(日本化学会誌, 1974, (2), p. 351~355)

1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン-2-メチル-*m*-フェニレンジイソシアナート付加体とポリエチレングリコールとの反応

(1973 年 3 月 30 日 受理)

北村 究・江口勝英・篠原 功*

トリイソシアナートである 1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン-2-メチル-*m*-フェニレンジイソシアナート付加体と分子量約 2000 のポリエチレングリコールとのウレタン化反応をアニソール溶媒中で行ない, その反応挙動を速度論的立場から解析した。

トリイソシアナート中の三つのイソシアナート基の反応性が反応の進行にともなう構造変化(ウレタン生成)に影響されないことが大過剰の *n*-ブチルアルコールとの反応から確認された。

この系の反応は一般に反応初期では二次反応速度式にしたがうが, 反応後期では生成ウレタンの接触作用が顕著に現われるため, 二次速度式よりずれる。反応後期まで適用できる反応速度式として生成ウレタンの接触作用も考慮した次式が得られた。

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_a + k_b \frac{x}{b-x} \right) (a-x)(b-x)$$

ここで, dx/dt はウレタン生成速度, a, b はそれぞれイソシアナート基, 水酸基の初濃度, x は生成ウレタンの濃度, k_a はイソシアナート基と水酸基のみによるウレタン化反応の速度定数, k_b は生成ウレタンの接触作用によるウレタン化反応の速度定数である。

1 緒 言

両末端に官能基を有する構造明確なオリゴマーを適当な橋かけ剤により三次元高分子化すると, 橋かけ点間の距離や橋かけ構造などの構造が明確な三次元網状重合体が得られるので, この重合体を三次元網状重合体の構造と物性あるいは機能との関連を解析するためのモデル物質とすることが可能であろう。この場合, オリゴマーの末端基と橋かけ剤の官能基の組み合わせはいろいろ考えられるが, 水酸基-イソシアナート系はオリゴマーの入手の容易さや反応速度が速いなどの点から適当な組み合わせの一例と思われる。

ウレタン化反応はよく知られた反応であるがその速度論的研究, とくにポリウレタン化反応の速度論的研究は少なく, 三次元ポリウレタン化反応としては末端水酸基を有するポリエーテル, ポリエステルをジイソシアナートにより重合鎖物をイソシアナートとしたのち, モノエタノールアミンやトリメチロールプロパンなどのトリオールにより三次元高分子化する反応^{1)~4)}, ポリプロピレングリコール-ジイソシアナート-トリメチロールプロパン三元系

の三次元高分子化反応⁵⁾が検討されているにすぎず, トリイソシアナートによる三次元高分子化反応については例がない。そこで本報では α, ω -ジオール型オリゴマーとして分子量約 2000 のポリエチレングリコール, トリイソシアナートとしてトリメチロールプロパン-トリレンジイソシアナート付加体を用いてウレタン化反応を行ない, その反応挙動について検討した。また, 低分子アルコールである *n*-ブタノールとの反応も比較のため検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン-2-メチル-*m*-フェニレンジイソシアナート付加体 (以下 TPTDI と略記する): Bayer 社製の Desmodur L (酢酸エチル溶媒) を溶剤交換して使用した。

2.1.2 ポリエチレングリコール: 分子量約 2000 の市販品を約 130°C で溶融させ, 乾燥窒素ガスを 2~3 時間通して脱水乾燥し

* 早稲田大学理工学部応用化学科, 160 東京都新宿区 西大久保

- 1) 田中武英, 横山哲夫, 工化, 62, 1942(1959).
- 2) 田中武英, 横山哲夫, 工化, 62, 1947(1959).
- 3) T. E. Lipatova, S. A. Zubko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 184, 877(1969).
- 4) A. E. Nesterov, T. E. Lipatova, S. A. Zubko, Yu. S. Lipatova, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 13, 346(1971).

- 5) T. E. Lipatova, V. K. Ivashenko, L. I. Bezruk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 178, 1116(1968).

