ウレタン樹脂の NMR による解析

一寸木 康 夫*

1. はじめに

高分解能 NMR が高分子の構造化学的研究に応用されるようになってからすでに 10 年以上を経ている。Bovey らがポリスチレンやポリメタクリル酸メチルの立体規則性の研究^{1),2)} に応用したのが最初であり、鎖状高分子の構造化学的研究に NMR は欠くことのできない手段となった。その後、装置の改良と新しい実験技術の開発により高分子化学全般にわたって種々の知見を与えるようになってきている。ウレタン化学への NMR の応用例もすでに数多く報告されているので、本報においてはジイソシアネートやポリオールなどのウレタン原料から各種ウレタン樹脂までのウレタン関連物質について、それらの構造解析に NMR がどのように応用されているかを著者らの研究を中心にまとめてみることにする。一般にウレタン樹脂はイソシアネート基を 2 個以上もつポリイソシアネート化合物と活性水素基を 2 個以上もつポリオキシ化合物との反応により得られる。

ジイソシアネート化合物としては芳香族および脂肪族のジイソシアネートがあり、トリレンジイソシアネート (TDI 一般には 2,4- 体と 2,6- 体の 80:20 の混合物であるが 2,4-TDI も市販されている)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート (NDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI, *m*- 体と *p*- 体との混合物が市販されている)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、水素添成 MDI (H_{12}MDI) などが主なものである。一方ポリウレタン樹脂に用いられているポリオキシ化合物にはポリ (オキシ

プロピレンエーテル) ポリオール、ポリ (オキシエチレン-プロピレンエーテル) ポリオールなどのポリエーテル、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ヒマシ油誘導体などがある。これらの原料から得られるウレタン樹脂にはフォーム、塗料、エラストマー、弾性繊維、合成皮革、繊維処理剤、接着剤、床材などの多くの製品がある。これらウレタン樹脂の構造の正確かつ迅速な分析方法を確立することは、その合成過程の追求や、構造と物性との関連性を明らかにする際に、きわめて有力な武器を提供することと考えられる。以下にこれらウレタン原料および各種ウレタン樹脂の NMR による構造解析を順を追って記す。

2. ウレタン原料の NMR

2.1 各種ジイソシアネート

ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトンなどの極性溶媒中における NH プロトン領域^{3),6)} の NMR および AsCl_3 、三フッ化酢酸、ビリジン、 $\text{d}_6\text{-DMSO}$ 溶媒中での CH プロトン領域⁴⁾⁻⁶⁾ の NMR から、各種ジイソシアネートを識別できることが報告されている。現在日本においてよく使用されているジイソシアネートのジメチルカーバマイトについての測定結果を表-1 および図-1.1~1.6 に示した。

MDI の NMR においては、核プロトンの吸収は 7.30 ppm に A_2B_2 型四重線を与える (図-1.1)、同様に、2,

図-1.1 MDI

昭和 46.11.1 受理

Analysis of Polyurethanes by High Resolution
Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry
Yasuo CHOKKI

* 武田薬品工業株式会社化成品研究所一部
大阪市東淀川区十三西之町 4-54

表-1 各種ジイソシアネートのNMR

No.	構 造 式	化学シフト δ , (ppm)	
		CH プロトン ピリジン中10%	NH プロトン DMAc 中 10%
1		a CH ₃ 3.69 b CH ₂ 3.89 c CH d CH e NH	7.11 A ₂ B ₂ 型 7.49 Jcd=8.5Hz 9.53
2		a CH ₃ 2.47 b CH ₃ 3.73 c CH d NH	6.98~7.45 AB ₂ 型 8.78
3		a CH ₃ 2.33 b CH ₃ 3.72 c CH d CH e CH f NH g NH	7.11 ABX 型 7.29 Jcd=8.0Hz 7.73 Jde=2.5Hz 8.65 9.53
4		a CH ₃ 3.72 b CH ₂ 4.51 c CH d NH	7.00~7.37 7.57 (triplet)
5		a CH ₂ 1.38 b CH ₂ 3.25 c CH ₃ 3.68 d NH	6.92 (triplet)
6		a CH, CH ₂ 1.60~2.30 b CH ₃ 3.70 c CH 3.86 d NH	6.88 (doublet)

4-TDI の核プロトンは ABX 型スペクトルを, 2,6-TDI は AB₂ 型スペクトルを与える (図-1.2 および 1.3)。さらに TDI の場合には, それらの NH プロトン領域の NMR スペクトルにおいて前者の 2 位 (f) および 4 位 (g) の共鳴磁場は 8.65 ppm および 9.53 ppm にあり, その差は約 1 ppm もある。後者の NH プロトンシグナルは前者の 2 位および 4 位の NH プロトンシグナルの中間にある。このことから NH プロトン領域の NMR から, 2,4- および 2,6-TDI の異性体比を容易に求めることができる。XDI の場合には, NH プロトンシグナ

