

報 文

炭素-13 核磁気共鳴法と赤外吸収スペクトル法による ポリウレタン中のイソシアネート化合物のアミンを 用いる分解性の評価

渡辺 健市*, 三宅 智子*, 奥本 忠興®*

Evaluations for amine-degradation of isocyanurate polymerizates
in polyurethane networks by ^{13}C -NMR and IR spectroscopy

Kenichi WATANABE, Tomoko MIYAKE and Tadaoki OKUMOTO*

*Material Engineering Department, Toyoda Gosei Co., Ltd.,
30, Nishinomachi, Kitajima-cho, Inazawa-shi, Aichi 492

(Received 27 September 1995, Accepted 25 December 1995)

A model allophanate compound was prepared by reacting primary and secondary alcohols with excess di-isocyanate at a high temperature. This was then treated with butylamine (BA) and 1-(3-aminopropyl)-1,1,3,3,3-pentamethyl disiloxane (APDS). The resultant products were analysed by comparing their ^{13}C -NMR spectra with the corresponding urethane compounds. These model compounds possessing uretidione and isocyanurate groups, which had been derived from diphenyl methanediisocyanate, were also treated with the above two amines. The progression of their reactions was determined by means of IR spectroscopy. As a result of the above experiments, it was found that the isocyanurate linkages were destroyed when treated with BA but not when APDS was applied. The other model compounds reacted with both amines. It is anticipated that the presence of isocyanurate linkages in polyurethane networks can be distinguished from allophanate linkages, and their respective volumes determined using the amine decomposition technique outlined above.

Keywords : ^{13}C -NMR spectra; IR spectroscopy; uretidione; amine degradation; allophanate model compound; allophanate linkage; selective degradation.

1 緒 言

ポリウレタン中のアロハネート結合のアミン分解に関しては、これまでも脂肪族アミンと反応させて生成した尿素結合を ^1H -NMR で定量する方法¹⁾²⁾や、過剰量のアミンを反応させた後に未反応のアミンを逆滴定する

方法³⁾⁴⁾が研究されている。最近, Kaji ら⁵⁾はフェニルイソシアネートあるいは 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) のアロハネート結合モデル化合物を合成して, ^{13}C -NMR により, アロハネート結合の詳細な分析を報告している。

著者らはポリプロピレングリコール (PPG), MDI 系熱硬化ポリウレタンをアミンにより分解し, ゲル状となったアミンの分解物をピリジン加水分解すると均一な

* 豊田合成(株)材料技術部: 492 愛知県稲沢市北島町西の町 30

分解液が得られることから、 $^1\text{H-NMR}$ 法によりアロハネート結合の定量方法⁶⁾を報告した。その結果、アミン分解はプロピルアミン (PA), ブチルアミン (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) を用いて行い、各種アミンによる分解の測定値と計算値は良い直線関係を示した。しかし、APDS の分解による方法は良い直線関係が得られたものの、他のアミンを用いた分解の測定値よりもほぼ半分の値を示した。

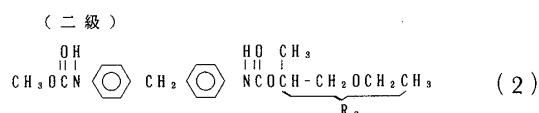
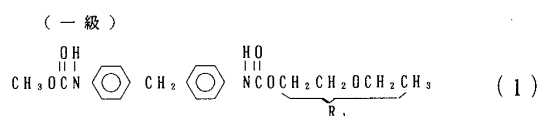
これはポリウレタン中のアロハネート結合に隣接する一級及び二級炭素がアミンとの反応性に影響したのか、あるいはポリウレタン中に残存するイソシアネート化合物がアミンとの反応性に影響したものと考えられる。

本研究では、アロハネート結合及びイソシアネート重合物の種類が BA あるいは APDS との反応性の違いに着目して、ポリウレタン中の一級、二級アルコールからのアロハネート化合物及び残存するイソシアネート化合物が、両アミンと反応したアミン分解物を $^{13}\text{C-NMR}$ 及び IR 法で解析することにより、分解性を評価した。又、イソシアネート化合物のウレチジオンとイソシアヌレートの違いについて若干の考察を行った。