たものを用いた。

2.1.3 アニソール：市販一級品を金属ナトリウムで脱水乾燥後，2回蒸留し 155~156°C の留分を用いた。

2.1.4 *n*-ブタノール：市販一級品を酸化カルシウムで二昼夜脱水乾燥後，2回蒸留し 119.0~119.2°C の留分を用いた。

2.1.5 *n*-ブチルアミン：市販一級品を粒状 KOH で二昼夜脱水乾燥後，蒸留し 77.5~78.0°C の留分を用いた。

2.1.6 その他の溶媒類：ジオキサン，ニトロベンゼン，酢酸エチル，二塩化エタンはそれぞれ常法により精製した。

2.2 ポリエチレングリコールの水酸基定量

使用したポリエチレングリコールの含有水酸基量は無水酢酸-酢酸エチル法により決定した。この水酸基定量の結果から分子量を求めると 2160 であった。

2.3 反応方法および反応率測定法

所定濃度の TPTDI とポリエチレングリコールを含む溶液をそれぞれ調整し，所定温度の恒温槽中に入れ反応液を恒温にしたのち，両者を混合する。所定時間ごとに所定量の反応液を取りだし，ただちにイソシアナートに対し過剰の *n*-ブチルアミンを含む溶液中加入する。過剰のアミン量をプロモフェノールブルーを指示薬として塩酸水溶液で滴定し，反応液中のイソシアナート濃度を決定した。

3 結果と考察

3.1 反応速度におよぼす溶媒の効果

ポリエチレングリコールと TPTDI を溶解する数種の溶媒中でイソシアナート基と水酸基の初濃度を等しくして三次元高分子化反応を行ない，その反応初期の二次反応速度定数 k_a を求めた結果を表 1 に示した。溶媒の沸点との関係で，反応温度は 50°C と 80°C の 2 種類あるが，誘電率の小さい溶媒ほど反応速度は速くなる傾向を示している。これはウレタン化反応一般に見られる傾向⁶⁾と一致している。以下の実験はすべてアニソールを溶媒として用いた。

3.2 TPTDI 中の三つのイソシアナート基の反応性

一般にジイソシアナート，トリイソシアナート中の各イソシアナート基の反応性は構造的にまったく同じであっても反応の進行にともない一つのイソシアナート基がウレタン化されることにより変化する。この反応性の変化は同一芳香環に数個のイソシアナート基がある場合にいちじるしいが，ヘキサメチレンジイソシアナートのような脂肪族ジイソシアナートでも観測されている⁷⁾。そこで，TPTDI 中の三つのイソシアナート基の反応性の変化の

Table 1 Initial second-order rate constants k_a
($a=b=0.1$ mol/l)

Solvent	Dielectric constant	Temp. (°C)	$k_a \times 10^3$
Ethyl acetate	6.02	50	0.97
Dioxane	2.21	50	1.44
Ethylene dichloride	10.36	50	0.68
Nitrobenzene	34.82	80	5.43
Anisole	4.33	80	6.40

6) S. A. Ephraim, A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1326(1958).

7) J. Burks, C. F. Eckert, *ibid.*, **80**, 5948(1958).

有無を確認するため，TPTDI と大過剰の *n*-ブタノールとの反応を行なった。図 1 に水酸基初濃度 b とイソシアナート基初濃度 a の比を 20 にした場合の時間-反応率関係と二次プロットを示した。この条件下では生成ウレタンの濃度 x は b にくらべ非常に小さいため生成ウレタンとイソシアナート基とがコンプレックスを形成し，生成ウレタンによる接触作用に基づくウレタン化反応が生起する機会は水酸基とイソシアナート基によるコンプレックス形成を経て進行するウレタン化反応にくらべいじむしく少ないと考えられるので，観測される二次プロットは後で述べる TPTDI 中の三つのウレタン結合の接触作用を含むが，イソシアナート基の反応性が直接反映したものとみなせる。二次プロットが反応率 100% 近くまで直線で示されることから TPTDI 中の三つのイソシアナート基の反応性が反応の進行につれ変化するのではないと考えられる。なお，ポリエチレングリコール大過剰下での実験は反応系の粘度が高くなるためできなかったが，同様と考えてよいだろう。

3.3 見かけの二次反応速度定数 k_0

図 2 に TPTDI-ポリエチレングリコール系の時間-収率関係と二次プロットの一例を示した。この系の反応は一般に反応初期には二次速度式にしたがうが，反応の進行につれ二次プロットは図 2 に示したように上方へずれ見かけの二次反応速度定数 k_0 は増大する。この二次プロットからのずれは等モル反応 ($a=b$) では反応率約 50% 付近から生じ，イソシアナート基濃度が水酸基濃度より小さい場合はそれほど顕著ではない。このような二次プロットからのずれは多くのウレタン化反応で観測されているように，

