

イソシアネート酸フェニルと第一級アルコールの反応特性

日大生産工 吉野 悟 日大生産工(院) ○尾山 泰平
日大生産工 古川 茂樹

1. はじめに

イソシアネート化合物は年間50万トン生産されるポリウレタンの原料として工業的に有用性の高い物質である。イソシアネート化合物はアミンやアルコールなどの活性水素化合物と容易に反応し、一般的に毒性および反応性が高いことが知られている。1984年にはインドのボパールにある化学工場において、イソシアネート酸メチル(MIC)と水が反応したことにより爆発が生じ、毒性の高いMICが漏洩し、多数の被害者を出す災害¹⁾が起こった。このような意図しない物質の混合による火災、爆発災害を未然に防ぐためには、物質の反応性を十分に把握することが必要である。イソシアネート化合物の反応について、新規ポリウレタンの開発に関する多くの報告がある²⁾が、反応時の熱的特性に関する報告は少ない。

これまでにイソシアネートの反応性に関する研究として、イソシアネートのモデル化合物としてイソシアネート酸フェニル(Ph-NCO, Fig. 1)に着目し、炭素数の異なるアルコールを40 mLの小スケールデュワー瓶を断熱容器として用いて混合による温度変化の観察を行った。この検討から炭素数1-3までのアルコールを混合した際、炭素数の増加に伴い最大温度変化が上昇し、炭素数4-7のアルコールは炭素数の増加に伴い減少することを明らかにした^{3,4)}。この断熱容器は簡便で直接試料温度を測定できる利点があるが、詳細な厳密な反応熱を検討するために反応熱量計による測定を検討する必要がある。

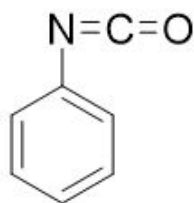


Fig. 1 Phenyl isocyanate

本研究ではイソシアネート化合物の反応性を検討するため、Ph-NCOと炭素数の異なる第一級アルコールの反応性の検討を目的として、小型反応熱量計を用いてPh-NCOと炭素数の異なる第一級アルコールの反応による熱的挙動を観察した。

2. 実験

試薬として、Ph-NCOは東京化成工業社製(純度98%)、アルコールは関東化学社製(純度98%以上)のメタノール、1-ペンタノール、1-ヘプタノールを用いた。

反応熱の測定に小型反応熱量計(Fig. 2)を用いて環境温度25°Cとし、リファレンスに水を8 mL導入したバイアルを設置した。サンプルのバイアルにアルコールを7.8 mL入れてそれぞれ攪拌し、熱流束の安定を確認した後、シリンジでPh-NCOを0.2 mL注入した。混合時を0 sとして、得られた熱流束の時間推移を元に時定数補正を行い、反応熱を算出した。また、小型反応熱量計の予備実験として無水酢酸の水和熱を測定した。

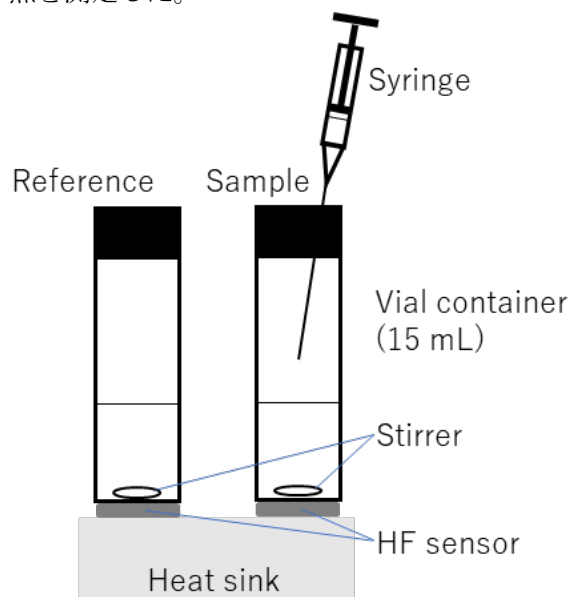


Fig. 2 Reaction calorimeter

The Reaction Characteristics for Phenylisocyanate with Primary Alcohols

Satoru YOSHINO, Taihei OYAMA and Shigeki FURUKAWA

3. 結果および考察

無水酢酸の水和熱を小型反応熱量計により測定した結果、反応熱は約 59.7 kJ mol^{-1} となった。生成エンタルピーから算出した理論値が 60.6 kJ mol^{-1} であることから測定結果が妥当であることが確認された。

