

2-1 スチレン系樹脂を原料とする *p*-ニトロ安息香酸合成

(神奈川県産業技術総合研究所) ○高橋 亮・佐藤 隼・木村 皓一

種々の廃発泡スチロール減容化回収ポリスチレン (PS) を用いて、硝酸酸化反応を行った。いずれの場合も *p*-ニトロ安息香酸 (pNBA) が 60~70 % の収率で主生成物として生成し、芳香族系溶剤により減容された PS が最も高い収率を与えた。続いて実廃棄物中への混入が予想される紙類やサランラップなどの夾雑物が反応に及ぼす影響について検討した結果、サランラップを添加した場合に収率が低下したほかは、反応に大きな影響を与える物質はなく、本手法が低品位の回収 PS にも適用できることがわかった。また、SBR や ABS などのスチレン共重合体を用いても、硝酸酸化反応により樹脂中のスチレン成分を 50~70 % の収率で pNBA に転換できることがわかった。

1. 緒言

容器包装リサイクル法が本年4月より完全施行され、プラスチックの回収量が増加する中で、経済性のあるプラスチックリサイクル技術が強く求められている。すでに我々は、PS 廃材と硝酸を反応させると、ベンゼン環のニトロ化と PS 主鎖の酸化分解が並行して進行し、医薬品やアラムド繊維の原料として有用で、付加価値の高い pNBA が合成できることを見出している¹⁾。本研究では、本手法が様々な品質の回収 PS に適用できるか検討するため、廃発泡スチロールの減容化方法や、回収品への混入が予想される物質が反応に及ぼす影響について検討した。また、より広範なポリマーの新たなケミカルリサイクルの可能性を検討するため、各種のスチレン共重合体に対して本硝酸酸化法を適用し、その樹脂組成と反応生成物の関係について検討を行った。

2. 実験方法

反応は還流冷却器を取り付けた回分式反応器で行った。ガラス製反応容器に所定量のスチレン系樹脂ペレット 20 g、硝酸 200 ml および塩化マンガン 1.0 g を仕込み、約 120 °C の還流温度で 72 時間反応させた。反応終了後、生成物と未反応の硝酸を分離したのち熱水抽出を繰り返し行い、pNBA を主成分とする熱水抽出物 (生成物) と反応残渣を分離した。得られた生成物は、高速液体クロマトグラフを用いて分析を行った。なお、生成物の収率は反応物中のベンゼン環を基準として算出した。

3. 結果と考察

図 1 に、廃発泡スチロールを各種溶剤や熱により減容化し、さらにペレット化した PS を用いた硝酸酸化反応結果を示した。なお、PS ペレットは回収業者より提供されたものを用いた。pNBA を主成分とする生成物の収量は減容化方法によって異なり、芳香族系溶剤により減容化した PS を用いた場合は収量 25 g、収率 76 % と最も高い収率が得られた。この結果は、ペレット中に残留していた芳香族系溶剤が硝酸により pNBA などに転換されたためと考えられ、本反応に供する減容化方法としては芳香族系溶剤を用いる方法が最適であると考えられる。

続いて、低品位な回収 PS に混入が予想される物質のモデルとして、紙類 (セルロース)

