アルゴンレーザー 13A 5mV

アルゴンレーザー 16A 500 μ V

図 14 四塩化炭素の偏光解消度

A: アルゴンレーザー 13A, 感度 5mV

B: アルゴンレーザー 16A, 感度 500 μ V

8 考 察

得られたスペクトルはいずれも低波数領域を除けば、市販自記式ラマン分光計のデータに匹敵するもので、本分光計は次のような長所と短所を有している。

1. 分光器光学系は非常に明るいため、光電子増倍管よりの出力は大きく、スペクトル強度はホトンカウンティングに匹敵し、微弱なラマン線測定に適している。
2. S/N 比が大きい。
3. 分解能はあまりよいとはいえないが、現在使用している幅 200 μ の固定スリットを可変にし、せまいスリット幅で測定すれば分解能を十分あげられる。
4. 光学系はシングルモノクロメーターであるため励起線付近の背景が大きい、レーザー光源では背景がきれいであり、170 cm^{-1} 付近までの低波数領域が測定できる。
5. 操作が簡単で、偏光解消度の測定も容易である。

9 結 言

平面回折格子を用いてラマン分光用シングルモノクロメーターを試作し、レーザーを光源に用いてその性能を検討した結果、非常に良好なスペクトルが得られ、構造化学、分析化学等の分野で十分使用できることがわかった。

(日本化学会第 16 年会で一部講演)

高分解能 NMR によるウレタンプレポリマーの分析

(昭和 44 年 9 月 20 日 受理)

小林 幸資・栗原 建二・広瀬 一豊^{*1}

高分解能 NMR を用いて、四塩化炭素溶媒で、ポリテトラメチレングリコール-2,4-トリレンジイソシアナート (以下 TDI と略す) 系ウレタンプレポリマーの測定を行ない、TDI 中のメチルプロトンが 7.75 τ と 7.83 τ の 2 本に分離したピークを示すことを見出した。その二つの吸収を低磁場側より、パラ位のイソシアナート基が反応した TDI (以下 PR-TDI と略す) と二つのイソシアナート基が反応した TDI (以下 DR-TDI と略す) のメチルプロトンにそれぞれ帰属した。それぞれのピーク面積より計算した DR-TDI の分率は、仕込 NCO/OH 比との間に、フリー TDI の反応性が PR-TDI のそれより大きいとして計算した理論曲線とほぼ一致する関係があることを明らかにした。得られた曲線を検量線とすれば、未知プレポリマーの仕込 NCO/OH 比の推定が可能である。

1 緒 言

ウレタンエラストマーは硬くても弾力に富む点が最大の特徴であり、またその対摩耗抵抗、抗張力、弾性、引き裂き抵抗が高く、酸素やオゾンに強いなどの特徴をも有する。

プレポリマーの分析に関しては、使用ポリオール分子量、仕込 NCO/OH 比 (以下 F 値と略す) 等の因子が多く、角らりの残存イソシアナート基の分離定量に関する報告を除いては余り報告は見られない。著者らは、ポリテトラメチレングリコール (以下

PTMG と略す)-TDI 系プレポリマーについて、高分解能 NMR を用いた場合、TDI のメチルプロトンが 2 本に分離したピークを示すことを見出し、その帰属を行なった。F 値や使用ポリオールの分子量の推定をも行なったので、その結果について報告する。

2 実 験

2.1 PTMG-TDI プレポリマーの合成

1 l 四つ口フラスコに所定量の PTMG を仕込み、100°C、3~5 mmHg で 1 時間脱水を行なったのち 50°C に冷却し、冷却しながら TDI を投入した。投入終了後徐々に昇温し、80°C で 10~12 時間反応させた。反応終了までに 2 回以上イソシアナート当量を 2.2 に示す方法により測定し、ほぼ F 値から得られる理論

^{*1} Kousuke KOBAYASHI, Kenji KURIHARA, Kazutoyo HIROSE 大日本インキ理化学研究所: 浦和市上木崎。

1) 角 正夫, 一寸木康夫, 中林正光, 井上三郎, 日本化学会第 22 年会講演要旨集, 2203 (1969)。

値に一致した点を終点とした。

F 値は約 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 とし、それぞれ実験番号 No. 1~6 とした。なお使用した PTMG は、当研究所佐久間正敏氏より提供されたもので、水酸基価よりの分子量は $\bar{M}_n \approx 1300$ であった。TDI は日本ポリウレタン工業(株)製 100% 2,4-TDI をそのまま使用した。仕込量および F 値を表 2 に示す。