Fig. 1 Time-conversion data and second-order plot of the reaction of TPTDI with *n*-butanol at 40°C in anisole solution ($a=0.05$ mol/l, $b=1.0$ mol/l)

Fig. 2 Time-conversion data and second-order plot in TPTDI-polyethylene glycol system at 80°C in anisole solution ($a=b=0.10$ mol/l)

生成ウレタンの接触作用によるウレタン化反応が反応の進行につれ重要となるためと考えられる。しかし、*n*-ブタノールとの反応における反応後期での二次プロットからのずれは等モルおよび非等モル反応ともほとんど観測されず、かなりの高反応率まで二次速度式にしたがう。

3.4 反応初期の二次反応速度定数 k_a

図2に示したように反応初期すなわちウレタン生成量が少ない領域では反応は二次速度式にしたがうので、反応初期の二次反応速度定数 k_a のイソシアナート基濃度、水酸基濃度依存性を TPTDI とポリエチレングリコールおよび *n*-ブタノールとの反

Fig. 3 Relation between initial second-order rate constant (k_a) and initial concentration in the reaction of TPTDI with polyethylene glycol under the condition $a=b$ (80°C, anisole solution)

Fig. 4 Relation between initial second-order rate constant (k_a) and initial concentration of isocyanate group in TPTDI-polyethylene glycol system (○) and TPTDI-*n*-butanol systems (●) ($b=0.10$ mol/l, 80°C)

Fig. 5 Relation between initial second-order rate constant (k_a) and initial concentration of hydroxyl group in TPTDI-polyethylene glycol system (○) and TPTDI-*n*-butanol systems (●) ($a=0.10$ mol/l, 80°C)

応について調べた。図3, 4, 5に示したように、ポリエチレングリコールとの反応では等モル反応および非等モル反応において k_a はイソシアナート基および水酸基濃度に関係である。Baker ら⁸⁾はウレタン化反応についてつぎの(1), (2)式で示す反応機構を提出している。

ここで、 k_1 , k_2 , k_3 は各素反応の速度定数を示す。コンプレックス濃度に関して定常状態の仮定を用いると見かけの二次反応速度定数 k_{a1} は(3)式で表わされる。

$$\frac{dx}{dt} = k_{a1}(a-x)(b-x) \quad (3)$$

$$k_{a1} = \frac{k_1 k_3 (b-x)}{k_2 + k_3 (b-x)}$$

(3)式の適用できないウレタン化反応の例⁹⁾も報告されているが、(3)式は多くのウレタン化反応に適用可能なことが明らかとなっている。TPTDIには三つのウレタン結合が含まれているので、この反応系にはイソシアナート基の初濃度と同濃度のウレタンが最初から存在している。したがって、このウレタン結合が触媒として作用する可能性も考慮する必要があるが、ポリエチレングリコールとの反応ではさきの図4の結果から、TPTDI中のウレタンの接触作用は無視できる。したがって観測された二次反応速度定数 k_a は(3)式の k_{a1} に相当するものと考えられ、TPTDIとポリエチレングリコールの反応で k_a が水酸基とイソシアナート基濃度に関係であることは(3)式において、 $k_3 \gg k_2$ 、すなわち $k_{a1} = k_1$ であることを意味する。

n-ブタノールとTPTDIの反応での k_a は図5に示したように水酸基初濃度に依存しないことはポリエチレングリコールと同様であるが、図4に示したようにイソシアナート初濃度に依存し、TPTDI中のウレタン結合の接触作用が無視できないことを示している。TPTDI中のウレタンによる接触作用の反応式をさきに述べたBakerらの機構と同様に考えるとつぎの(4), (5)式で表わされる。

ここで、Urethane(T), Urethane(P)はTPTDI中のウレタンと反応により生成するウレタンを表わし、 k_1' , k_2' , k_3' は各素反応の速度定数である。コンプレックス濃度に関する定常仮定から、この反応での見かけの二次速度定数 k_{a2} は次式で考えられる。

$$k_{a2} = \frac{k_1' k_3' a}{k_2' + k_3' (b-x)} \quad (6)$$

(6)式右辺の分子の a はTPTDI中のウレタン基の濃度(イソシアナート基の初濃度に同じ)である。この場合の反応初期における二次速度定数は(7)式で与えられる。

$$k_a = k_{a1} + k_{a2} = k_{a1} + \frac{k_1' k_3' a}{k_2' + k_3' (b-x)} \quad (7)$$

8) J. W. Baker, J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 1949, 19.

