

イソシアネ酸フェニル/アルコール類の混合危険性評価

日大生産工(院) ○松本 洋一

日大生産工 吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本恵一

1 緒言

イソシアネート化合物は、ポリウレタンの原料に用いられており工業的価値が高い物質である一方で、アルコール類や活性水素との反応性が高く過去に重大な事故を引き起こしている。1984年のボパール化学工場事故は¹⁾、イソシアネ酸メチルと水との予期せぬ混合が原因で、死亡者数14,400人にも及ぶ歴史的な災害となった。イソシアネート化合物の混合に由来する事故を未然に防止するためには、イソシアネート化合物の反応機構および反応時の熱的特性を解明する必要がある。イソシアネート化合物の反応に関する研究は数多く報告されているが²⁾、熱的特性に関する知見は少ない。

一方で、国連で定められている化学物質の混合危険性評価手法としてデュワー瓶試験がある。デュワー瓶試験は測定が簡便であるが、試料量が0.5-2.0 Lと多く測定時の危険性および測定後の廃棄物処理などの課題を有している。

本研究ではイソシアネート化合物のモデル化合物であるイソシアネ酸フェニル(Ph-NCO)とアルコール類の混合危険性評価を容器体積40 mLの小スケールデュワー瓶で行うこととした。スケールが小さくなることで、対象物質に混合する物質、攪拌の有無、環境温度および試料量などのパラメータが温度変化(ΔT)に影響を及ぼす。ここではPh-NCOに混合する物質が ΔT に及ぼす影響の検討し、得られた固体生成物の熱的特性および構造確認を目的とした。また、小スケールデュワー瓶の健全性を塩酸(HCl)水溶液と水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液の混合系にて検討した。

2 実験

Fig.1に断熱試験装置(デュワー瓶 高さ19.0 cm, 内径 1.7 cm, 内容量 40 mL)の概略図を示した。中和熱の測定にはHCl水溶液(0.5 M)およびNaOH水溶液(0.5 M)をそのまま用いた。まず、デュワー瓶にHCl水溶液を投入し、

液面にK型熱電対を設置後、静置した。NaOH水溶液を滴下し、断熱性向上のため発泡スチロールで蓋をした。データロガーにて記録した混合溶液の最大温度変化(ΔT_{max})から反応熱を算出した。混合比は化学量論比とし、全量は30 mLとした。また試料中の温度分布を検討するため、熱電対を液底(容器の底から3 mm)、中央、液面(混合溶液の液面から5 mm)の3点に設置した。Ph-NCO/アルコール類の混合危険性評価は、Ph-NCO(20 mmol)、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノールおよびヘプタノール)および純水を用いて、中和熱測定と同様の手順にて行った。また、得られた固体生成物の熱的特性を示差熱重量同時測定(TG-DTA)にて検討し、赤外分光法(IR)を用いて構造確認を行った。TG-DTAの測定条件は、試料量2 mgをアルミニウムセルに秤取し、窒素流量100 mL min⁻¹、昇温速度5 °C min⁻¹、測定範囲30-400 °Cとした。

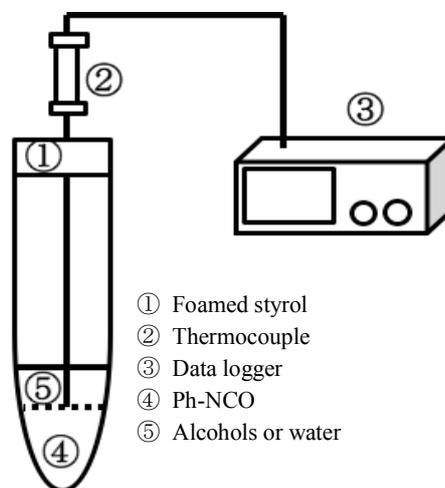


Fig. 1 An apparatus for adiabatic test

Screening of Reactivity of Phenyl Isocyanate/alcohols

Youichi MATSUMOTO, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

3 結果および考察

3.1 中和熱測定による断熱試験装置の健全性

全量が30 mLのときの混合溶液の液底、中央、液面の反応熱はそれぞれ、 52.1 kJ mol^{-1} 、 55.1 kJ mol^{-1} 、 64.1 kJ mol^{-1} と算出され、中央の反応熱がHClとNaOHの中和熱の文献値と類似した。そのため、Ph-NCO/アルコール類の混合危険性評価では混合溶液の中央の ΔT を用いた。