2.2 イソシアナート当量の測定^{2,3)}

200 ml 共栓三角フラスコに 3% ジ- n -ブチルアミン-ジオキサン液 10 ml を正確にとり、試料 100 mg を小型フラスコに精秤して、アミン-ジオキサン液の入っている共栓フラスコ中に投入した。時々振り混ぜながら約 30 分放置後、 $N/10$ 過塩素酸-ジオキサン液で、メチルレッドを指示薬として滴定した。空試験を行ない、次式にしたがって計算した。

$$\text{イソシアナート当量} = \frac{S \times 10^8}{(A-B) \times f}$$

ここで S は試料採取量 (g), A は空試験滴定量 (ml), B は試料滴定量 (ml), f は $N/10$ 過塩素酸の力価である。

2.3 VPO による分子量測定

装置は Mechrolab 社製 Model 302 を使用し、溶媒としてベンゼンを用いた。測定は 37°C で Kume による方法⁴⁾で行ない、装置定数はトリステアリンおよびコレステロールを用いて測定した。溶媒のベンゼンおよびトリステアリン、コレステロールは、すべて東京化成工業(株)の試薬特級をそのまま用いた。

2.4 NMR スペクトルの測定

NMR スペクトルは、日本電子製 JNM-4 H-100 NMR 装置を用い、100 MHz でテトラメチルシラン (TMS) を内部基準物質として測定した。積分は日本電子製積分機 JRA-1 型に別に考案した切換スイッチをつけて行なった。測定条件は以下のとおりである。

掃引速度：スペクトル記録時 1.8 ppm/min

積分曲線書き出し時 3.6 ppm/min

RF ゲイン：50 db

試料温度：室温 (24°C)

試料濃度：10% (W/V)

測定溶媒：四塩化炭素、二硫化炭素、重ベンゼン、重クロロホルム、重アセトン

なお RF ゲインの決定は武内ら⁵⁻⁷⁾の方法で行なった。溶媒の四塩化炭素は、キシダ化学のスペクトル用のものを通常の測定条件で不純物のピークがないことを確認して使用した。他の重水素化溶媒もチバ社製品を同様に不純物のピークを確認して使用した。また内部基準物質の TMS はチバ社のものをそのまま使用した。

3 結果および考察

3.1 積分精度の検討

機器による積分法には、積分器を用いる方法と電子計算機 (以下 EC と略す) を用いる方法とがある。積分器による精度の検討

は、畑田ら^{8,9)}によってなされているが、EC について検討を行なった報告は見られないので検討を行なった。試料としてエチルベンゼンの 10% 四塩化炭素溶液を用い、RF ゲインは 50 db で行なった。EC のプログラムとして次の二つについて検討した。

イ) EC-1500 ポイント法：入力として 5 min/9 ppm 掃引で、1500 ポイント/9 ppm の分割で AD 変換を行ない、順次記憶する。また出力として 2.5 min/9 ppm 掃引を行う。

ロ) EC-3000 ポイント法：入力として 5 min/9 ppm 掃引で、3000 ポイント/9 ppm の分割で AD 変換を行ない、順次記憶する。また出力として 5 min/9 ppm 掃引を行う。

概略の操作手順は、まず切換スイッチを記録計と EC と同時入力できるように位置にし (積分しない場合もこの位置でよい)、標準チャートを記録すると同時に EC に記憶する。次いで切換スイッチを入力ピークの影響をなくするため EC より出力のみにセットし、自動的に 10~25 ポイントまでの 16 ポイントの平均値をベースラインとして、一度モニターし、ベースラインの補正を行なって積分曲線を記録する。所要時間は標準チャートの測定を 5 分として、その時間も含めて、EC-1500 ポイント法で 7~10 分、EC-3000 ポイント法で 10~15 分である。積分器による方法よりもむしろ速いぐらいである。得られた結果を表 1 に示す。表

