

乾式接着を応用した木質ボードの製造
- $^1\text{H-NMR}$ による芳香族イソシアネートの反応解析 -

中野欽章*¹ 斎田吉裕*² 山本誠*²

Research on Processing Technology of Wooden Board Applied Dry Adhesions

- Analysis for Reaction of Aromatic Isocyanates Using $^1\text{H-NMR}$ -

NAKANO Yoshiaki*¹, SAITA Yoshihiro*², YAMAMOTO Makoto*²

抄録

芳香族イソシアネートとエチレン-酢酸ビニル系接着剤フィルムとの反応について、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定及び解析を行った。予想される生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルとの比較により、主にユリア結合が生成したが、ウレタン結合も若干生成した。またこれらの生成割合は、湿度環境下の影響としては小さく、反応させる物質の量に依存することが明らかになった。

キーワード： $^1\text{H-NMR}$ ，イソシアネート，反応機構

1 はじめに

一般に、イソシアネート化合物は、イソシアネートの NCO 基が活性水素と反応してユリア結合又はウレタン結合が生成される¹⁾。具体的には、前者は水との反応で、後者は有機 OH 基との反応である。しかしながら、ここで起こる反応は競争反応になるため、生成物の化学種は複雑になる。したがって、イソシアネートの構造、反応する物質によってユリア結合、ウレタン結合の生成量に差が出るのが予想される²⁾³⁾。

本研究は、所定の重量比で作製したサンプルについて、NMR (核磁気共鳴スペクトル) による解析で、ユリア結合とウレタン結合の生成比率について検討した。NMR は、化学シフトのわずかな違い、等価性によるスペクトルの分裂などの要因で、有機化合物の詳細な構造解析を担うことが

多い。理想的には $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ 両方で解析する方が詳細に分析できるが⁴⁾、ここではポリマーを含む混合物であるため、検出感度、スペクトルの SN 比の問題から $^1\text{H-NMR}$ で測定し、その構造を解析した。評価は、それぞれの結合中の N-H 基について、生成比率の相対比をピーク面積から計算した。

2 実験方法

2.1 反応方法

イソシアネートのモデル化合物は、エチレン-酢酸ビニル系接着剤フィルム(以下 EVA と記す)にフェニルイソシアネート(以下 Ph-NCO と記す)を 1 分間混ぜ合わせ、その後水を 3 分 30 秒間混ぜ合わせた後、所定の湿度雰囲気下で試験片の調整を行った。EVA は(株)クラレの OM-4000、Ph-NCO は関東化学(株)の特級試薬を使用した。モデル化合物の作製条件を表 1 に示す。ここで、EVA:Ph-NCO:H₂O は重量比である。

*¹ 生産技術部

*² 材料技術部

表1 モデル化合物の作製条件

No.	EVA:Ph-NCO:H ₂ O	湿度[%RH]
1	2:1:1	20
2	2:1:1	50
3	2:1:1	90
4	1:1:0	20
5	4:2:1	20

2.2 FT-NMR

表1に従って作製した5種のモデル化合物について、NMRによる測定を行った。NMRはバリアン製のINOVA-400を使用した。測定に使用した溶媒は重水素化ジメチルスルホキシド(関東化学(株)製 DMSO-d₆、純度 99.9%、モレキュラーシーブスを添加)である。¹H-NMRの測定条件は周波数 400MHz、測定温度は室温、積算回数 32 回、干渉時間は 25 秒、パルス角は 45 度とし、化学シフトの標準物質にトリメチルシランを用いた。

2.3 ¹H-NMR 測定結果

本研究で用いた EVA と Ph-NCO の ¹H-NMR 測定結果を図1、図2に示す。2.5ppm に出現しているピークは DMSO-d₆、3.3ppm のピークは

