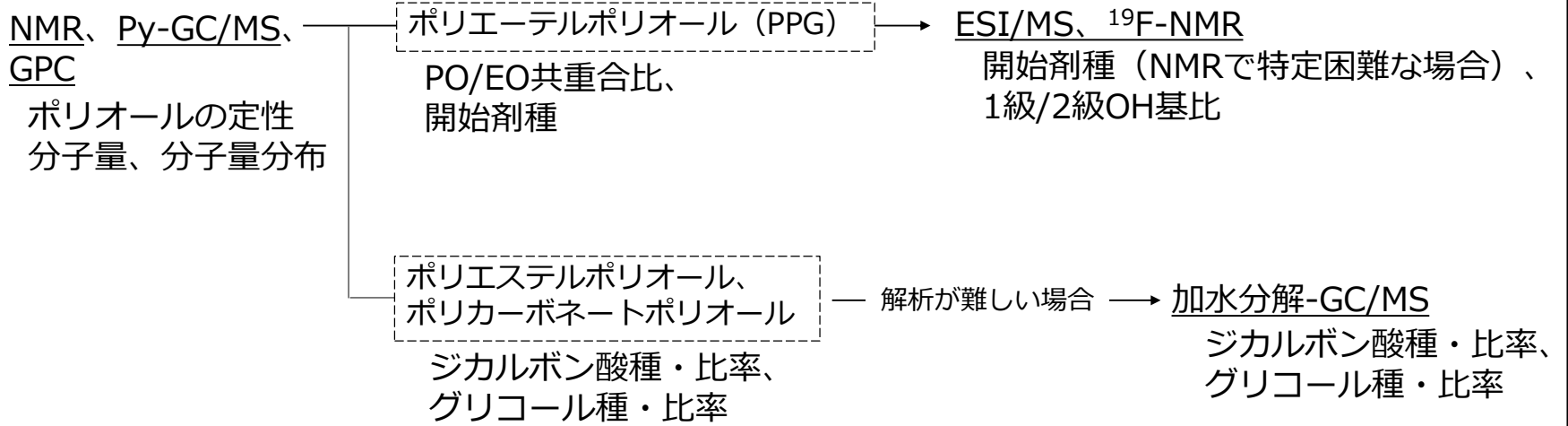
アクリルポリオール



複数のアクリル（メタクリル）モノマー種からなる

## ポリオールの実験方法

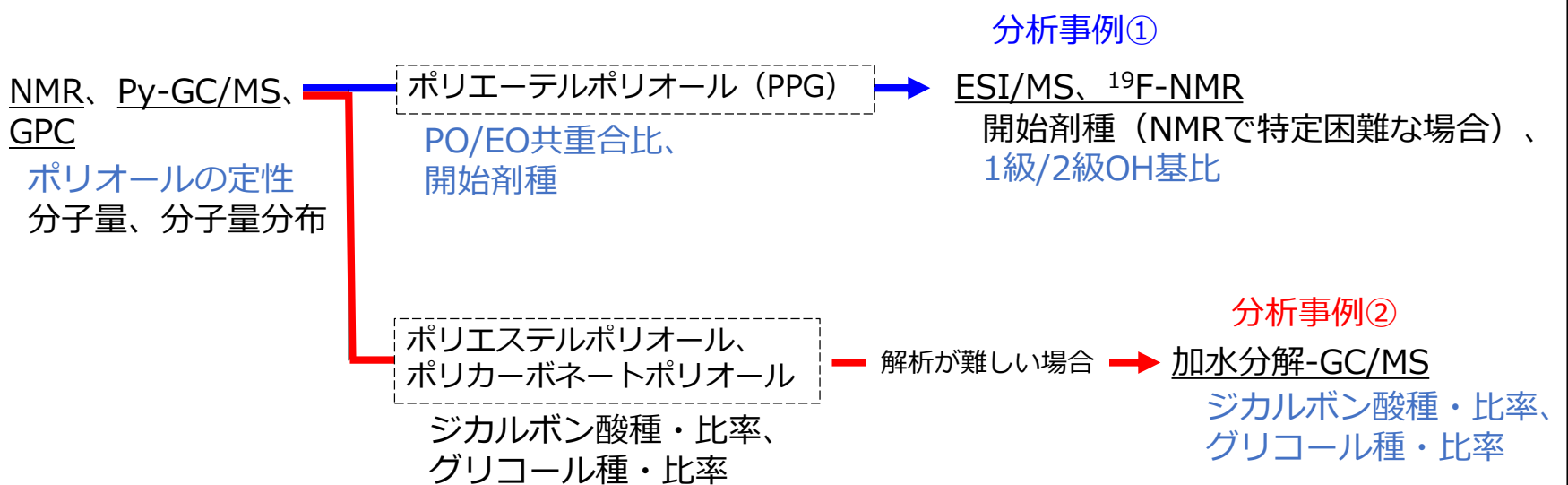
<分析フローの例>



20

## ポリオールの実験方法

<分析フローの例>



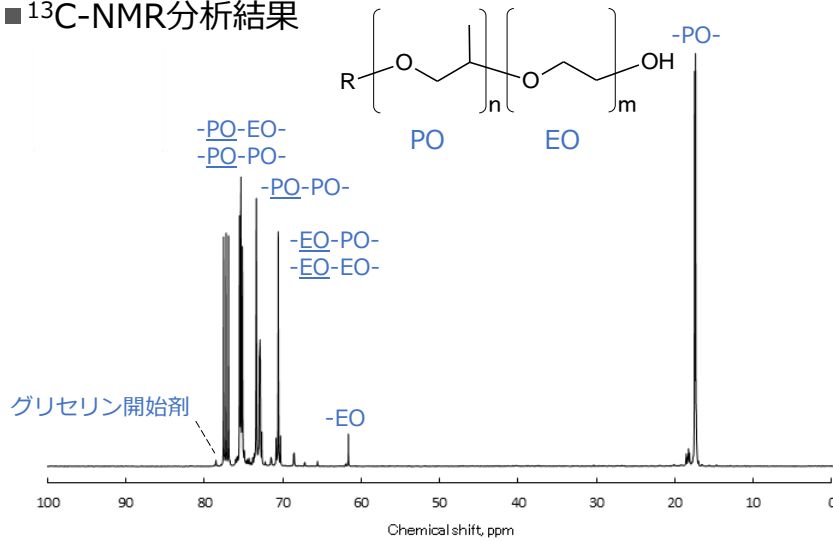
21

## ポリオール分析事例①

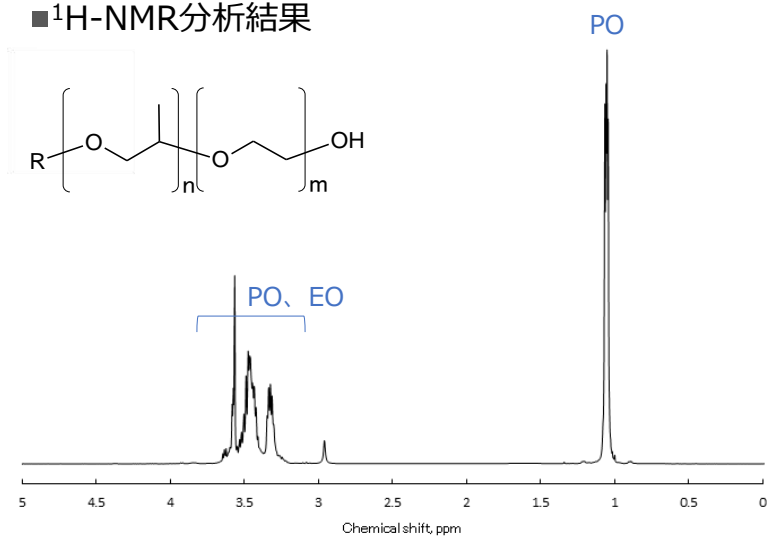
### ポリエーテルポリオール (PPG) の分析事例

分析内容：開始剤種、PO/EO共重合比、1級/2級OH基比 ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ -NMR)