表 1 EC による積分精度の検討^{a)}

方 式	$P_{C_6H_5}^b$	$P_{CH_2}^b$	$P_{CH_3}^b$
EC-1500 ポイント法	50.1 ± 0.8	19.5 ± 0.4	30.4 ± 0.5
EC-3000 ポイント法	50.0 ± 0.3	19.1 ± 0.2	30.9 ± 0.3

a) 測定値は全て 6 回の平均値と平均偏差を示す。

b) $P_{C_6H_5}$, P_{CH_2} , P_{CH_3} はエチルベンゼンのフェニルプロトン、メチレンプロトン、メチルプロトンの面積分率をそれぞれ表わす。

1 より本積分法は充分な正確度、精度を有すると判断した。積分器による積分法と比較してみた場合、本法は得られるスペクトルに対応した積分曲線で得られるので、ピークの立ち上がりを決め易い。逆に EC 法で得られる積分曲線は不連続な直線の集団であり、入出力に 8 ビットを使用しているため縦軸方向に 1/256 の誤差を本質的に有している。したがって特に大きな吸収と小さな吸収を比較する場合、誤差が大きくなると考えられる。今回の実験では EC-1500 ポイント法を用いた。

3.2 NMR 測定溶媒の検討

図 1 に PTMG-TDI プレポリマーの NMR スペクトルを示す。構造から推定される帰属を以下に記す。

図 1 プレポリマー ($F=1.62$) の NMR スペクトル

2) 小野寺典雄, 工化, 65, 790 (1962).

3) 小野寺典雄, 工化, 65, 1249 (1962).

4) S. Kume, H. Kobayashi, *Makromol. Chem.*, 79, 1 (1964).

5) 武内次夫, 山崎 満, 工化, 67, 1527 (1964).

6) 武内次夫, 山崎 満, 工化, 68, 931 (1965).

7) 武内次夫, 小林幸資, 工化, 70, 1410 (1967).

8) 畑田耕一, 寺脇義男, 工化, 71, 1163 (1968).

9) 畑田耕一, 太田浩二, 寺脇義男, 結城 平明, 工化, 71, 1168 (1968).

2.5~3.0 τ : TDI のフェニルプロトン

5.90 τ : -NH-COO-CH₂-CH₂-¹⁰⁾

6.55 τ : PTMG の CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-

7.75 τ , 7.83 τ : TDI のメチルプロトン

8.45 τ : PTMG の -O-CH₂-CH₂-CH₂-O-

この他に 1~2 τ の間に NH プロトンが観察されるはずであるが^{1,11)}, この感度では検出されない。

TDI のメチル基の分離を良くし, 定量し易くするために, 溶媒の検討を行なった。検討した溶媒は四塩化炭素, 重アセトン, 二硫化炭素, 重クロロホルム, 重ベンゼンそしてピリジンである。その一部を図 2 に示す。二硫化炭素に四塩化炭素とほぼ同等のシフトを示し, 重ベンゼンは高磁場シフトを示し, さらに 2 本の吸収の分離も悪くなった。重アセトンは図 2 のごとく, 3 本の吸収を示した。しかし重アセトンの場合, 分離が不充分で定量が困難であると考え, 今回は四塩化炭素を溶媒として用いることにした。

図 2 PTMG-TDI プレポリマー中の TDI メチル基の NMR スペクトル

A 系列 (四塩化炭素溶媒)

A-1: 試料 1
A-2: " 3
A-3: " 4
A-4: " 6
A-5: " 6+TDI

B 系列 (重アセトン溶媒)

B-1: 試料 2
B-2: " 3
B-3: " 4
B-4: " 5
B-5: " 6

3.3 メチル基の帰属

TDI のメチル基にシフトを与える因子として考えられるのは, イソシアネート基とウレタン結合のもつ磁気異方性であろう。この系で考えられる構造として, 次の 4 つがある。

10) D. W. Goodlett, *Anal. Chem.*, **37**, 431 (1965).

11) M. Sumi, Y. Chokki, Y. Nakai, M. Nakabayashi, T. Kanzawa, *Makromol. Chem.*, **78**, 146 (1964).