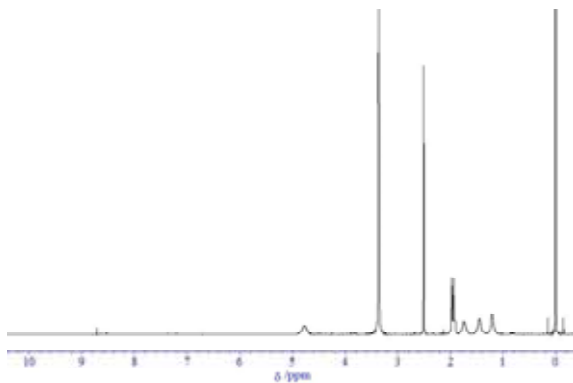


図1 EVAの¹H-NMRスペクトル

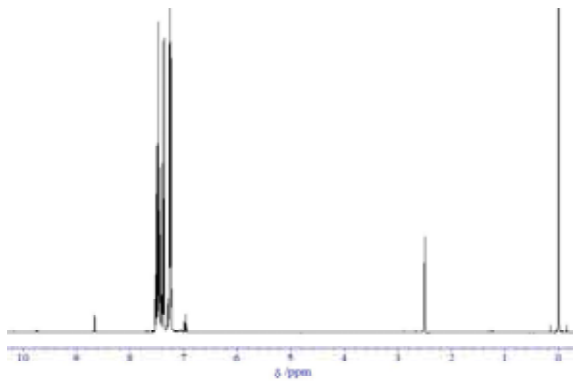


図2 Ph-NCOの¹H-NMRスペクトル

DMSO-d₆に含まれている水である。次に、作製したサンプル No.1、No.2 の ¹H-NMR チャートを図3、図4に示す。スペクトルを見ると、ピークの多くは EVA、Ph-NCO によるものであった。その他に 6.5ppm 付近に小さいピークがあり、また 8.6ppm に大きなピークを認めた。

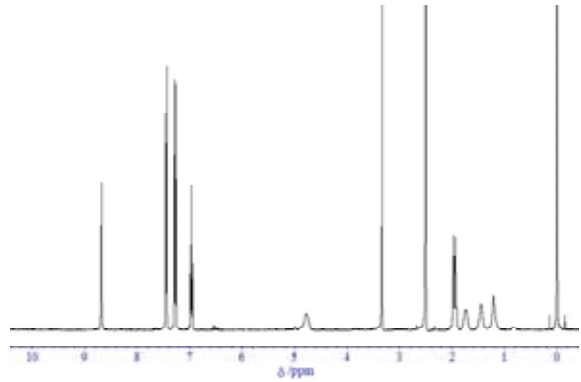


図3 No.1の¹H-NMRスペクトル

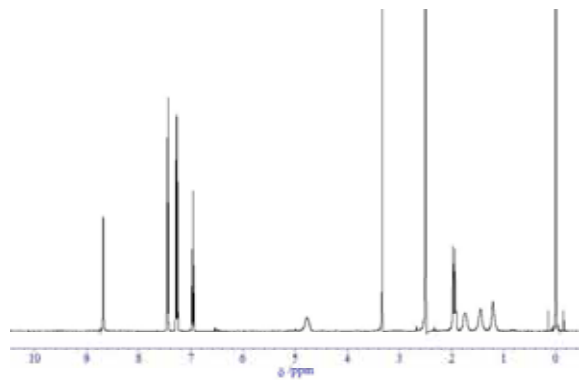


図4 No.2の¹H-NMRスペクトル

Ph-NCO のベンゼン環のピークが広がった形になっているのは、反応によってベンゼン環についていた NCO 基がユリア結合やウレタン結合になることで、NCO 基に一番近いベンゼン環のプロトンが電的に引っ張られ、低磁場側へシフトしたものと考えられる。以上のことから、イソシアネートの NCO 基に反応が起こり、ユリア結合又はウレタン結合が生成したものと推測される。図5～図7は、それぞれ No.3、No.4、No.5 の ¹H-NMR スペクトルである。No.3 のサンプルは No.1、No.2 と湿度の雰囲気異なるものの、全体的には大きな差がないように見える。No.4 では 6.5ppm 付近のピークが他よりも大きくなった。No.5 については、水の添加量が No.1～No.3 に比べて少ないが、ピークが出現する位置について

