

ヘテロ原子含有置換基を用いたポリ塩化ビニルの改質

PVC reformulation by introducing heteroatomic functional group

○学 細谷 卓央 (東北大学)

正 Grause Guido (東北大学)

正 亀田 知人 (東北大学)

正 吉岡 敏明 (東北大学)

Takahisa Hosoya, Grause Guido, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Tohoku University

Polyvinyl chloride (PVC) is a versatile plastic. But energy recovery of used PVC is not popular due to the emission of hydrogen chloride during thermal processing. Therefore, the synthesis of novel polymers by nucleophilic substitution as a method for up-grading PVC after use has been investigated.

The substitution of PVC requires certain conditions. At First, a nucleophilic reagent with a high nucleophilicity and a low basicity should be used. Secondly, solvents which do not react with PVC, such as cyclohexanone, are suitable. At last, the reactions should be kept below 200 °C.

Novel polymers were synthesized by introducing three alkylthiols as new functional groups. Polymer properties and solubility parameter changed significantly when long carbon chains were used. Especially, the introduction of the 1-dodecanethiol group was confirmed by ¹H-NMR

Key Words: Polyvinyl Chloride, Iminodiacetic Acid, dodecanethiol, Nucleophilic Substitution Reaction

1. 緒言

ポリ塩化ビニル (PVC) は包装材やコードの被覆剤、医療用品などの様々な製品に利用されている汎用性の高いプラスチックである。その生産量は年間に約 166 万トンに達し、全プラスチック生産量の 15% を占めている。しかし PVC は塩素を含んでいるために、焼却処理の際に塩化水素が発生し、プラント配管等を腐食するという問題がある。よって脱塩素処理の必要があるが、そのひとつに湿式法があり、イオン機構にて反応するため高度に脱塩素化が進行する⁽¹⁾。特にアルカリ水溶液やエチレングリコール中での湿式脱塩素では、PVC への水酸化物イオンの置換反応についての挙動も報告されている⁽²⁾。

湿式での脱塩素処理の一環としてアップグレードリサイクルの研究が現在行われている。これは PVC 内の塩素部分に対して置換基を導入して新たな物性を付与する手法であり、生成物の価値を上げることで有効利用の推進を目的としている。Reinecke らはチオフェノール誘導体を求核試薬とした PVC の修飾を検討しており、それらは最高で 68% という高い置換率を示すことを報告した⁽³⁾。また、新機能の付与に重点を置いた上で、求核試薬にチオシアン酸カリウムを用いることによる抗菌効果の付与等も検討されている⁽⁴⁾。

そこで本研究では PVC 置換反応の適切な条件についてまとめ、その一例であるアルキルチオールを用いた修飾反応について検討した。

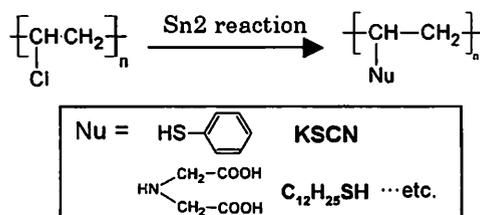


Fig. 1 Nucleophilic substitution reaction of PVC

2. 反応理論

2-1 求核試薬

求核試薬の反応性はその求核性と塩基性に依存する。ポリ塩化ビニルの場合は求核性が高いほど置換反応が、塩基性が高いほど副反応である脱離反応や架橋反応が進行しやすくなる。そのため本目的に対しては、求核性が高く塩基性が低い求核試薬の使用が望ましい。

Table 1 Nucleocity constant by Pearson⁽⁵⁾ and pKa of conjugate acid

Nucleophile reagent	Nucleocity constant (CH ₃ I)	pKa of conjugate acid
Cl ⁻	4.4	-3.7
phthalimido anion	5.4	7.4
N ₃ ⁻	5.8	4.74
SCN ⁻	6.7	4.00
(C ₂ H ₅) ₂ NH	7.0	11.0
I ⁻	7.4	(-10.7)
C ₆ H ₅ S ⁻	9.9	6.52

