

ポリエーテル系ポリウレタン網目の ^{13}C -NMRによるキャラクタリゼーション

—原料・モデルウレタン・ウレア・アロハネート—

古川 睦久*・矢竹 正弘*
横山 哲夫*

Characterization of Polyether-Polyurethane Networks by ^{13}C -NMR Spectroscopy

—Raw Materials, Model Urethanes, Urea, and Allophanates—

by

Mutsuhisa FURUKAWA,* Masahiro YATAKE*
and Tetsuo YOKOYAMA*

^{13}C -NMR spectra of polyether-polyurethanes, model compounds, and raw materials were measured in deuterated dimethylsulfoxide. Polyether-polyurethane networks were prepared from poly(oxypropylene) glycol (PPG), 2,4-tolylenediisocyanate (TDI), and 1,4-butanediol (BD). Tolylenedialkylurethanes, tolylenedibutylurea, and α,γ -diphenylalkylallophanates were used as model compounds. The chemical shifts of carbonyl carbon were found at 125.43 and 124.08 ppm for TDI, 154 and 153 ppm for urethane, 155.39 and 155.28 ppm for urea, and 154 and 151 ppm for allophanate, respectively. The chemical shifts of urethane carbonyl peak of the soft segment model were different from those of the hard segment model. ^{13}C -NMR spectra of network chains which were obtained by the amine degradation of PPG-TDI-BD polyurethane network showed five peaks in the range from 152.6 ppm to 154.3 ppm. Chemical shifts of aromatic carbon for 2,4-tolylene group were influenced by the structure of polar substituents. From these results, it is possible to distinguish between polar groups formed by polyurethane reaction.

1. 緒言

ポリウレタンは、広範囲な実用の他に、極性高分子から成るモデル網目として用いられている¹⁻³。著者らは低分子グリコール架橋ポリエーテルウレタンの力学物性が、化学架橋点に基づく他にかなりの部分が物理架橋に基づいていることを、また同一原料及び同一配合比で合成しても合成法が異なると物性が異なることを見出し、ポリウレタンの極性基の配列やその濃度な

どが重要な因子であることを明らかにしてきた^{4,5}。従来、ポリウレタンの極性基の配列などの構造のキャラクタリゼーションは、赤外吸収スペクトル⁶⁻⁸や ^1H -NMR⁹⁻¹¹を用いてなされてきたが、近年普及してきた ^{13}C -NMRは、分子骨格構造を直接観測できるため ^1H -NMRでは測定できなかったカルボニルやイソシアナートが直接観測できる利点を持っている。また ^1H -NMRの化学シフトより ^{13}C -NMRのシフトは約30倍大きく

昭和59年10月1日受理

*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

しかも共鳴線が鋭いことから、高分子のマイクロ構造の解析に有用であるが、ポリウレタンについての測定例は少ない。

Delides ら¹²⁾ はポリエステルグリコール-ジフェニルメタンジイソシアナート系ポリウレタンについて、Kircheldorf ら¹³⁾ は低分子ジオールと各種ジイソシアナートからの規則性ポリウレタンについて¹³C-NMRを用いて研究を行っている。また、斉藤、田中ら¹⁴⁾ は高分子の¹³C-NMRの化学シフトを図表にまとめポリウレタンの分析に用いている。

本研究ではポリ(オキシプロピレン)グリコール(PPG)-2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)-1,4-ブタンジオール(BD)系架橋ポリウレタンのキャラクタリゼーションを行うために、低分子モデル化合物・ポリウレタンオリゴマー・網目鎖構成分子を用いてポリウレタンの¹³C-NMRについての基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