ルは 7.57 ppm に三重線を与える (図-1.4)。HMDI の NH プロトンは 6.92 ppm に三重線を, また H₁₂MDI の NH プロトンは 6.88 ppm に二重線を与える。一方 CH プロトン領域の NMR スペクトルもイソシアネートの同定に大変役立つ, たとえば MDI のメチレンプロトン (b) は 3.89 ppm に, XDI のメチレンプロトン (b) は 4.51 ppm に二重線を与える。2,4- および 2,6-TDI のメチル基 (b) はそれぞれ 2.33 ppm と 2.47 ppm にシグナルを与える。したがって TDI の異性体比はメチル基のシグナルからも求めることができるが, ウレタン結合や尿素結合の各種含窒素結合が混入している試料では各化合物に基づくメチル基のシグナルの同定を確実にしなう必要がある。HMDI の窒素原子に結合したメチレン (b) は 3.25 ppm に四重線を与える。一般にウレタン樹脂の場合この付近にシグナルが存在しないので, この四重線でイソシアネートが HMDI であるかどうかを判定できる。H₁₂MDI の場合にも窒素原子に結合したメチン (c) に基づくシグナルが 3.86 ppm に存在する。このように DM

Ac や DMSO 溶媒中における核プロトンあるいは NH プロトン領域の NMR スペクトルおよびピリジン溶媒中における CH プロトン領域の NMR スペクトルから, 各種ジイソシアネートを容易に識別することができる。

2.2 ポリエステルポリオール

普通ウレタン樹脂に用いられるポリエステルはエチレングリコール (EG), 1,4-ブチレングリコール (BG), ジエチレングリコール (DEG) などのアジピン酸 (AA) エステルである。これらグリコールのアジペートの NMR スペクトルの測定結果を表-2 にまとめた。

図-1.2 2,6-TDI

図-1.3 2,4-TDI

図-1.4 XDI

図-1.5 HMDI

図-1.6 H₁₂MDI

溶媒: DMAc (NH プロトン領域)
: ピリジン (CH プロトン領域)
濃度: 10% (w/v)

表-2 各種アジペートの NMR

No.	構 造 式	化学シフト δ , (ppm) ピリジン中10%
1	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ a	a. 4.36
2	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ a b	a. 1.47~1.87 b. 3.92~4.28
3	$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ a b	a. 3.53~3.83 b. 4.10~4.40
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ a b	a. 1.48~1.87 b. 2.12~2.50

2.12 ppm から 2.50 ppm の間に存在する多重線はアジピン酸のカルボキシル基に結合したメチレン (b) に基づくシグナルである。この吸収からポリエステル酸成分として、アジピン酸が使われているかどうかを判定できる。ポリエステル中のグリコール成分として EG が用いられている場合にはメチレン (a) が 4.36 ppm に、また BG の場合はエステル基の酸素に結合したメチレン (b) は 3.92 ppm から 4.28 ppm に、一方メチレン (a) は 1.47 ppm から 1.87 ppm に多重線を与える。DEG においては、エステル基の酸素に結合したメチレン (b) は 4.10 ppm から 4.40 ppm に、またエーテル基の酸素に結合したメチレン (a) は 3.53 ppm から 3.83 ppm に多重線を与える。この他酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸などが、またヒドロキシル化合物としては、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリットなどが用いられるが、これらのものについては詳細な

表-3 モデル化合物のNMR

No.	構 造 式	化学シフト δ , (ppm)	
		CH プロトン ピリジン中 10%	NH プロトン 2,6-ルチジン中 10%
1		a CH ₃ 1.25 b CH ₂ 4.35 c CH 5.34 d NH e NH	10.17 10.42
2		a CH ₃ 1.10 b CH ₃ 1.27 c CH ₂ 3.58 d CH 3.75 e CH ₂ 4.25 f CH 5.20 g NH h NH	10.28 10.47
3		a CH ₃ 1.26 b CH ₂ 3.58 c CH 5.20 d NH	10.28

表-4 ポリエーテルポリオール中の第一級水酸基含量

試料 No.	開始剤	アルキレン オキシド	分子 量	第 一 級 水 酸 基		
				N M R 法		フ タ ル 化 速 度 法
				CHプロトン	NHプロトン	
1	PG*1	PO*4	400	0 %	0 %	— %
2	PG	PO	1,000	0	0	—
3	PG	PO	2,000	0	0	—
4	Glycerol	PO	3,000	×*8	0	~0
5	PPG*2	EO*5	3,000	×	38.0	40.0
6	PPT*3	EO	3,300	×	46.0	46.8
7	PG	PO	850	44.4	46.5	42.5
8	PPG	PO	800	42.8	40.0	—
9	PG	BO*6	1,200	32.4	34.5	—
10	Glycerol	ECH*7	3,100	×	0	0

