

イソシアネートフェニルと各種アルコールの反応速度解析

日大生産工(院) ○尾山 泰平
日大生産工 吉野 悟, 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¹⁾生産されるポリウレタンの原料として工業的に有用性が高い物質である一方で、一般的に毒性および反応性が高いことが知られている。ボパール事故におけるイソシアネートメチル(MIC)の漏洩は、MICと水の反応による爆発が原因で引き起こされた²⁾。このようなイソシアネート化合物の混合による爆発事故を未然に防ぐためには、イソシアネート化合物の反応性の解明が重要である。

これまでにイソシアネート化合物の反応性に関する研究として、イソシアネート化合物のモデル化合物としてイソシアネートフェニル(Ph-NCO, Fig. 1)に着目し、小型反応熱量計を用いて炭素数および級数が異なるアルコールとの混合による熱的挙動を観察した³⁾。イソシアネート化合物の反応性を詳細に検討するためには、イソシアネート化合物の活性化エネルギーを算出し、反応速度を検討する必要がある。

反応率 α が一定であると仮定すると、式1から熱測定によって活性化エネルギーが算出可能である。この方法はFriedman法と呼ばれ、反応モデルを特定せずに活性化エネルギーを算出可能であり、等温条件で使用可能である。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + f(\alpha) \quad (1)$$

E_a : 活性化エネルギー α : 反応率
 T : 設定温度 t : 時間 R : 気体定数
 $f(\alpha)$: 反応モデル

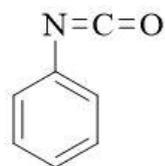


Fig. 1 Phenyl isocyanate

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、炭素数4の級数の異なるアルコールと Ph-NCO の反応性の検討を目的とし、小型反応熱量計を用いて熱的挙動を観察し、発熱量および活性化エネルギーを算出した。

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1-ブタノールおよび2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノールを用いた。

発熱量の測定に小型反応熱量計を用いて設定温度 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C とし、リファレンスに水を 8.0 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 (0.002 mol) 注入した。得られた熱流束の時間推移を元に時定数補正を行い、発熱量および活性化エネルギーを算出した。活性化エネルギーの算出には Friedman 法(反応率 0.5)を用いた。また、小型反応

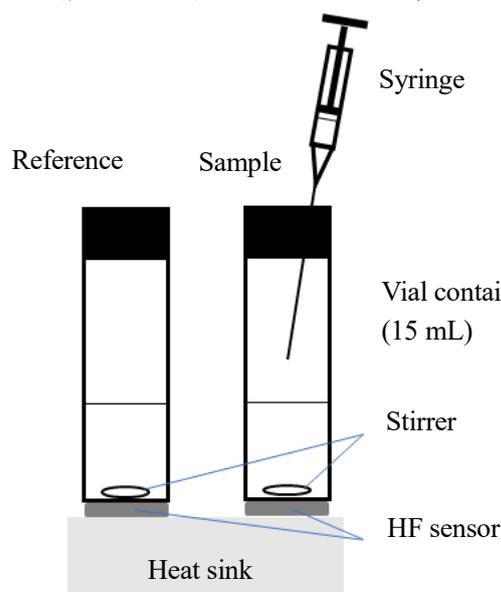


Fig. 2 Reaction calorimeter

Rate Analysis for Reaction of Phenyl isocyanate with Various Alcohols

Taihei OYAMA, Satoru YOSHINO and Shigeki FURUKAWA

熱量計の予備実験として無水酢酸の水和熱を測定した。

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、発熱量は約 60.3 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。

設定温度 30°C において、1-ブタノールおよび2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノールにPh-NCOを混合した際の熱的挙動をFig. 3に示した。1-ブタノール/Ph-NCOは僅かな吸熱後に発熱し、混合開始から92 sで発熱ピークの約 438.0 mW に達し、発熱量は 74.6 kJ mol^{-1} を示した。2-ブタノール/Ph-NCOは吸熱後に発熱し、混合開始から174 sで発熱ピークの約 192.6 mW に達し、発熱量は 78.0 kJ mol^{-1} を示した。2-メチル-2-プロパノール/Ph-NCOは大きな吸熱後に緩慢に発熱し、混合開始から1167 sで発熱ピークの約 17.0 mW に達し、発熱量は 78.0 kJ mol^{-1} を示した。さらに、1-ブタノール/Ph-NCOおよび2-ブタノール/Ph-NCOにおけるFriedmanプロットをFig. 4に示した。Friedmanプロットの傾きから活性化エネルギーを算出した。1-ブタノール/Ph-NCOの活性化エネルギーは 27.0 kJ mol^{-1} を示し、2-ブタノール/Ph-NCOの活性化エネルギーは 37.4 kJ mol^{-1} を示した。

1-ブタノール/Ph-NCOの発熱ピークは2-ブタノール/Ph-NCOより高くなり、活性化エネルギーは2-ブタノール/Ph-NCOより低くなった。

1-ブタノール/Ph-NCOの発熱量は、2-ブタノール/Ph-NCOとほぼ同等の値を示した。1-ブタノール/Ph-NCOの活性化エネルギーが2-ブタノール/Ph-NCOより低くなったため、アルコール内のアルキル基が立体障害として作用することが示唆される。

4. まとめ

級数の異なるアルコールとPh-NCO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1-ブタノールおよび2-ブタノール、

2-メチル-2-プロパノールを混合した際の熱的特性を検討した。1-ブタノールは2-ブタノールより反応が速やかに起こり、発熱量はほぼ同等であることが確認された。

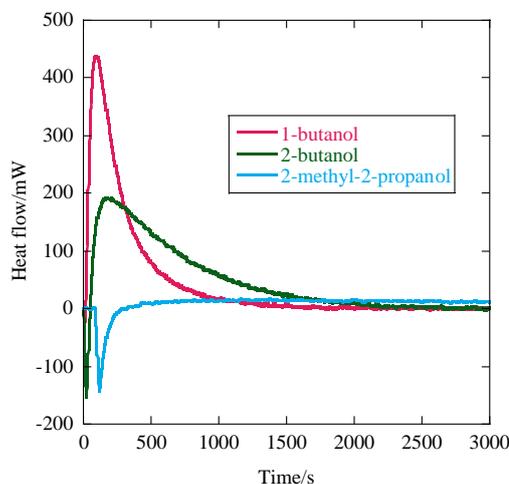


Fig. 3 Heat flow profiles for reaction of Ph-NCO with alcohols.

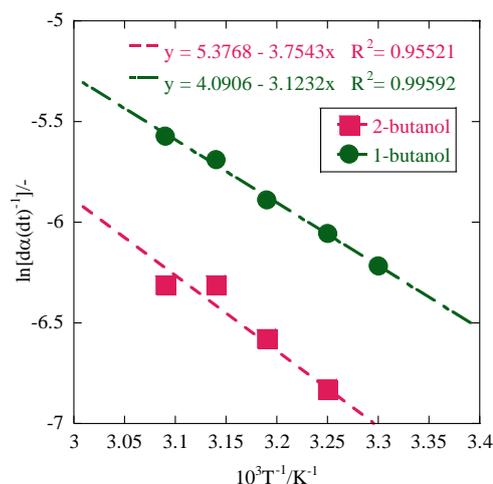


Fig. 4 Friedman plot for reaction of Ph-NCO with alcohols.

参考文献

- 1) 日本ウレタン工業協会 HP
http://www.urethane-jp.org/shiritai/shiritai_03_01.html
- 2) 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)
- 3) 吉野 悟ら, 日本大学生産工学部第54回学術講演会講演概要, 338-339 (2021)