#### ■ $^{13}\text{C}$ -NMR分析結果



#### ■ $^1\text{H}$ -NMR分析結果



グリセリン開始の3官能PPG (PO/EO共重合体) と推定  
ピーク面積比から共重合比も解析可能 (PO/EO=87/13 wt%)

22

## ポリオール分析事例①

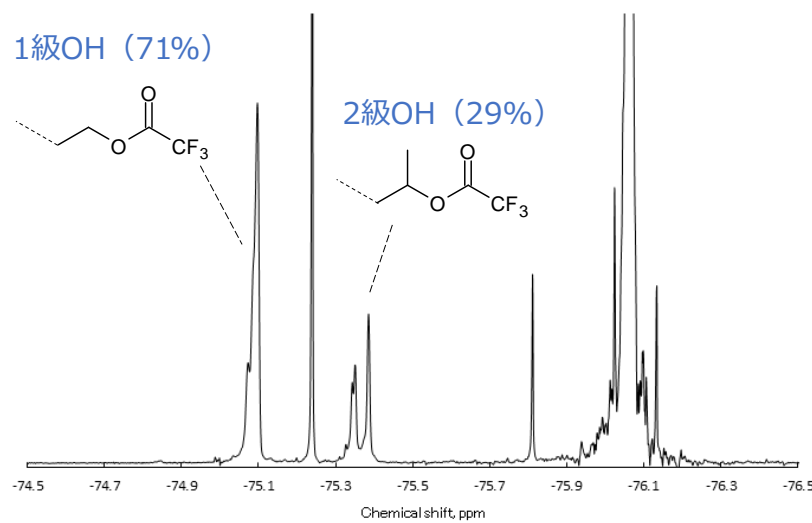
### ポリエーテルポリオールの分析事例

分析内容：ポリオール種、開始剤種、PO/EO共重合比、1級/2級OH基比 ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ -NMR)