メタノールおよび1-ペンタノール、1-ヘプタノールにPh-NCOを混合した際の熱的挙動をFig. 3に示した。また、混合開始から発熱ピークまでの時間およびその熱流束、反応熱をTable 1にまとめた。メタノール/Ph-NCOは混合開始後すぐに発熱を示し、発熱ピークは59 sで780 mWを示した。ペンタノール/Ph-NCOおよびヘプタノール/Ph-NCOはメタノールと同様に混合開始直後に発熱を示したが、発熱ピークまでの時間はメタノール/Ph-NCOの系と比べて遅くなり、発熱ピークの熱流束は半分程度となった。これらから、本条件において炭素数1のメタノールはペンタノール、ヘプタノールより反応完了までの時間が短くなることがわかった。

一方で、メタノール/Ph-NCOの反応熱は 26 kJ mol^{-1} となり、ペンタノール/Ph-NCOおよびヘプタノール/Ph-NCOはいずれも 28 kJ mol^{-1} と算出され、ほぼ同等の値となった。

既往の研究の断熱容器を用いた検討では、炭素数の増加に伴い最大温度変化までの時間は短くなる傾向が得られている。今回の小型反応熱量計を用いた測定ではこれらの結果を支持する結果が得られた。

4. まとめ

Ph-NCOと炭素数の異なる第一級アルコールの反応性の検討を目的として、小型反応熱量計を用いてPh-NCOにメタノールおよびペンタノール、ヘプタノールを混合した際の熱的特性を検討し、メタノールはペンタノールおよびヘプタノールより反応が速やかに起こり、反応熱はほぼ同等であることが確認された。

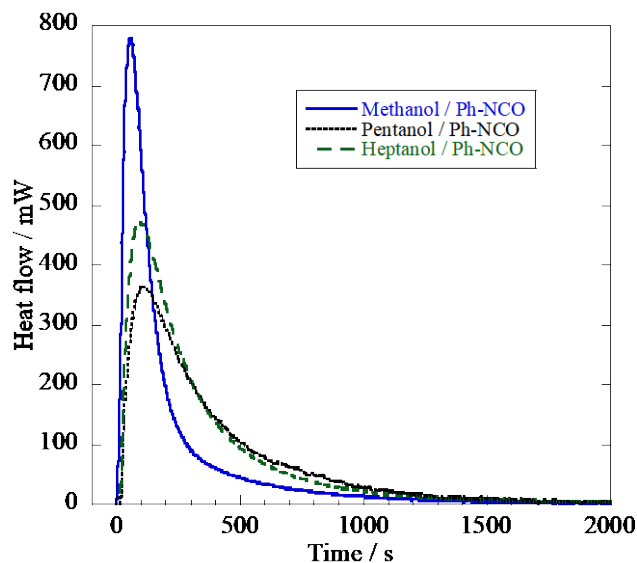


Fig. 3 Heat flow profiles for reaction of Ph-NCO with alcohols.

Table 1 Results of reaction calorimeter measurement for reaction of Ph-NCO with alcohols.

Sample	Peak value		Heat of reaction kJ mol^{-1}
	Time/s	Heat flow/mW	
Methanol	59	780	26
Ph-NCO Pentanol	109	364	28
Heptanol	95	470	28

参考文献

- 1) 田村 昌三, 化学物質・プラント事故事例ハンドブック, 593-597(2006)
- 2) 例えば S.J. Park, et al., Polymer, 217, 123437 (2021)
- 3) 吉野悟ら, 第48回安全工学研究発表会予稿集, 181-182 (2015)
- 4) 松本洋一ら, 本大学生産工学部第48回学術講演会講演概要, 937-938 (2015)