

Cl の SCN 置換反応を利用した ポリ塩化ビニルのアップグレードリサイクル

(東北大学大学院環境科学研究科) ○ (学) 吉原誠・(正) Guido Grause・
(正) 亀田知人・(正) 吉岡敏明*

ポリ塩化ビニル (PVC) を大気圧下の NaOH/エチレングリコール溶液中で処理すると、 S_N2 置換反応により高度に脱塩素することが知られている。したがってこの S_N2 置換反応を利用して PVC の一部に別の置換基の導入し、PVC に新たな機能を付与することが可能であり、そのためには脱離反応に対する置換反応の選択性を向上させることが有効である。求核体として KSCN を用いて THF-DMSO 混合溶媒系で処理すると、PVC の Cl の一部のみを SCN 置換できることが明らかとなった。また、相間移動触媒を添加すると置換反応の脱離反応に対する選択性が向上した。

【緒言】

プラスチックのリサイクルの中でも PVC のリサイクルは重要な課題の一つであり、脱塩素と同じように材料リサイクルとしての技術開発が不可欠である。その一つとして、PVC の脱塩素の際に起こる S_N2 置換反応を利用し、新たな機能を付与して再利用するアップグレードリサイクルが考えられ、特に SCN 基で置換をすることで、抗菌性の付与が期待できる。そこで本研究では S_N2 反応に有利な非プロトン性溶媒で、PVC を溶解するテトラヒドロフラン (THF) と、同様に非プロトン性溶媒であり、KSCN をよく溶解するジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶媒を用いて、一部を SCN に置換し、PVC の性質を残しつつ新たな機能付与について検討した。

【実験】

内容積 100ml の三口フラスコに PVC (1 g) を溶解した THF (16.6 ml) を入れ、フラスコ内を 100 ml/min で窒素を流通した。これに KSCN (6.22 g) を溶解した DMSO (33.3 ml) をゆっくりと注ぎ、室温下で 24 時間攪拌した。その後、反応液をメタノール/水 (2:1) に定量的に注ぎ生成物を沈殿させ、反応終了とした。生成物をろ過、洗浄後、減圧乾燥した。生成物の元素分析によりその化学組成を算出し、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) 及び紫外吸収測定により、生成物の構造解析を行った。

【結果及び考察】

1. THF-DMSO 溶媒系での生成物の構造解析

Fig.1 に PVC、THF-DMSO 混合溶媒系を用いて反応した SCN 置換 PVC 及び比較対象として N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒を用いて反応した SCN 置換 PVC の FT-IR スペクトルを示す。DMF 溶媒を用いた SCN 置換 PVC に見られるように、通常、PVC の Cl と KSCN との置換反応では生成物に 2155 cm^{-1} のチオシアネート構造 ($-S-C\equiv N$ 伸縮振動)、 2065 cm^{-1} のイソチオシアネート構造 ($-N=C=S$ 逆対称伸縮振動) の 2 種類の SCN 由来の吸収が確認される。これはチオシアン酸エステル ($R-S-C\equiv N$) がより熱力学的に安定なイソチオシアン酸エステル ($R-N=C=S$) に異性化するため

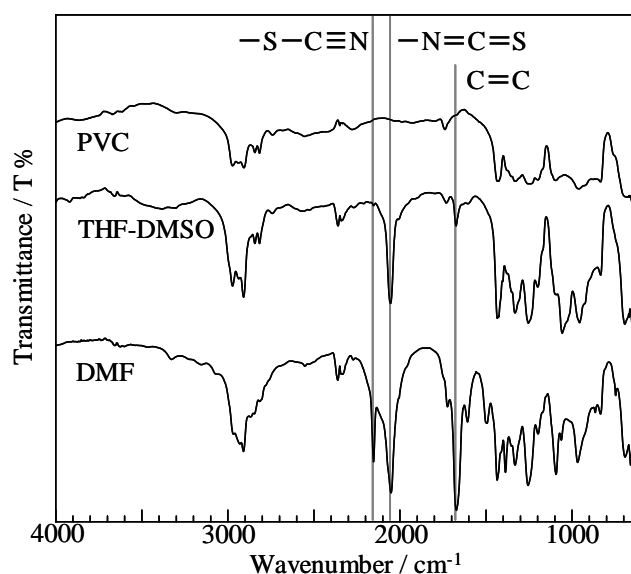


Fig.1 FT-IR spectra of PVC and reacted PVC

ある。一方、THF-DMSO 混合溶媒系を用いた場合には 2065 cm^{-1} の 1 本の吸収のみ確認でき、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 基のみが選択的に置換されたことが分かる。また、反応後のスペクトルには $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動による吸収が認められた。これは溶液中の求核体による脱塩素反応が $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換反応のみでなく、副反応として E2 脱離反応も進行するためである (Scheme1)。