#### ■ $^{19}\text{F}$ -NMR分析結果

無水トリフルオロ酢酸でエステル化後、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析

→ ピーク面積比より1級/2級OH基の比率を算出可能<sup>1)</sup>



1) 米森, 島田: 高分子論文集, 60, 4, 169-175 (2003)

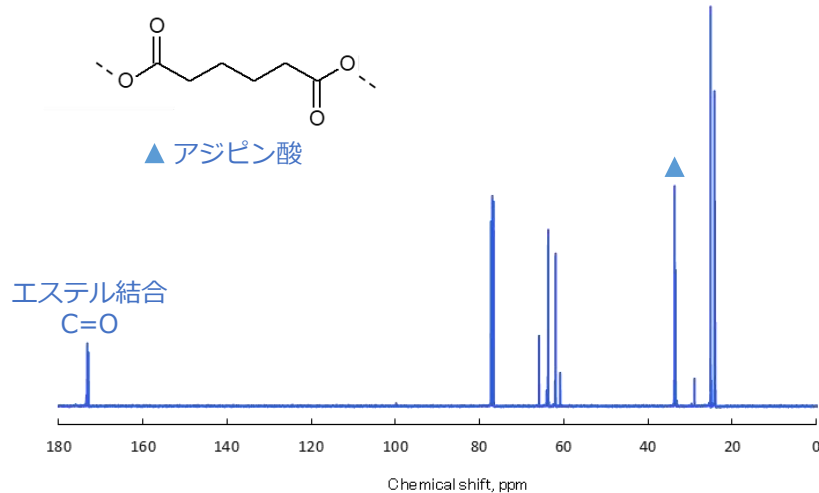
23

## ポリオール分析事例②

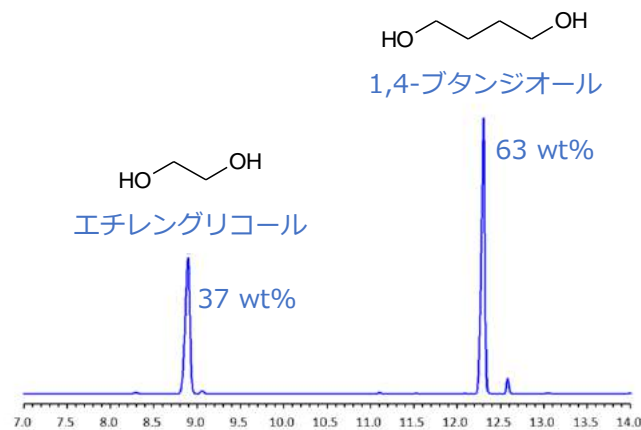
### ポリエステルポリオールの分析事例

分析内容：ジカルボン酸・グリコール種 ( $^{13}\text{C}$ -NMR、加水分解-GC/MS)

#### ■ $^{13}\text{C}$ -NMR分析結果



#### ■ 加水分解-GC/MS分析結果 (グリコール成分)



多数の化合物を含む場合、スペクトルが複雑化し帰属が難しいことも  
→ 加水分解-GC/MS法を併用し、より正確に定性可能 (共重合比も算出可能)

24

## 発表内容

1. ポリウレタンとは
2. 分析事例紹介
  - 2-1. イソシアネートの分析事例
  - 2-2. ポリオールの分析事例
  - 2-3. **ポリウレタンの分析事例**
3. まとめ