図 2 の A-5 から, 明らかに未反応 TDI は 7.70 τ に吸収を示し, 問題の吸収とは異なることがわかる。また高磁場側の 7.83 τ の吸収は, F 値が 1 に近づくにつれて相対的に大きくなっていくので, 構造 III (DR-TDI) と考えた。低磁場側の吸収は構造 II (PR-TDI) と II' のいずれかとなるが, Arnold ら¹²⁾ は実験的にパラ位のイソシアネート基の反応性はオルト位のイソシアネート基のそれより非常に大きいことを確かめているので, 構造 II に対応すると考えた。構造 II' は重アセトン溶媒系で確認されているので, 本溶媒系の場合はどちらかに重複していると考えられる。しかし量的に多くないので, 今回の実験では無視することにした。

DR-TDI の分率は, DR-TDI と PR-TDI の吸収の谷より垂線を下し, その両面積の比より計算した。この方法は一方の成分量が小さい場合, 大きい成分の一部を含むようになるので, 数値上大きく表われると思われる。得られた結果を表 2 に F 値とともに示す。

表 1 F 値および DR-TDI の分率

試料番号	TDI 仕込量 ^{a)} (g)	仕込 NCO/OH 比 F 値	DR-TDI の分率 ^{b)} n
1	6.85	1.03	0.828 $\pm$ 0.017
2	8.00	1.20	0.603 $\pm$ 0.023
3	9.32	1.40	0.414 $\pm$ 0.014
4	10.80	1.62	0.331 $\pm$ 0.017
5	12.00	1.80	0.177 $\pm$ 0.009
6	13.30	2.00	0.251 $\pm$ 0.004

a) PTMG の仕込量: 50 g, PTMG の分子量: 1300 (水酸基価より)

b) No. 6 は 5 回の平均値, 他はすべて 3 回の平均値および平均偏差である。

3.4 F 値と DR-TDI の分率の関係

前述のごとくオルト位のイソシアネート基の反応速度は, パラ位のそれに比して遅いので, 近似的にこの系の反応はまずすべてのフリー TDI が PR-TDI となり, 次いで過剰の水酸基が PR-TDI と反応して DR-TDI となると考える。 F 値と DR-TDI のモル分率との関係は, この近似を用いて求められる。すなわち, 便宜上 TDI が kF 個に対してジオール (以下 DO と略す) は k 個存在すると考える。ここで $F=1\sim 2$ に限ると, TDI は DO より多いので, すべての TDI はまず PR-TDI となる。まだ水酸基は $(2k-kF)$ 個残っているの, これが PR-TDI の一部と反応して DR-TDI になる。したがって DR-TDI の分率 n は次式で与えられる。

$$n = \frac{[\text{DR-TDI の個数}]}{[\text{TDI の全個数}]} = \frac{2k - kF}{kF}$$

$$\therefore n = \frac{2}{F} - 1 \quad (1)$$

この式は n と $2/F$ との間に直線関係があることを示す。この式と表 2 の実験結果を図 3 に示す。実験結果は理論値とほぼ一致した傾向を示している。 n が大きい所ではマイナス, 逆に n が小さい所ではプラスの偏差がみとめられる。これは前述したように DR-TDI の分率測定のさいの谷より垂線を下す方法による偏差が主であると考えられる。その他に偏差を生じる原因として, 反応が 100% 進行していないこと, オルト位のイソシアネート基のみが反応した TDI の生成, あるいはできたポリマーが空気中の水と反応して尿素結合を生じ見かけ上 PR-TDI が DR-TDI として観測されることなどが考えられる。しかしこれらは余り大きな偏差を与えるとは考え難い。

12) R.G. Arnold, J.A. Nelson, J.J. Verbanc, *Chem. Rev.*, **57**, 47 (1957).

図3 2/F と DR-TDI の関係

実線：理論線，破線：実験値

以上の考察より，反応はほぼ理論通りに進んでいることがわかる。このことを利用すれば， F 値から DR-TDI の分率を決めることができ，また未知プレポリマーの F 値は DR-TDI の分率を NMR で測定することによって推定できる。なお図3では， $F \geq 1.7$ の場合バラツキが大きいため，図4に示すような PR-TDI と DR-TDI のメチル基の高さの比との関係を使用する方が，精度は良いであろう。 $F \leq 1.2$ でも同様に図4より定量する方が良いと思われる。