2 実 験

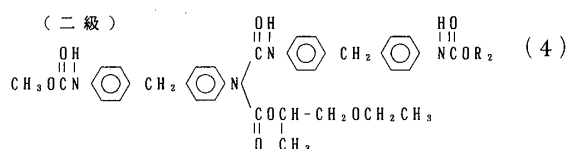
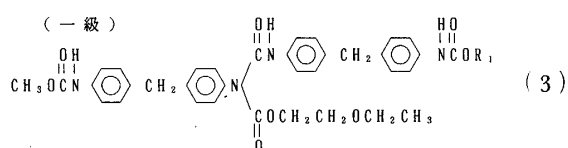
2.1 試 料

2.1.1 ウレタン結合及びアロハネート結合モデル化合物の合成 MDI の NCO 基に対して 1/4 モルの一級アルコール (2-エトキシエタノール) と 1/4 モルの二級アルコール (1-エトキシ-2-プロパノール) を加えて室温で 24 時間放置し、一級ウレタン及び二級ウレタンモデル化合物を合成した。過剰の NCO 基はメタノールでカルバメート化した。一級及び二級ウレタンモデル化合物の構造式を(1)(2)に示す。



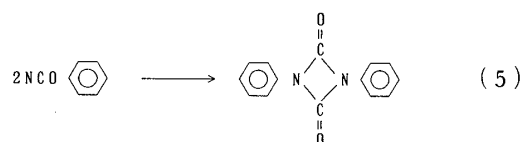
又、MDI の NCO 基に対して 1/8 モルの一級アルコール (2-エトキシエタノール) と 1/8 モルの二級アルコール (1-エトキシ-2-プロパノール) を加えて 140°C で 3 時間加熱し、一級アロハネート及び二級アロハネート化合物を合成した。過剰の NCO 基はメタノールでカルバメート化した。一級及び二級アロハネートのモ

デル化合物の構造式を(3)(4)に示す。

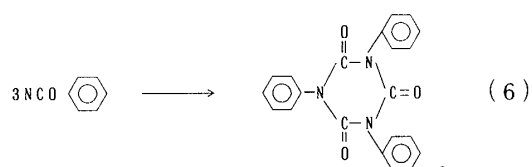


2.1.2 イソシアネート重合モデル化合物の合成

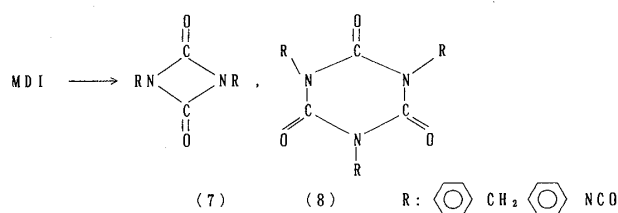
フェニルイソシアネートにピリジンを溶媒として、無触媒下で室温で放置してウレチジオンを合成した。析出した白色針状結晶物を KBr 錠剤法で IR スペクトルを測定した。そのモデル化合物の構造式を(5)に示す。



又、フェニルイソシアネートにトリエチレンジアミンを触媒として、ピリジン溶媒中、100°C で 15 時間加熱することにより、白色柱状結晶のトリフェニルイソシアヌレートを合成した。そのモデル構造式を(6)に示す。



これらのフェニルイソシアヌレート化合物は $^{13}\text{C-NMR}$ 法によって構造を確認し、IR スペクトルの帰属のための試料とした。次に熱硬化ポリウレタンのイソシアネート化合物を得るために、MDI をピリジン溶媒中室温で放置することによりウレチジオンを合成した。又、MDI をピリジン溶媒中、トリエチレンジアミンを触媒として 120°C で 5 時間加熱して 3 量体のイソシアヌレートを合成した。それぞれのモデル構造式を(7)(8)に示す。



