

ポリウレタン生成反応における第3級アミンの触媒作用

荒 井 昭 治
 玉 野 豊
 雲 井 貞 勝
 堤 幸 弘

Catalytic Activation of Various *tert*-Amines for the Urethane Foam Reactions

Shoji ARAI
 Yutaka TAMANO
 Sadakatsu KUMOI
 Yukihiro TSUTSUMI

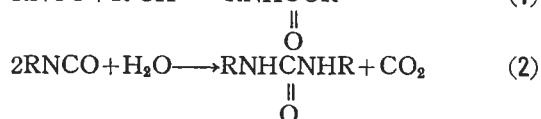
Catalytic activities of *tert*-amines for the urethane foam reactions have been investigated. The rate constants of the urethane and urea forming reactions of 2, 4-toluenediisocyanate/polyol and 2, 4-toluenediisocyanate/water systems are determined using various *tert*-amines as catalyst and benzene as solvent.

The catalytic characteristics of these amines are discussed on the basis of pKa values and activation energies of the reactions. Influences of carboxylic acids and reaction temperatures on the reaction rates have been examined using some *tert*-amine salts of carboxylic acids as catalyst.

1. 緒 言

近年ポリウレタン工業が著しく発展し、ポリウレタン製品は数多くの分野と製品に応用されている。

ポリウレタンフォームは、ポリイソシアネートとポリオールおよび水を触媒およびその他の助剤の存在下に反応させて得られる。このポリウレタン生成反応は、基本的にはイソシアネートとアルコールの反応よりウレタン結合を生成する樹脂化反応(1)式と、イソシアネートと水の反応よりウレア結合と炭酸ガスを生成する泡化反応(2)式から成っている。



工業的なポリウレタンフォームの製造に於ては、フォームに目的の形状と物性を賦与するため(1)式と(2)式の

反応を適度にバランスさせながら進行させる。このため、原料のポリイソシアネートとポリオールの選択と共に、システムに適合した触媒を選択することが重要な課題である。これまで、ポリウレタン生成反応の触媒として有機錫化合物や第三級アミン化合物が知られ、これらの触媒作用について既に報告もされている¹⁾。しかし、これまでの報告では検討された第三級アミンの種類が十分とは言えず、その構造と触媒能について十分議論されていない。

著者らは各種の第三級アミン化合物を合成し、モデル系においてそれらの触媒能について比較検討した。即ちベンゼン溶媒中、ポリイソシアネートにトルエンジイソシアネートを用いてポリオールおよび水と反応し、(1)および(2)式で示される反応について反応速度と活性化エネルギーを求め、第三級アミン化合物の種類とその触媒活性及び特性を検討した。また、これまで第三級アミンの触媒活性と pKa の関係が議論¹⁾されていることが

ら、pH より pKa を求めた。一方、第三級アミンに有機カルボン酸を添加した第三級アミンの部分カルボン酸塩が触媒として使用されている²⁾。そこで、この部分塩を触媒として使用したときの触媒活性について、同様に反応速度を求め、有機カルボン酸の影響について考察した。

2. 実 験

〔1〕 試薬と反応液の調整

(1) イソシアネート溶液

2,4-トルエンジイソシアネート (TDI 又は T-100)、日本ポリウレタン社製をそのまま使用した。TDI を秤量瓶に精秤し 30°C で正確に所定濃度のベンゼン溶液とした。

(2) アルコール溶液

i) 2-エチルヘキシルアルコール (2EHA), 試薬特級をゼオライト (東洋曹達社製ゼオラム 3 A) で乾燥し、分別して用いた。19.96 g の 2EHA を精秤し (1) と同じ手法で調整し、OH 基として 0.1533 mol/l 溶液を得た。

ii) ジエチレンクリコール (DEG), 試薬特級をそのまま使用し、OH 基として 0.1533 mol/l 溶液を得た。

iii) ポリエーテルポリオール (GP 3000), 三洋化成社製サンニックス GP 3000 (OH 価56) をそのまま使用し、OH 基として 0.1533 mol/l 溶液を調整した。

(3) 無水および含水ベンゼン溶液

試薬特級ベンゼンにゼオライトを加え 2 日間放置し、分別したものを無水ベンゼン溶液とする。次に、この無水ベンゼン 1 l に約 10 g の蒸留水を加えよく振とうし、室温下に一昼夜放置して水をほぼ飽和溶解させる。この含水ベンゼン液を注意深く 500 ml のメスフラスコに移液し、少量の無水ベンゼンを加えて、30°C で正確に 1 l にした。水分を定量 (平沼製 AQUACOUNTER AQ-3) した結果、771 ppm であり、これは OH 基として 0.0752 mol/l に相当する。

(4) n-ブチルアミン溶液

試薬特級 n-ブチルアミン 25 g を取り、無水ベンゼンと同様に調整した無水 1,4-ジオキサランに溶解し、1 l 溶液とした。これに水素化カルシュームを加えて、更に脱水したのち分別して調整した。n-ブチルアミン溶液の標定は 0.2 N-HCl アルコール溶液で行った。

(5) 第三級アミン触媒液

所定量の第三級アミンを精秤し、無水ベンゼンを用い 30°C において 0.0735 mol/l 濃度に調整した。第三級アミン触媒は一部市販品を用い、その他のものは著者らが合成し精製したのち分別して調整した。本研究で使用した第三級アミンは、Table 1 に示した通りであり、アミノ基の

数と構造より分類し、略号、構造式および分子量を示した。

(6) 第三級アミン有機カルボン酸塩の触媒液

ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) に蟻酸、シアノ酢酸、カプリル酸を各々添加し、無水ベンゼンと既知の少量の無水 1,4-ジオキサランを用いて均一液とし、30°C において PMDETA が 0.0735 mol/l になるように調整した。なお、添加した有機カルボン酸と PMDETA のモル比は 1.5 倍モルである。

