

報 文

アミン分解及びピリジン加水分解/プロトン核磁気共鳴
法による熱硬化ポリウレタン中のアロハネート結合の
定量渡辺 健市^{®*}, 三宅 智子*, 奥本 忠興*

(1994年8月1日受付)

(1994年9月17日審査終了)

アミン分解後にピリジン中で加水分解する方法により, 熱硬化ポリウレタン中のアロハネート結合を¹H-NMRで定量する方法を確立した. ポリプロピレングリコール (PPG), ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (MDI) 系熱硬化ポリウレタン中のアロハネート結合をプロピルアミン (PA), プチルアミン (BA), 1-(3-アミノプロピル)-1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン (APDS) により分解し, 次にアセトン抽出して残留アミンを除去後ピリジン中 170°C でウレタン結合を加水分解し, 分解液中のアミンを¹H-NMR法により測定してアロハネート結合量を求めた. PA 又は BA を用いた方法により熱硬化ポリウレタン中のアロハネート結合を精度よく定量することができた.

1 緒 言

ポリウレタンの特性は i) ジオールあるいはトリオールなどのポリオールの分子量と構造, ii) ポリイソシアネートの NCO 含量と構造, iii) グリコール類などの橋架け剤の種類及びこれらの比率によって決まる. アロハネート結合は, OH 基と NCO 基の反応によって生成したウレタン結合が更に過剰量の NCO と反応生成したものであり, ポリウレタンの機械的特性に重要な役割を果たす.

ポリウレタン中のアロハネート結合の定量法は, アロハネート結合点を脂肪族アミンにより選択的に分解し, 得られたアミン分解物を¹H-NMR法¹⁾や分解後の未反応アミンを逆滴定²⁾³⁾して間接的にアロハネート結合を求めする方法がある. しかし, これらの脂肪族アミン分解法は多官能ポリオールとポリイソシアネートとの熱硬化ポリウレタンは主鎖が三次元網目構造を有し, アミン分解によって分子間架橋を切断しても膨潤するだけで溶解しないため, NMR法や滴定法による定量は困難であった.

米森ら⁴⁾は, ピリジン中において加水分解を行いポリウレタン中のウレタン結合を選択的に分解する方法を試みている. 著者らは, アミン分解後にピリジン加水分解すると主鎖のウレタン結合が切断して均一な分解液が得られることから¹H-NMR法によってアロハネート結合を定量する方法を検討した. アミン分解はプロピルアミン (PA), プチルアミン (BA), 1-(3-アミノプロピル)-1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン (APDS) を用い, PA 及び BA による測定値と計算値はよい直線関係を示した. 又, 脂肪族アミン類によるアロハネート結合量は APDS による値の約 2 倍を示したことからアミン分解反応の選択性について若干の考察を行った.

2 実 験

2.1 ポリウレタンの合成

ポリプロピレングリコール (PPG) 系トリオール (三洋化成工業製, 数平均分子量 2940) はカールフィッシャー法により水分がないことを確認した. 分子量は無水トリフルオロ酢酸により OH 基をアシル化し, ¹H-NMRにより末端基定量法で求めた. ポリオール変性ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (MDI) 系イソシアネート (日本ポリウレタン工業製,

* 豊田合成(株)材料技術部: 492 愛知県稲沢市北島町の町 30

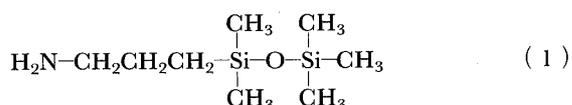
Table 1 Standard compounds

Name of compound	Structure	Abbreviation
Polyphenyl polymethylene polyisocyanate		MDI
Poly(propylene glycol) triol	$\text{R} \left\{ \left(\text{OCH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \end{array} \text{CH}_2 \right)_n \text{OH} \right\}_3$	PPG
Diethyleneglycol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	DEG