25

## ポリウレタンの分析方法

ポリウレタンの分析方法は大きく二通りに分けられる

### ①試料を直接分析する方法

#### ■ 分析方法の例

- ・ 熱分解GC/MS
- ・ 固体NMR
- ・ 溶液NMR※
- ・ GPC※

※架橋を有する不溶なポリウレタンでは分析不可

○ 利点：手間をかけずに大まかな構造情報が得られる

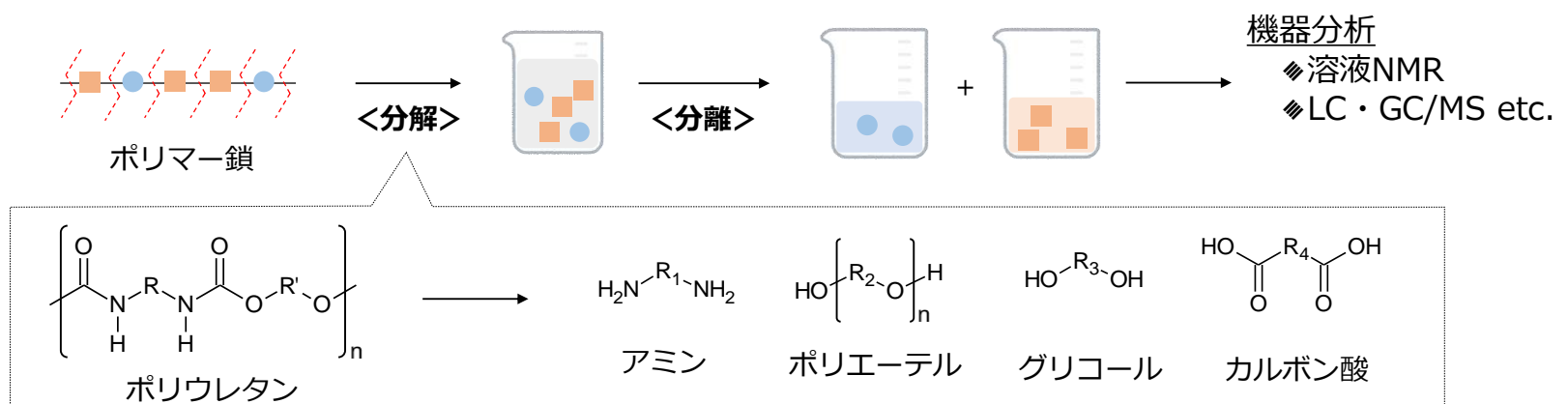
× 欠点：得られる情報量は限られる（例. PPGが複数含まれるかまでは分からない、等）