〔2〕 実験方法と分析操作

反応速度の測定方法は A. Farkas³⁾ の方法により実施した。即ち、上記で調整したアルコール (又は水) を含むベンゼン溶液と触媒液を恒温水槽中に浸し、それぞれ必要量をピペットを用いて 200 ml の共栓付き三角フラスコに取り、再び恒温水槽中に保つ。同様に TDI を含むベンゼン溶液を所定量メスフラスコに取り、恒温水槽中に保つ。次に TDI を含む全量のベンゼン溶液を 200 ml 三角フラスコ中のアルコール (又は水) に加え、攪拌しながら反応を開始した。この恒温水槽 (Lauda 社製) の温度は正確に所定温度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に保たれた。

NCO 基の分析は、n-ブチルアミンを用いる Siggia の方法⁴⁾により分析した。即ち、上記反応液よりマクロピペット (柴田化学社製) を用いて、10~30分毎に 10 ml を採取し、あらかじめ標定した n-ブチルアミン溶液に素早く混合した。この操作により、反応液中に残存する過剰イソシアネートは n-ブチルアミンと反応し、完全に消費される。そこで、過剰の n-ブチルアミンを 0.2 N-HCl アルコール溶液を用いプロモフェノールブルーを指示薬として逆滴定できる。実験に用いた各試薬の濃度と量は Table 2 に示すとおりである。滴定量はブランク溶液に消費される HCl 量と採取した試料に消費される HCl 量の差より求め、触媒として用いた第三級アミンに消費される HCl 量を補正した。なお、第三級アミン触媒が OH 基を有するときは、OH 基濃度を一定とするため、アルコール濃度を調整した。

〔3〕 触媒定数の計算

各第三級アミン触媒について、反応速度定数を K としイソシアネートとアルコールの反応が各々の濃度に 1 次であると仮定すると、イソシアネートとアルコールの濃度が等しいので次式が成立する。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (3)$$

x : 反応した NCO 基の濃度 (mol/l)

a : NCO 基, OH 基の初期濃度 (mol/l)

k : 反応速度定数 (l/mol·h)

t : 反応時間 (h)

(3)式に初期条件 ($t=0$ のとき $x=0$) を代入して積分

Table 1 Amine catalysts

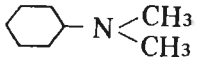
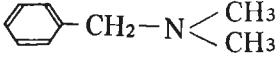
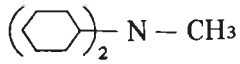

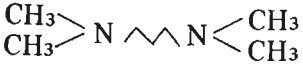
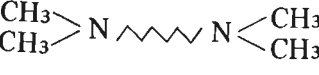
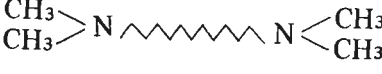
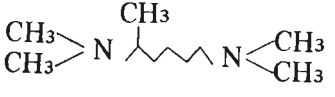
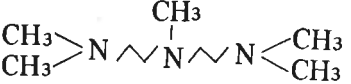
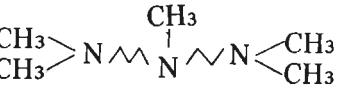
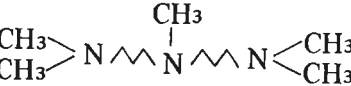
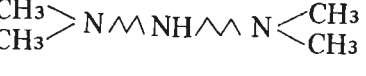
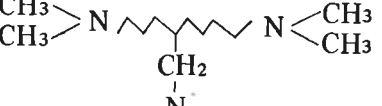
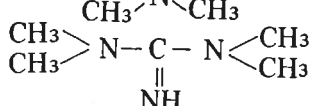
Abbreviation	Formula	Name	Molecular weight
Mono-amines			
TEA	$(C_2H_5)_3N$	triethylamine	101.19
DMCHA		N, N-dimethylcyclohexylamine	127.23
DMBA		N, N-dimethylbenzylamine	135.21
MDCHA		N, N-dicyclohexylmethylamine	195.35
Di-amines			
TMEDA		N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine	116.21
TMPDA		N, N, N', N'-tetramethylpropane-1,3-diamine	130.24
TMHMDA		N, N, N', N'-tetramethylhexane-1,6-diamine	172.32
TMUNDA		N, N, N', N'-tetramethylundecane-1,11-diamine	242.45
TMMPDA		N, N, N', N'-tetramethyl-2-methylpentane-1,5-diamine	172.32
Tri-amines			
PMDETA		N, N, N', N'', N'''-pentamethyldiethylenetriamine	173.31
PMEPTA		N, N, N', N'', N'''-pentamethyl(3-aminopropyl) ethylenediamine	187.33
PMDPTA		N, N, N', N'', N'''-pentamethyldipropylenetriamine	201.36
BDMAPA		bis(N, N-dimethyl-3-aminopropyl) amine	187.33
HMTA		N, N, N', N', N'', N'''-hexamethyl(4-aminomethyl) octane-1,8-diamine	257.47
TMG		tetramethylguanidine	115.18

Table 1 Amine catalysts (continued)

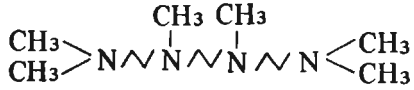
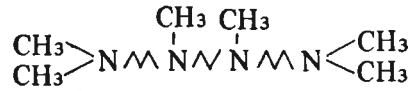
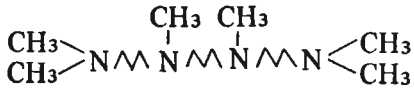




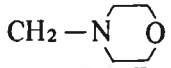
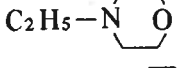
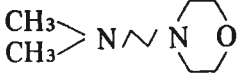
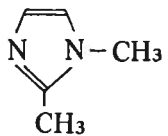