*1 プロピレングリコール

*2 ポリ (オキシプロピレン) グリコール, 分子量: 2,900, 開始剤ネオペンチルグリコール

*3 ポリ (オキシプロピレン) トリオール, 分子量: 3,130, 開始剤グリセリン

*4 プロピレンオキシド *5 エチレンオキシド

*6 ブチレンオキシド *7 エピクロルヒドリン

*8 分子量が大きくなるとメチレンのサイドバンド (スピニングおよび ¹³C サイドバンド) のために精度よく定量できない。

る検討が D. F. Percival⁷⁾ や M. L. Yeagle⁸⁾ により行なわれているのでそれらの文献を参照されたい。ポリエステル組成分析を行なう手順としては、まず重水素化クロロホルム中で、NMR を測定し、核プロトンの有無から酸成分として芳香族カルボン酸が使われているかどうかを明らかにする。その後2%の塩化リチウムを含むピリジンを加え4ppm から5ppm 付近に存在する水および水酸基に基づくシグナルを低磁場へシフトさせたもののNMR スペクトルを測定してから、それらの組成比を計算するとよい。塩化リチウム-ピリジン系溶媒は水や水酸基に基づくシグナルを低磁場へシフトしたい場合や溶解性のよくない試料に適用するとよい。さらに、グリコール成分が2種類以上使われているポリエステルポリオールでは、NMR スペクトルだけでグリコール成分を完全に決定できないものもあるのでそのような場合にはアルカリ分解を行ない、ガスクロマトグラフィー (GC) あるいは GC-MASS スペクトルを測定しグリコール成分の確認を行ない、その後NMR スペクトルからそれらの組成比を計算する必要がある。

2.3 ポリエーテルポリオール

ウレタン樹脂には、一般につきのようなポリエーテルポリオールが用いられている。

ジオール：ポリ（オキシプロピレン）グリコール
 ：ポリ（オキシプロピレン）ポリ（オキシエチレン）グリコール
 ：ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール
 トリオール：ポリ（オキシプロピレン）トリオール
 ：ポリ（オキシプロピレン）ポリ（オキシエチレン）トリオール
 その他：シュクローズ、スターチ、ソルビット、ペンタエリトリット、エタノールアミン類、エチレンジアミンなどのジアミン類やリン酸などを開始剤としたポリ（オキシプロピレン）ポリオール、ポリ（オキシプロピレン）ポリ（オキシエチレン）ポリオール

図-2.1 から図-2.3 に、これらポリオールの代表的もののNMRスペクトルを示した。

まずポリ（オキシプロピレン）グリコール（PPG）の場合には、ピリジン溶媒中でメチル基（a）に基づく二重線の吸収が1.20 ppm 付近にあり、メチンおよびメチレンプロトンに基づく吸収が3.20 から4.10 ppm にある（図-2.1）。つぎに、ポリ（オキシプロピレン）ポリ（オキシエチレン）グリコールにおいても、PPGの場合と同様のNMRスペクトルを与える。メチン、メチレン（b）およびメチル（a）のシグナルの面積比から容易にオキシエチレン含量を定量することができる⁹⁾（図-2.2）。図-2.3 にはエチレンジアミンにプロピレンオキシドを付加したポリオールのNMRスペクトルを示した。2.20 ppm から2.90 ppm に存在する多重線は窒素原子に結合したメチレンに基づくシグナルであり、この吸収はジアミン類を開始剤としたポリオールを識別するのに役立つ。

つぎに、ポリオールの末端水酸基構造を明らかにする

ことはジイソシアネートとの反応性を検討する場合に有力なる知見を与えるので、ポリエーテルポリオールの末端構造研究にNMRがどのように応用されているかをまとめてみることにする。

ポリオールの末端構造研究に関する論文はすでに数多く報告されている^{10)~17)}。たとえば、T. F. Page¹¹⁾ らはピリジン-塩化水素系溶媒を用いて、末端水酸基に結合したメチレンおよびメチンのNMRから末端第一級水酸基および第二級水酸基を分離定量できることを報告している。しかしこの方法では分子量が500以上のものになると精度よく求めることができない。またJ. D. Ingham¹²⁾ らは末端水酸基を三フッ化酢酸でアセテート化したのち¹⁹F-NMRを用いて末端第一級および第二級水酸基の存在割合を求めることができることを報告している。一方著者らは、1,2-propyleneglycol-bis-(phenylurethane)の第一級および第二級水酸基から誘導された各NHプロトンの共鳴磁場の差がDMAc溶媒中で約6Hzある⁹⁾ことにヒントを得て、水酸基をウレタン化したのち極性溶媒中でNHプロトンについてNMRを測定する方法を検討した。DMSO, DMAc, ピリジンなどの極性溶媒について種々検討した結果第一級および第二級水酸基に基づくNHプロトンの共鳴磁場の差はピリジンを使用した場合に最も大きく、ピリジンが所期の目的にもっとも適した溶媒であることがわかった。ピリジンを溶媒として使用した場合、 α 位の核プロトンの¹³C サイドバンドとNHプロトンのシグナルとが重なるため、 α 位の核プロトンの無い2,6-ルチジンを使用することにした。この場合の各NHプロトンの共鳴磁場の差もピリジン中での値とほとんど同程度である。表-3 にモデル化合物についての測定結果をまとめた。

図-2.1 ポリ（オキシプロピレン）グリコール

図-2.2 ポリ（オキシプロピレン）ポリ（オキシエチレン）グリコール

図-2.3 エチレンジアミンにPOを付加したポリオール
 溶媒：ピリジン 濃度：10% (w/v)

図-2-4 末端水酸基をフェニルイソシアネートでウレタン化した PPG

溶媒: 2,6-ルチジン (NH プロトン領域)

: ピリジン (CH プロトン領域)