26

## ポリウレタンの分析方法

ポリウレタンの分析方法は大きく二通りに分けられる

### ②試料を化学分解後、分解物を分析する方法



○ 利点：溶液NMRやGC、LC等を用いた詳細な解析が可能

× 欠点：分析を行うまでに手間がかかる（長い反応時間、成分毎に分離する工程）

目的に応じて方法を使い分けることが望ましい

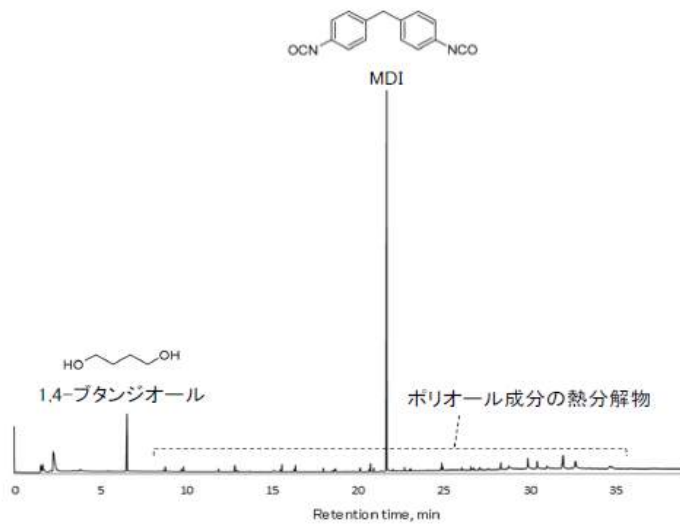
27

## ポリウレタンの分析事例①

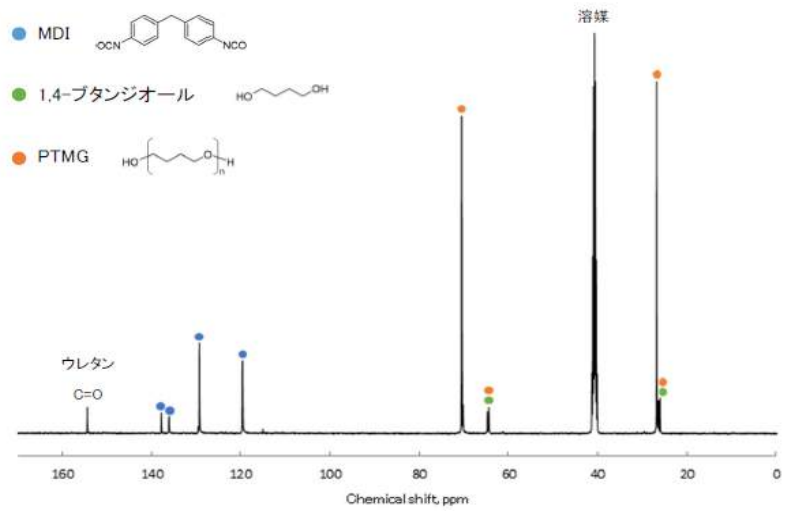
### TPUの分析事例

分析内容：イソシアネート、ポリオール種（熱分解GC/MS、NMR）

#### ■ 熱分解GC/MS分析結果



#### ■ <sup>13</sup>C-NMR分析結果



MDI、PTMG、1,4-ブタンジオールからなるTPUと推定された

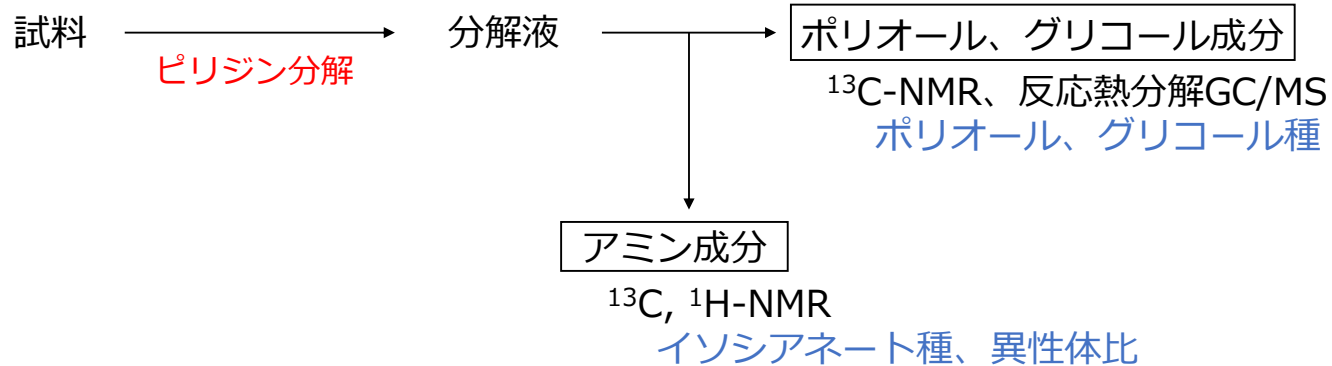
28

## ポリウレタンの分析事例②

### 市販ウレタンマスクの分析事例

溶媒に不溶であったため、ピリジン分解後<sup>2)</sup>、成分毎に分離し分析

#### 分析フロー



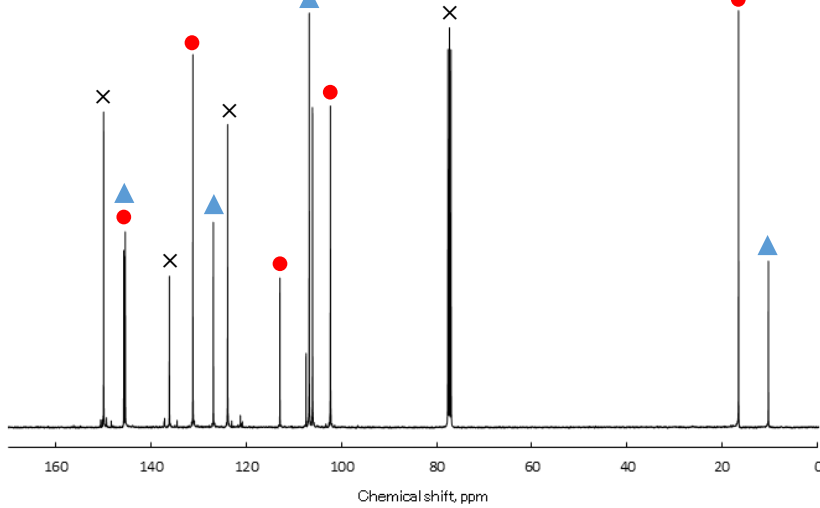
2) ウレタン結合のみを選択的に分解する方法（ただし、芳香族イソシアネートとのウレタン結合のみ）  
米森, 笹倉, 田口: 分析化学, 41, 655-658 (1992)