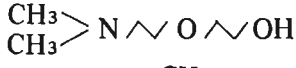

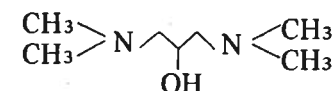
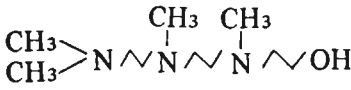
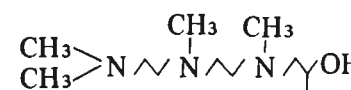
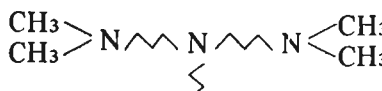
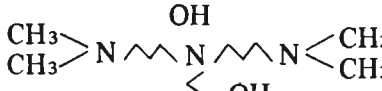

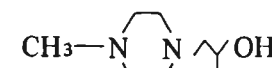
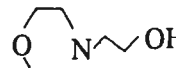

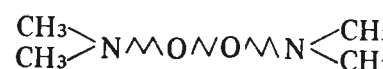


Abbreviation	Formula	Name	Molecular weight
Tetra-amines			
HMTETA		N, N', N'', N''', N''', N'''-hexamethyltriethylene-tetramine	230.40
HMAPEDA		N, N'-bis (N'', N''-dimethyl-3-aminopropyl) N, N'-dimethylethylenediamine	258.46
HMTPTA		N, N, N', N'', N''', N'''-hexamethyltripropylene-tetramine	272.49
Cyclic-amines			
TEDA		triethylenediamine	112.18
DMP		N, N'-dimethylpiperazine	114.19
TMNAEP		N-methyl-N'-(2-dimethylamino) ethylpiperazine	171.29
BAEPE		bis (N, N-dimethylaminoethyl-piperazinyl) ethane	340.57
NEMO		N-methylmorpholine	101.15
NEMO		N-ethylmorpholine	115.18
DMAEMO		N-(N', N'-dimethylaminoethyl) morpholine	158.25
DMIZ		1,2-dimethylimidazole	96.14
DMAPIZ		3-(dimethylamino) propyl-imidazole	153.23
Alcohol-amines			
DMEA		dimethylaminoethanol	89.14
DMAEE		dimethylaminoethoxyethanol	133.19
TMAEEA		N, N, N'-trimethylamino-ethylethanolamine	146.24

Table 1 Amine catalysts (continued)

Abbreviation	Formula	Name	Molecular weight
TMHPDA		1,3-bis (N, N-dimethylamino)-2-propanol	146.24
DETAEO		N, N, N', N''-tetramethyl-N''-(2-hydroxyl) ethyl-triethylenediamine	203.33
DETAPO		N, N, N', N''-tetramethyl-N''-(2-hydroxyl) propyl-triethylenediamine	217.36
DPTAEO		N, N-bis (3-dimethylamino-propyl) aminoethanol	231.39
DPTAEO		N, N-bis (3-dimethylamino-propyl) amino-2-propanol	245.42
MHEP		N-methyl-N'-(2-hydroxyethyl) piperazine	144.22
MHEPP		N-methyl-N'-(2-hydroxypropyl) piperazine	158.25
HEMO		N-(2-hydroxyethyl) morpholine	131.18
Ether-amines			
BDMEE		bis (2-dimethylaminoethyl) ether	160.26
TMEGDA		ethylene glycol bis (3-dimethylaminopropyl) ether	232.37
MHEPE		N-methyl-N'-(2-methoxyethyl) piperazine	158.25
AEEAE		N, N', N'-trimethyl-N-(2-methoxyethyl) ethylenediamine	160.26

すると,

$$1/(a-x) = kt + 1/a \quad (4)$$

1/(a-x)は反応により減少したNCO基濃度の逆数であり、[2]の分析操作によって求められる値である。(4)式を用いて計算した反応速度定数より、(5)式が成立するものと仮定して、各触媒について触媒定数 K_c を求めた。

$$k = k_0 + K_c C \quad (5)$$

k_0 : 無触媒の反応速度定数 (l/mol·h)

K_c : 触媒定数 (l²/eq·mol·h)

C : 反応系の触媒濃度 (mol/l)

[4] pHの測定とpKa

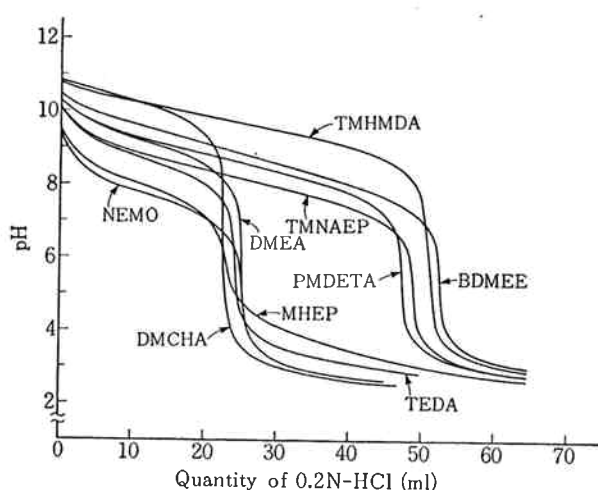
(1) pHの測定

0.01 mol/l の第三級アミン水溶液 50 ml をホールビペットでフラスコに取る。この溶液をスターラーで攪拌下に正確に 30°C に保ちながら 0.02 N-HCl 液を 50

Table 2 The concentration and quantity of reagents for measuring the reaction rate

System		TDI ²⁾ -2EHA ³⁾		TDI-GP 3000 ⁵⁾		TDI-H ₂ O	
		(mol/l)	(ml)	(mol/l)	(ml)	(mol/l)	(ml)
Concentration of reagents ¹⁾	-OH	0.1533	50	0.1533	50	0.03898	100
	-NCO	0.1533	50	0.1533	50	0.7796	10
	catalyst	0.0735	5	0.0735	20	0.0735	4
Initial concentration of reaction mixture	-OH	0.0730	105	0.0639	120	0.0342	114
	-NCO	0.0730		0.0639		0.0684	
	catalyst	0.0035		0.0123		0.00258	

