

2-1

超臨界水中におけるプラスチックおよびそのモデル化合物の分解反応

(山形大工) ○多賀谷英幸、柴崎陽子、波多野豊平、門川淳一

1. 緒言

熱硬化性樹脂で、熱的に安定なメチレン結合を有するフェノール樹脂が、超臨界状態を含む高温水中では容易に分解しフェノール類を与えることを見出した¹⁻⁵⁾。分解機構についてモデル化合物による検討を行ったところ、メチレン結合の酸化によるケトン類の生成も確認された。そこで本研究では、プラスチックモデル化合物としてエーテル類やケトン類の反応を試みるとともに、熱可塑性樹脂の中では最高レベルの耐熱性を有し、300℃程度の加圧熱水でも安定とされるポリエーテルエーテルケトン (PEEK) について超臨界状態を含む高温水中での反応を試みた。

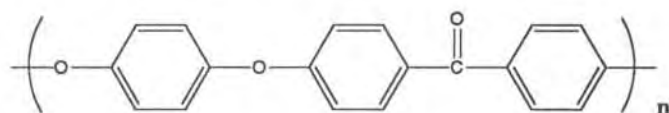


図1 ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) の構造

2. 実験方法

反応には、急速昇・降温が可能な内容積 10ml のチューピングポンプ式オートクレーブを用い、所定時間・所定温度で反応後、GC および GC/MS で定性・定量を行った。

3. 結果及び方法

3-1. モデル化合物の反応

PEEK のモデル化合物として、エーテル結合を有する β 、 β' -ジナフチルエーテルの反応を試みた。1-メチルナフタレン中の反応では、400℃以上の反応温度において、熱分解反応によると考えられるナフトールとナフタレンの生成が確認された。この反応を高温水中で行ったところ、ナフトールのみが効率的に生成することが確認された。そこで様々な条件で反応を試みたところ、特に酸性化合物の添加によって分解反応がほぼ定量的に進行することが分かった。反応機構の解明を目的に H_2^{18}O を用いて反応を試みたところ、GC/MS によって「 ^{18}O 」が取り込まれたナフトールの生成が確認され、超臨界水中の分解反応においては、水が化学的に関与していることが明らかになった。

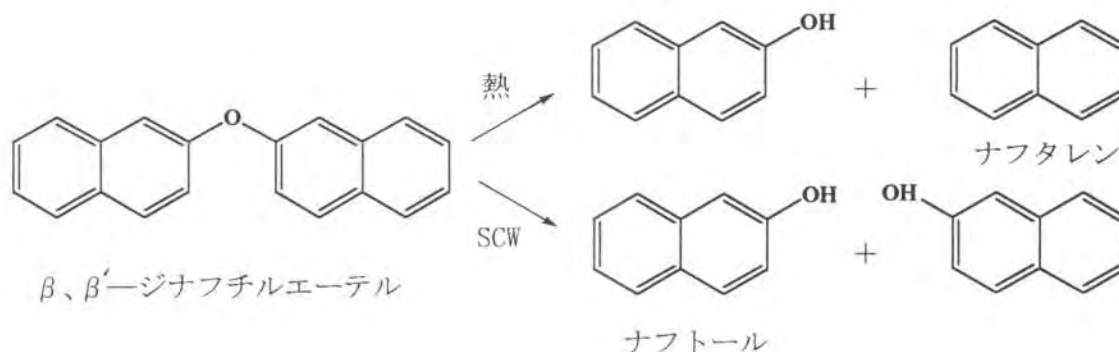


図2 1-メチルナフタレンおよび超臨界水 (SCW) 中における PEEK の反応

一方、ジフェニルエーテルはナフチルエーテルよりも熱的に安定であり、ナフチルエーテ

ルの分解反応と同様な酸性条件では、フェノールの生成は確認されなかった。そこで、反応容器への水仕込み量を増やして水密度を大きくし、塩基性化合物を添加した条件で反応を行ったところ、フェノールの生成が確認された。