2. 脱離反応の進行

Fig.2 に PVC 及び THF-DMSO 混合溶媒系で反応させた SCN 置換 PVC の UV スペクトルを示す。反応後のスペクトルには 224 nm 付近に大きな吸収が認められた。吸収が現れる波長は炭素の共役二重結合の長さで決まり、共役二重結合が長くなるにつれて長波長領域に吸収が現れることから、 217 nm はブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)、 258 nm はヘキサトリエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) の吸収と考えられる。よって THF-DMSO 混合溶媒系で反応させた置換 PVC にはジエン程度の長さの共役二重結合構造が存在すると考えられる。

PVC の乾式熱分解ではラジカルの Zipper 反応により脱離反応が連鎖的に進行し、長い炭素の共役二重結合が形成される。多くの場合、溶液中でもイオン機構により Zipper 反応が進行するが、本反応の生成物の共役二重結合は非常に短いため Zipper 反応が起きている可能性は低いと考えられる。また、炭素の共役二重結合が長くなるにつれて生成物の色調は白、黄、橙、赤、茶、黒と変化していくが、本反応の生成物の色調は白であり、このことも前述のことを支持している。

3. 反応率と相間移動触媒添加効果

Fig.3 に元素分析により算出した置換率と脱離反応率を、また相間移動触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を添加した場合の影響を示す。相間移動触媒を添加しなかった場合、置換率は 1.6% 、脱離反応率は 2.8% であり、PVC の Cl の一部のみを SCN 置換することができたことが分かる。TBAB を添加した場合、置換率は 5.4% 、脱離反応率は 0.2% であった。これを脱塩素率に対する置換率の割合で表すと、触媒無添加の場合には 0.36 であったが、触媒を添加することで 0.96 となり、置換率の向上及び置換反応の選択性の向上が確認できた。これは、 SCN^- が相間移動触媒によって DMSO 相から THF 相に移動することで、PVC との接触効率が向上したためと考えられる。

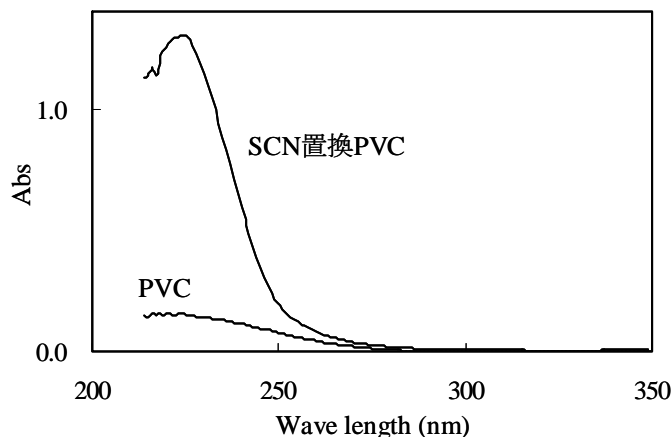
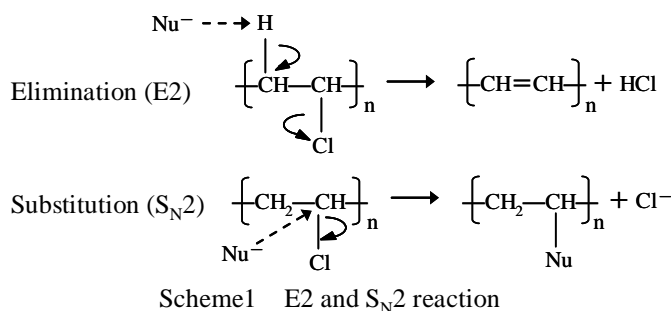


Fig.2 UV spectra of PVC and reacted PVC

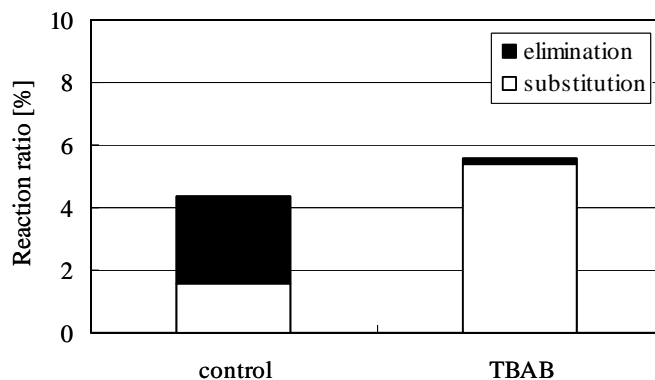


Fig.3 Effect of TBAB on degree of substitution of PVC