2・2 アミン分解の方法及び測定装置

2・2・1 ^{13}C -NMR スペクトルによるアロハネート化合物からのアミン分解物の測定 アロハネートモデル化合物のアミン分解は大過剰の BA 及び APDS を加え, 無触媒下で室温で 2 日間放置して行った. 分解液の一部を NMR 試料管に採取し, アセトン d_6 を加え, 日本電子製 JNMGSX 270 型を用いて ^{13}C -NMR スペクトルを測定した. スペクトルの測定はパルス幅 90° , 観測周波数範囲 34 kHz, データポイント 66 K, 待ち時間 10 s で核オーバーハウザー効果を排除したプロトンデカップリング法で測定した.

2・2・2 IR スペクトルによるイソシアネート重合物からのアミン分解物の測定 イソシアネート重合モデル化合物 (ウレチジオン, イソシアヌレート) に 2・2・1 項と同様に BA 及び APDS を過剰量加えて室温で 2 日間放置した. それぞれの分解固形物をパーキンエルマー製の 1760X 型を用い, KBr 錠剤法で IR スペクトルを測定した.

3 結果と考察

3・1 アミンによるアロハネート結合の分解性

3・1・1 ^{13}C -NMR によるモデル化合物の帰属 MDI 誘導体のウレタン結合及びアロハネート重合モデル化合物の C-O 領域の ^{13}C -NMR スペクトルをそれぞれ Fig. 1(1) 及び (2) に示す. 一級アルコールからのウレタン結合のメチレンのピーク (F) は 65.0 ppm 付近に, エーテル結合寄りのメチレンのピーク (C) は 69.6 ppm に, もう一方のメチレンのピーク (E) は 67.2 ppm に出現する. 又, 二級アルコールからのウレタン結合のメチンのピーク (B) は 71.0 ppm に, エーテル寄りのメチレンのピーク (A) は 74.0 ppm に, もう一方のメチレンのピーク (D) は 67.4 ppm に帰属できた. アロハネートモデル化合物の存在はカルボニル基の炭素あるいはアロハネート結合に隣接する一級のメチレン, 二級のメチン炭素のケミカルシフトから確認可能である. 本実験では ^{13}C -NMR によるカルボニル炭素領域のシグナルの感度が低いため, メチレン, メチン領域炭素のスペクトル変化に着目することにした. 一級, 二級ウレタン化合物に基づく 6 本のピークほかに, 6 本のピークが現れていることから, MDI と一級及び二級アルコールとの反応によってウレタン結合が生成し, 更に過剰量のイソシアネートと反応が進みアロハネート結合が生成したことが確認できた. 一級アロハネート結合のメチレンのピーク (f) (c) は 67.8, 68.6 ppm に, もう一方のメチレンのピーク (e) は 67.3 ppm に出現す

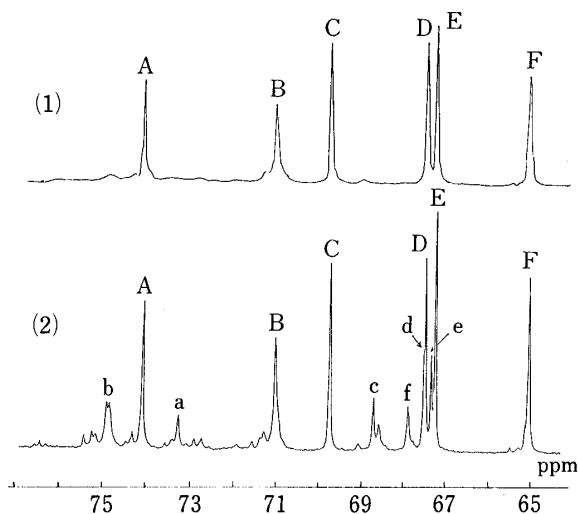


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of urethane model compound (1) and allophanate model compound (2) with primary and secondary groups

る. 二級アロハネート結合のメチンのピーク (b), メチレンのピーク (a) は 74.8, 73.2 ppm に, もう一方のメチレンのピーク (d) は 67.4 ppm に帰属できた. Fig. 2 に一級, 二級アルコールからのウレタンとアロハネート結合モデル化合物の NMR スペクトルの帰属をまとめた.