合成原料である1,4-ブタンジオール(BD), 2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)は、市販品を減圧蒸留することにより精製したものを用いた。分子量の異なるポリ(オキシプロピレン)グリコール(PPG)は、三洋化成工業製のもの加熱減圧下乾燥窒素ガスを通すことにより乾燥して用いた。低分子モデル化合物の2,4-トリレンジメチルウレタン(TMC), 2,4-トリレンジ-n-ブチルウレタン(TBC), 2,4-トリレンジ-n-ブチルウレア(TBU)は、TDIと相当するアルコールまたはアミンとの反応により合成した後、再結晶により精製した。また、 α , γ -ジフェニル-n-ブチルアロハネート(DPBA), α , γ -ジフェニル-iso-プロピルアロハネート(DPPA)は、Kogonの方法¹⁵⁾により合成した。網目鎖中のポリウレタンハードセグメントのモデルとしてのポリウレタンオリゴマーは、TDIとBDをベンゼン中で反応させることにより合成した。またソフトセグメントのモデルとしては、TDIとPPG(Mn \approx 1000)をモル比2/1で反応させて得たイソシアナート末端プレポリマーをメタノールで保護したものを用いた。ポリウレタン網目構成分子には、アロハネート架橋点の選択的な分解法であるアミン分解法¹⁶⁾によりPPG-TDI-BD系アロハネート架橋ポリウレタンを分解して得た分解生成物を用いた。すなわち、架橋ポリウレタンをn-ブチルアミン-ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液で分解後、分解物溶液からDMSOを減圧留去して得

た粘稠物を試料として測定に供した。

2.2 NMR測定

¹³C-NMRの測定には日本電子製FX-90Q FT-NMR装置を、¹H-NMR測定には日本電子製JNM-MH-100 NMR装置を用いた。¹³C-NMRスペクトルは完全プロトン照射(Proton Noise Decoupling)法を用いて得た。

NMRの測定溶媒には市販品の重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)を、内部基準にはテトラメチルシラン(TMS)を用いた。試料0.03g \sim 0.1gをDMSO-d₆ 0.5mlに溶解しNMR測定用溶液とした。

3. 結果と考察

3.1 ブタンジオール・ポリ(オキシプロピレン)グリコール・トリレンジイソシアナート

Table 1に、合成原料についての炭素の化学シフトとその帰属を示す。また、Grant及びPaulの方法¹⁷⁾やこの方法を利用したDelidesの方法¹²⁾、Levyらの方法^{18,19)}によって予測される値を示した。

分子量の異なるポリ(オキシプロピレン)グリコール(PPG)の¹³C-NMRスペクトルをFig. 1に示す。PPG 2000(Mn \approx 2000)には3本のピークが観測される。主鎖が規則正しい頭-尾結合をしている結晶性ポリマーでは高磁場側から17.2, 73.3, 75.2ppmのシグナルが各々メチル、メチレン、メチン炭素に帰属されていること¹⁴⁾を考慮すると、PPG 2000の3本のピーク

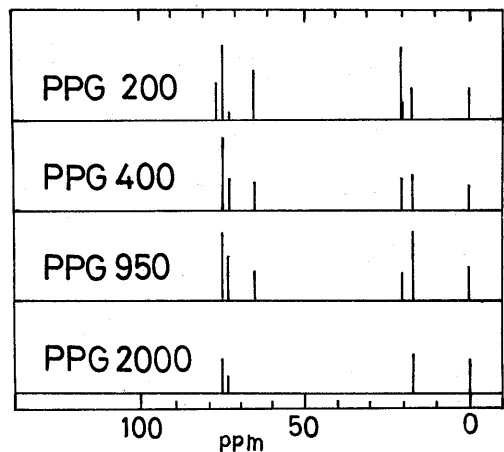
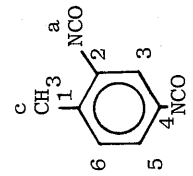


Fig. 1 ¹³C-NMR Spectra of Poly(oxypropylene) glycol.

The number (200, 400, 950, 2000) refers to molecular weight (Mn) of PPG.

Table 1 ^{13}C -Chemical Shift Data for Starting Materials of Polyurethanes.