NCO 含量 28.2%) は NCO 含量を JIS K 1603⁵⁾ に準じてアミン当量法により測定した。鎖延長剤であるジエチレングリコール (DEG) は試薬特級 (キング化学製) をそのまま用いた。各々の原料構造式を Table 1 に示す。試料ポリウレタンは PPG 系ポリオール 110.0 g, DEG 11.0 g 及び触媒としてトリエチレンジアミン 0.05 g を混合してポリオール混合物を調製した。ポリプロピレン製のカップに Table 2 に示す割合で MDI 系イソシアネートとポリオール混合物を採取し、直ちにかき混ぜて反応を開始した。ガラス製密閉容器に硬化反応の始まった試料を移し、ヘリウム雰囲気下 120°C で 3 時間加熱した。加熱後の試料は IR スペクトルから反応が完了していることを確認した。又、各試料のアロハネート結合の計算値を同じ Table 2 に示す。アロハネート結合量はポリイソシアネートの NCO 基とポリオールの活性 OH 基のモル数から計算した。

2・2 アロハネート結合の定量

試料ウレタン約 1 g に各種のアミン約 1 ml を加えて室温あるいは 80°C で放置し、アロハネート結合のアミン分解を行った。アミンは BA (試薬特級), PA (試薬特級), APDS {東芝シリコン製, 式(1)} を用いた。但し, APDS はウレタンをほとんど膨潤しないため 50% のピリジン溶液としてアミン分解させた。APDS の構造式を式(1)に示す。



次にアセトン, エーテルあるいはメタノールを用いてソックスレー抽出により 4 時間抽出し, 未反応のアミンを除去後, 100°C の乾燥器中にて 30 分加熱して抽出

Table 2 Preparation of network polyurethane

Sample No.	PPG/ g kg ⁻¹	DEG/ g kg ⁻¹	MDI/ g kg ⁻¹	Allophanate content [†] / mol kg ⁻¹
1	643.4	64.3	292.2	0.093
2	634.7	63.5	301.8	0.184
3	625.8	62.6	311.6	0.273
4	617.6	61.8	320.6	0.359
5	601.5	60.2	338.3	0.524
6	586.3	58.6	355.1	0.681
7	571.8	57.2	371.0	0.830

[†] Calculated from mol fraction of difference between NCO and OH content

溶媒を除去した。更に乾燥後の試料約 0.4 g を 2 ml のアンプル管に採取し, ピリジン-水混合液 (3:1) 0.4 ml を加えて封管した。ステンレスジャケット付きテフロン製密閉容器中 170°C で 5 時間加熱して加水分解し, ピリジン分解液とした。

アミン-ピリジン加水分解液の一部を試料管に採取し, アセトン-d₆ を加えて ¹H-NMR スペクトルを測定した。NMR 測定は日本電子製 JNM-GSX 270 を用い, 観測周波数 270.2 MHz, 観測範囲 8 kHz, データポイント 32768, パルス幅 45 deg, パルス間隔 10 秒で測定した。

3 結果及び考察

3・1 アロハネート結合量の算出

熱硬化ポリウレタン中のアロハネート基は脂肪族アミンにより選択的に分解し, 式(2)に示すようにウレタン結合と尿素結合を有する誘導体に分解するが, この状態では多官能ポリオールや多官能ポリイソシアネートを用いているためゲル状を呈している。アミン分解液中の過

剰のアミンを抽出除去後ピリジン存在下で加水分解すると, ウレタン誘導体はアミンとアルコールになり [式(3)], 尿素誘導体は2種のアミンになる [式(4)]. アミン分解に用いた脂肪族アミン (R_3NH_2) を NMR で識別できるためアロハネート結合を定量できる.