3・1・2 アロハネートモデル化合物の分解性

一級, 二級アロハネートモデル化合物が BA と反応したときの分解液の ^{13}C -NMR スペクトルを Fig. 3(1) に示す. 分解前の一級, 二級アロハネート結合に基づくメチン, メチレンのピークは消失し, 分解していることが分かった. すなわち, BA によりアロハネート化合物は完全に分解している. 次にアロハネートモデル化合物の APDS による分解液の ^{13}C -NMR スペクトルを Fig. 3(2) に示す. 一級, 二級アロハネート結合に基づくメチン, メチレンのピーク強度は Fig. 1(2) と比較してわずかに減少する傾向がみられた. 又, 一級アロハネートは二級アロハネート結合よりもアミン分解反応がわずかに速いと見られる. これらの結果から, アミンの種類によってアロハネート結合へのアミン分解反応速度に差異があり, BA は APDS よりも分解反応が速いことが分かった.

3・2 アミン類によるイソシアネート化合物の分解性

MDI 誘導体のウレチジオン及びイソシアヌレートの IR スペクトルを Fig. 4(1) 及び (2) に示す. あらかじめ, フェニルイソシアネート誘導体のジフェニルウレ

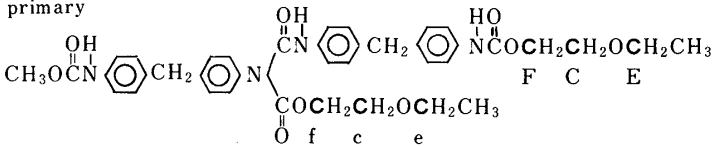
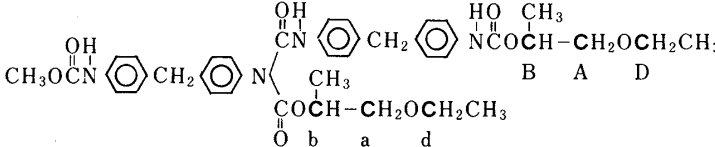
Allophanate model compounds	Chemical shifts of urethane and allophanate groups
primary 	F 65.0 ppm f 67.8 ppm C 69.6 ppm c 68.6 ppm E 67.2 ppm e 67.3 ppm
secondary 	B 71.0 ppm b 74.8 ppm A 74.0 ppm a 73.2 ppm D 67.4 ppm d 67.4 ppm

Fig. 2 ^{13}C -NMR chemical shifts of allophanate model compounds with primary and secondary groups

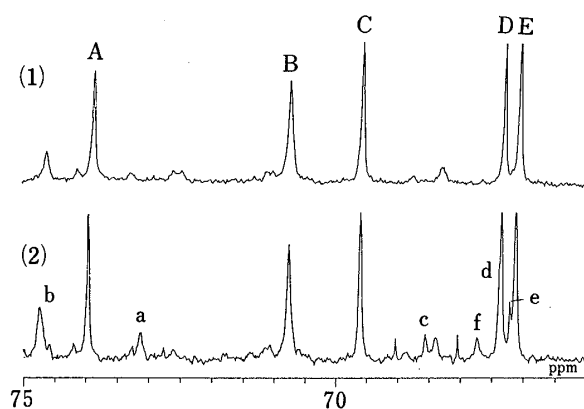


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of butylamine (1) and APDS (2) degradation products after 2 days without solvent at room temperature