9) W. G. P. Robertson, J. E. Stachbury, *ibid.*, 1964, 4000.

k_a の値がイソシアナート基初濃度 a が一定のとき水酸基初濃度に依存せず、水酸基初濃度 b が一定のとき a とともにほぼ直線的に増加すること、二次プロットがかなり高反応率まで直線で示される ((7)式右辺第二項の $(b-x)$ の減少による k_a への影響が無視できることを意味する) ことから、 n -ブタノールとの反応では k_a は $k_2'' \gg k_3''b$ を仮定すると得られる (8) 式で与えられるものと推定される。

$$k_a = k_{a1} + \frac{k_1' k_3'}{k_2'} a \quad (8)$$

以上の結果から、TPTDI 中のウレタンの接触作用は相手のアルコール種により重要な場合と無視できる場合とがあることがわかる。しかし、この問題をアルコールの構造、水酸基の性質と関連させて議論するにはさらに多くの知見をいろいろのアルコールについて得ることが必要と思われる。

3.5 生成ウレタンの接触項をも含めて速度式の検討

TPTDI とポリエチレングリコールの反応は初期には簡単な二次速度式で表わされることはすでに述べた。そこで、反応後期で重要となる生成ウレタンによる接触作用をも含めた速度式について検討する。生成ウレタンによる接触作用の反応式は (4), (5) 式と同様と考えられる。

ここで、 k_1'' , k_2'' , k_3'' は各素反応の速度定数を示す。前と同様に定常仮定から、この反応の見かけの二次速度定数 k_b' は (10) 式で表わされる。

$$k_b' = \frac{k_1'' k_3'' x}{k_2'' + k_3'' (b-x)} \quad (10)$$

したがって、全反応速度式はつぎのように表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_0 (a-x)(b-x) \\ &= (k_a + k_b') (a-x)(b-x) \end{aligned} \quad (11)$$

$$k_0 = k_a + k_b' \quad (12)$$

ここで、 k_a は単純な二次反応速度定数であるが、 k_b' を (10) 式のまま取り扱うと速度式は複雑となるので、簡単化されたつぎの二つの場合について検討してみることにする。

(i) $k_2'' \gg k_3''b$ の場合：この場合、 k_b' は (10) 式から $k_1'' k_3'' x / k_2''$ となるので見かけの二次速度定数 k_0 は次式で与えられる。

$$k_0 = k_a + k_b'' x, \quad (k_b'' = k_1' k_3' / k_2'') \quad (13)$$

したがって、次式を得る。

$$k_0 = \frac{(dx/dt)}{(a-x)(b-x)} = k_a + k_b'' x \quad (14)$$

(ii) $k_2'' \ll k_3''$ の場合：この場合 k_b' は (10) 式から $k_1'' x / (b-x)$ となり見かけの二次速度定数 k_0 は k_1'' を k_b として

$$k_0 = \frac{(dx/dt)}{(a-x)(b-x)} = k_a + k_b \frac{x}{(b-x)} \quad (15)$$

となる。

(i), (ii) の仮定の妥当性は k_0 に対し x または $x/(b-x)$ をプロットし直線関係が得られるかどうかで判断できる。しかし、 k_0 の値を図 2 に示したような二次プロットの傾きから求めるのは反応後期では困難なので、時間-収率曲線から dx/dt を図上微分法により求め、これを $(a-x)(b-x)$ で割り k_0 の値を決定した。 dx/dt は反応率にして 2.5% きざみで求めた。 k_0 と x の間には直線関係が得られず図 6 に示したように k_0 と $x/(b-x)$ の間に直線関係が得られたことから、仮定 (ii) が妥当であることが明らかとなった。したがって、TPTDI とポリエチレングリコールの反応は次式で示される反応速度式にしたがって進行すると考えられる。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_0 (a-x)(b-x) \\ &= \left(k_a + k_b \frac{x}{b-x} \right) (a-x)(b-x) \end{aligned} \quad (16)$$

図 6 の直線の傾きは k_b 、切片は k_a を表わし、 $k_b = 2.0 \times 10^{-3}$ (l/mol·min), $k_a = 7 \times 10^{-3}$ (l/mol·min) であった。 k_a の値は当然ながら反応初期の二次プロットから得られる値と一致している。

Fig. 6 Relation between k_0 and $x/(b-x)$

Reaction of 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propane—2-Methyl-*m*-phenylene Diisocyanate Adduct with Polyethylene Glycol

Kiwamu KITAMURA, Katsuhide EGUCHI and Isao SHINOHARA
Department of Polymer Chemistry, Waseda University; Nishiokubo,
Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan

Kinetic study on the reaction of 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane—2-methyl-*m*-phenylene diisocyanate adduct(TPTDI) with polyethylene glycol was carried out.