3.2 混合物が温度変化に及ぼす影響

Fig.2にPh-NCO/アルコール類(モル比1/1)の温度変化曲線を示した。Ph-NCO/メタノールの系では混合開始から急激な温度変化が確認され、400 s付近で ΔT_{max} の 63.9°C に到達後、ゆるやかに温度が下がった。このときの反応熱は 12.9 kJ mol^{-1} と算出された。Ph-NCO/エタノールおよびプロパノールの系でも同様の挙動を示し、 ΔT_{max} および反応熱は炭素数増加に伴い大きくなる傾向を示した。Ph-NCO/ブタノール、ヘキサノールおよびヘプタノールの系における ΔT_{max} は $6.5\text{-}12.5^\circ\text{C}$ となり、炭素数1-3のアルコールと比べ小さい値を示した。一方、Ph-NCO/純水の系を試みたところ ΔT_{max} が 0.5°C 、反応熱が 0.05 kJ mol^{-1} となり、ほとんど変化しないことがわかった。

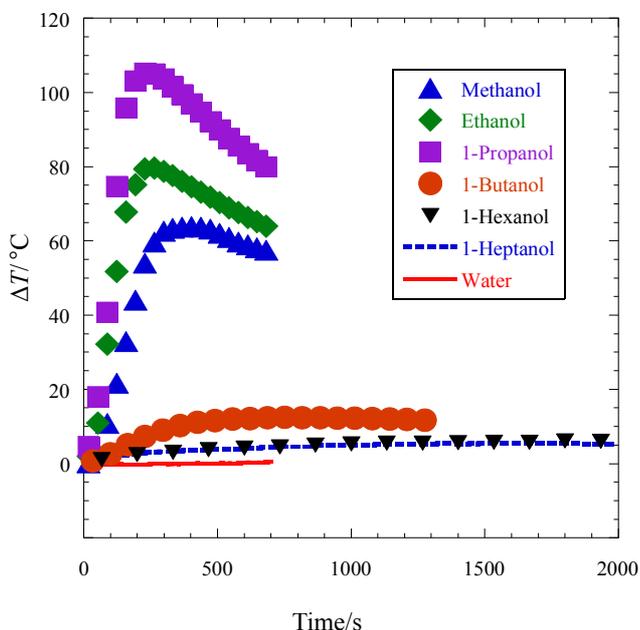


Fig. 2 Temperature change profiles of Ph-NCO/alcohols or water

3.3 固体生成物の熱的特性

Ph-NCO/メタノールの断熱試験後に折出した固体生成物の熱的特性をTG-DTAにて検討

した(Fig.3)。TG-DTA曲線より、固体生成物は $75\text{-}158^\circ\text{C}$ および $210\text{-}255^\circ\text{C}$ の温度範囲で吸熱を伴う質量減少が確認された。二段階の質量減少が確認されたことから、固体生成物は二成分であると仮定し、IRにて構造確認を行った。

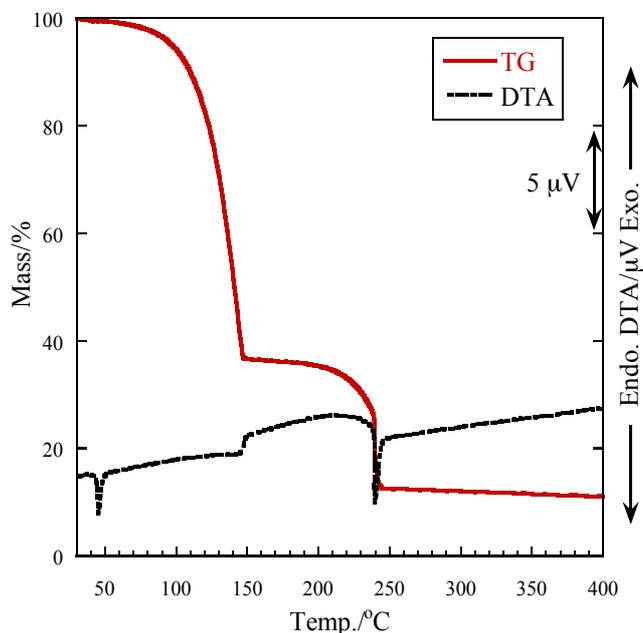


Fig. 3 TG-DTA curve of product

3.4 固体生成物の構造確認

生成物のIRスペクトルから、イソシアネート由来の $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動(2200 cm^{-1} 付近)の吸収が確認されず、アミド由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動(1600 cm^{-1} 付近)の吸収が確認されたことから、固体生成物にはカルバミン酸化合物が含まれていると考えられる。

4 まとめ

本研究では、小スケールデュワー瓶の健全性をHCl/NaOHの系にて確認した後、Ph-NCO/アルコール類の混合危険性評価を行った。Ph-NCO/炭素数1-3のアルコールの系の ΔT_{max} および反応熱は炭素数増加に伴い大きくなる傾向を示した。TG-DTA曲線より、二段階の吸熱を伴う質量減少が確認されたため、固体生成物は二成分であると考えられる。IRスペクトルから、固体生成物にはカルバミン酸化合物が含まれていることがわかった。

「参考文献」

- 1) 田村晶三, 化学物質・プラント事故事例ハンドブック, 593-597(2006)
- 2) F.Kössl, et al., *Chemical Physics Letters*, 621, 41-45(2015)