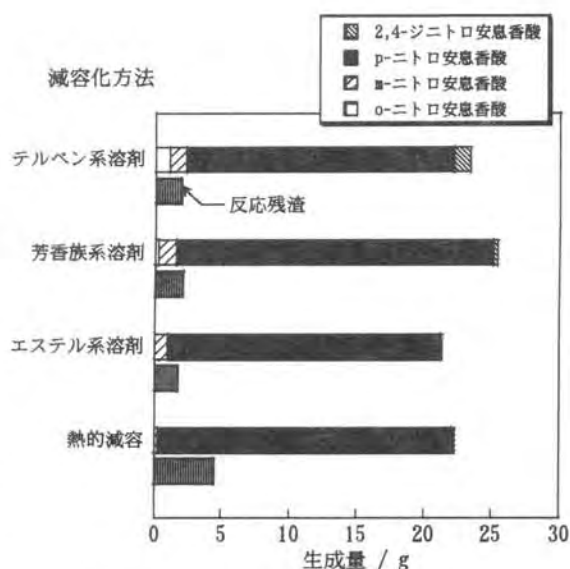


図1. 種々の減容化方法によるポリスチレンの硝酸酸化反応。

やポリ塩化ビニリデンフィルム (PVDC) などを添加して反応を行い、結果を表 1 に示した。なお、PS ベレットは純度の高い熱的減容品を用いた。PVDC を添加した場合は収率が 49% に低下し、残渣の生成量が 9.4 g に増加した。一方、PVDC 以外の添加物 (PVC、セルロース、デンプン、ケイソウ土など) を添加した場合は、生成物の収率は 60~70 % と無添加系とほぼ同じか、若干高くなる傾向があった。残渣の生成量に関しては、PVC およびケイソウ土を添加した場合はその添加量にほぼ見合う分だけ増加したのに対し、セルロースやデンプンなどを添加した場合は無添加系とほとんど変化しなかった。この結果は、前者の夾雑物は本反応では不活性であり、後者は硝酸によりほぼ完全に酸化分解されたものと考えられる。このように、本研究で試みた夾雑物の中では、PVDC の添加により収率が減少したほかは、反応に大きな影響を及ぼす物質はなかった。この結果は、本反応は夾雑物の多い低品位の回収 PS にも適用できることを示唆している。

表 1. PS の硝酸酸化反応におよぼす夾雑物の影響。

| 夾雑物 | 収量 / g | 収率 / % | 残渣 / g | 組成 / % | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|---------------|---------------|---------------|----------|
| | | | | <i>o</i> -NBA | <i>m</i> -NBA | <i>p</i> -NBA | 2,4-DNBA |
| なし | 21.1 | 63.2 | 2.5 | 0.1 | 7.4 | 92.4 | 0.1 |
| PVC | 22.6 | 67.7 | 6.7 | 0.8 | 11.2 | 87.8 | 0.2 |
| 軟質塩ビ管 | 22.5 | 67.4 | 5.6 | 0.9 | 10.1 | 88.9 | 0.2 |
| PVDC | 16.4 | 49.1 | 9.4 | 0.4 | 9.4 | 90.2 | 0.1 |
| セルロース | 22.0 | 65.9 | 1.9 | 1.6 | 13.3 | 85.0 | 0.1 |
| デンプン | 21.6 | 64.7 | 3.0 | 1.3 | 11.6 | 87.0 | 0.1 |
| ゼラチン | 22.2 | 66.5 | 2.1 | 1.2 | 12.1 | 86.6 | 0.1 |
| ケイソウ土 | 23.2 | 69.5 | 6.4 | 0.4 | 8.5 | 91.0 | 0.2 |

反応条件：各種夾雑物 5.0 g (PS に対して 25 wt%) 添加。

図 2 に SBR や ABS などの各種スチレン共重合体 (市販品) を用いて反応を行った結果を示した。図中に示したいずれのポリマーを用いても、*p*NBA が 50~70 % の収率で主生成物として得られた。また、SBR を用いた場合にコハク酸が少量生成したほかは、スチレンとの共重合成分に由来する生成物は得られなかった。この結果は、本実験条件のような強い酸化雰囲気下では、共重合成分の多くがほぼ完全に酸化分解されたためと考えられる。本講演では、樹脂組成の影響や、これらの反応結果をもとに考察した本反応の機構についても報告する。

4. 結論

種々の減容化廃発泡スチロール回収 PS を用いて、硝酸酸化反応を行った。その結果、芳香族系溶剤により減容化された PS が *p*NBA の最高収率を与え、本反応に供する減容化方法として最適であることが示唆された。続いて夾雑物の影響を検討した結果、サランラップの添加により *p*NBA の収率が減少した他は反応に大きな影響を及ぼす物質はなく、低品位の回収 PS も収率良く *p*NBA に転換できることがわかった。また、本反応は SBR や ABS などのスチレン共重合体を用いても、樹脂中のスチレン成分を 50~70 % の収率で *p*NBA に転換できることがわかった。

謝辞

本研究は、科学技術振興事業団の委託開発事業に関わる実験調査として行ったものである。

[参考文献]

- 1) 特開平 09-165358

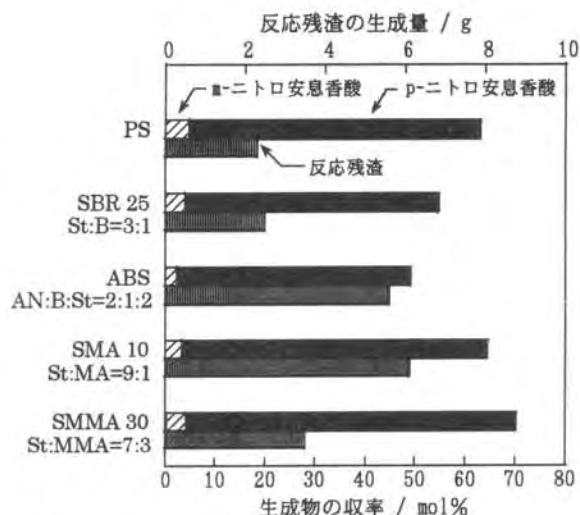


図2. 各種スチレン共重合体の硝酸酸化反応。