電界脱離質量分析法によるブロック化イソシアネートの熱挙動解析

斉藤 純^{*⑨}， 寺前紀夫^{**}， 戸田昭三^{***}， 田中誠之^{**}

(1983 年 5 月 6 日受理)

ブロック化イソシアネートの熱挙動解析に電界脱離質量分析法 (FD-MS 法) を適用した。メタノール、 ϵ -カプロラクタムをブロック剤としたブロック化イソシアネートを合成し、これら 2 種類のブロック化イソシアネートの FD-MS スペクトルを測定し、データ処理によって得られたマス chromatogram を解析した。エミッター電流の変化に伴って生成する分子種の同定をして、温度変化に対するブロック化イソシアネートの熱分解挙動を追跡した。ブロック化イソシアネートの種類によりブロック剤の放出とイソシアネートの再生の状態を FD-MS 法により非常に明確に解明することができた。

1 緒 言

最近粉体塗料、水性塗料、電線用塗料の原料として注目されているブロック化イソシアネートはイソシアネート並びにブロック剤の組み合わせにより、熱的安定性並びに解離温度が一定でない。通常、ブロック化イソシアネートの熱解離温度の測定法としては、ジアミン法¹⁾、昇温赤外スペクトル法²⁾、炭酸ガス発生試験法³⁾などがあるが、いずれの方法においても分子中に複数種のウレタン結合を有する場合、各々の解離温度を区別して測定することは困難である。

本研究では、エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール (以下トリメチロールプロパンと略記) 及び 1,3-ブタンジオールの 2,4-トリレンジイソシアネートをブロック化剤として、メタノールと ϵ -カプロラクタムを用いたブロック化イソシアネートの熱挙動を電界脱離質量分析法 (FD-MS 法) を用いて解析した。FD-MS 法は、難揮発性物質の分子量測定法としてこの数年注目されており、高分子化合物についても種々の応用が試みられている^{4)~6)}。著者らは FD-MS 法がスチレンオリゴマーの熱解離現象の解明手段として有力な手法であることを先に見いだした⁷⁾。この手法をブロック化

イソシアネートの熱挙動解析に応用し興味ある解析結果を得たのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試料の調製

ブロック化イソシアネートは次の方法により合成した。内容 1 l の四つ口フラスコにかくはん機、温度計、滴下漏斗、還流冷却器を取り付け、2,4-トリレンジイソシアネート 240 g と酢酸エチル 100 g を入れ、窒素置換後フラスコ内容物を温度約 47 °C に加温し、にかくはんしながら滴下漏斗から 37 g のトリメチロールプロパンを少量ずつ約 2 時間かけて滴下する。滴下後、約 3 時間保温にかくはんを続ける。次いで、同条件で 25 g の 1,3-ブタンジオールを約 2 時間かけて少量ずつ滴下し、更に 5 時間反応させる。

このようにして得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル 180 g を加え、90 °C に昇温にかくはんしながら ϵ -カプロラクタムを約 30 分間かけて添加後約 1 時間反応を続ける。更に、40 °C に温度を下げ、メタノール 4 g を加えて活性イソシアネート基を完全に消失させるために約 1 時間反応を行う。得られたブロック化イソシアネートは赤外スペクトルよりイソシアネート基が存在していないことを確認のうえ、そのまま FD-MS スペクトルの測定に供した。又、ブロック剤がメタノールの場合は前記条件の ϵ -カプロラクタムの代わりにメタノールの添加量を 44 g、反応温度 47 °C に設定し合成を行った。ブロック剤がメタノールのブロック化イソシア