Table 1 に主な求核試薬の求核定数と、共役酸の解離定数を示す。これより、求核性が高くかつ共役酸の pKa が高いチオフェノレートイオン(C₆H₅S⁻)は置換反応に適しているといえる。しかしながら過去には求核定数の小さいチオシアネートイオンの導入も報告されており、その置換率は最高で 26% にまで達していることより、他の求核試薬についても研究の期待が持たれる。

また、アルキルチオレートイオンの求核性はこの表には示されていないものの、Streitwieser らによりチオブチレートイオンの求核性定数はチオフェノレートイオンのそれとほぼ等しいことが報告されている⁽⁶⁾。

一般的にプロトン含有中性分子よりもアニオンの方が求核性が高いため、炭酸カリウムなどの弱塩基による脱プロトン、もしくは対応するアルカリ金属塩への変換により置換率を向上できる事が多い。

2-2 溶媒

求核置換反応においては求核試薬と溶媒和しない極性非プロトン溶媒の使用が望ましい。PVC を溶解して反応させる場合は、溶媒としてピリジン、DMF などが考えられる。ただし既往の研究⁽⁷⁾によると 100~170°C においては、求核性・塩基性の高い溶媒はそれ自身が PVC と反応することがわかっている。反応性の小さい溶媒としてはシクロヘキサノン、THF、ジオキサンなどがある。反応後の溶液はメタノールや水に注ぐことで生成物を沈殿させるため、工業的には蒸留のち再利用のできる溶媒が望ましい。

反応は基本的に湿式下で行われるが、溶液中・懸濁液中・二相液中などの様々な反応形態が考えられている。特にテトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)などの相間移動触媒を利用した、二相系での反応は無極性非プロトン性溶媒を用いる上で有効である。

2-3 温度

PVC は 200°C 付近より、ジッパー機構によるラジカル反

応のため脱離反応が起こり、ポリエンが生成する。従って置換反応を進めるためにはそれより低温で反応させる必要がある。

3. 実験

アルキルチオールは求核試薬の項で示したように置換反応点であるチオール部分の求核性が高く、またアルキル鎖を導入することによる物性の変化が期待できる。

そこで炭素鎖長の異なる三種類の試薬、1-ブタンチオール(1-BT)・1-オクタンチオール(1-OT)・1-ドデカンチオール(1-DT)のPVCへの導入を試みた。PVCをシクロヘキサノン中に溶解させたものに、PVC内の塩素原子に対し当量のアルキルチオール及び炭酸カリウムを加えて混合加熱した。反応後はメタノール：水=2：1溶液に反応液を注ぎ生成物を沈殿させた。そして沈殿物は濾過・洗浄・乾燥させて溶媒を除去した。

4. 結果と考察

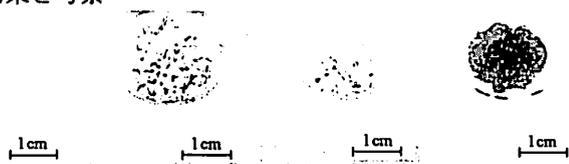


Fig.2 Photographs; (a) PVC; (b) Nu = 1-BT; (c) 1-OT; (d) 1-DT.

1-BT, 1-OT, 1-DTを用いた際の生成物はそれぞれ、クリーム色粉末・淡黄色フレーク状固体・オレンジ色ゲル状固体となった。生成物の着色はPVC脱離反応によるポリエン構造二重結合の発生に由来する。炭素鎖が長くなるほどゲルに近くなることから、PVCにアルキル鎖が導入されることでそれらの疎水性相互作用により、エラストマーに近い物性が得られると予想される。

Table2 Solubility parameter.