29

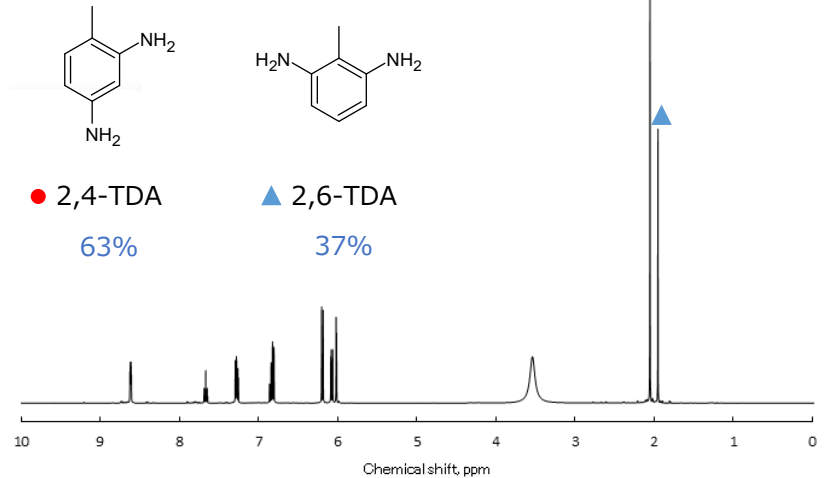
## ポリウレタンの分析事例②

### アミン成分の分析

#### ■<sup>13</sup>C-NMR分析結果



#### ■<sup>1</sup>H-NMR分析結果



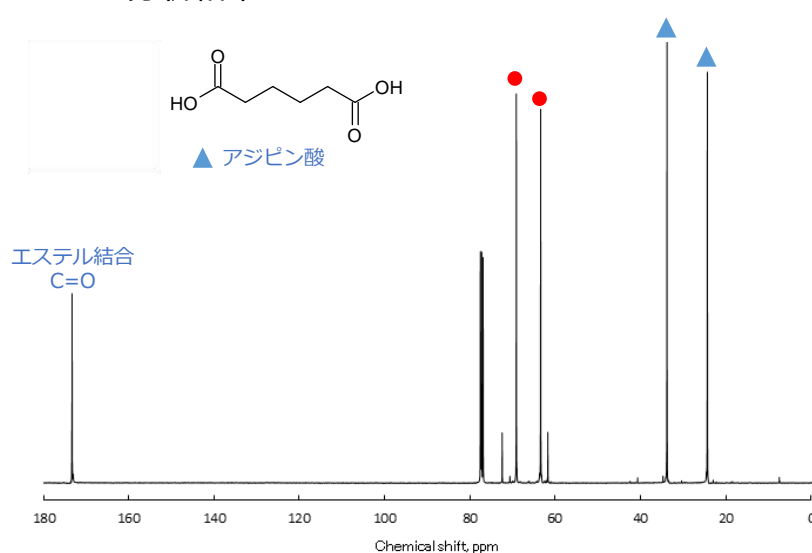
2,4-TDA、2,6-TDA（トリレンジアミン）由来のピークを検出  
= 2,4-TDI、2,6-TDIが使用されていることが分かった  
ピーク面積比から比率も算出可能（T-65相当）