Compound	Structure	Chemical Shift(ppm)		Compound	Structure	Chemical Shift(ppm)	
		Obs.	Pred.			Obs.	Pred.
PPG 200	$\text{HO} \left(\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CHO}}} \right)_n \text{CH}_2 \text{CHOH}$	2	74.55	PPG 2000	$\left(\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CHO}}} \right)_n$	2	74.55
		1	74.34			1	72.38
PPG 400	$\text{HO} \left(\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CHO}}} \right)_n \text{CH}_2 \text{CHOH}$	4,5	65.40	1,2-Propylene-glycol (PG)	$\text{HOCH}_2 \text{CHOH}$	1,2	67.24
		4,5	65.29			3	19.78
		4,5	65.02			3	17.18
		6	20.21				71.1, 70.6
		6	20.05				19.8
		3	17.12				
PPG 950	$\text{HO} \left(\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CHO}}} \right)_n \text{CH}_2 \text{CHOH}$	2	74.55	1,4-Butanediol (BD)	$\text{HOCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$	1	60.85
		1	72.44			2	29.20
		1	72.22				29.2
		4,5	65.34				61.6
		4,5	65.23				
		6	20.21				
PPG 950	$\text{HO} \left(\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CHO}}} \right)_n \text{CH}_2 \text{CHOH}$	2	74.60	2,4-Tolylene-diisocyanate (TDI)		2	138.54
		2	74.44			4	131.66
		1	72.28			6	130.58
		4,5	65.34			1	125.64
		4,5	65.23			a	124.08
		6	20.21			b	116.00
3	17.23	3	114.54				
		3	17.12	c	17.12		

クは Table 1 に示した様に繰り返し単位に含まれる 3 種の炭素に帰属できる。しかしながら、分子量の低下に伴って 72ppm のピークが分裂する他に、65ppm 及び 20ppm 付近に複数の新しいピークが出現した。特に、PPG 200 の 74, 65, 20ppm 付近のピークは Table 1 に示すように複数に分裂した。また 65, 20ppm 付近に観察されるピークの強度は、用いた測定法の完全プロトン照射法ではピーク強度の定量はできないが、分子量の低下に伴って増加する傾向を示した。1, 2-プロピレングリコール(PG)の炭素の化学シフトは本来 3 本のピークが観察されると予想されるが、67, 20ppm 付近に 2 本のピークが観察されたのみであった。しかしながら PG の ¹H-NMR 測定ではメチル, メチレン, メチン基のプロトンピークが確認されたため、PG の炭素の化学シフト 67ppm をメチン, メチレン基の炭素に、20ppm をメチル基の炭素に帰属した。これらの結果から、比較的低分子量の PPG に見られる 65ppm 及び 20ppm 付近の化学シフトは PPG の末端に存在するメチレン, メチン炭素とメチル炭素に帰属できる。また PPG 200 で観測される 65ppm と 20ppm 付近の複数のピークは 1 級あるいは 2 級の末端水酸基の構造を反映していると考えられる。低分子量 PPG における 72ppm 付近の複数ピークは頭-頭, 頭-尾結合の混在を示唆している。また、1,4-ブタンジオールでは α -メチレン炭素の化学シフトが 60.85ppm, β -メチレン炭素が 29.2ppm に観察された。

2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)については、イソシアナートのカルボニル炭素の化学シフトは 125.43 と 124.08ppm に、メチル炭素は 17.12ppm に観測された。また、ベンゼン誘導体の置換基効果による TDI の芳香環部分の化学シフトの計算¹⁸⁾より、Table 1 に示すように各炭素を帰属した。