濃度: 10% (w/v)

表-3 の結果からわかるようにたとえば(2)の2-(2-hydroxy-propoxy)-1-propanol の第一級および第二級水酸基から誘導される各 NH プロトンの共鳴磁場の差は約 11 Hz もありポリエーテルポリオール中の末端第一級および第二級水酸基の分離定量はこの方法により十分できることが明らかになった。また水酸基が芳香族イソシアネートと反応してウレタン基になった場合、ウレタン基の酸素原子に結合したメチンおよびメチレンがそれぞれ約 90 Hz および 40 Hz ほど低磁場ヘシフトするので(表-3), これらのシグナルからも第一級および第二級水酸基の定量を行なうことができる。この方法を各種ポリエーテルポリオールに応用した結果¹⁹⁾を表-4 にまとめた。

表-5 各種ポリエーテルポリオールの末端構造

試料 No.	開始剤	アルキレン オキシド	分子量	CAT-NMR 法			酢酸 水銀法 二重結合
				第一級 水酸基	第二級 水酸基	二重結合	
1*1	PG	PO	1,000	0	98.6	1.4	0.3~0.6
2*1	PG	PO	2,000	0	95.2	4.8	3.7
3*1	Glycerol	PO	3,000	0	94.2	5.8	3.7
4*1	PG	PO	3,000	0	87.5	12.5	11.8
5*2	Glycerol	ECH	3,140	0	94.2	5.8	—
6*1	Glycerol	PO, EO	3,300	42.8	50.2	6.9	5.3
7*1	Glycerol	PO, EO	3,500	54.2	38.5	7.3	5.8
8*2	PG	PO	840	45.3	52.2	2.5	—

*1 KOH 触媒を用いて合成したもの

*2 BF₃ 触媒を用いて合成したもの

*3 フェニルイソシアネートでウレタン化したのち DMAc 中で CAT-NMR を測定した

CAT-NMR の測定条件

掃引幅	300 Hz
掃引速度	3 Hz/sec
掃引回数	300~1,000 回
濃度	10~20(w/v)%

また代表的な NMR スペクトルを図-2-4 に示した。

以上のように、ポリエーテルポリオールの末端水酸基をフェニルイソシアネートでウレタン化したのち、2,6-ルチジンおよびピリジン中で NH プロトンおよび CH プロトン領域の NMR を測定し末端第一級および第二級水酸基の存在割合を決定できる。

フタル化速度法では、第一級水酸基含有量の多いポリエーテルポリオールの場合には測定がむづかしいという制約があるが、本法はどんなポリエーテルポリオールにも適用できる。

つぎにポリエーテルポリオールの末端二重結合の測定方法について述べる。すでに PPG 中の二重結合の定量方法については種々提案されているが^{18)~20)}, これらの方法では末端に存在する第一級および第二級水酸基と二重結合の割合を直接求めることができない。また G. J. Dege¹⁹⁾ および B. B. Жарко²⁰⁾ の IR による方法では一連の既知の数の二重結合を持つ標準物質を用いて検量線を作る必要があり大変面倒である。そこで著者は CAT (Mnemotron Computer of Average Transient)-NMR 法を用いて、第一級水酸基、第二級水酸基および二重結合を同時に測定した¹⁴⁾。ただしこの方法ではシス-, トランス-プロペニルおよびアリルタイプの二重結合を分離定量することはできない。測定結果を表-5 にまとめた。

この結果は合成に使用した触媒が酸性触媒かあるいはアルカリ性触媒かに関係なく、一般にポリエーテルの分子量が大きくなるに従って、二重結合の割合が増加することを示している。

2-4 その他のポリオール

よく用いられるポリオールとしてはこのほかにヒマシ油がある。これはおもにリシノレイン酸のトリグリセリドである。約 70% がグリセリルトリシノレートであり、約 30% がグリセリルリシノレート、モノオレートまたはモノリノレートである。

表-6 プレポリマーの NMR

試料	R*3	構造式	化学シフト δ , (ppm)*4	
			DMSO 中 20%	DMAc 中 20%
PPG*1-MDI	1.9		a 9.41	a 9.47
	2.0			
	2.1			
PPG-TDI*2	2.0		a 9.51	a 9.60
			b 9.33	b 9.40
			c 8.83	c 8.92
			d —	d —
			e 8.57	e 8.57
	1.5		a 9.51	a 9.60
			b 9.33	b 9.43
			c 8.83	c 8.92
			d 8.70	d 8.72
			e 8.55	e 8.55
PPG-2,4-TDI	2.0			a 9.60
				b 9.43
				c —
				d —
				e 8.55

*1 数平均分子量 1,000 のもの

*2 2,4- 体と 2,6- 体の 80 : 20 の混合物

*3 R=イソシアネート(モル)/PPG(モル)

*4 化学シフトは測定温度および濃度により多少変化するが順序は変わらない。

図-4.2 PPG-TDI 系プレポリマー (CH プロトン領域)

できる。つぎに、ポリオール成分の構造解析は 2・2 から 2・4 で述べたように、ピリジン、重水素化クロロホルム、四塩化炭素、 d_6 -DMSO、 d_6 -Acetone などの溶媒中での NMR を測定すれば簡単にその組成を決定することができる。図-4.2 および 4.3 にそれぞれ PPG-TDI および PTMEG-2,4-TDI の CH プロトン領域の NMR スペクトルを示した。