* 三井東圧化学(株)中央研究所：神奈川県横浜市戸塚区笠間町 1190

** 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷 7-3-1

*** 東京大学農学部農芸化学科：東京都文京区弥生 1-1-1

ネートを BIC-1, ϵ -カプロラクタムのブロック化イソシアネートを BIC-2 と略記する。

2.2 FD-MS スペクトルの測定

FD-MS スペクトルの測定は、日本電子(株)製 JMS DX-300 二重収束型質量分析計で行った。試料は、先に合成した反応液を適当な濃度にクロロホルムで希釈して、直径 10 μm のカーボンエミッター上にマイクロシリッジで塗布した。測定条件は、イオン源温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 、分解能 1000、磁場走査速度 m/z (100~1000)/10 s、加速電圧 3.0 kV、陽極電圧 5.5 kV、エミッター電流 (15~30) mA (0.5 mA/min で昇温) であった。質量分析計からの信号は、日本電子(株)製 JMA-3500 データ処理システムにより処理し、磁場較正は電子衝撃イオン化法でペルフルオロプロピレンオキシドを用いて行った。又、マスキンググラムは各走査ごとの特定イオン強度を内蔵プログラムを利用して記録したものである。マスキンググラムの横軸にはエミッター温度に関係づけられるエミッター電流値を示した。

3 実験結果及び考察

3.1 メタノールブロック化イソシアネート

実験に用いたブロック化イソシアネートの解析に先立って、原料ウレタンプレポリマーの FD-MS スペクトルを測定して組成分析を行った。その結果、トリメチロ

ールプロパン (記号 TM) 1 分子と 2,4-トリレンジイソシアネート (記号 T) 3 分子の付加体と、1,3-ブタンジオール (記号 BG) 1 分子と 2,4-トリレンジイソシアネート 2 分子の付加体のほぼ 1:1 の混合物を主成分とすることが分かった。ただし少量の交差付加体、例えばトリメチロールプロパン 1 分子、1,3-ブタンジオール 1 分子、2,4-トリレンジイソシアネート 4 分子の付加体なども検出された。

メタノール (記号 M) によるブロック化イソシアネート BIC-1 の主成分については、完全ブロック化された (A) に示す付加体 (TM-3T-3M と略記) と (B) に示す付加体 (BG-2T-2M と略記。以下同様の略称を用いる) のほぼ 1:1 の混合物である。

BIC-1 の FD-MS スペクトルを Fig. 1 に示す。このスペクトルは測定全範囲にわたる積算結果であり、試料中に存在する分子種の分布を反映している。BIC-1 に期待される分子種は TM-3T-3M と BG-2T-2M である。 m/z 752 と m/z 502 のピークがこれらの分子イオンピークに対応している。Fig. 1 の高質量領域に m/z 752 のピークから 32 質量差を持つ m/z 720, 688, 656 の一連のピークが観測されている。これらのピークは、完全にブロック化された m/z 752 の分子イオンピークから、メタノールが (1~3) 分子脱離した分子種であり、(A) と同様に略記すると、それぞれ TM-3T-2M, TM-3T-M, TM-3T と表される。同様に (B) の m/z 502 の

Fig. 1 Field desorption mass spectrum of addition compound of urethane prepolymer with methyl alcohol (BIC-1)

(A) $m/z=752$ (B) $m/z=502$

ピークから 32 質量差を有する m/z 470, 438 のピークが認められており, BG-2T-M, BG-2T の分子種に帰属される. この外 Fig. 1 の FD-MS スペクトルにはブロック化イソシアネートの主成分である (A) の TM-3T-3M や (B) の BG-2T-2M の分子種ピークと同程度のピーク強度をもつ m/z 546, 514, 484 のピークが認められた. これらは TM-3T-3M の分子イオンからメタノールの外にトリレンジイソシアネートが脱離した TM-2T-2M, TM-2T-M, TM-2T の分子種によるものであると推定される. 又, m/z 308 は TM-T, m/z 206 は T-M, m/z 174 は T すなわち 2,4-トリレンジイソシアネートのピークに対応している. その外, Fig. 1 に観測されている主なピークに関しては Table 1 にまとめてその帰属を示した.