は同じであった。

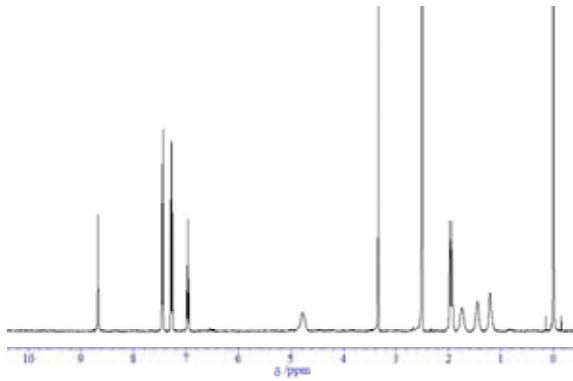


図5 No.3の¹H-NMRスペクトル

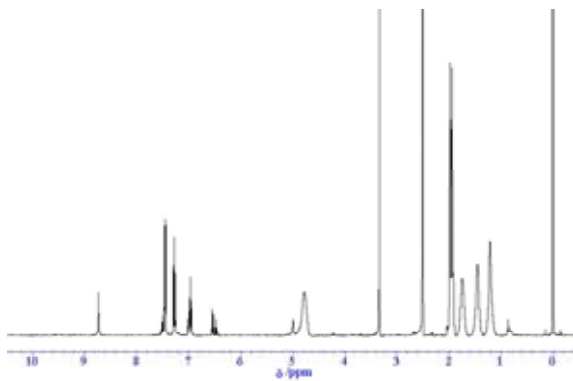


図6 No.4の¹H-NMRスペクトル

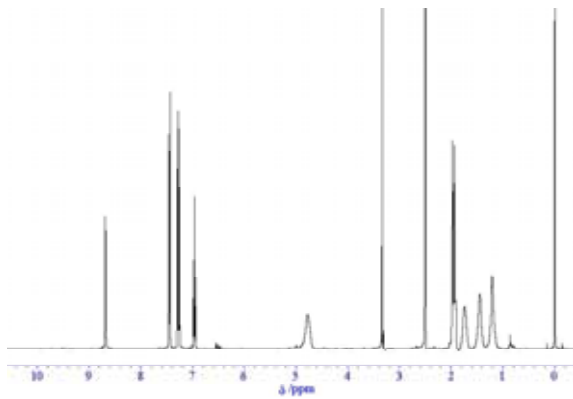


図7 No.5の¹H-NMRスペクトル

3 解析

3.1 反応生成物

イソシアネートは、水、アミンとの反応でユリア結合を、アルコール等の構造にあるヒドロキシル基(OH 基)によりウレタン結合を生成する。より具体的には、Ph-NCO は水との反応で 1,3-ジフェニル尿素を生成する。OH 基との反応は、EVA 中に含まれるポリビニルアルコール(PVA)によるものであるが、ここで測定した NMR スペクトル

には PVA のピークが EVA に含まれるため、含有率については不明であった。図 8 に、1,3-ジフェニル尿素の ¹H-NMR スペクトルを示す。

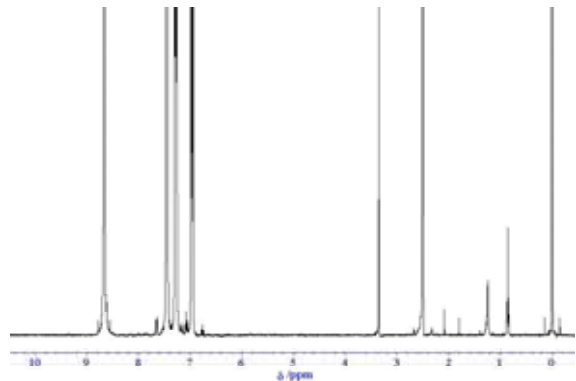


図8 1,3-ジフェニル尿素の¹H-NMRスペクトル

8.6ppm 付近に出現するピークはユリア結合中の N-H のプロトンによるものである。したがってモデル化合物における 8.6ppm 付近のピークは、ユリア結合によるものであることが判明する。ここでの結果も、1,3-ジフェニル尿素と No.1 ~ No.3 の ¹H-NMR スペクトルは、EVA のピークを除いてほぼ一致した。以上のことから、No.1 ~ No.3 においては主にユリア結合が生成しているものと考えられる。