これらの NMR のスペクトルにおいて明らかなように、ウレタン基の酸素原子に結合したメチン (図-4.2 の d)

やメチレン (図-4.3 の d) の共鳴磁場は他の分子鎖のプロトンに基づくそれよりも低磁場にあり、分離定量が可能であるので、これらの NMR スペクトルから、ポリウレタルの数平均分子量を求めることができる。また R を求めることもできる。たとえば、図-4.2 の PPG-TDI 系の場合には、d および b から計算できる。また図-4.3 の PTMEG-TDI 系の場合も同様に、d および b から容易に計算できる。

3.2 熱可塑性ポリウレタンエラストマー

熱可塑性ポリウレタンエラストマーには末端に過剰のイソシアネートが残っている不完全橋かけポリウレタンで成形後の熱処理によって硬化する熱硬化型のもと、非橋かけ線状ポリウ

図-4.3 PTMEG-2,4-TDI 系プレポリマー (CH プロトン領域)

溶媒：ピリジン 濃度：10% (w/v)

図-5.1 PEA-BG-MDI 系ウレタンエラストマー

図-5.2 PBA-BG-EG-MDI 系ウレタンエラストマー

図-5.3 PBA-XDI 系ウレタンエラストマー

レタンで完全に熱可塑性のものとの二つのタイプに大別される。NMR による線状ポリウレタンエラストマーの組成分析法としては、AsCl₃ 溶媒を用いる E. G. Brame⁴⁾らの報告と DMAc, DMSO およびピリジン溶媒を用いる著者⁶⁾らの報告がある。

DMAc およびピリジン中で測定した線状ポリウレタンエラストマーの代表的なものの NMR スペクトルを図-5.1 から図-5.4 に示した。

まず図-5.1 の PEA, BG および MDI からなるエラストマーにおいては 2 本の NH プロトンシグナルが 9.63 ppm および 9.55 ppm (g および f) にある。前者は PEA の末端水酸基から誘導された NH プロトンに基づくものであり、後者は BG からの NH プロトンによるものである。一方 CH プロトン領域における 1.67 ppm, 2.35 ppm および 4.36 ppm の吸収は PEA の存在を示している。BG は 1.67 ppm および 4.14 ppm にシ

図-5.4 PEA-HMDI 系ウレタンエラストマー
溶媒: DMAc (NH プロトン領域), 濃度: 20% (w/v)
: ピリジン (CH プロトン領域),
濃度: 10% (w/v)

グナルを与える。PBA-BG-EG-MDI 系ポリウレタンエラストマーの場合には、9.70 ppm と 9.55 ppm (g と f) に EG および PBA と BG の末端水酸基から誘導された NH プロトンシグナルを与える。また EG の存在は 4.48 ppm (e) のメチレンプロトンシグナルから容易に確認できる (図-5.2)。PBA-XDI 系および PEA-HMDI 系ウレタンエラストマーの NMR スペクトルを図-5.3 および 5.4 に示してある。

つぎに、現在市販されている各種熱可塑性ポリウレタンエラストマーについて得られた化学組成および各種含窒素結合の存在割合を表-7 にまとめた。

表-7 熱可塑性ポリウレタンエラストマーの化学組成および各種含窒素結合

試 料 No.	ジイソシ アネート	ポリオール ^{*1}	鎖 延 長 剤 ^{*1}	R ^{*2}	含 窒 素 結 合 ^{*3}			
					アロフア ネート	ビュ レット	ウレタン	尿素
A 社製品								
1	MDI	PBA ^{*4}	1, 4-BG	1. 02	0	0	97. 1	2. 9
2	MDI	PEBA ^{*5}	1, 4-BG	1. 05	0	0	95. 0	5. 0
3	MDI	PCL ^{*6}	1, 4-BG	1. 00	0	0	97. 7	2. 3
B 社製品								
1	MDI	PBA	1, 4-BG	1. 02	0	0	96. 8	3. 2
2	MDI	PBA	1, 4-BG, EG	1. 02	0	0	96. 5	3. 5
3	MDI	PBA	1, 4-BG	1. 02	0	0	96. 2	3. 8
C 社製品								
1	MDI	PBA	1, 4-BG	0. 93	0	0	98. 4	1. 6
2	MDI	PBA	1, 4-BG	0. 94	0	0	97. 2	2. 8
D 社製品								
1	TDI	PEA ^{*7}	—	0. 92	0	0	100	0
2	TDI	PBA	—	0. 91	0	0	100	0

*1 各組成は CH プロトン領域の NMR スペクトルから決定した

*2 R=NCO/OH=ジイソシアネート/ポリオール+鎖延長剤 (モル比)