3. 2 ウレタン・ウレア・アロハネートモデル化合物

2,4-トリレンジ-n-ブチルウレタン(TBC), 2,4-トリレンジ-n-ブチルウレア(TBU), α , γ -ジフェニル-n-ブチルアロハネート(DPBA) 及び α , γ -ジフェニル-iso-プロピルアロハネート(DPPA) の ¹³C-NMR の炭素の化学シフトとその帰属を Table 2 に示す。帰属は前述した方法と斉藤・田中らのマスターチャート¹⁴⁾を参考に行った。TDI, TBC, TBU 及び DPBA の ¹³C-NMR スペクトルを Figs. 2, 3 に示す。

Figs. 2, 3 及び Table 2 に示すように、イソシアナートからウレタン・ウレアに誘導した時の芳香環炭素のシフトの変化は、2,4-位でのカルボニル含有置換基

の構造に依存することが示唆された。すなわち、2 位の炭素において TDI での化学シフトは 138.54ppm, ウレア(TBU)で 138.65ppm であるのに対し、ウレタン(TBC)では、137.24ppm と変化した。また 4 位の炭素において TDI では 131.66ppm であるのに対し、ウレタン(TBC)で 136.48ppm, ウレア(TBU)で 138.21ppm と化学シフトは低磁場側へ移動した。1 位の炭素及び 3, 5 位の炭素の化学シフトも Table 2 に示す様に各化合物により異なっているが、特にウレア(TBU)の炭素の化学シフトは TDI, ウレタン(TBC)のそれよりも著しく大きい高磁場シフトを示した。

極性基であるウレタン, アロハネート, 尿素基の隣接するアルキル炭素(n-ブチル基)の化学シフトへの影響は α 炭素の化学シフトでウレタン(TBC)では 63.77, 63.66ppm, アロハネート(DPBA)では 66.37ppm, ウレア(TBU)では 38.63ppm と著しいが、 β , γ , δ 炭素と極性基から離れるに従って減少した。

カルボニル炭素を比較すると、予想されるようにいずれの化合物においても結合位置の構造を反映して 2 本のピークが観察された。各ピークの帰属は Table 2 に示した通りであるが、TDI の 2 つのイソシアナート

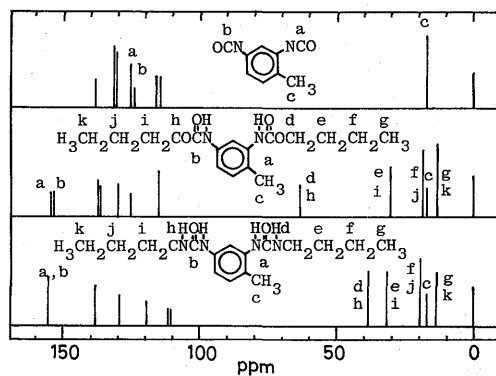


Fig. 2 ¹³C-NMR Spectra of TDI, Model Urethane (TBC), and Model Urea (TBU).

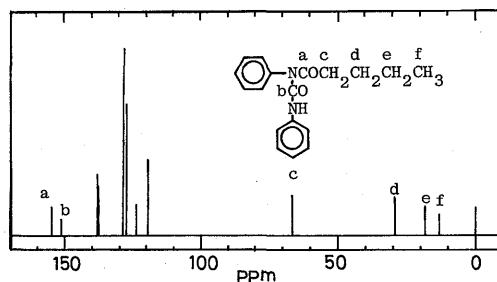


Fig. 3 ¹³C-NMR Spectrum of α , γ -diphenylbutylallophanate (DPBA).

Table 2 ¹³C-Chemical Shift Data for Model Urethanes, Urea, and Allophanates.