Table 1 Observed mass numbers in Fig. 1 and corresponding molecules

m/z	Molecular ion M^+	m/z	Molecular ion M^+
174	T	470	BG-2T-M
206	T-M	482	TM-2T
238	T-2M	502	BG-2T-2M
241	(TM-2T) †	514	TM-2T-M
251	(BG-2T-2M) †	546	TM-2T-2M
257	(TM-2T-2M) †	572	TM-BG-2T
264	BG-T	604	TM-BG-2T-M
273	(TM-2T-2M) †	616	2TM-2T
296	BG-T-M	656	TM-3T
308	TM-T	688	TM-3T-M
340	TM-T-M	720	TM-3T-2M
360	(TM-3T-2M) †	752	TM-3T-3M
376	(TM-3T-3M) †	766	2BG-3T-2M
438	BG-2T	810	TM-BG-3T-2M
442	2TM-T	984	TM-BG-4T-2M

† Double charged molecular ion M^{2+}

次いで, 検出された分子種の成因を詳細に検討すべくマスキロマトグラムの解析を行った. Fig. 2 は BIC-1 のマスキロマトグラムである. 一般に FD-MS 法においては, エミッター電流が増加することによりエミッタ

Fig. 2 Mass chromatograms of addition compounds of urethane prepolymer with methyl alcohol (BIC-1)

Numerical value on each curve denotes the multiplication factor.

ー上の温度は上昇することになるが, その温度とエミッター電流との間には一定の関係があり, 精度は良くないがエミッター電流は温度に換算できる. Kümmler ら⁸⁾の文献に従うと, エミッター電流 10 mA で約 230 °C, 20 mA で約 300 °C に換算される. しかし, エミッター上のカーボンニードルの先端にある試料の温度が熱平衡に達していないことから, 換算値をそのまま試料温度に対応づけることはできないが, 一応の目安として取り扱った.

Fig. 2 の各マス chromatogram には質量数ごとに分子種の帰属と強度倍率を記載してあるが、 m/z 752 の TM-3T-3M や m/z 502 の BG-2T-2M, m/z 238 の T-2M のような完全ブロック化された分子種は同系列の分子種に比べて比較的低いエミッター電流域に出現している。その後でそれぞれの分子イオンピークからメタノール分子が1分子ずつ脱離した分子種が段階的に現れている。すなわち TM-3T 系列では m/z 752-720-688-656, BG 系列では m/z 502-470-438, T 系列では m/z 238-206-174 の分子種がこれに相当する。

FD-MS 法においてはエミッター電流の変化に対してイオン化効率の最も良い最適陰極温度 (BAT と略記) の存在が知られている。純化合物では一定のエミッター電流により BAT が得られるが、合成オリゴマーなどの同族体の場合分子種が大きくなるにつれて BAT が上昇し、エミッター電流に依存して高質量側のイオンが増加する傾向が見られる。Fig. 2 では、まずエミッター電流 19 mA に近い低温領域で、BIC-1 の構成成分である BG-2T-2M, T-2M, 22 mA 付近で TM-3T-3M の完全ブロック化された分子種が出現している。次いでこれらの分子種がエミッター温度の上昇に従ってエミッター上で順次熱解離してメタノールを脱離したものと考えられる。32 質量差の一連のピークが出現しているのはこの理由による。もちろん TM-3T-2M, BG-2T-M, T-M などの分子種は高分子量の TM-BG-4T-3M からの熱解離による寄与も一部考慮しなければならないが、現状のスペクトルからは十分な解析はできない。又メタノールが順次脱離したピークは各系列ごとに観測されているがその脱離の度合いによるピーク間隔に差がある。これは TM 系列と BG 系列のメタノールの熱解離の様相が異なることを反映しているものと思われる。

その外興味ある事実としては、ブロック化イソシアネ

ート類が脱メタノール反応のみならず同じ温度領域において 2,4-トリレンジイソシアネートの脱離が起こっており、TM-2T, BG-T の系列の分子種が認められることである。TM-3T-3M には、TM-T, T-M の2種類のウレタン結合があり結合強度の面では大きな差がないと思われる。

