

長炭素鎖求核体を用いたポリ塩化ビニルの化学修飾

Chemical modification of PVC using nucleophiles with long carbon chains.

○ 長崎 裕子 (東北大学) 橋本 和美 (東北大学) Grase Guido (東北大学)
 亀田 知人 (東北大学) 吉岡 敏明 (東北大学)

Yuko Nagasaki, Kazumi Hashimoto, Grause Guido, Tomohito Kameda and Toshiaki Yoshioka, Tohoku University

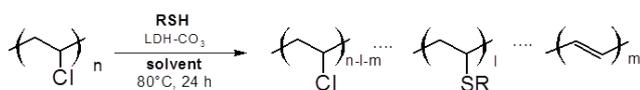
The chemical modification of PVC was considered for the upgrading of waste PVC. We investigated modifying poly (vinyl chloride) (PVC) with long carbon chains by nucleophilic substitution with layered double hydroxides (LDH) as basic catalyst. PVC reacted not only with thiols and alcohols, but also with amines and carboxylic acids. Derivatives of thioglycolic acid reacted with PVC resulting in a high degree of substitution. The pyrolysis behavior of substituted PVC varied according to the nucleophiles. It was observed that the intercalated anions and metal cations played an important role in the reactivity. Carbonate was found to be the most reactive. While Mg-Al and Li-Al LDH worked as catalysts, the reaction was not observed with Cu-Al or Zn-Al LDH.

Key Words: PVC, nucleophilic substitution, layered double hydroxides

1. 緒言

ポリ塩化ビニル(PVC)は耐熱性や耐久性、加工・成形性、難燃性などたくさんの優れた性質を持つ。そのためパイプや電線、建材や医療機器まで様々な分野で用いられており、他のプラスチックでは代替不能な用途が多い。日本国内でPVC樹脂の総排出量は年間約90万トンであり、そのうち36%はマテリアルリサイクルされている(2010年)。しかし、劣化の激しいものや異種材料と複合したものはマテリアルリサイクルが困難である。そのため今後リサイクルによる資源循環や排出抑制を進めるには、新たなリサイクル技術の開発が必要である。その1つとしてPVCの塩素を求核体と置換することで、脱塩素と同時に新たな機能を付与するアップグレードリサイクルが挙げられる(Scheme 1)⁽¹⁾。

著者らは求核置換反応によるPVCへの抗菌性の付与を報告している⁽²⁾。求核体により付与できる機能は異なり、長炭素鎖を置換することで可塑性の付与が期待できる。この反応を行う際には副反応である脱離反応を抑制することが必要である。そこで本研究では触媒として層状複水酸化物(LDH:Layered Double Hydroxides)(Fig.1)を用いてPVCの求核置換反応を行なうことで、脱離反応を抑制し、長炭素鎖をPVCに置換させることを試みた。



Scheme 1 Chemical modification of PVC by nucleophilic substitution.

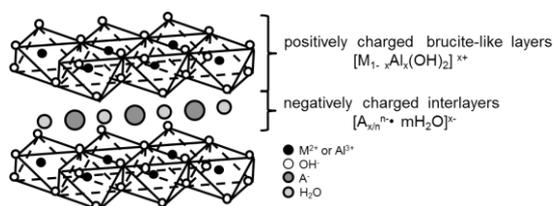


Fig. 1 Structure of the layered double hydroxides used.

2. 実験方法

フラスコ中、溶媒 50 mL に PVC 0.5 g (8 mmol) を溶解させ、求核剤 8 mmol、LDH $[M_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^{-}$ 0.5 g を加え、窒素流通下、80 °C で攪拌し反応を行なった。

得られた生成物は ¹H-NMR、TG/DTA により分析を行なった。また、LDH の分析には XRD を用いた。なお、置換率、脱離率は ¹H-NMR のプロトン比により算出した。

3. 結果と考察

3.1 求核体による影響

種々の求核体を用いた際の結果を Table 1 に示す。LDH 未添加の条件では反応は全く進行しなかった。これは、LDH が本反応の触媒として作用していることを示唆する。溶媒としてシクロヘキサノン(CH)を用いた場合では、反応性が低いものの選択的に置換反応のみが進行した。一方 *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)を用いた場合では反応性は向上したが、脱離反応も同時に進行した。また異なる炭素鎖長を有するアルキルチオールでは、反応性に大きな差は見られなかった。したがって求核体の炭素鎖長の影響はほとんどないことを示唆する。PVC はチオールだけではなく、アルコールやアミン、カルボン酸とも反応した。中でもチオグリコール酸誘導体を求核体として用いた場合、置換率が向上した。

Table 1 Effect of the nucleophile on the substitution reaction of PVC. (M: Mg, A: CO₃ of LDH)

Nucleophile	Solvent	LDH	Substitution (%)	Elimination (%)
C ₁₂ H ₂₅ SH	CH	○	1.6	n.d.
		—	n.d.	n.d.
	DMAc	○	6.6	4.2
C ₈ H ₁₇ SH	CH	○	1.6	n.d.
	DMAc	○	5.0	6.5
C ₁₆ H ₃₃ SH	CH	○	2.1	n.d.
	DMAc	○	3.0	7.1
HS-C(=O)-O-C ₁₂ H ₂₅	CH	○	2.3	n.d.
	DMAc	○	17.7	3.9
HS-C(=O)-O-C ₁₆ H ₃₃	DMAc	○	12.8	4.4
C ₁₂ H ₂₅ OH	DMAc	○	2.0	n.d.
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	DMAc	○	5.8	6.8
C ₁₂ H ₂₅ COOH	DMAc	○	2.4	7.1