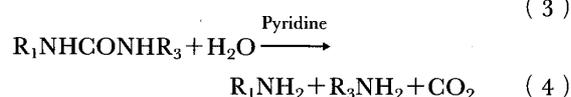
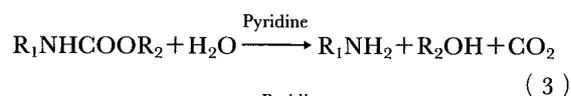
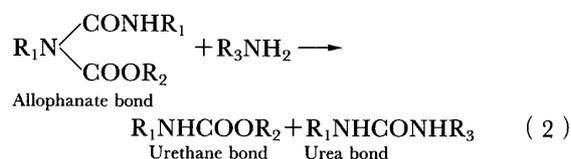


Fig. 1(a) に代表的な BA 分解後のピリジン加水分解液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す. 1.1 ppm に PPG のメチル基, 0.8 ppm に BA のメチル基が現れており, メチル基のピーク面積比から式(5)によってアロハネート結合量を算出した.

$$A = (G/58.08) \{(\text{Mb}/3)/(\text{Mg}/3)\} \quad (5)$$

ここで, A はアロハネート結合量 (mol kg^{-1}), G は試料中に含まれる PPG 量 (g kg^{-1}) であり, 配合既知のため調製値を用いた. なお 58.08 は PPG モノマーであるプロピレンオキシドの分子量, $\text{Mg}/3$ はプロピレンオキシドユニットのメチル水素1個分の積分値, $\text{Mb}/3$ は BA のメチル水素1個分の積分値である.

Fig. 1(b) は PA 分解によるピリジン分解液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す. PA のメチル基は 0.85 ppm に現れており, PPG のメチル基とのピーク面積比からアロハネート基濃度を求めた. ここで式(5)の Mb の代わりに PA のメチル水素1個分の積分値 $\text{Mp}/3$ を用いた.

Fig. 1(c) は APDS 分解によるピリジン分解液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す. APDS のメチル基は 0 ppm 付近に現れており, PPG のメチル基とのピーク面積比からアロハネート結合量を求めた. ここで式(5)の Mb の代わりに APDS のメチルプロトン1個分の積分値 $\text{Ma}/15$ を用いた.

3・2 アミン分解条件の検討

3・2・1 脂肪族アミンによる分解 BA 分解は室温にて 24 時間放置後, 残留 BA をアセトンあるいはメタノールにて抽出した. 又, 分解温度を 80°C に上げてア

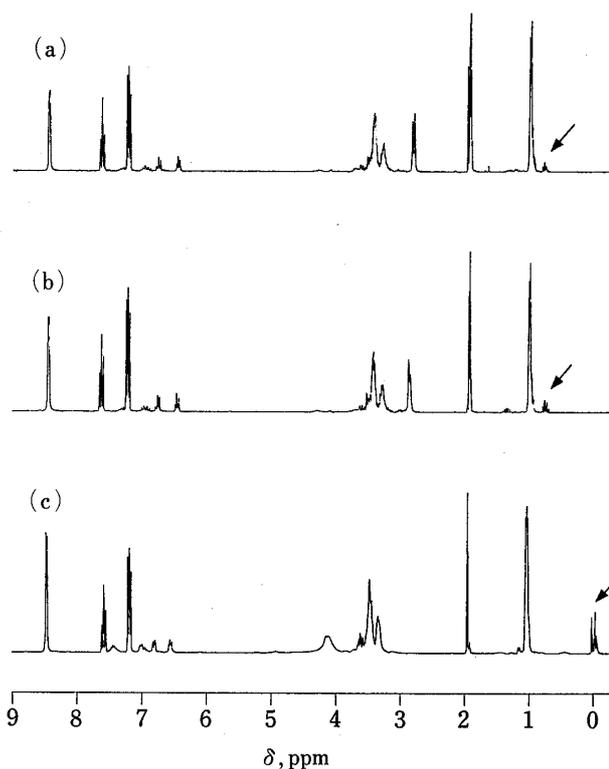


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of pyridine-hydrolysis products after butylamine (a), propylamine (b) and 1-(3-aminopropyl)-1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxane (c) degradations

The arrow (\downarrow) shows the characteristic peak for analysis of each amine.