It was shown that in the reaction of TPTDI with large amount of *n*-butanol the reactivity of three isocyanate groups in TPTDI was not affected by the change of the structure of TPTDI which occurred during urethane formation.

In TPTDI-polyethylene glycol system, the reaction obeyed the second-order kinetics in the initial stage of the reaction and apparent second-order rate constant increased as the reaction

proceeded because of the catalytic effect of produced urethane.

The rate of urethane formation was expressed by the following equation including the catalytic term of produced urethane:

$$\frac{dx}{dt} = \left(k_a + k_b \frac{x}{b-x} \right) (a-x)(b-x)$$

where, dx/dt is the rate of urethane formation, a , b and x are initial concentration of isocyanate, alcohol and that of produced urethane, and k_a and k_b are rate constant noncatalyzed and that catalyzed by produced urethane, respectively.

(日本化学会誌, 1974, (2), p.355~358)

トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイル=トリイソシアナートと α , ω -ジオール型オリゴマーの反応

(1973 年 3 月 30 日 受理)

北村 究・江口勝英・弘 正明・篠原 功*

ポリエチレングリコール (PEG) および α , ω -ジオール型ブタジエンオリゴマー (PBd) とトリフェニルメタン-4,4',4''-トリイル=トリイソシアナート (TTI) との反応を速度論的に解析した。TTI 中の三つのイソシアナート基の反応性は反応の進行にともないイソシアナート基がウレタン基に置換されることによりいちじるしく低下することが大過剰の *n*-ブタノールとの反応から確認された。反応初期の二次速度定数 k_a は TTI と PEG との反応では通常のウレタン化反応と同様に水酸基、イソシアナート基初濃度に依存しないが、PBd との反応ではイソシアナート基初濃度の増加とともに増大する。低分子アルコールとしてエチルセルソルブと *n*-ブタノールを用いた反応では前者は PEG, 後者は PBd と同様の挙動を示し、TTI とアルコールとの反応の機構はアルコール種により異なる。PBd および *n*-ブタノールとの反応ではイソシアナート 2 分子によるコンプレックスあるいはイソシアナート 2 分子とアルコールとの三元系コンプレックスの形成を素反応として考慮する必要がある。ただし、水酸基大過剰の場合には k_a はイソシアナート基初濃度に依存せず、水酸基とイソシアナート基によるコンプレックス形成とイソシアナート 2 分子によるコンプレックスまたは三元系コンプレックスの形成が競争的に生起していることが示唆された。

1 緒 言

既報¹⁾において著者らは 1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン-2-メチル-*m*-フェニレンジイソシアナート付加体とポリエチレングリコール (以下 PEG と略記する) の反応について速度論的解析を行なった。本報ではトリイソシアナートとしてトリフェニルメタン-4,4',4''-トリイル=トリイソシアナート (以下 TTI と略記する) を用いて PEG および α , ω -ジオール型ブタジエンオリゴマーとの反応をモノクロロベンゼン溶液中で行ない、その反応挙動について検討し、さらに低分子アルコールとの反応およびジ、モノイソシアナートと低分子アルコールとの反応についても比較のため検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 TTI: Bayer 社製の Desmodur R (塩化メチレン溶媒) をモノクロロベンゼンに溶剤交換して使用した。

2.1.2 PEG: 市販品を既報¹⁾と同様の方法で脱水乾燥したのち、使用した (分子量 2160 の PEG を主として用いた)。

2.1.3 PBd: 日本曹達製 NISSO-PBD G-1000, G-2000, G-3000 を PEG と同様の方法で脱水乾燥して使用した。G-1000, G-2000, G-3000 の分子量は 1400, 1920, 3070, 1 分子あたりの水酸基数は 1.64, 1.57, 1.65 であり、完全な α , ω -ジオール

* 早稲田大学理工学部応用化学科, 160 東京都新宿区西大久保

1) 北村 究, 江口勝英, 篠原 功, 日化, 1974, 351.