図4 F 値とピーク高さ比の関係

3.5 プレポリマーの分子量

DR-TDI の分率 n を用いて，プレポリマーの分子量計算も可能である。すなわちプレポリマーは，末端が必ず PR-TDI でなければならない。そして DR-TDI が1個増すごとにジオールも1個増すはずである。PR-TDI 2個に対する DR-TDI の数は

$$2 \times \frac{[\text{DR-TDI の分率}]}{[\text{PR-TDI の分率}]} = \frac{2n}{1-n}$$

で与えられ，したがって数平均分子量 $\bar{M}_n$ は次式のようにになる。

$$\bar{M}_n = \frac{1+n}{1-n} \cdot \bar{M}_{\text{DO}} + \frac{2}{1-n} \cdot M_{\text{TDI}} \quad (2)$$

ここで $\bar{M}_{\text{DO}}$ はジオールの数平均分子量， M_{TDI} は TDI の分子量である。得られた値を理論値，VPO 測定値 およびイソシア

表3 プレポリマーの平均分子量

試料番号	F 値	理論値 ^{a)}	NMR 測定値 ^{b)}	VPO 測定値	NCO 当量より
1	1.03	—	15540	—	—
2	1.20	7585	6159	6508	5947
3	1.40	3880	3751	3883	3490
4	1.62	2565	3123	2736	2904
5	1.80	2027	2293	2522	2011
6	2.00	1656	2867	1832	1727

a) (1) 式より n を求め (2) 式に代入して求めた。b) (2) 式に表2の n 値を代入して求めた。 $\bar{M}_{\text{DO}}=1300$ を使用した。

ネート当量よりの計算値とともに表3に示す。表3より明らかに誤差範囲内で各測定法共に一致している。試料番号6の NMR 測定値のみが異常値を示しているのは， n 値の測定法の欠陥であろう。

3.6 PTMG の分子量

Page ら¹³⁾ はポリオールをピリジン溶媒で測定することにより， $-\text{CH}_2-\text{OH}$ プロトンと分離して定量できると報告している。本試料系の場合も CH_2OH プロトンはウレタン化反応のため低磁場シフトを示し， $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ プロトンと分離して現われるので，直接積分値より分子量測定ができる。計算は次式にしたがって行なった。

$$\bar{M}_{\text{PTMG}} = 72.107 \left(\frac{A_{6.55}}{A_{5.90}} + 1 \right) + 18 \quad (3)$$

ここで $\bar{M}_{\text{PTMG}}$ は PTMG の数平均分子量， $A_{6.55} \cdot A_{5.90}$ はそれぞれ 6.55 τ と 5.90 τ の吸収強度である。測定結果および VPO 測定値やイソシアネート当量よりの計算値を表4に示す。NMR により直接定量した値は，水酸基価より求めた値より大きく現われた。これは積分的に大きい吸収と小さい吸収の比を求める場合，ひらきが大きくなるほど誤差が大きくなるためと思える。VPO 測定値とイソシアネート当量よりの計算値は，第1に n 値の定量精度に依存しているので， F 値が端に近い場合は信頼性に欠ける。第2には分子量測定の誤差があること，そして第3に空気中の水による鎖伸長があり真のプレポリマー分子量が得にくいこと等により誤差は大きくなると思われる。表4ではイソシアネート当量よりの計算値が水酸基価よりの値と割合一致しているが，偶然の一致と考えるのが妥当であろう。

表4 PTMG 分子量測定結果^{a)}

試料番号	$\bar{M}_{\text{PTMG}}$		
	NMR 法 ^{b)}	VPO より ^{c)}	NCO 当量より ^{c)}
1	1408	—	—
2	1436	1395	1255
3	1516	1342	1200
4	1458	1113	1198
5	1638	1682	1278
6	1487	818	775

a) 使用 PTMG の分子量は水酸基価より 1300 と計算された。

b) (3) 式を用いて行なった。

c) プレポリマー分子量と n 値を (2) 式に代入して求めた。

終りに本研究の発表を許可された川村理事長，終始御懇篤な御指導をいただいた加藤所長，種村部長，佐久間博士，ならびに適切な御助言をいただいた名古屋大学工学部武内次夫教授に感謝します。

- 13) Thomas F. Page, Jr., Warren E. Bresler, *Anal. Chem.*, **36**, 1981 (1964).