

高温水中におけるプラスチックモデル化合物 の分解反応

あんどうはやし かわさきたかし かどかわじゅんいち たがやひでゆき
安藤 快、○河崎孝史、門川 淳一、多賀谷英幸（山形大工）

フェノール樹脂のモデル化合物であるヒドロキシ安息香酸類を 300℃の高温水中で反応させたところ、*o*体及び *p* 体の場合では、高いフェノールの収率が得られた。これに対して、*m* 体の反応性が低かったため、アルカリ水中や食塩水中で反応を行ったところ、高いフェノール収率が得られた。特に、連続式反応装置では、バッチ式反応装置よりも高いフェノール収率が得られることが確認された。

1. 緒言

メチレン鎖で架橋されたフェノール樹脂は、熱的に安定で分解しにくいことが知られているが、当研究室では超臨界水中においてフェノール樹脂が容易にかつ効率よく分解することを見出した。さらに、分解反応において水の化学的関与が重要であることが示唆された。本研究では、メチレン結合の分解反応メカニズムについて、基礎的知見を得ることを目的とし、フェノール樹脂の分解中間体と考えられるヒドロキシ安息香酸類を高温水中で反応させた。さらに、連続式反応装置での実験も行い、バッチ式反応器と連続式反応装置の特性比較を行った。

2、3. 実験方法及び結果・考察

バッチ式反応器においては試料と溶媒を急速昇温・降温可能な内容積 10ml のチュービングポンプ式の反応器に入れ、アルゴン置換後サンドバス中にて所定条件（温度・時間）で反応させた。連続式反応装置においては内径 3.35mm、全長 4850mm の流路管を用い水溶媒を予熱し、そこに試料を添加する形で反応を行った。反応終了後、エーテル抽出を行い標準物質を加えて、GC 及び GC/MS により定量・定性を行った。

フェノール樹脂のモデル化合物であるビスフェノールの反応においては図 1 に示すように、メチレン結合が水の関与によって開裂し、フェノールが得られている。この反応においては中間体としてヒドロキシ安息香酸の生成が考えられ、実際に 300℃の反応においては生成が確認されている。しかし、ヒドロキシ安息香酸は不安定な化合物のために従来、十分な定量が行われていない。そこで、ヒドロキシ安息香酸類の反応を行った。

300℃、1h において、*o*-及び *p*-ヒドロキシ安息香酸の反

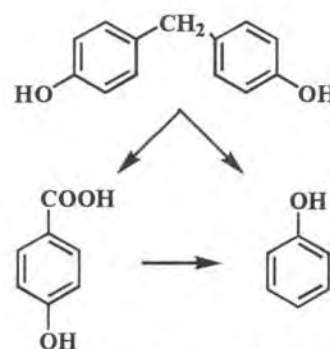


図 1 高温水中におけるメチレン結合の開裂反応

応ではフェノールの収率は共に 80%以上の高収率だったが、*m*-ヒドロキシ安息香酸では 0%であった。これより *m*-ヒドロキシ安息香酸について条件、反応装置を変えて反応を行った。

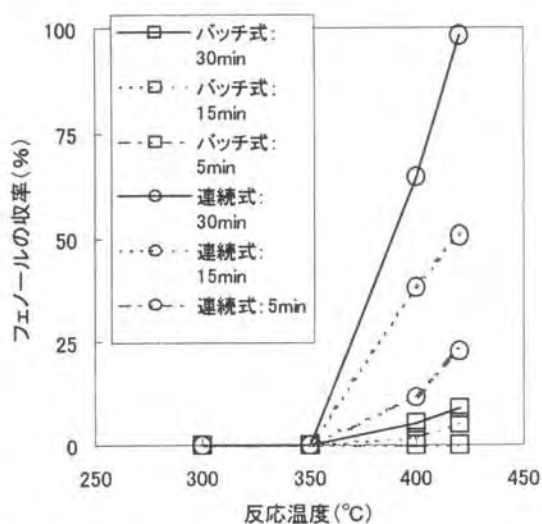


図2 0.3wt%Na₂CO₃水溶液中 (300°C~420°C・5min~30min) における2つの反応装置によって生成したフェノール収率

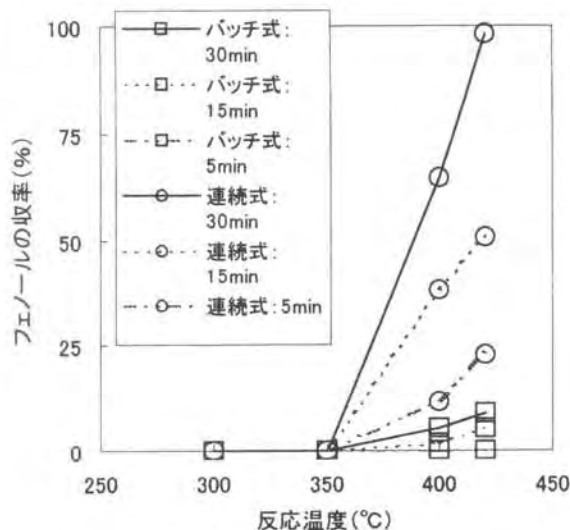


図3 0.3wt%NaCl水溶液中 (300°C~420°C・5min~30min) における2つの反応装置によって生成したフェノール収率

0.3wt% Na₂CO₃水溶液を溶媒に用いた場合 (図2) の *m*-ヒドロキシ安息香酸の反応では、バッチ式反応器によるフェノールの収率は 420°C・30min で 30%弱、連続式反応装置では 90%以上とかなりの差が見られた。これはバッチ式反応器では連続式装置のおよそ4倍の濃度で実験を行ったため、もともと溶解度の低い *m*-ヒドロキシ安息香酸が十分に溶解せず、反応が進行しなかったことが考えられる。また、連続式反応装置で得られた5minの収率とバッチ式反応器で得られた30minの収率が類似していたことから、反応時間を変えても同様な結果が得られることが示された。0.3wt%NaCl水溶液を溶媒に用いた場合 (図3) においても同様であり、バッチ式反応器では 420°C・30min で 10%程度の収率に対し、連続式反応装置では 90%以上となった。この場合も溶解度の違いが反応結果に関係していると考えられた。

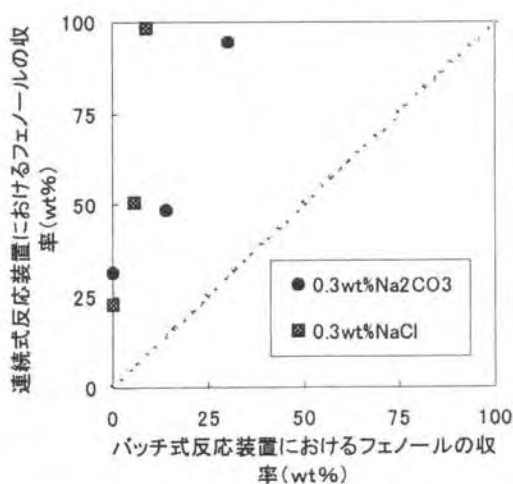


図4 各反応装置において生成したフェノール収率の関係

m-ヒドロキシ安息香酸を2つの各反応装置で反応させ、両者で生成したフェノール収率の関係を図4に示した。フェノールの収率が近いほど破線に近づくが、ここでは、全体的に連続式装置で収率が高い結果となった。

4. 結論

高温水中における *m*-ヒドロキシ安息香酸についての反応では、バッチ式反応装置におけるフェノールの収率が連続式反応装置において得られた収率より低くなっており、反応装置による分解結果に違いが見られた。