セトンで抽出する方法も試みた. BA 分解の温度と抽出液を変えたときの検討結果を Table 3 に示す. 又, 相関係数を同様に示す. Table 3 から 80°C で加熱する方法では測定値のばらつきが大きく, 一部ウレタン結合まで分解していることが考えられる. 又, メタノール抽出するとばらつきが大きくなり, 未反応アミンの抽出が不十分なためと考えられる. つまり, アミン分解は室温で行い, アミン残留物はアセトンで抽出するのが良好である. PA は BA よりも塩基性が強いことから, アロハネート結合を強固に分解すると考え, アミン分解は室温で行い分解残留物の抽出はアセトンに統一した. PA の結果を同様に Table 3 に示す. PA と BA の測定値間に差はなく, いずれも反応は進行しているものと考えられる. 又, BA, PA のメチル基は PPG のメチル基に隣接するため低濃度アロハネート結合の定量は困難であり, 高磁場 NMR 装置による測定やピーク分離のよいアミンを用いる必要がある.

3・2・2 APDS による分解 Fig. 1(c) の $^1\text{H-NMR}$

Table 3 Comparison of the observed and calculated allophanate concentration in polyurethane (mol kg^{-1})

No.	Calculated ^{a)}	PA degradation		BA degradation			APDS degradation		
		Room temp.		Room temp.		80°C	Room temp.		80°C
		Acetone extraction	Acetone extraction	Acetone extraction	Methanol extraction	Acetone extraction	Acetone extraction	Acetone extraction	
1	0.093	0.233	—	—	—	—	—	—	
2	0.184	0.223	0.248	0.362	0.239	0.104	0.124		
3	0.273	0.231	—	—	—	—	—		
4	0.359	0.260	0.301	0.383	0.279	0.137	0.159		
5	0.524	0.353	0.403	0.460	0.390	0.219	0.229		
6	0.681	0.548	0.527	0.442	0.456	0.260	0.295		
7	0.830	0.614	0.634	0.652	0.557	0.353	0.298		
r ^{b)}		0.983	0.999	0.866	0.996	0.989	0.955		

a) shown in Table 1; b) correlation coefficient (calculated by using samples No. 4 to 7)

スペクトルから APDS のシロキサン構造のメチル基が高磁場側に現れるためスペクトルの分離がよく、アミノ基 1 個に対して 5 個のメチル基があるため感度の向上も期待される。APDS 分解を室温で行いアセトンで抽出したときの値を Table 3 に示す。BA や PA に比べて更に低い値を示した。又、加熱することによって反応率の増加を試みたが、80°C で 3 時間加熱した後の測定値はやはりばらつきが大きくなった。110°C では試料の一部が液状となり、ウレタン結合が一部分分解したことが推定されるので、室温放置のほうが再現性が良いと言える。

3・3 計算値と実測値の関係

Fig. 2 は BA, PA 及び APDS のアロハネート結合量の比較を示す。いずれも計算値が 0.3 mol kg^{-1} 付近まで測定値は一定値を示し、計算値が 0.3 mol kg^{-1} を超えると比例関係を示す。すなわちアロハネート計算値が 0.3 mol kg^{-1} まではイソシアネートとポリオールとの反応はポリオール過剰であり、アロハネート結合は生成せず、 0.3 mol kg^{-1} 以上でイソシアネート過剰となりアロハネート結合が増加したと思われる。

又、計算値 0.3 mol kg^{-1} まではアロハネート結合が一定量実測されていることから、原料イソシアネート中に既にアロハネート結合が存在すると考えられる。一般に MDI の結晶化防止のためポリオールを少量添加して変性しており、一部アロハネート結合を生成しているものと考えられる。