一般に FD-MS 法では分子イオンのみが出現し、フラグメンテーションはほとんど起こらない。仮にフラグメントイオンが出現するとすれば親イオンと同じマス chromatogram パターンを示すことになるので、本実験において観測されている脱メタノールの分子種はフラグメントイオンでなく、大部分はエミッター上での熱解離により生成した分子種のピークであると判断される。

3・2 ϵ -カプロラクタムブロック化イソシアネート

ϵ -カプロラクタム (記号 C) によるブロック化イソシアネート BIC-2 の主成分については 3・1 と同様に (C) に示す付加体 (TM-3T-3C と略記) と (D) に示す付加体 (BG-2T-2C と略記。以下同様の略号を用いる) のほぼ 1:1 の混合物である。

Fig. 3 は BIC-2 の FD-MS スペクトルである。BIC-2 で予想される分子種としては BIC-1 と同様 TM-3T-3C と BG-2T-2C であるが m/z 995, 664 のイオン強度は極めて弱く、小さなピークが観測されているにすぎない。更に、 m/z 882 の TM-3T-2C や m/z 769 の TM-3T-C のピークも m/z 656 の TM-3T に比べて非常に小さい。同様に、 m/z 551 の BG-2T-C も m/z 438 の BG-2T のピークと比較してピークが小さい。これに反してブロック剤の ϵ -カプロラクタムの m/z 113 のピークがベースピークとして観測されている。Fig. 1 と比較して Fig. 3 のスペクトルからブロック剤の脱離の様相が異なっていることが分かるが、これは BIC-2

(C) $m/z=995$

(D) $m/z=664$

Fig. 3 Field desorption mass spectrum of addition compound of urethane prepolymer with ϵ -caprolactam (BIC-2).

の熱解離温度が低いことに起因するものと推定している。その外の Fig. 3 に検出されている主要ピークの帰属を Table 2 にまとめて示した。

Table 2 Observed mass numbers in Fig. 3 and corresponding molecules

m/z	Molecular ion M^+	m/z	Molecular ion M^+
113	C	482	TM-2T
174	T	484	BG-2T-E
219	(BG-2T) †	528	TM-2T-E
220	T-E	530	BG-2T-2E
241	(TM-2T) †	551	BG-2T-C
242	(BG-2T-E) †	572	TM-BG-2T
264	BG-T	597	BG-2T-C-E
287	T-C	616	2TM-2T
308	TM-T	656	TM-3T
328	(TM-3T) †	664	BG-2T-2C
333	T-C-E	702	TM-3T-E
351	(TM-3T-E) †	748	TM-3T-2E
400	T-2C	769	TM-3T-C
438	BG-2T	882	TM-3T-2C
442	2TM-T	995	TM-3T-3C

† Double charged molecular ion M^{++}

BIC-1 の試料と同様各分子種の熱解離挙動を詳細に検討するために代表的なピークのマス chromatogram を Fig. 4 に示した。BIC-1 の場合と比較すると幾つかの相違点が見いだされた。

第一に Fig. 4 のマス chromatogram では TM-3T-3C, TM-3T-2C などの TM-3T 系列及び同様に BG-

Fig. 4 Mass chromatograms of addition compounds of urethane prepolymer with ϵ -caprolactam (BIC-2)

Numerical value on each curve denotes the multiplication factor.

2T 系列が比較的低い温度で熱解離を起こしていることである。これらの一連のピークの終端である、ブロック剤が完全解離した TM-3T, BG-2T の出現するエミッター電流値が約 19mA であり、BIC-1 の約 24mA と比べ大きく異なっている。このことは、同一分子種である TM-3T や BG-2T が BIC-1 と BIC-2 で異なる熱解離挙動を示したことを裏付けるものである。しかも、同程度のエミッター電流値において解離した ϵ -カプロラクタムに由来する m/z 113 が極度に強いピークをもって出現していることも上記結果を支持するものである。