Compound	Structure	Chemical Shift Obs. (ppm)	Compound	Structure	Chemical Shift Obs. (ppm)
2,4-Tolylene-di-n-butylurethane (TBC)		a 154.36 b 153.55 2 137.24 4 136.48 6 130.03 1 125.48 3,5 114.97 d 63.77 h 63.66 e,i 30.72 f,j 18.64 k 17.07 g,k 13.55	α,γ -Diphenyl-n-butylallophanate (DPBA)		a 154.68 b 151.06 1' 137.95 1 137.62 5,3 128.84 5',3' 128.57 6,2 128.19 4 127.54 4' 123.64 6',2' 119.42 c 66.37 d 29.85 e 18.26 f 13.27
2,4-Tolylene-dimethylurethane (TMC)		a 154.68 b 153.93 2 137.19 4 136.43 6 130.14 1 125.54 5 115.02 3 114.92 d 51.53 e 51.42 c 17.07	α,γ -Diphenyl-iso-propylallophanate (DPPA)		a 154.14 b 151.16 1' 138.00 1 137.73 5,3 128.84 5',3' 128.57 6,2 128.08 4 127.38 4' 123.64 6',2' 119.36 c 70.87 d,e 21.29
2,4-Tolylene-di-n-butylurea (TBU)		a 155.39 b 155.28 2 138.65 4 138.21 6 129.76 1 119.36 5 111.77 3 110.53 a,h 38.63 d,i 31.91 f,j 19.51 c 17.07 g,k 13.60			

基のカルボニル炭素の化学シフトは他の化合物のカルボニル炭素のそれよりも高磁場の125.43ppmと124.08ppmに見られた。これはイソシアナート基の隣接二重結合の共鳴構造による脱遮蔽効果のためと考える。これに対しウレタン(TBC)では154.36ppmと153.55ppmに、ウレアでは155.39ppmと155.28ppmに観察され、いずれのカルボニル炭素の化学シフトもTDIのそれに比較して低磁場側へ移動した。またアロハネートではDPBAで154.68ppmと151.60ppmに、DPPAで154.14ppmと151.16ppmにカルボニル炭素の化学シフトが見られた。

これらのカルボニル炭素の化学シフトの観察から、ウレタンとウレアの区別がウレタンの153.55ppmのカルボニル炭素の化学シフトにより、アロハネートとウレタン・ウレアとの区別が若干低磁場に現われる151.16ppmのカルボニル炭素の化学シフトにより可能であることが示唆される。特に従来¹H-NMRや赤外吸収スペクトルでは困難であったアロハネートの存在の確認に¹³C-NMRが有用であることがわかった。

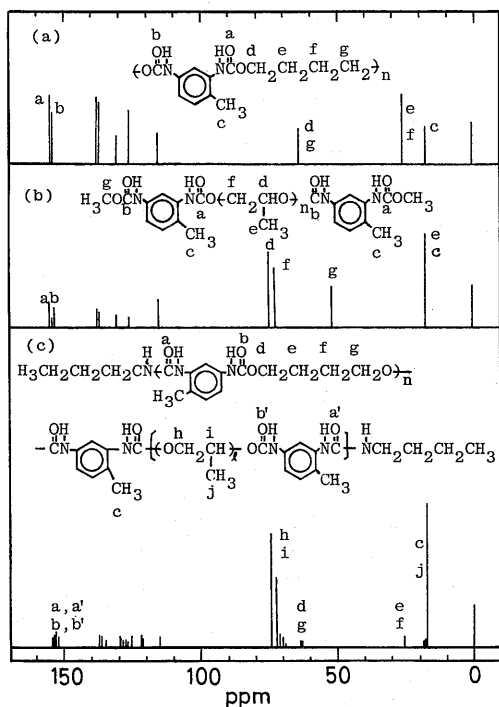


Fig. 4 ¹³C-NMR Spectra of Hard Segment (a), Soft Segment (b) Model of PPG-TDI-BD, and Polyurethane Network Chains (c) obtained from PPG-TDI-BD Polyurethane Network by the Amine Degradation.

