

P-16

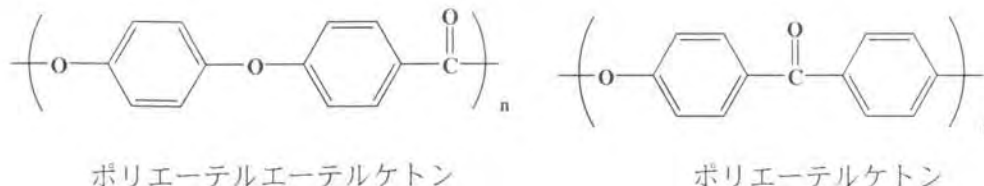
高温水中におけるプラスチックモデル化合物の分解反応

(山形大工) ○貝原健太・河崎孝史・柴崎陽子・波多野豊平・多賀谷英幸*

熱的に安定であるポリエーテルエーテルケトン樹脂やポリエーテルケトン樹脂を、分解反応によって化学原料に変換する反応を念頭に起き、超臨界水中において、それらのモデル化合物であるエーテル結合を有する化合物の分解反応を試みた。その結果、モデル化合物の構成単位であるフェノールが効率よく生成する溶媒量や添加物などの反応条件を明確にすることができた。

1. 緒言

水は超臨界状態になると、常温状態とは違って有機溶媒のようにふるまい種々の有機化合物を溶かすことができる。さらに、気体並みの粘性率、気体と液体の中間の拡散係数を示すといった特殊な性質を示す。このような超臨界流体中ではイオンの反応場、ラジカルの反応場を実現することができる[1]。これまでに、我々は熱的に安定で分解しにくいフェノール樹脂やポリカーボネート、キシレン樹脂などが、高温水中で容易に分解することを見出してきた。本研究では、フェノール樹脂と同様に耐熱性に優れ、エンブラであるポリエーテルエーテルケトン樹脂やポリエーテルケトン樹脂の分解反応を念頭におき、バッチ式反応器においてそれらのモデル化合物の反応を試みた。



2. 実験

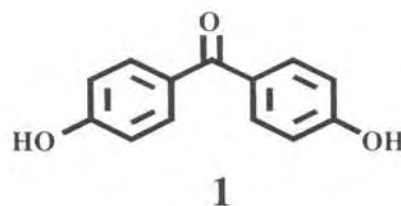
プラスチックモデル化合物を水、0.3wt%Na₂CO₃水溶液または1-メチルナフタレン中、さまざまな条件下(430℃、1h、溶媒量1~3ml)で反応を試みた。

3. 結果及び考察

化合物1を水またはNa₂CO₃水溶液1ml中で反応させた場合、表1に示すように100%以上の高収率でフェノールが得られた。

表1. モデル化合物1の反応(1h,430℃)
フェノールの収率(%)

溶媒量	溶媒		
	1-メチルナフタレン	0.3wt%Na ₂ CO ₃	水
1ml	59	162	147
3ml	60	174	151



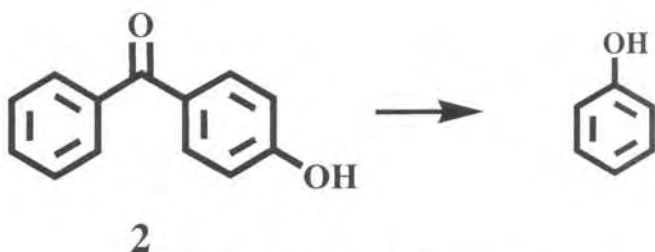


表2. モデル化合物2の反応 (5h, 430°C)

溶媒量	フェノールの収率(%)		
	溶媒		
	1-メチルナフタレン	0.3wt%Na ₂ CO ₃	水
1ml	7	35	8
3ml	7	78	14

化合物3の反応においても表3に示すようにフェノールが得られたが、有機溶媒中での反応ではフェノール収率は10%前後と比較的小さかった。一方、水中での反応においては効率的に分解し、さらにNa₂CO₃の添加によって収率増加の効果が見られたが、溶媒量の影響は小さかった。

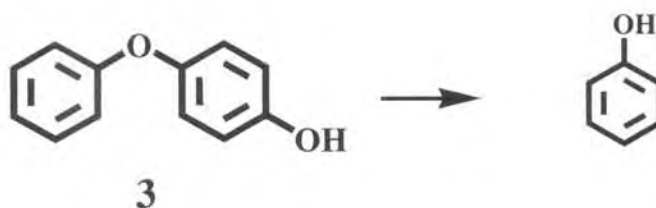


表3. モデル化合物3の反応 (1h, 430°C)

溶媒量	フェノールの収率(%)		
	溶媒		
	1-メチルナフタレン	0.3wt%Na ₂ CO ₃	水
1ml	14	127	76
3ml	11	119	81

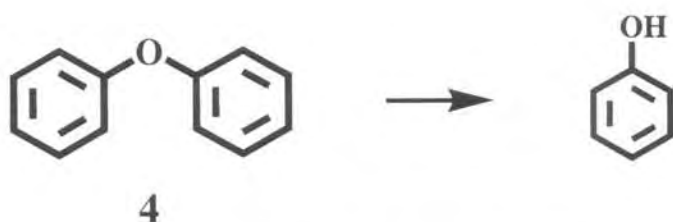


表4. モデル化合物4の反応 (5h, 430°C)

溶媒量	フェノールの収率(%)		
	溶媒		
	1-メチルナフタレン	0.3wt%Na ₂ CO ₃	水
1ml	0	0	0
3ml	7	103	7

水酸基を1つ有する化合物2の反応では、表2に示すように溶媒を水1mlとした場合にはフェノールの収率は低かったが、3mlにして圧力を上げることにより若干収率が上昇した。

さらにNa₂CO₃水溶液中の反応では、溶媒量が1mlの場合に比べて倍以上となる高収率でフェノールが得られた。

水酸基を有しない化合物4は熱的に安定であり、Na₂CO₃水溶液の場合でのみ100%以上の高収率でフェノールが得られた。

これらのことから、化合物4の反応は、アルカリ中の水酸化物イオンがこの分解反応に影響を与えていると考えられた。

参考文献

- [1] B. Hatano, J. Kadokawa, H. Tagaya, Tetrahedron Letters, 43, 5859 (2002).

* E-mail: tagaya@yz.yamagata-u.ac.jp, Tel: 0238-26-3115, Fax: 0238-26-3413