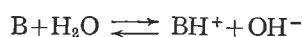
1) Concentration of the functional group as for hydroxyl and isocyanate 2) 2,4-toluenediisocyanate
3) 2-ethylhexylalcohol 4) Diethyleneglycol 5) Polyetherpolyol (OH value 56)

**Fig. 1** Titration curves of the various tertiary amines with 0.2 N-HCl solution

ml ビュレットより滴定し、pH と測定量の関係を求めた。Fig. 1 に数種の第三級アミンについて滴定曲線を示す。

(2) 熱力学的酸解離定数と測定される酸解離定数の関係

熱力学的酸解離定数を K_a 、測定される酸解離定数を K とすると、



(B: 塩基, BH^+ : 共役酸)

の反応において次式が成立する⁵⁾。

$$pK_a = pK - \log \frac{\gamma_{BH^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_B} \quad (6)$$

γ : 活動度係数

$$pH \text{ の測定条件下では } \log \frac{\gamma_{BH^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_B} = 0.07$$

と計算される。従って、 pK を求めることにより、 pK_a を求めることができる。

(3) pK の求め方

滴定曲線から H. B. Jonasson らの濃度比より酸解離定数を求める方法⁶⁾に従って K を求めた。計算により

Table 3 Comparable reaction rate constants on the urethane formation reaction

Amine catalysts	Reaction rate constants K_c ($l^2/eq \cdot mol \cdot h$)		
	2EHA ¹⁾	GP-3000 ²⁾	DEG ³⁾
TEA	$\times 10^3$ 1.94	$\times 10^3$ —	$\times 10^3$ 1.17
DMCHA	2.00	—	2.82
TMHMDA	3.14	0.31	5.08
PMDETA	4.03	0.57	7.39
HMTPTA	3.54	0.69	9.40
TEDA	7.66	0.81	12.2
TMNAEP	2.20	0.24	3.02
NEMO	0.16	0.015	0.25
DMEA	2.00	—	2.59
TMAEEA	1.91	0.48	4.23
MHEP	0.51	0.09	0.89
BDMEE	3.71	—	4.79
TMEGDA	2.74	0.30	4.51

1) 2-ethylhexanol 2) Polyetherpolyol
3) Diethyleneglycol

求めた pK_a の値を Table 3 に示す。

3. 結果と考察

[1] 樹脂化と泡化反応の触媒定数

TDI-DEG, TDI-H₂O 系において各第三級アミン触媒について実験より求めた $1/(a-x)$ と反応時間 (t) の関係を Fig. 2 に示す。

TDI-DEG 系に関し、NCO 基の転化率が70%以上の高い値を示すまで直線性が認められる。一方、TDI-H₂O 系においては、直線関係より幾分外れる傾向が認められるが、見掛け上2次反応が進行しており、樹脂化、泡化反応ともに(3)式が成立することを示している。代表的な第三級アミンに関し(4)(5)式より求めた K_c について、