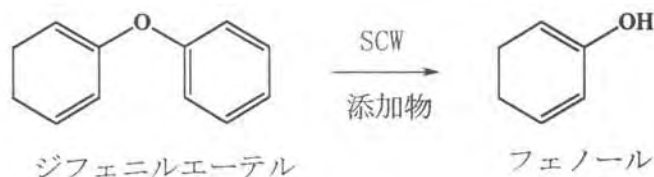


図3 超臨界水 (SCW) 中におけるジフェニルエーテルの反応

3-2. PEEK 樹脂の反応

以上のように、エーテル結合で架橋された芳香族化合物も、超臨界状態を含む高温水中で分解し、構成単位を与えることが分かった。そこでこれらの知見を活かし、PEEK 樹脂の反応を試みた。酸性化合物を添加し、 β 、 β' -ジナフチルエーテルの反応と同様の条件で、430℃で反応を試みたが、分解反応は進行しなかった。しかし、ジフェニルエーテルの分解条件と同様に塩基性化合物を添加し反応を試みたところ、フェノールやジベンゾフランを生成することが確認された。またジフェノキシベンゼンが少量生成していたことから、ジフェノキシベンゼンの単独反応を試みたところ、フェノールやジフェニルエーテルのほか、フェノキシフェノールやジベンゾフランの生成が確認された。これらのことから、反応は架橋結合の開裂を中心に、逐次的に起こっていることが示唆された。

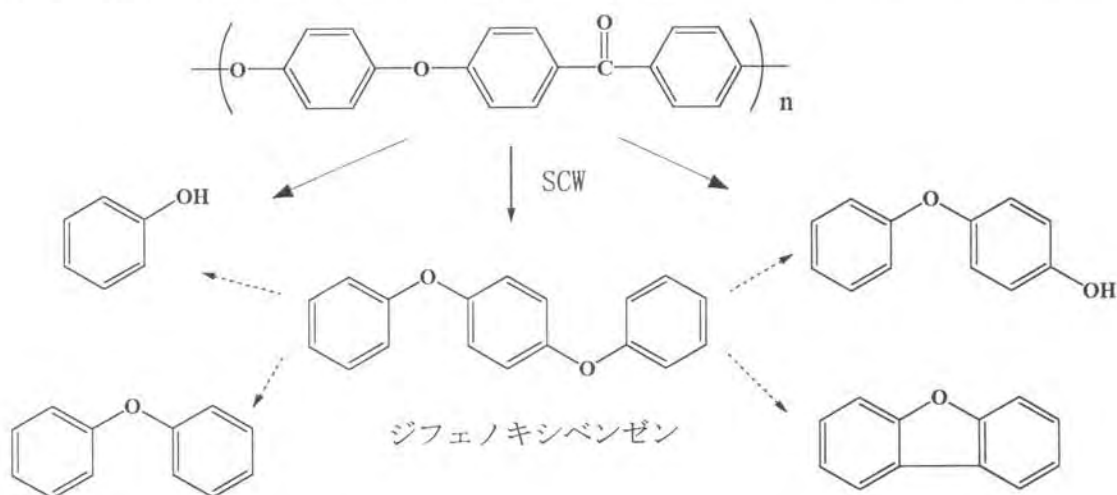


図4 超臨界水 (SCW) 中における PEEK 樹脂の反応

4. 結論

エーテル結合で架橋された PEEK 樹脂も、超臨界状態を含む高温水中で容易に分解し、その構成単位を与えることが分かった。反応には、水が化学的に関与していることが確認され、添加剤の選択や、水の密度などの反応条件も重要であることが分かった。

参考文献

1. H. Tagaya, Y. Suzuki, J. Kadokawa, M. Karasu, K. Chiba, Chem. Lett., 47 (1997).
2. H. Tagaya, Y. Suzuki, T. Asou, J. Kadokawa, K. Chiba, Chem. Lett., 937 (1998).
3. H. Tagaya, K. Katoh, J. Kadokawa, K. Chiba, Polymer Degradation and Stability, 64, 289 (1999).
4. Y. Suzuki, H. Tagaya, T. Asou, J. Kadokawa, K. Chiba, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1391 (1999).
5. H. Tagaya, Y. Suzuki, N. Komuro, J. Kadokawa, J. Mater. Cycles Waste Manage., 3, 32 (2001).