30

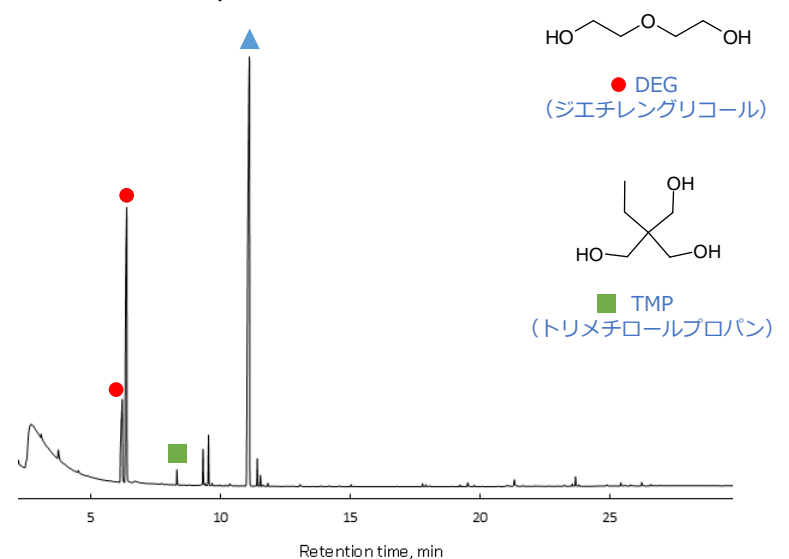
## ポリウレタンの分析事例②

### ポリオール、グリコール成分の分析

#### ■<sup>13</sup>C-NMR分析結果



#### ■反応熱分解GC/MS分析結果



<sup>13</sup>C-NMRスペクトルよりアジピン酸系のポリエステルである事を確認  
反応熱分解GC/MSよりDEG、TMPを検出

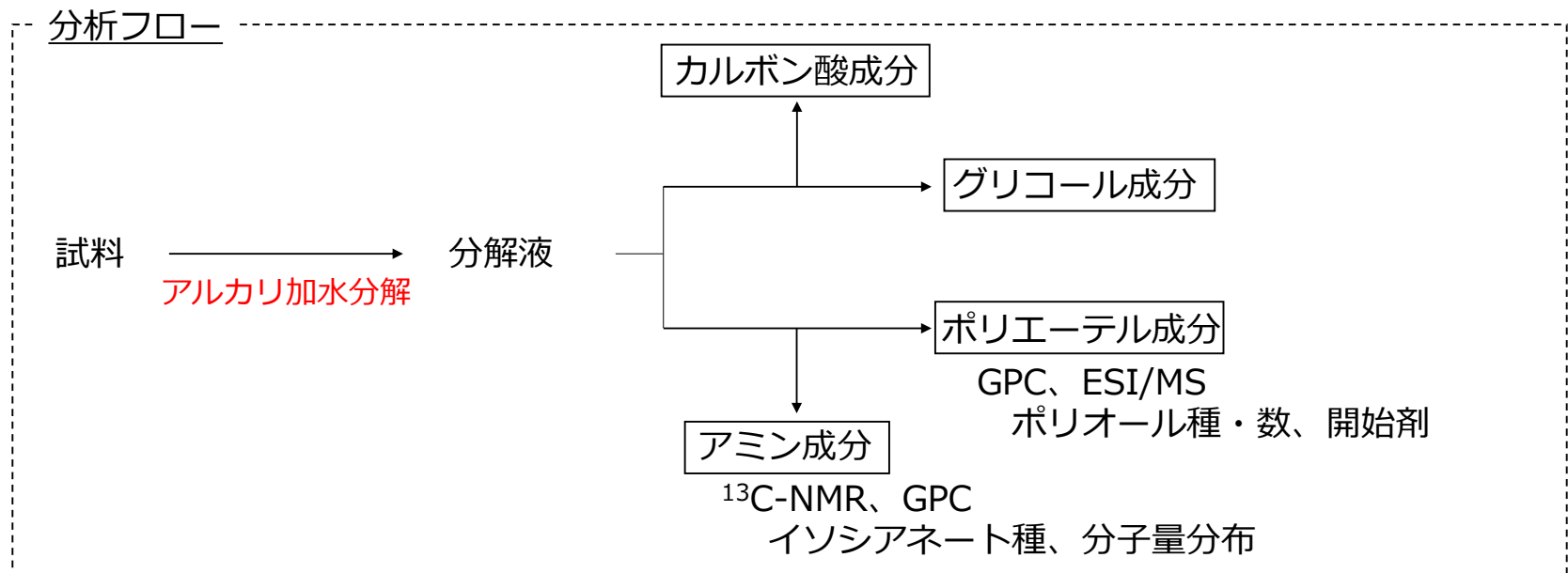
31



### ポリウレタンの分析事例③

#### 硬質ウレタンフォームの分析事例

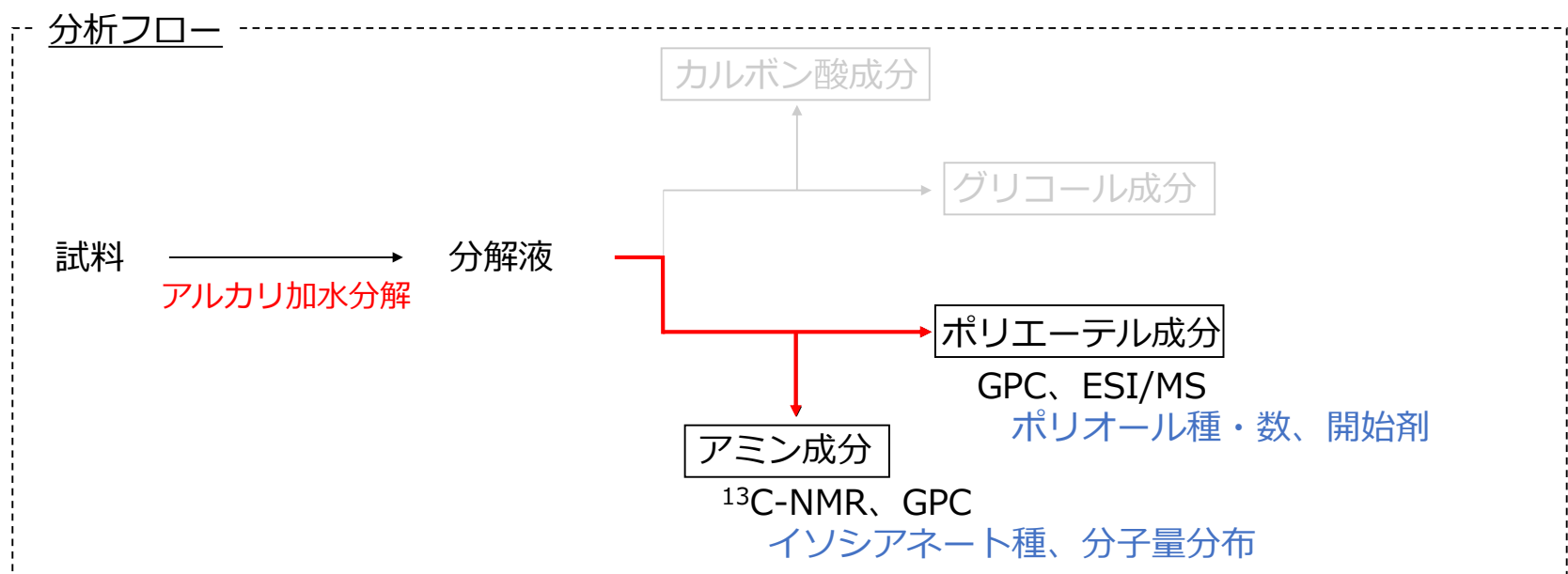
ウレタンフォームをアルカリ加水分解後、成分毎に分離し分析



### ポリウレタンの分析事例③

#### 硬質ウレタンフォームの分析事例

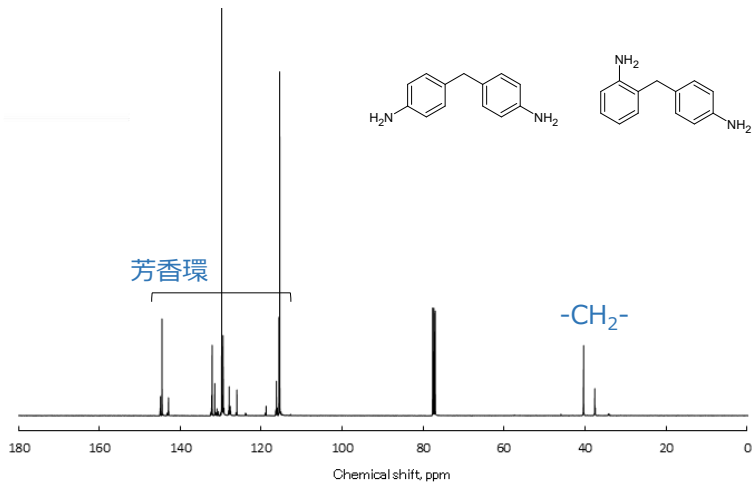
ウレタンフォームをアルカリ加水分解後、成分毎に分離し分析



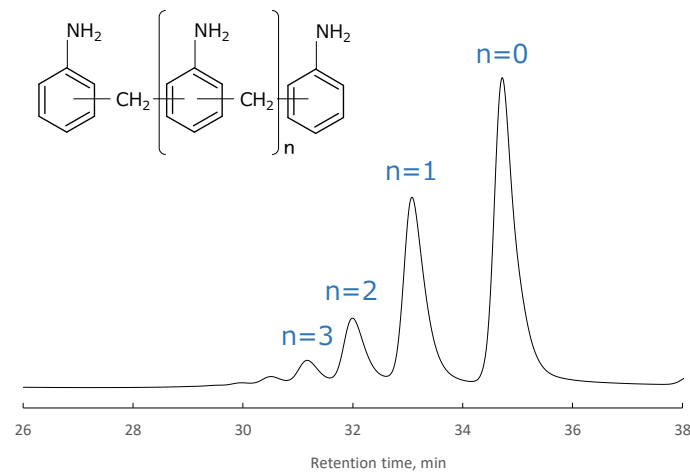