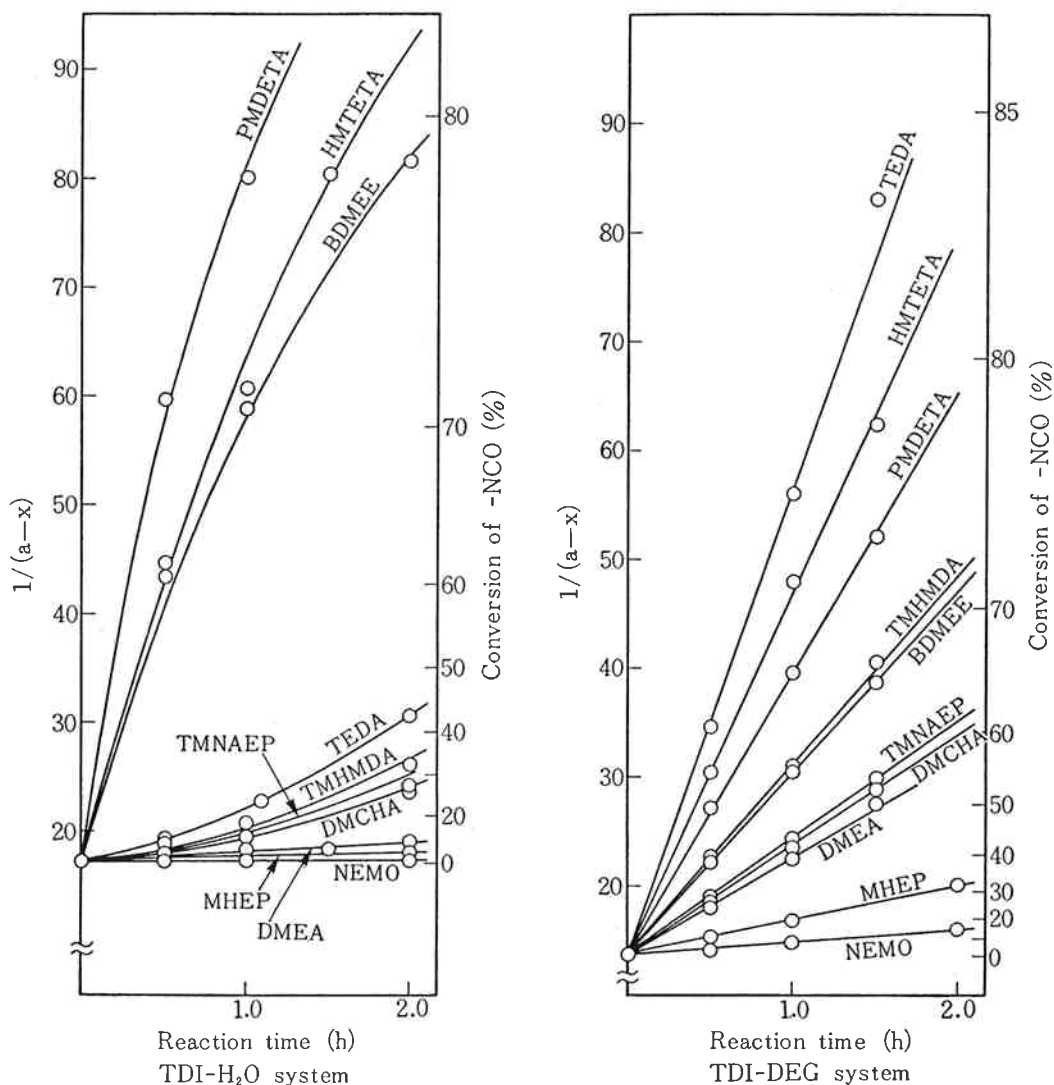


Fig. 2 Reaction of TDI with H₂O and of TDI with DEG in benzene solution at 30°C

TDI-2HEA, GP 3000 および DEG の比較値を Table 3 に示す。

2EHA と DEG の OH 基は、ともに一級の OH 基であるが、DEG の K_c は 2EHA のそれに比較して、TEA の場合を除き幾分大きい値を示す。GP 3000 の K_c は末端 OH 基が二級であるため、反応速度は遅く DEG の K_c の約10分の1の値である。2EHA は文献との比較のため使用したが、GP 3000 は3官能ポリオールで反応速度が小さく、測定中に不溶性ポリマーの析出が見られるなど不都合が多い。また一般に第三級アミン触媒の溶剤として用いられるジプロピレンクリコール (DPG) は、それらの異性体混合物であり、比較物質として好ましくない。

Table 3 の結果は、TDI-DEG 系の触媒定数より種々の第三級アミン触媒間の活性比較およびポリオールの末端 OH 基を考慮することにより、凡その速度定数を

推定することが可能であることを示している。従って、著者らは種々の第三級アミンについて TDI-DEG 系で測定した。Table 3 に TDI-DEG 系および TDI-H₂O 系の触媒定数 K_c ($l^2/eq \cdot mol \cdot h$) の値とそれらの比を示した。また K_c を各第三級アミンの分子量で除し、これを重量あたりの活性能と見なしうる K_w ($l^2/g \cdot mol \cdot h$) 値で示した。

直鎖第三級アミンに関し、TDI-DEG 系で示すモルあたりの樹脂化活性は第三級アミノ基の数が増すと増加する傾向にあり、モノアミンよりジアミン、トリアミンよりテトラミンの活性が大きい傾向を示す。泡化反応活性は、樹脂化反応活性と異なり、分子構造により著しく変化する。とりわけポリエチレンポリアミン類である PMDETA, HMTETA は高い活性を示す。しかし、それ以外の例えばポリプロピレンポリアミン類は、他の第三級アミンとはほぼ類似の低い活性を示すに過ぎない。従

って窒素原子間の炭素数が触媒作用に大きく影響している。

環状アミン、例えばモルホリン環やピペラジン環を有する第三級アミンは、樹脂化・泡化活性とも非常に小さい。しかし、TEDA は樹脂化活性に異常に大きい値を示しており、これは主として立体障害が無いためと考えられる。

分子内に OH 基をもつ第三級アミン触媒は、それが誘導される前の第三級アミン触媒の性質を残している。例えば、DETAEO は PMDETA に比較すると、活性は幾分小さいが、泡化活性に優れた性質を有している。DETAEO, DMAEE および TMAEEA などは見方を変えれば、構造的にポリエチレンポリアミン類の窒素原子を酸素原子に置き換えた構造を有すると考えられ、これらは比較的高い活性を示す。

エーテル結合をもつ第三級アミン化合物である BDM-EE は PMDETA とほぼ同様の高い泡化活性を持つ。BDMEE は PMDETA の中心の第三級アミノ基を酸素原子にしたビスアミノエチルエーテル型である。このため PMDETA と比較してポリエーテルポリオールや水に一層親和性のある構造を持つので、実際のフォームの生成反応では優れた触媒活性が期待できる。また、OH 基をメチル化しエーテル結合に変えた MHEPE や AEEAE は MHEP や TMAEEA より疎水性が増すため、相対的に樹脂化活性が増し、泡化活性が低下していると説明できる。

船津¹⁾らは、第三級アミンの pH が高ければ高い程、その泡化活性が増すと指適した。そこで著者らは熱力学的な平衡定数より各第三級アミンについて詳細に pKa を求め、pKa と泡化活性の関係を検討した。その結果、第三級アミンの pKa 値が高いことと泡化活性能とは必ずしも一致しなかった。しかし、逆に pKa が小さいモルホリン環やピペラジン環をもつ第三級アミン化合物は泡化活性も小さいことが判った。これより pKa 値は泡化活性の確実な指標とは言えない。

〔2〕 活性化エネルギーと解媒の特徴

代表的な第三級アミン触媒について TDI-DEG および TDI-H₂O 系の反応を 30°C, 50°C および 70°C で実施し、反応速度を測定した。これをアレニウスプロット (Fig. 3 および Fig. 4) し、この傾きより活性化エネルギー (ΔE kcal/mol) を求め、Table 4 に示した。

樹脂化反応および泡化反応の ΔE は、各々 2.6~6.4 kcal/mol および 0.9~11.4 kcal/mol であり、文献値⁷⁾の約 8 kcal/mol に対し幾分小さい値が得られた。興味あることに、TMHMDA, PMDETA, HMTETA, BDMEE などの直鎖構造をもつ第三級アミン触媒は、