*3 NH プロトン領域の CAT-NMR から求めた

*4 ポリブチレンアジベート

*5 ポリエチレンブチレンアジベート

*6 ポリカプロラクトン

*7 ポリエチレンアジベート

この結果熱可塑性ポリウレタンエラストマーに使用されているジイソシアネートはそのほとんどが MDI であり、一部に TDI が使用されている。ポリオール成分としては、PBA, PEA, PBEA が主に使われている。また鎖延長剤としては、BG や EG が主なものである。含窒素結合の測定結果から、アロファネートやビュレット結合のような橋かけ結合は存在しないが数パーセントの尿素結合が存在し、その生成割合は R が大きくなるほど多くなっていることが明らかになった。

3.3 熱硬化型ポリウレタンエラストマー

一般に熱硬化型ポリウレタンエラストマーは二官能ポリオールとジイソシアネートとを反応させて合成したプレポリマーを活性水素基をもつ橋かけ剤、たとえば水、グリコール、ジアミン、アミノアルコールなどで鎖延長したものである。

上に模式的に示したように、ジアミン硬化のときにはビュレット結合が、グリコール硬化のときにはアロファネート結合がそれぞれ生成し、三次元構造を有するエラストマーとなる。まずエラストマー中に存在するビュレット結合やアロファネートの結合のような橋かけ結合の定量法について触れることにする。

一般にこのような三次元橋かけ結合を有するウレタンエラストマーは溶媒に膨潤するだけで溶解しないので、高分解能 NMR の測定は不可能である。そこでビュレット結合およびアロファネート結合が熱アニリンと反応して分解するという Sandridge²³⁾ らの報告にヒントを得て、著者らはビュレット結合およびアロファネート結合を一たんアミンで分解したのち生成する尿素結合あるいはウレタン結合を NMR により分析し、さかのぼってもとの結合の存在を確認しようと試みた^{24), 25)}。ビュレ

ット化合物およびアロファネート化合物に第一級アミンを加えると、

の反応が起こり、ビュレット化合物においては 4 種の尿素が、アロファネート化合物においては 1 種の尿素と 1 種のウレタンが生成する。また硬化反応を行なったもののエラストマーもアミンによって橋かけ結合が破壊されると三次元構造が消えて線状重合体となり、容易に溶媒に溶けるようになり NMR の測定が可能になるので所期の目的を達することができる。R₄NH₂ として脂肪族第一級アミンを用いると、生成した尿素化合物のアルキル

側の NH プロトンに基づく吸収は芳香族核プロトンよりさらに高磁場側に現われる。他のプロトンのシグナルと十分識別することができる。これを定量することによって原試料中に存在したビュレット結合あるいはアロファネート結合を定量することができる。本方法を各種エラストマー (表-8) に適用して得られた結果 (表-9) をにまとめた。

硬化剤 3,3'-ジクロロール 4,4'-ジアミンジフェニル

メタン (MOCA) をイソシアネート基に対して 0.70, 0.50 および 0.30 当量用いて硬化した試料 1~3 について見ると、MOCA の量がイソシアネートに対して少なくなるほどビュレット結合の存在割合は多くなっている。これはアミノ基に対してイソシアネートが過剰であるほど、ビュレット結合ができやすいであろうという予想とよく一致している。つぎに試料 4~7 は最初からアロファネート結合の存在するプレポリマーを合成しておいて鎖延長剤として EG を用いて硬化したものである。プレポリマー中のアロファネート結合がプレス成形時に熱解離することがなければ、エラストマー中にそのままアロファネート結合として残存すると考えられる。プレポリマー中に存在していた 6.1%, 12.1%, 16.6% あるいは 24.5% のアロファネート結合が硬化後もそのまま残っているとすればエラストマー中のアロファネート結

合はそれぞれ 3.2%, 6.4%, 9.9% あるいは 16.2% となるべきであって, これは実測値である 3.4%, 7.2%,

10.1% および 18.7% という値とよく一致している。また試料 8~11 はプレポリマー中にすでにビュレット結合

表-8 各種ウレタンエラストマーの合成および成形条件

試料 No.	プレポリマー の合成条件		橋カケ結合の 合成条件		硬 化 条 件					
	温度 (°C)	時間 (hrs)	温度	時間	硬 化 剤	硬化剤*2 使用量	温度 (°C)	時間 (hrs)	後 硬 化 温度 (°C)	時間 (hrs)
1	85	3	—	—	MOCA*1	0.70	120	2	140	5
2	85	3	—	—	MOCA	0.50	120	2	140	5
3	85	3	—	—	MOCA	0.30	120	2	140	5
4	85	2	140	1	E G	1.00	120	10	—	—
5	85	2	140	2	E G	1.00	120	10	—	—
6	85	2	140	4	E G	1.00	120	10	—	—
7	85	2	140	8	E G	1.00	120	10	—	—
8	60	3	140	0.5	E G	1.00	120	10	—	—
9	60	3	140	2	E G	1.00	120	10	—	—
10	60	3	140	4	E G	1.00	120	10	—	—
11	60	3	140	6	E G	1.00	120	10	—	—