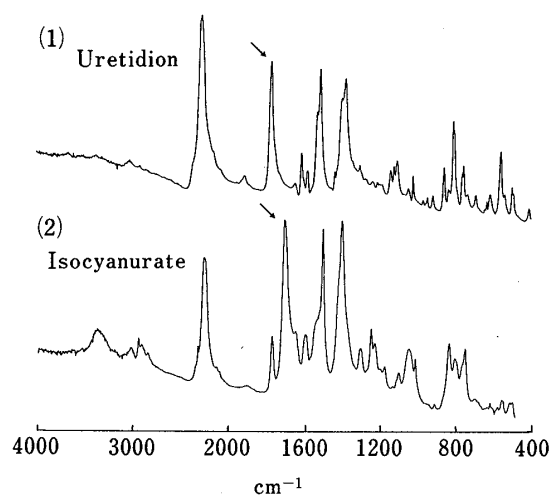


Fig. 4 IR spectra of uretidione and isocyanurate from MDI derivatives

チジオンのカルボニル基の吸収は 1779 cm^{-1} に現れることを確認して、MDI 誘導体のウレチジオンのカルボニル基の吸収は 1770 cm^{-1} に帰属した。又、同様にトリフェニルイソシアヌレートのカボニル基の吸収は 1700 cm^{-1} に現れることを確認して、MDI 誘導体のイソシアヌレートのカボニル基の吸収も 1700 cm^{-1} に帰属した。いずれの IR スペクトルとも NCO 基の吸収が 2279 cm^{-1} に現れることから、未反応のイソシアネートが存在する。次に各 MDI 誘導体と BA 及び APDS との反応による分解物を IR スペクトルで測定した。

ウレチジオンを BA 及び APDS と反応させてアミン分解を行い、分解物の IR スペクトルを測定し、分解性を検討した。ウレチジオンのカルボニル基の吸収の 1770 cm^{-1} の吸収がいずれも消失することから、両アミ

ンによる分解性に違いはないことが分かった (Fig. 5 (1), (2), (3))。

次にイソシアヌレート化合物そのもの及びイソシアヌレート化合物を BA 及び APDS と反応させて得られた分解物の IR スペクトルを Fig. 6(1), (2) 及び (3) に示す。BA による分解物の IR スペクトルにはイソシアヌレート自体に見られた 1700 cm^{-1} のカルボニル基の吸収は消失した。一方、APDS によるイソシアヌレートの反応後の溶液の IR スペクトルには、 1700 cm^{-1} のカルボニルの吸収ピークは消失しなかった。すなわち、イソシアヌレートは APDS とは反応しなかったものと考えられる。これらの結果から、イソシアヌレートは BA

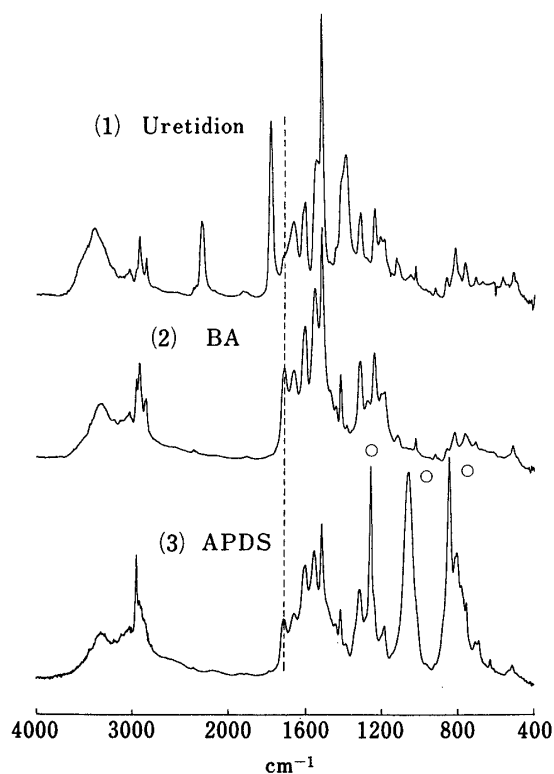


Fig. 5 IR spectra of uretidione (1) and pyridine-hydrolysis products after butylamine (2) and APDS (3) degradations

Mark (---) shows the characteristic peak of the carbonyl group and mark (○) shows the characteristic peaks derived from APDS