樹脂化・泡化反応の ΔE は 0.9~3.7 kcal/mol と比較的小さく、特に泡化反応の ΔE は 0.9~3.0 kcal/mol であり、非常に小さい。一方ピペラジン環やモルホリン環などの環状アミン構造をもつ TEDA, TMNAEP,

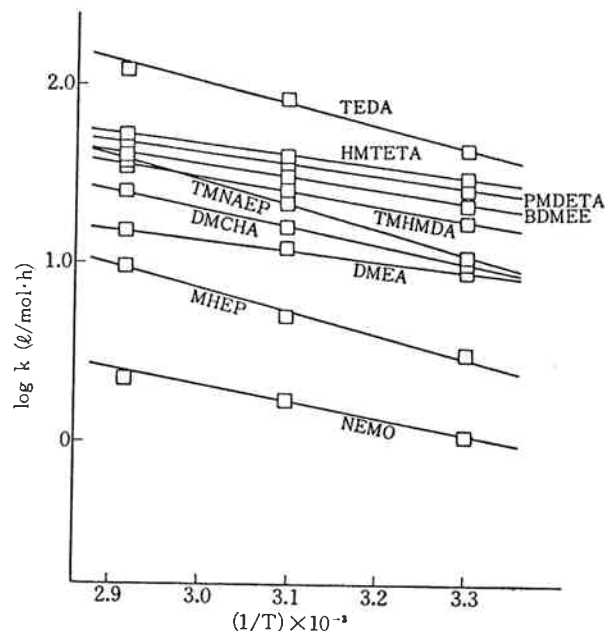


Fig. 3 Arrhenius' plots of the urethane formation reaction on TDI-DEG system in benzene solution

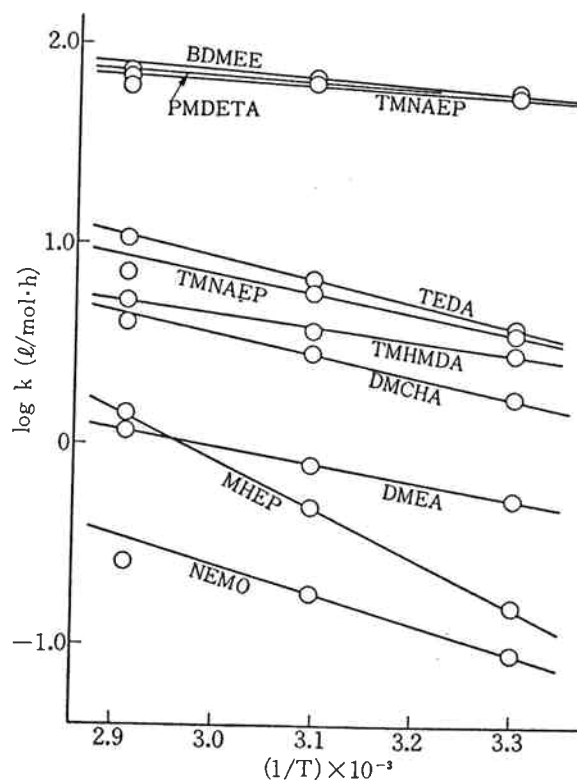


Fig. 4 Arrhenius' plots of the urea formation reaction on the TDI-H₂O system in benzene solution

Table 4 Reaction rate constants*

Abbreviation	TDI-DEG (1)		TDI-H ₂ O (2)		ratio (2)/(1)	pKa		
	K _c	K _w	K _c	K _w		pK ₁	pK ₂	pK ₃
Mono-amines	×10 ³	×10	×10 ³	×10	×10 ⁻¹			
TEA	1.17	1.16	0.61	0.60	5.18	10.35		
DMCHA	2.82	2.22	1.06	0.83	3.76	10.08		
DMBA	0.50	0.37	0.02	0.01	0.32			
MDCHA	0.41	0.21	0.18	0.09	4.39			
Di-amines								
TMEDA	4.86	4.19	1.32	1.14	2.72	8.95	5.61	
TMPDA	5.86	4.50	1.29	0.99	2.20	9.53	7.46	
TMHMDA	5.08	2.95	1.45	0.84	2.85	10.04	9.15	
TMUNDA	3.91	1.61	1.10	0.45	2.81			
TMMPDA	2.80	1.63	1.38	0.80	4.93			
Tri-amines								
PMDETA	7.39	4.26	27.6	15.9	37.3	9.10	8.01	2.39
PMEPTA	8.59	4.59	4.03	2.15	4.69	9.34	8.25	4.14
PMDPTA	7.66	3.80	2.34	1.16	3.05	9.65	8.42	7.42
BDMAPA	4.29	2.29	0.53	0.28	1.24	9.87	8.52	7.19
HMTA	6.14	2.38	3.22	1.25	5.24			
TMG	7.80	6.77	0.81	0.71	1.04			
Tetra-amines								
HMTETA	9.40	4.09	19.5	8.48	20.7			
HMAPEDA	10.7	4.14	5.02	1.94	4.67			
HMTPTA	10.1	3.71	3.47	1.27	3.44			
Cyclic-amines								
TEDA	12.2	10.9	1.63	1.45	1.34	8.56	3.02	
DMP	1.45	1.27	0.32	0.28	2.21	8.03	3.89	
TMNAEP	3.02	1.71	1.34	0.78	4.44	8.59	7.48	1.95
BAEPE	8.71	2.56	4.42	1.30	5.07			
NMMO	0.37	0.37	0.10	0.10	2.59	7.41		
NEMO	0.25	0.22	0.01	0.01	0.47	7.54		
DMAEMO	1.48	0.93	0.12	0.08	0.81	8.49	3.78	
DMIZ	3.69	3.84	0.28	0.29	0.77	6.96	2.03	
DMAPIZ	2.91	1.90	0.14	0.09	0.49	8.63	6.03	2.42
Alcohol-amines								
DMEA	2.59	2.91	0.32	0.36	1.23	9.02		
DMAEE	2.45	1.84	3.40	2.55	13.9	8.49		
TMAEEA	4.23	2.89	6.33	4.33	15.0	8.88	5.13	
TMHPDA	3.60	2.46	0.50	0.34	1.38	9.21	7.13	
DETAEO	6.46	3.18	16.1	7.92	24.9			
DETAPO	7.09	3.26	13.2	6.07	18.6			
DPTAEO	8.31	3.59	1.98	0.86	2.38			
DPTAPO	7.57	3.08	2.16	1.14	2.85			
MHEP	0.89	0.61	0.17	0.11	1.86	7.85	3.69	
MHEPP	0.83	0.52	0.16	0.10	1.96			
HEMO	0.23	0.18	0.07	0.05	3.10	6.85		
Ether-amines								
BDMEE	4.79	2.99	18.7	11.7	39.0	9.39	8.06	
TMEGDA	4.51	1.94	1.56	0.67	3.46	9.49	8.76	