第二に、エミッター電流を更に上昇させたときに出現するピークが、BIC-1 と同様 2,4-トリレンジイソシアネートが解離したものに对应していることである。このことは BIC-1 ではブロック剤のメタノールの脱離とウレタンポリマーの分解がほとんど平行して進行している一方、BIC-2 では、まず、完全にブロック剤が解離し、その後プレポリマーの分解が生起していることを意味しており、用途的に重要となる TM-3T や BG-2T のみを安定かつ効率よく取り出せることを推測させるものである。なお、BIC-2 と同様低温性のフェノールブロック化物の場合についても同じ結果が得られている⁹⁾。

第三に BIC-2 では、 m/z 484, 530 更に m/z 702, 748 の 46 質量差を有する比較的大きなピークが認められる。これらはエタノール(記号 E)に関連するピークであり、それぞれ BG-2T-E, BG-2T-2E, TM-3T-E, TM-3T-2E と推定される。これらの分子種は低温でブロック化反応を行った BIC-1 の FD-MS スペクトルでは観測されておらず、BIC-2 と同様比較的高い温度でブロック化反応を行ったフェノールブロック化物の場合にも観測⁹⁾されていることから、ブロック化工程において酢酸エチルからエタノールが生成したものと推定している。

4 結 論

BIC-1, BIC-2 の 2 種類のブロック化イソシアネートの FD-MS スペクトルとマスキングマトグラムの解析を試みたが、得られた結果を比較してまとめると、

(1) ブロック剤として ϵ -カプロラクタムを用いた BIC-2 のほうがメタノールを用いた BIC-1 よりブロック剤の熱解離温度が低い。

(2) ブロック剤の脱離反応はいずれも温度に対して規則的に脱離しているが、BIC-1 のメタノールの脱離反応では、分子種により脱離温度領域に差があり、BG 系列より低温で脱離する。BIC-2 では系列の差はなく、比較的狭い温度範囲で ϵ -カプロラクタムが脱離している。

(3) 2,4-トリレンジイソシアネートの脱離は、BIC-1 の場合は脱メタノール反応と並行して起きているが BIC-2 では ϵ -カプロラクタムの脱離が終了してから 2,4-トリレンジイソシアネートの脱離反応が生起している。

以上、ブロック化イソシアネート類の熱解離を中心とした熱的挙動を FD-MS スペクトル並びにマスキングマトグラムによって解析した。従来、この種の解析は熱天びん、示差熱分析などの熱分析の手法を用いて行っていたが、系内で生起している複雑な反応の把握は十分できなかった。本研究の FD-MS 法によれば、ブロック化イソシアネートの熱解離によって生成した多くの分子種の同定が可能となった。今後、ブロック化イソシアネートを用いたポリウレタンの生成反応において、反応条件と生成ポリマーの物性の対応を考慮するとき、熱解離温度における生成イソシアネート類の把握が FD-MS 法によれば十分可能となるので有力な解析手段として期待される。

文 献

- 1) 岩倉義男, 林 勝美: 有機合成化学協会誌, **16**, 533 (1958).
- 2) G. R. Griffin, L. J. Willwerth: *I & EC Product Research and Develop.*, **1**, 265 (1962).
- 3) 阿河利男, 園山裕三, 服部恭平, 小森三郎: 色材協会誌, **38**, 462 (1965).
- 4) R. P. Lattimer, D. J. Harmon: *Macromolecules*, **14**, 776 (1981).
- 5) 斉藤 純, 戸田昭三, 田中誠之: 分化, **30**, 706 (1981).
- 6) J. Saito, J. Hara, S. Toda, S. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 748 (1983).
- 7) 斉藤 純, 寺前紀夫, 原 遵司, 戸田昭三, 田中誠之: 高分子化学, **40**, 485 (1983).
- 8) D. Kümmler, H. R. Schulten: *Org. Mass Spectrom.*, **10**, 813 (1975).
- 9) 斉藤 純, 寺前紀夫, 戸田昭三, 田中誠之: 未発表。

☆

Analysis of thermal behavior of blocked isocyanates by field desorption mass spectrometry. Jun SAITO*, Norio TERAMAE**, Shozo TODA***, and Shigeyuki TANAKA** (*Central Research Laboratory, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 1190, Kasama, Totsuka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo; ***Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo)