*1 3,3'-ジクロール-4,4'-ジアミノジフェニルメタン

*2 プレポリマー中の残存イソシアネート基に対するアミノ基または水酸基のモル%を示した。

表-9 アミン分解—NMR 法によるウレタンエラストマー中の橋カケ結合含量

試料 No.	プレポリマー中の 橋カケ結合			アミン分解法により N MR から求めたエラス トマー中の橋カケ結合
	アミン 当量法	N M R 法 ビュレット 結合	アロファネート 結合	
	(%)	(%)	(%)	(%)
1	0	0	0	6.1*1
2	0	0	0	11.0
3	0	0	0	16.0
4	4.5	0	6.1	3.4*2 (3.2)*3
5	9.0	0	12.1	7.2 (6.4)
6	16.5	0	16.6	10.1 (9.9)
7	24.0	0	24.5	18.7 (16.2)
8	3.0	3.1	0	0 *1 (1.5)
9	17.7	9.4	7.5	12.6 (10.1)
10	25.1	14.2	11.4	18.1 (17.1)
11	33.9	14.5	16.1	22.7 (22.2)

*1 アロファネート結合+ビュレット結合

ウレタン結合+尿素結合+
アロファネート結合+ビュレット結合

*2 アロファネート結合

ウレタン結合+アロファネート結合

*3 プレポリマー中に存在していた橋カケ結合が硬化後もそのままエラストマー中に残っていると仮定して計算した値

およびアロファネート結合が存在するものである。この場合もプレス成形時に熱解離することがなく、エラストマー中にそのまま残っているとすれば, それぞれ 1.5%, 10.1%, 17.2% あるいは 22.2% となるべきであって, 実測値である 0%, 12.6%, 18.1% および 22.7% という値とよく一致している。以上の実験結果から, もしウレタンエラストマー中にビュレット結合やアロファネート結合のような橋カケ結合が分子量約 10,000 に対して 1 個程度以上存在するならば, この方法は橋カケ結合の確認に適用できる。なお, CAT-NMR 法を適用すれば No. 8 の試料でも測定可能と考えられる。

つぎに, 熱硬化型ウレタンエラストマーの組成分析について述べる。前述のように一般に熱硬化型ウレタンエラストマーは極性溶媒でも膨潤するだけで不溶であるので NMR の測定はできない。また脂肪族アミンを添加した状態ではポリオール成分を識別するのは非常に困難である。一方著者らは, ウレタン樹脂をわずかの水分の存在する封管中において, 120°C で約 3~5 時間熱処理することにより, 極性溶媒に可溶なものにすることができることを見出した。現在のところ, この現象がビュレット結合やアロファネート結合のような橋カケ結合の分解によるものか, あるいはウレタン結合やポリオール鎖の切断によるものかは明らかでないが, 熱硬化型ウレタ

図-6.1 PEA-NDI 系熱硬化型ウレタンエラストマー
溶媒: d_6 -DMSO 濃度: 20% (w/v)

表-10 ウレタン塗料

形式 ASTM	通 称	成分	硬化法	遊離イソシアネート	可使用時間	主 な 用 途
1	油 変 性 型	一液	空気中の酸素	なし	制限なし	床用, 船舶用, 防食用, 透明屋外用
2	湿気硬化型	一液	空気中の湿気	あり	相当長い	船舶用, 工場の床, コンクリート, 工業塗装
3	ブロック型	一液	加 熱	なし	制限なし	ワイヤーコーティング, 自動車用
4	触媒硬化型	二液	触 媒	あり	制限される	高度の耐薬品性を要する箇所, 皮革, ゴム用, 耐摩耗用, 防食用
5	ポリオール硬化型	二液	ポリオール	あり	制限される	同 上

ソエラストマーの組成分析を行なうためには, 上記のような熱処理を行ない DMAc, DMSO, ピリジンなどの極性溶媒中で NMR を測定すればよい。

図-6.1 に代表的な NMR スペクトルを示した。

4. ポリウレタン塗料の NMR

ポリウレタン塗料は ASTM で 5 種類に分類されている²⁶⁾(表-10)。

以下に代表的なウレタン塗料の NMR について述べてみる。

4.1 二液性ポリオール硬化型ポリウレタン塗料

この種の塗料用ポリオール成分としては, 2・2 で述べた各種ポリエステルおよび 2・3 の各種ポリエーテルなどの他に, ヒマシ油, さらに最近ではアクリルポリオールなどが使用されている。ポリオールの組成分析法については 2 で述べたので, ここではイソシアネートプレポリマー成分の解析法についてだけ述べることにする。現在この種のウレタン塗料のイソシアネートプレポリマーとしては, トリメチロールプロパン (TMP) に 3 モルの TDI を反応させたものが多く使用されている。

一般に, ポリウレタン塗料のイソシアネートプレポリマー成分は, 下記のような反応物を酢酸エチルなどの溶剤で適当に希釈したものであるから, 組成分析を行なう場合, 溶剤を除去する必要がある。そのためには, まず

遊離イソシアネートをメタノールなどのアルコールでウレタン化したのち溶剤を除去するのが好ましい。このようにして得られた遊離イソシアネートの存在しない安定な試料について, DMAc 中で NH プロトン領域を, またピリジン中で CH プロトン領域の NMR スペクトルを測定すればよい。TMP-TDI 系ウレタン

塗料用プレポリマーの NMR スペクトルを図-7.1 に示した。

図-7.1 TMP-TDI 系塗料用プレポリマー
溶媒: DMAc (NH プロトン領域),
濃度: 20% (w/v)
: ピリジン (CH プロトン領域),
濃度: 10% (w/v)