実測値が計算値よりも低い値を示すのはジイソシアネートとポリオールからウレタン結合が生成してからのアロハネート結合の生成が少なかったことを暗示してい

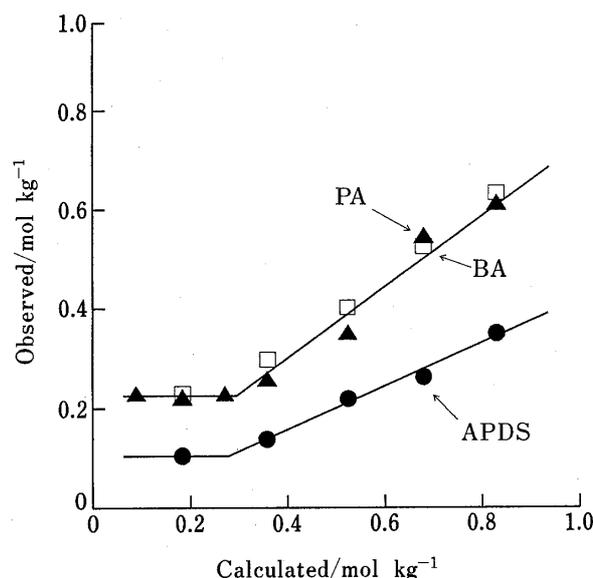


Fig. 2 Calculated and observed allophanate concentrations by the three amine degradation methods □: butylamine (BA); ▲: propylamine (PA); ●: 1-(3-aminopropyl)-1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxane (APDS)

る。すなわちポリオールの末端構造によって生成するアロハネート結合構造が異なることや、過剰のイソシアネートが自己重合したウレチジオン、イソシアヌレート等の反応生成物が存在することが考えられる。置換基が大きい APDS はアミンの塩基性が弱いので反応に選択性があり、低い値を示したと考えられる。

測定値と計算値は見掛け上一致しなかったが, Fig. 2 に示したように, 計算値が 0.3 mol kg^{-1} を超えると, 両者の間に良好な直線関係が認められ, 又以上に記述した考察の結果より, PA 又は BA を用いた方法により熱硬化性ポリウレタン中のアロハネート結合を精度よく定量できるものと結論できる。

(1993年10月, 日本分析化学会)
第42年会にて一部発表

文 献

- 1) M. Sumi, Y. Chokki, Y. Nakai, M. Nakabayashi, T. Kanzawa: *Makromol. Chem.*, **78**, 146 (1964).
- 2) 古川睦久, 横山哲夫: 日本ゴム協会誌, **55**, 763 (1982).
- 3) M. Furukawa, T. Yokoyama: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 175 (1979).
- 4) 米森重明, 笹倉英史, 田口久美子: 分析化学, **41**, 655 (1992).
- 5) JIS K 1603, ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート試験法 (1985).



Determination of allophanate linkage in network polyurethane by $^1\text{H-NMR}$ after amine degradation-hydrolysis. Kenichi WATANABE, Tomoko MIYAKE and Tadaoki OKUMOTO (Material Engineering Department, Toyoda Gosei Co., Ltd., 30, Nishinomachi, Kitajima-cho, Inazawa-shi, Aichi 492)

A new amine degradation-hydrolysis method was applied to the determination of allophanate linkage in network polyurethane (polypropyleneoxide-polyphenylpoly-methylenepolyisocyanate-diethyleneglycol) by $^1\text{H-NMR}$ of pyridine-hydrolysis at 170°C after amine-degradation. Amine degradation products (were produced) before pyridine-hydrolysis by reacting of propylamine (PA), butylamine (BA), and 1-(3-aminopropyl)-1,1,3,3,3-pentamethyldisiloxane (APDS) with the allophanate group in polyurethane at room temperature. The concentration of allophanate linkage was determined (by the PA or BA degradation-hydrolysis method). The observed values by PA and BA degradation-hydrolysis were about double those of APDS degradations. It is considered that PA and BA have specific selectivity for degradation to the isocyanate derivatives as dimers or trimers in contrast with APDS.

(Received August 1, 1994)

(Accepted September 18, 1994)

Keyword phrases

amine-hydrolysis; determination of allophanate linkage; network polyurethane; $^1\text{H-NMR}$.