3.2 置換 PVC の熱分解挙動解析

Fig.2にTG/DTAによるPVC及び置換PVCの熱分解挙動の解析結果を示す。1-ドデカンチオールまたはチオグリコール酸イソオクチルを置換させたPVCでは未反応のPVCと比べ、大きな差は見られなかった。しかし置換及び脱離が進行するにつれて分解開始温度($T_{D-onset}$)は低下した。これは、Cl基の減少によりPVCの熱安定性が低下したためだと考える。一方、1-ドデシルアミンを置換したPVCでは脱塩化水素反応温度が大きく低下した。これは、置換された側鎖のアミンが抜けることにより、アミンがPVCに攻撃し、脱塩化水素反応を促進するためだと考えられる。

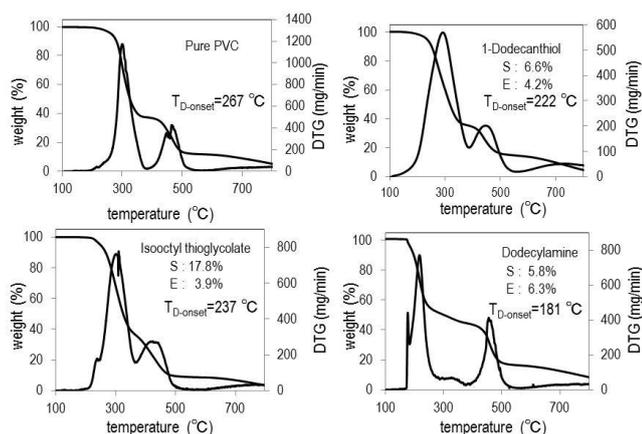


Fig.2 TG/DTA of modified PVC. (S: substitution, E: elimination)

3.3 反応後 LDH の分析

Fig.3に反応前後のLDH-CO₃のX線回折図を示す。反応前後でLDHの層間距離及び構造の変化はほとんど見られなかったことから、LDHの層状構造の破壊による層間アニオンの溶液への溶出、または求核剤あるいはその他のアニオンがLDH内に取り込まれていないことが示唆される。このことから、LDHによる求核剤のプロトンの引き抜きは、LDH層間の内部ではなく層間の入口付近で起き、その後、プロトンを引き抜かれた求核剤がPVCと反応することで置換反応が進行すると考えられる(Fig.4)。

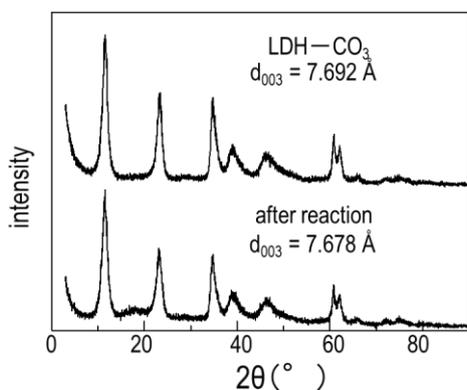


Fig.3 Analysis of structural change of LDH by XRD.

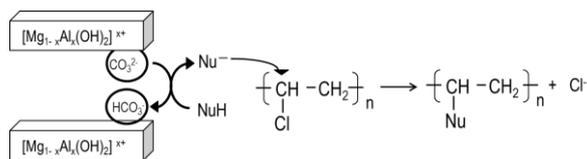


Fig.4 Proposed mechanism for the substitution reaction of PVC.

3.4 LDH 層間アニオンの影響

種々のアニオンを有するLDHを触媒として用いた際の、PVCの置換率と脱離率をTable 2に示す。NO₃⁻では反応は全く進行しなかったが、CO₃²⁻、OH⁻を層間に有するLDHでは反応が進行し、特にCO₃²⁻で高い反応性を示した。したがってLDH層間内のアニオンが反応に大きく関与していることが示唆された。

Table 2 Effect of the anions intercalated in LDH on the substitution reaction of PVC. (Solvent: DMAc, Nucleophile: 1-Dodecanthiol, M:Mg of LDH)

LDH type	Substitution(%)	Elimination(%)
LDH-CO ₃	6.6	4.2
LDH-OH	4.0	4.5
LDH-NO ₃	n.d.	n.d.

3.5 LDH における金属カチオンの影響

種々の金属カチオンで構成されるLDHを用いた際のPVCの置換率と脱離率をTable 3に示す。Mg-Al LDHとLi-Mg LDHは触媒として働いたが、Cu-Al LDHとZn-Al LDHを用いた場合は反応が進行しなかった。これは各金属の炭酸塩の溶解度積(K_{sp})に依存すると考えられる。炭酸塩の K_{sp} が低いと、金属カチオンとCO₃²⁻の結合力は強くなる。そのためCO₃²⁻の反応性が低下し、触媒として作用しなかったと考える。

Table 3 Effect of the metal cations of LDH on the substitution reaction of PVC. (Solvent:DMAc, Nucleophile: 1-Dodecanthiol, A: CO₃ of LDH)

LDH type	Substitution(%)	Elimination(%)
Mg-Al	6.6	4.2
Li-Al	14.2	8.9
Cu-Al	n.d.	n.d.
Zn-Al	n.d.	n.d.

4. 結言

求核置換反応により長炭素鎖求核体をPVCに置換することが出来た。中でもチオグリコール酸誘導体を求核体として用いた場合、置換率が向上した。一方で置換PVCは熱安定性が低下した。さらに触媒のLDHは層間の炭酸イオンと金属カチオンが重要な役割を果たしていることが示唆された。

5. 参考文献

- (1) T. Kameda, M. Ono, G. Grause, T. Mizoguchi, T. Yoshioka, *J. Polym. Res.*, **18**, 945-947 (2011)
- (2) M. Yoshihara, G. Grause, T. Kameda, T. Yoshioka *Journal of Material Cycles and Waste Management.*, **12**, 264-270 (2010)