次に 6.5ppm 付近に出ているピークは、ウレタン結合に起因するものと推察される。RIO-DB⁵⁾による ethyl calbanilate (フェニルウレタンにエチル基がついた形)は、8ppm 以降にピークがなく、NH 由来のピークは 6.74ppm に出現している。2.1 によるモデル化合物の反応でウレタン結合ができたと仮定した場合、その構造は ethyl calbanilate に近いものとなることが予測される。しかし、フェニル基にウレタン結合がつき、さらに PVA 中のエチル基の構造に EVA ないしは PVA の連鎖が絡む。そのため、6.74ppm よりもさらに低磁場側にシフトし、今回の反応生成物では 6.5 ~ 6.6ppm の間にウレタン由来の NH プロトンピークが出現したものと考えられる。

3.2 ユリア結合・ウレタン結合の生成比率の算出

前述のように 8.6ppm のユリア結合と 6.5ppm 付近のウレタン結合でこれらの結合ピークがすべ

て出現していると仮定して、その生成割合について計算を試みた。一般に、スペクトルピークから定量的な計算をする場合は、ピークの面積比で考える。正確には検量線を作成し詳細な定量値を出す必要性を認めるものの、ここでは検量線の作成をせず、ピーク的面積比から相対的にユリア結合 (urea) とウレタン結合 (urethane) の生成比率を算出した。算出結果を表3に示す。

表3 ¹H-NMR解析結果

No.	ピーク面積		生成比率[%]	
	urea	urethane	urea	urethane
1	0.4746	0.0228	95.4	4.6
2	0.4708	0.0282	94.4	5.6
3	1.0000	0.0396	96.2	3.8
4	0.2896	0.2203	56.8	43.2
5	0.4476	0.0331	93.1	6.9

その結果、湿度環境下の差は、生成物の相対比率では大きな差が見られなかった。一方、別に行った IR (赤外分光光度計) の測定により、イソシアネート中の NCO 基の反応率に差があることが明らかになった。すなわち、湿度環境の差は、モデル化合物を作製後の水分供給の差であり、水分の差がユリア結合の生成量に関係していると考えられる。このことは、水分添加量を半分にした No.5 の結果において、No.1 と比べてユリア結合の生成比率が低減していることにも現れている。

また、No.1 と No.4 の結果より、水とイソシアネートの NCO 基の反応性が、OH 基とイソシアネートの NCO 基のそれよりもはるかに高いことが明らかになった。イソシアネートは、水の少ない環境では、OH 基と反応してウレタン結合を生成することが考えられる。

4 まとめ

芳香族イソシアネートと EVA の反応について ¹H-NMR で測定を行った。これまでにポリマーが関与する系の報告は、ほとんど見られないが、イソシアネートは、既往の諸文献のとおり、主に水

分と反応しユリア結合が生成した。また、わずかながウレタン結合の生成を確認した。

本研究では、まだ完全に解明されていないイソシアネートの反応機構について、モデル化合物に EVA を採用した。今後、反応速度や生成物をより細かく解析していくことで、新素材の開発に資するデータになるとと思われる。

謝辞

本研究を進めていくに当たり、御多忙の中(独)産業技術総合研究所の廣瀬重雄先生に親切、丁寧な御指導いただきました。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 岩田敬治：ポリウレタン樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社,(1991)23-28
- 2) 滝欽二, 富田文一郎水町浩：水性ビニルウレタン系接着剤に関する研究(第3報)-イソシアネート基の反応メカニズムについて-, 木材学会誌, 29, .2(1983)145-152
- 3) 堀成人：水性高分子-イソシアネート系木材接着剤の化学構造, 第23回木材接着研究会講演要旨集,(2002)1-7
- 4) A.Kaji, Y.Arimatsu, M.Murano; ¹³C-NMR Study of Anomalous Linkages in Polyurethane, J.Poly.Sci Vol.30,(1992)287-297
- 5) SDBS web (RIO-DB), <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>, (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005-01)