	$[\text{MPa}^{1/2}]$
PVC	21.54
Cyclohexanone	19.6
Chloroform	19.2
1-Decanol	20.5
1-Octanol	20.9
1-Pentanol	21.7
1-Butanol	23.1
1-Propanol	24.6

原料のPVCはクロロホルムに難溶だが、求核置換反応により生成物は1-BT<1-OT<1-DTの順に溶解性が上昇する。これはPVCにアルキルチオールが導入されたことで、Table2に示されるように溶解度パラメータが低下するためと考えられる。

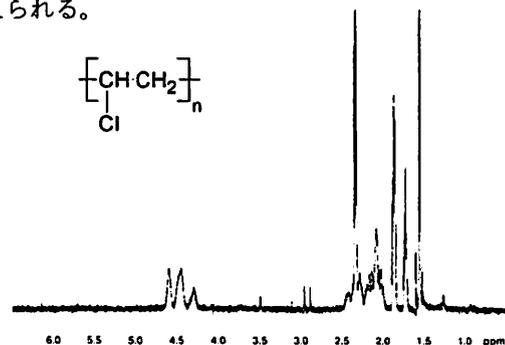


Fig. 3.1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of material PVC (a)

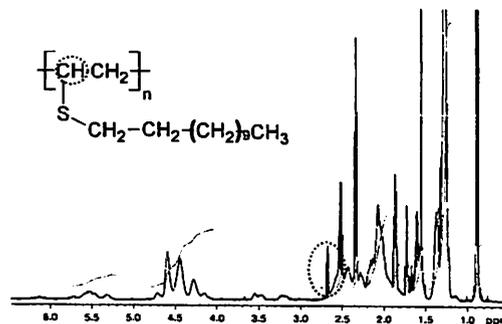


Fig. 3.2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of and product (d).

1-DTによる生成物の溶解性がもっとも高いため、その $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを重クロロホルムにて測定した。(Fig. 3.2) 原料PVCはシクロヘキサノンを含浸させた上で $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。(Fig. 3.1)

生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいてはPVC・溶媒・求核試薬とは別に、2.7 ppm新規ピークが見られた。PVCのメチン基ピークは2.0-2.5 ppmに位置しており、それより低磁場側に位置していることより、これは1-ドデカンチオールと架橋したPVCメチン基に相当すると考えられる。

5. 結言

ポリ塩化ビニル(PVC)は汎用プラスチックのひとつであるが、処理に手間がかかるために使用後の有効利用率は低い。そのため近年ではPVC内の塩素の求核置換反応により新規ポリマーを合成するアップグレードリサイクルの研究がなされている。

PVC置換反応に適した条件として、溶液中での反応の場合はシクロヘキサノンを例とした反応性の低い溶媒を用いること、できるだけ求核性が高く、塩基性度の小さい求核試薬を用いること、反応温度は高くとも200℃未満で行う必要があることが挙げられる。

炭素鎖長の異なる三種類のアルキルチオールでのPVC修飾を試みたところ、炭素鎖の長くなるごとに極性の低下や物性の変化が見られた。そして1-ドデカンチオールを用いた場合の生成物について、 $^1\text{H-NMR}$ より置換基の導入を確認した。

6. 参考文献

- (1) W. H. Starnes Jr., *Developments in Polymer Degradation*, 3, 135, (1981)
- (2) 和地慎太郎, 東北大学修士学位論文(2005)
- (3) Herrero M, Tiemblo P, Reyes-Labarta J, Mijangos C, Reinecke H: *Polymer*, 2631, 43, (2002)
- (4) T. Kameda, M. Ono, G. Guido, T. Mizoguchi, T. Yoshioka *Polymer Degradation and Stability*, 94, 107-112 (2009)
- (5) R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 319 (1968)
- (6) A. Streitwieser, Jr., "Solbolytic Displacement Reactions" p.11, McGraw-Hill Book Co., New York (1962)
- (7) 岩見陽子, 宮内昭夫, 箕浦有二: *工業化学雑誌* 2472, 72, (1969)