3. 3 ハードセグメント・ソフトセグメント及びポリウレタン網目鎖

ポリウレタン中にはポリエーテル部分から成るソフトセグメントとウレタン連鎖から成るハードセグメントが含まれている。これらのセグメントのモデル化合物とPPG-TDI-BD架橋ポリウレタンのアミン分解によって得たポリウレタン網目鎖構成分子の¹³C-NMRスペクトルをFig. 4に、その炭素の化学シフトと帰属をTable 3に示す。特に高分子化合物となるとFig. 4に示されるようにスペクトルは複雑となり、各化学シフトの帰属は困難を伴うが、既述の方法とモデル化合物の結果により行った。

ポリウレタンハードセグメントはBDとTDIの反応により得られた規則性ポリウレタンであり、この化合物の炭素の化学シフトはモデル化合物のTBCの場合とメチレン連鎖のβ位の炭素の化学シフトが異なる以外はほぼ同様であった。ハードセグメント中のウレタン基のカルボニル炭素の化学シフトは154.25ppmと153.44ppmであった。

PPG(Mn≒1000)の両末端にTDIを反応させた後、メチル基で保護したソフトセグメントのモデル化合物には、カルボニル炭素の化学シフトに3本のピーク(154.63, 153.87, 153.06ppm)が見られた。ウレタン基は3種あるいは4種の異なる構造を取っていると考えられる。すなわち、Table 2に示すように2, 4-トリレンジメチルウレタン(TMC)のウレタン基のカルボニル炭素が、154.68ppmと153.93ppmに見られることとソフトセグメントのウレタン基のカルボニル炭素154.63ppmはortho-位のメチルウレタン基とイソプロポキシウレタン基に、153.87ppmはpara-位のメチルウレタン基に、153.06ppmはpara-位のイソプロポキシウレタン基に帰属されるが、para-位のメチルウレタン基は少ないと考えられる。その他の化学シフトはモデル化合物とPPGの炭素の化学シフトと同様であった。

ポリウレタン網目のアミン分解より得られた網目鎖構成分子は粘稠なポリマーであった。このためDMSO-d₆に溶解させた後も高粘度の溶液であり、室温ではきれいなスペクトルを得ることが困難であった。従ってスペクトルは40°Cで積算回数を増す測定によって得た。しかしながら、ポリエーテル鎖部分のsp³炭素のシグナルは強く現われたが、sp²炭素の芳香環炭素、カルボニル炭素のシグナルは非常に弱かった。

芳香族炭素の領域137.2~115ppmに微小な吸収が、またアルキル基炭素領域74.5~17ppmに3本の大きな

Table 3 ¹³C-Chemical Shift Data for Polyether-polyurethanes.

Compound	Structure	Chemical Shift Obs. (ppm)	Compound	Structure	Chemical Shift Obs. (ppm)
Hard Segment Model		a 154.25 b 153.44 2 137.13 4 136.37 6 130.09 1 125.54 3,5 114.92 d,g 63.72 e,f 25.30 c 17.06	Polyurethane Network Chain		a' 154.27 b 153.76 b' 153.49 2 152.63 4 137.19 6 136.43 1 134.75 1 129.87 1 128.25 1 125.54 3,5 115.13 i 74.50 h,i 72.44 72.22 71.14 70.92 69.46 d,g 63.72 e,f 63.18 c,j 25.30 17.88 17.18
Soft Segment Model		a 154.63 b 153.87 b 153.06 2 137.24 4 136.37 6 129.98 1 125.48 3,5 115.13 f 74.55 72.39 72.22 d,f 71.14 69.46 g 51.47 c,e 17.18			

吸収の他に微小な吸収が観測された。これらの吸収はポリウレタンハードセグメント及びソフトセグメントに見られる吸収であった。

カルボニル炭素の化学シフトには5種の吸収が観察され、各カルボニル炭素はTable 3のようにソフトセグメントとハードセグメントに帰属できるが、152.63 ppmの吸収は帰属することができなかった。これらの化学シフト中にはTBUで見られた155.39 ppm, 155.28 ppmの尿素結合に基づく化学シフトが見られないことにより、末端ウレア基のカルボニル炭素はその濃度が薄いために現われなかったものと考え、Fig. 4のスペクトルの強度の比較より相対的にこの網目鎖中にはソフトセグメント部分が多く、ハードセグメント部分は少ないことが示唆された。