Table 4 Reaction rate constants (continued)

Abbreviation	TDI-DEG (1)		TDI-H ₂ O (2)		ratio (2)/(1)	pKa		
	K_c	K_w	K_c	K_w		pK ₁	pK ₂	pK ₃
	$\times 10^3$	$\times 10$	$\times 10^3$	$\times 10$	$\times 10^{-1}$			
MHEPE	1.17	0.74	0.18	0.11	1.51	7.95	3.72	
AEEAE	3.40	2.12	2.33	1.45	6.85			

* Reaction rate constants in benzene solution at 30°C, K_c ($\ell^2/\text{eq}\cdot\text{mol}\cdot\text{h}$), K_w ($\ell^2/\text{g}\cdot\text{mol}\cdot\text{h}$)

Table 5 Activation energies of the urea and urethane formation reactions

Amine catalysts	ΔE (kcal/mol)		
	System	TDI-DEG	TDI-H ₂ O
DMCHA		4.6	4.8
TMHMDA		3.2	3.0
PMDETA		3.2	1.6
HMTETA		2.9	0.9
TEDA		5.3	5.8
TMNAEP		6.4	4.5
NEMO		4.5	6.8
DMIZ		5.8	7.5
DMEA		2.6	3.9
MHEP		5.8	11.4
BDMEE		3.7	1.6

Table 6 Relative ratios of the reaction rate constants on the urea and urethane formation reactions at various temperatures

Amine catalysts	Relative ratios*			
	Reaction temperature (°C)	30	50	70
DMCHA	1.00	1.00	0.95	
TMHMDA	1.00	0.94	1.00	
PMDETA	1.00	0.85	0.75	
HMTETA	1.00	0.85	0.68	
TEDA	1.00	0.98	1.05	
TMNAEP	1.00	0.80	0.74	
NEMO	1.00	1.22	1.33	
DMIZ	1.00	1.47	1.41	
DMEA	1.00	1.11	1.30	
MHEP	1.00	1.97	3.02	
BDMEE	1.00	0.81	0.75	

* Relative ratios are calculated when the ratio of the urea/urethane reaction rates is set to 1.00 at 30°C.

NEMO, DMIZ, MHEP は、樹脂化・泡化反応の ΔE は 4.5~11.4 kcal/mol と比較的大きく、特に泡化反応の ΔE は 4.5~11.4 kcal/mol と大きい値を示した。

ΔE が大きい値を示すことは、ウレタンフォームの生成反応のように反応が進むと系の反応温度が高くなるため、触媒活性が飛躍的に増大することを意味する。従って大きい ΔE 値をもつ3級アミン触媒は“感温性”が高い触媒であると特徴づけられる。また広い意味において、所謂遅延性型触媒²⁾としての機能をも有すると言える。

〔3〕 泡化と樹脂化反応の比

泡化と樹脂化反応の速度化を求め、両反応のバランスに及ぼす温度の影響を検討した。30°Cにおける値を1.00として50°C、70°Cでの速度比を比較値で表わしTable 6に示した。

DMCHA, TMHMDA および TEDA は反応温度が変化しても速度比はほぼ1.00であり、泡化と樹脂化反応の相対反応速度が温度変化に依存しない性質を持つ触媒と言える。PMDETA, HMTETA, TMNAEP および BDMEE は反応温度が高くなると、速度比が1.00よりも小さくなる。これは、反応温度が高くなると相対的に樹脂化活性が増す性質を持つ触媒である。また NEMO, DMIZ, DMEA および MHEP は、反応温度が高くなると速度比が大きくなり、1.00よりも大きい値となる。即ち、これらの触媒は反応温度が高くなると相対的に泡化活性を増す触媒である。

〔4〕 有機カルボン酸の添加効果

第三級アミン PMDETA と種々の有機カルボン酸との部分塩を触媒として用い、ポリウレタン生成反応に及ぼす有機カルボン酸の影響を検討した。使用した有機カルボン酸は、蟻酸・カプリル酸・シアノ酢酸であり、その結果を Fig. 5 に示した。

PMDETA の蟻酸塩を触媒に用いた場合、PMDETA 単独の触媒活性に対し、泡化反応では 30°C で著しい活性低下が起るが、反応温度の上昇とともに急激に速度を増し、ほぼ 50°C で PMDETA と同じ速度を示した。一方、樹脂化反応では、こうした活性低下は認められず、逆に蟻酸添加触媒系がわずかに大きい樹脂化活性を示