### ポリウレタンの分析事例③

#### アミン成分の分析

##### ■ <sup>13</sup>C-NMR分析結果



##### ■ GPC分析結果

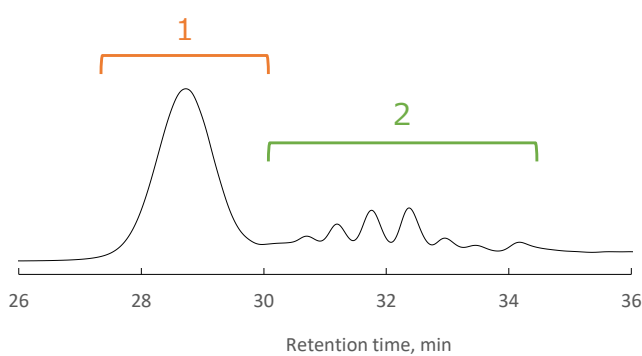


<sup>13</sup>C-NMRスペクトルより、イソシアネートはMDIと推定（アミンの形で検出）  
 分子量分布を有することから、**ポリメリックMDI**が使用されていることが分かった

### ポリウレタンの分析事例③

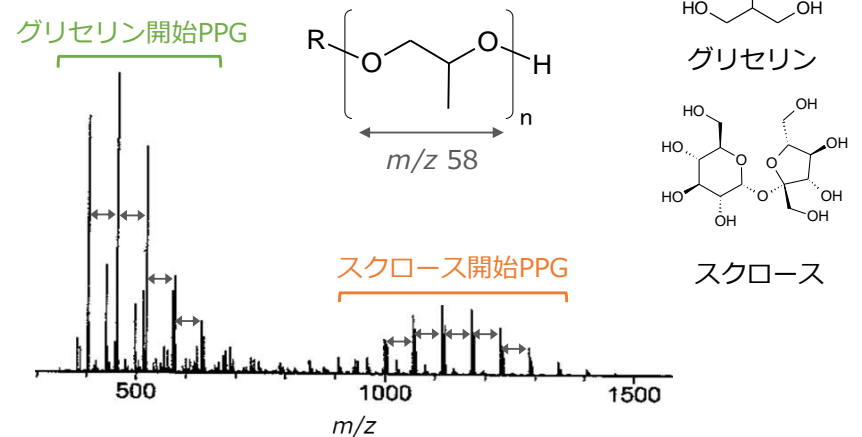
#### ポリエーテル成分の分析

##### ■ GPC分析結果



複数種のポリエーテルを含むことを確認

##### ■ ESI/MS分析結果



- m/z 58間隔の2つのピーク群を検出  
 = PO単位のm/zと一致することからPPGと推定
- m/z値から58×nを引き、残った値から開始剤を解析  
 → 1 : スクロース開始PPG  
 2 : グリセリン開始PPG と推定

開始剤種、分子量の異なる2種のPPGが使用されていることが分かった

## まとめ

- ポリウレタンは多様な原料の組み合わせからなり、分子構造とその分析方法も多岐にわたる
- 目的に応じた適切な分析方法のご提案が可能

紹介した事例以外にも多数分析実績がございます。  
是非お問い合わせいただければ幸いです。