と反応するが APDS とは完全には反応しないことが分かった。すなわち、アロハネート化合物及びイソシアネート化合物のウレチジオンはいずれのアミンとも反応し、分解されるがイソシアヌレートのみは APDS と反応しないことが分かった。これは APDS のアミンの塩基性の低いことによるものと考えられるが今後の検討課題である。

ポリウレタンの架橋構造と類似の構造を持つモデル化合物とアミンとの反応性の検討結果から、アロハネート結合及びウレチジオンは BA 及び APDS と反応して分解するが、イソシアヌレートのみは BA と反応するが、APDS とは反応しないことが明らかとなった。これらの

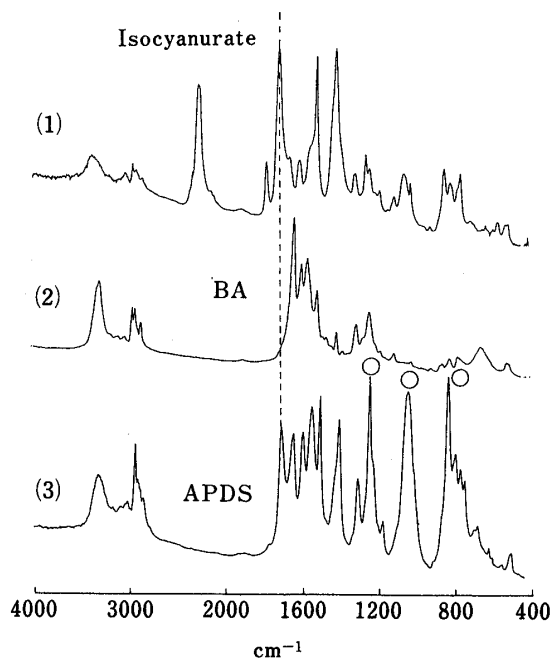


Fig. 6 IR spectra of isocyanurate (1) and pyridine-hydrolysis products after butylamine (2) and APDS (3) degradations

Mark (---) shows the characteristic peak of the carbonyl group and mark (○) shows the characteristic peaks derived from APDS

アミンによる分解条件を更に詳細に検討することによるウレチジオンとイソシアヌレートとの選択的分解が可能と考えられ、両者の定量的測定への応用も期待される。

(1994 年 6 月, 第 42 回分析化学討論会にて一部発表)

文 献

- 1) M. Sumi, Y. Chokki, Y. Nakai, M. Nakabayashi, T. Kanagawa: *Makromol. Chem.*, **78**, 146 (1964).
- 2) H. Okuto: *Makromol. Chem.*, **98**, 148 (1966).
- 3) 古川睦久, 横山哲夫: 日本ゴム協会誌, **55**, 763 (1982).
- 4) M. Furukawa, T. Yokoyama: *J. Polym. Sci., Polymer Letter Edition*, **17**, 175 (1979).
- 5) A. Kaji, Y. Arimatsu, M. Murano: *J. Polym. Sci.*, **A 30**, 287 (1992).
- 6) 渡辺健市, 三宅智子, 奥本忠興: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 49 (1995).

要 旨

ポリウレタン中のウレチジオンとイソシアヌレートを選択的定量を検討することを目的として、一級アルコール、二級アルコールからのアロハネート結合モデル化合物をブチルアミン (BA) 及び 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) と反応させて生成した分解物の ^{13}C -NMR スペクトルから、アミンによる分解性を検討した。又、4,4' ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) からのイソシアネート重合モデル化合物のウレチジオン、イソシアヌレートを BA 及び APDS と反応させて、生成した分解物の IR のスペクトルからアミンによる分解性を検討した。その結果 i) MDI 系の一級アルコール、二級アルコールからのアロハネート結合モデル化合物は BA 及び APDS と反応し、又 ii) ウレチジオンは両者のアミンと反応したが、イソシアヌレートは BA と反応し、APDS と反応しなかった。これはアミンの種類によりポリウレタン中のイソシアネート化合物とのアミン分解の違いがあることを示しており、BA 及び APDS との反応性の差から、ウレチジオンとイソシアヌレートとの選択的分解が可能であることが分かった。