Field desorption mass spectrometry (FD-MS) was applied to the analysis of thermal behavior of blocked isocyanates (BIC). The isocyanates were synthesized by the reaction between urethane prepolymer and

blocking agents. One of them, BIC-1 was prepared with methanol as a blocking agent, and another, BIC-2, with ϵ -caprolactam as a blocking agent. The field desorption mass spectra of these compounds were measured and examined in detail. As a result, the following conclusions were obtained. (1) Dissociation of blocking agents comprised in the BIC-1 or BIC-2 proceeds with an increase in temperature, and thermal degradation of the BIC-2 occurs at a lower temperature compared with that of the BIC-1. (2) In the case of the BIC-1, the temperature range of dissociation depends on the kinds of series of molecular species. For example, comparing the series of BG (1,3-butanediol) with those of TM (trimethylolpropane), dissociation occurs at a lower temperature in the BG than the TM. On the other hand, in the case of the BIC-2, the dissociation temperatures for both the BG and TM series do not differ significantly

and are in a relatively narrow temperature range. (3) As for the dissociation of 2,4-tolylene diisocyanates, it occurs together with the dissociation of blocking agents in the case of the BIC-1, but it occurs after the dissociation of blocking agents in the case of the BIC-2. Thus, the details of thermal degradation of blocked isocyanates can be clarified from field desorption mass spectra and mass chromatograms. The FD-MS is useful for the analysis of thermal behavior of these compounds.

(Received May 6, 1983)

Keyword phrases

thermal behavior of urethane prepolymer; mass chromatogram of blocked isocyanates; analysis by field desorption mass spectrometry.

窒素レーザー励起蛍光検出器による血清中の酵素活性測定

武田立守*, 吉田 滋®, 織田佳代子, 広瀬信吾**

(1983 年 4 月 13 日受理)

窒素レーザーを励起光源とする高感度な蛍光検出器を作製し、フローインジェクション分析法に応用した。このレーザーの光のエネルギーはピーク出力 10 kW の大きさを持っているため、盲蛍光も大きくなると考えられ、その影響を少なくする手段を考察した。盲蛍光の大きな試料として無処理の血清を、目的とする発蛍光物質としてジヒドロニコチンアミド-アデニンジヌクレオチド (NADH) を選んだ。盲蛍光は主としてたん白質に起因すると考えられるため、O-(ジエチルアミノエチル)-[セルロース] (DEAE)-セファロースを充てんしたカラムをフロー系に組み込み、たん白質は保持するが NADH は溶出してくる条件として 30 mM 塩化ナトリウムを含有するグリシン緩衝液をキャリアー液とした。その結果、血清の約 5 μ l を直接注入したとき盲蛍光の 80 % を除くことができ、残りの 20 % は反応試薬などで血清を 17 倍に希釈した液の約 5 μ l をフロー系に注入するところで無視しう程度の大きさとした。分析対象の一例として血清中の乳酸や乳酸脱水素酵素の測定などに応用した。

1 緒 言

高感度分析法としての蛍光測定は特に高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の検出器への応用に著しいものが認められる。この際用いられる光源としてはキセノンあるいは水銀ランプなどが一般的であるが、より強いエネルギーを有する光源により励起すれば従来法より更に高感度な蛍光測定が可能になると考えられ、レーザー励

起蛍光検出器が開発されている¹⁾。窒素レーザーは波長純度の良い 337.1 nm の光でピーク出力として 1 MW にも及ぶ強力な光を発振しうること、又パルス幅が約 (0.5~10) ns で繰り返し速度を大きくすることができることなどから蛍光測定のための実用的な励起光源として十分使用できると考えられる。このため窒素レーザーを作製し HPLC へ適用するための基礎的条件の検討としてフローインジェクション分析法 (FIA) の検出器として応用することを試みた。

一方、このような窒素レーザー励起蛍光法の高感度分

* 上野市民病院: 三重県上野市四十九町

** 京都薬科大学: 京都府京都市山科区御陵中内町 5