4. 結 言

ポリウレタン網目構造のキャラクタリゼーションへの基礎的知見を得るため、原料及び低分子モデル化合物・ポリウレタン網目モデルの¹³C-NMRスペクトルを測定した結果次のことが得られた。

- ① PPGはアタクチック構造を取っており、低分子量グリコールでは末端基ジオールの構造の判別が可能であること。
- ② TDIのイソシアナートのカルボニル炭素の化学シフトは125.43と124.08 ppm, ウレタンは154~153 ppm, ウレアは155 ppm付近, アロハネートは154 ppmと151 ppm付近に2本見られ、各極性基の置換位置の差を反映すること。
- ③ ハードセグメントとソフトセグメントではウレタンのカルボニル炭素の化学シフトがわずかであるが異なること。
- ④ TDIから合成されたウレタン・ウレア・アロハネートにおいて、各極性基は芳香環炭素の化学シフトにわずかであるが差異をもたらすこと。

これらの結果より、ポリウレタン合成で生成されるウレタン結合・尿素結合・ビウレット結合・アロハネート結合の異種結合の識別が¹³C-NMRスペクトルの測定により化学シフトの差から可能であるとともに、ハードセグメント部とソフトセグメント部のウレタン基のシフトの差からその識別が可能となるが、さらに詳細に調べることが今後の課題である。

(付記) 本研究の一部は1983年10月、日本化学会九州支部中国四国支部合同大会(北九州)にて発表した。

¹³C-NMRスペクトルの測定には本学薬学部合同分析室の機器を用いたことを記すとともに、測定に協力頂いた専任技官の稲田勝博氏に感謝する。

引用文献

- 1) M. Ilavský and K. Dušek, *Polymer*, **24**, 981 (1983).
- 2) D. J. Walsh, J. S. Higgins, and R. H. Hall, *Polymer*, **20**, 951 (1979).
- 3) P. H. Sung and J. E. Mark, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 507 (1981).
- 4) 古川睦久・横山哲夫, 日本ゴム協会誌, **55**, 763 (1982).
- 5) 古川睦久・横山哲夫, 高分子学会予稿集, **32**, 1655 (1983).
- 6) T. Tanaka, T. Yokoyama, and Y. Yamaguchi, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **6**, 2137 (1968).
- 7) S. L. Cooper, R. W. Seymour, and G. M. Estes, *Macromolecules* **3**, 579 (1970).
- 8) C. S. P. Sung and N. S. Schneider, *Macromolecules*, **8**, 68 (1975).
- 9) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 3870 (1970).
- 10) H. Okuto, *Makromol. Chem.*, **98**, 148 (1966).
- 11) Y. Chokki, M. Nakabayashi, and M. Sumi, *Makromol. Chem.*, **153**, 189 (1979).
- 12) C. Delides, R. A. Pethrick, A. V. Cunliffe, and P. G. Klein, *Polymer*, **22**, 1205 (1981).
- 13) H. R. Kricheldorf and W. E. Hull, *Makromol. Chem.*, **182**, 1177 (1981).
- 14) 齊藤 純, 田中誠之, 化学の増刊 **66**, 91 (1975).
- 15) I. C. Kogon, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4911 (1956).
- 16) M. Furukawa and T. Yokoyama, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 175 (1979).
- 17) D. M. Grant and E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964).
- 18) G. C. Levy, G. L. Nelson, and J. D. Cargioli, *Chem. Commun.*, **1971**, 506.
- 19) G. C. Levy, G. L. Nelson著, 田中ら訳, “有機化学者のための炭素-13核磁気共鳴”, 東京化学同人, 東京 (1973).