この他, このタイプに属する無黄変性塗料として, HMDI, H_{12}MDI および XDI 系のものが市販されているが, 同様の手順により分析可能である。

4.2 湿気硬化型ポリウレタン塗料

この種のウレタン塗料は, 多官能性ポリエーテル, ポリエステル, ヒマシ油などをポリイソシアネートたとえば TDI, H_{12}MDI , HMDI などと反応させたものである。ポリオールの分子量およびその組み合わせを適当に選ぶことにより, 種々の硬度のウレタン塗料を合成することができる。この種の代表的なものの NMR を図-7.2 に示した。

4.3 超速乾性ポリウレタン塗料

図-7-2 PPG-TMP-TDI 系ウレタン塗料
 溶媒: DMAc (NH プロトン領域),
 濃度: 20% (w/v)
 : ピリジン (CH プロトン領域),
 濃度: 10% (w/v)

図-7-3 速乾性ウレタン塗料
 溶媒: DMAc (NH プロトン領域),
 濃度: 20% (w/v)
 : ピリジン (CH プロトン領域),
 濃度: 10% (w/v)

この種のウレタン塗料としては、TDI の三量体あるいはそのポリマーになったものがある。代表的ものの NMR スペクトルを図-7-3 に示した。図-7-3 で 2 位の NH プロトンに基づくシグナル(c)の方が 4 位の(d)それよりも多いことは 4 位のイソシアネート基がおもにイソシアヌール環形成にあづかっていることを示している。

5. おわりに

現在までのところ、ウレタンフォームの構造解析に、いままで述べてきた NMR の方法は適用できない。フォーム用ポリオール成分およびその開始剤の分析には、p-

トルエンスルホン酸と無水酢酸との反応生成試薬を用いる方法²⁷⁾があるので参照されたい。

この他に、接着剤、合成皮革、シーラント、床材、レジンコンクリート用ウレタン樹脂などがあるが、これらウレタン樹脂の構造解析はいままで述べてきた方法を応用すれば容易にできるので、本稿では割愛する。

文 献

- 1) F.A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, *J. Polymer Sci.*, **38**, 73 (1959)
- 2) F.A. Bovey, G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960)
- 3) M. Sumi, Y. Chokki, Y. Nakai, M. Nakabayashi, T. Kanzawa, *Makromolekulare Chem.*, **78**, 146 (1964)
- 4) E. G. Brame, Jr., R. C. Ferguson, G. J. Thomas, Jr., *Anal. Chem.*, **39**, 517 (1967)
- 5) H. Suzuki, *Polymer Letters*, **8**, 767 (1970)
- 6) Y. Chokki, M. Nakabayashi, M. Sumi, 「投稿中」 *Makromolekulare Chem.*
- 7) D. F. Percival, M. P. Stevens, *Anal. Chem.*, **36**, 1574 (1964)
- 8) M. L. Yeagle, *J. Paint Technology*, **42**, 472 (1970)
- 9) A. Mathias, N. Mellor, *Anal. Chem.*, **38**, 472 (1966)
- 10) A. J. Havlik, A. F. Hildebrandt, *J. Polymer Sci.*, **41**, 533 (1959)
- 11) T. F. Page, W. E. Bresler, *Anal. Chem.*, **36**, 1981 (1964)
- 12) J. D. Ingham, D. D. Lawson, S. L. Manat, N. S. Rapp, J. P. Haddy, *J. Macromolecular Chem.*, **1**, 75 (1966)
- 13) M. Sumi, Y. Choki, M. Nakabayashi, K. Kodama, International Symposium on Macromolecular Chemistry, (1966), Tokyo/Kyoto.
- 14) 角, 一寸木, 中林, 井上, 第 16 回高分子討論会, II D 14 (1967), 福岡.
- 15) K. J. Liu, *Makromolekulare Chem.*, **116**, 146 (1968)
- 16) U. H. Gibson, Q. Quick, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1059 (1970)
- 17) J. E. Tanner, K. J. Liu, *Makromolekulare Chem.*, **142**, 309 (1971)
- 18) Mercuric Acetate Method, ASTM, D-1638-61
- 19) G. J. Dege, R. L. Harris, J. S. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3374 (1959)
- 20) B. B. Жарко, *Zavodsk. Lab.*, **32**, 436 (1966)
- 21) R. C. Ferguson, *Kautschuk und Gummi*, **18**, 723 (1965)
- 22) 小林, 栗原, 広瀬, 工業化学雑誌, **73**, 410 (1970)
- 23) R. L. Sandridge, A. S. Morecroft, E. E. Hardy, J. H. Saunders, *J. Chem. Engng. Data*, **5**, 495 (1960)
- 24) 中根, 奥戸, 一寸木, 第 13 回高分子討論会, III E 09 (1964), 東京.
- 25) H. Okuto, *Makromolekulare Chem.*, **98**, 148 (1966)
- 26) 広田, 増本, 相木, 塗装技術, **47**, 3 月, 1968.
- 27) 小西, 辻, 日本化学会第 23 年会, II, 778 (1970), 東京.