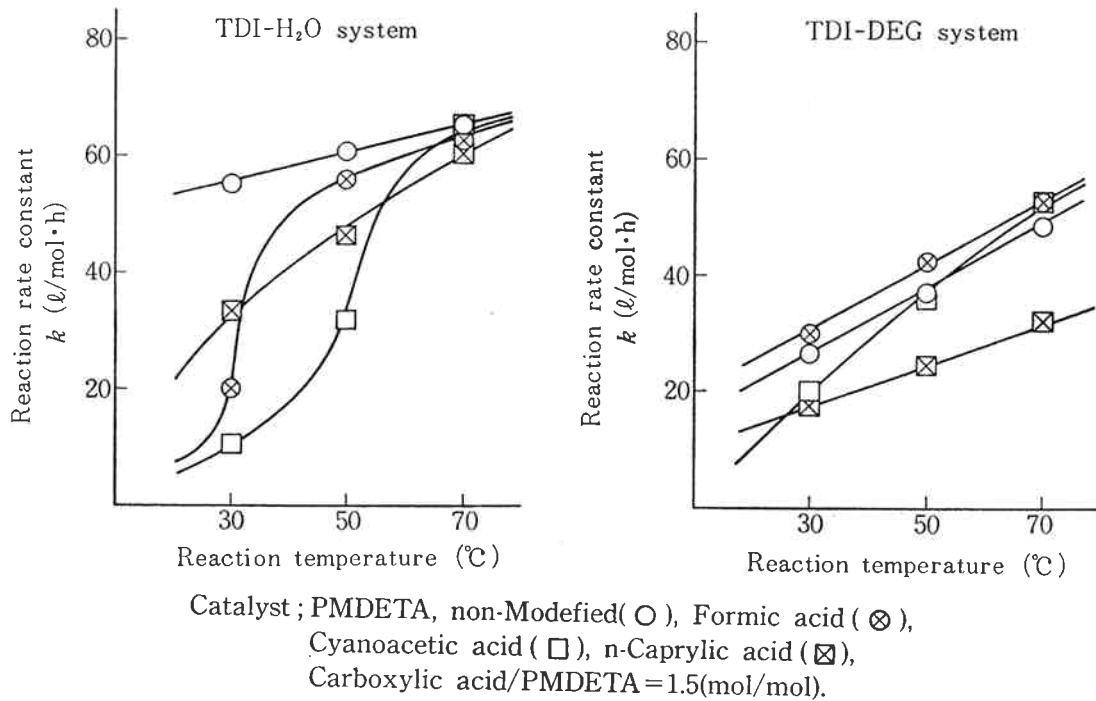


Fig. 5 Effect of the modified catalysis of PMDETA with some carboxylic acids on the reaction rate constants at various temperatures

している。シアノ酢酸塩を触媒として用いると泡化反応では、30°Cで蟻酸塩の場合と同様に活性低下が起り、これは50°Cでも回復せず、70°CのときはじめてPMDETAと同じ活性となる。一方、この塩を触媒とした樹脂化反応でも30°C、50°Cで活性低下が認められ、泡化反応と同様に70°CでPMDETAの活性まで回復する。カプリル酸塩を触媒として用いる泡化反応では30°Cと50°Cで活性低下が認められ、70°Cでほぼ回復する。しかし、その活性低下の割合は蟻酸やシアノ酢酸に比較して小さい。また樹脂化反応では測定温度範囲ですべて活性低下が認められ、70°Cでも活性が回復する傾向を認めなかった。これらの結果はPMDETAに有機カルボン酸を添加すると泡化、樹脂化の反応速度が影響を受けることを示している。これは第3級アミンが有機カルボン酸塩となり、触媒活性を失なうが、反応温度の上昇とともに、この塩が熱解離を起したり、有機カルボン酸がイソシアネートと反応するため、第3級アミンが本来有している触媒作用を発現することで説明できる。このため、泡化や樹脂化反応速度は、用いる有機カルボン酸のpKa、分子構造や反応温度により影響を受ける。これらの結果は第3級アミンに適切な有機カルボン酸を選択すると、反応温度が低いポリウレタン生成反応初期に反応速度を低下させ、反応の進行とともに蓄積された反応熱により、本来の触媒活性を発現させる謂ゆる遅延性触媒の配合が可能であることを示している。

4. む す び

本報告ではウレタン生成反応に関し、モデル系において樹脂化と泡化反応の反応速度を測定し、各種第3級アミンの触媒上の特徴を明らかとした。ウレタン生成反応の速度は溶媒の種類によっても影響を受けるが基本的な触媒の性質はこのベンゼン溶媒系においても明らかに出来たと考える。工業的な実用触媒として、触媒活性の他に原料に対する相溶性、有機錫系触媒との相剋効果、臭気およびウレタンフォームとしたときのフォーム物性に関し、多くの要求性能がある。従って、この反応速度の測定結果から直ちに実用上の価値を議論することは出来ないが、新しい触媒の分子構造や活性の予測および触媒配合の指針として利用できると思われる。

5. 文 献

- 1) 船津, 稲田, 喜多, 65, 1426 (1992). 工業化学雑誌. F. G. Willeboordse, F. E. Critchfield and R. L. Meeker; *J. Cellular Plastics.*, January 76 (1965). Jhon burkus; *J. Org. Chem.*, 27, 779 (1961). J. S. Saunders and K. C. Frisch; *Polyurethanes Chemistry and Technology Part I. Chemistry.*
- 2) F. M. H. Casati, F. W. Arbir and D. S. Raden; *Proceedings of the SPI 27th Annual Technical/Marketing Conference* p. 35 (1982).
- 3) A. Farkas and K. G. Flynn; *J. Am. Chem. Soc.*,

- 82, 642 (1960).
- 4) S. Siggia; *Anal. Chem.*, **20**, 1084 (1948).
- 5) H. Freiser, Q. Fernando; “イオン平衡”, 藤永, 関
戸共訳, 化学同人社.
- 6) H. B. Jonassen, R. B. Leblanc, A. W. Meibohm
and R. M. Rogan; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2430
(1950).