

B-15 誘導時間中におけるアルカリ熱水によるポリカーボネートの 解重合反応の反応機構

Reaction mechanism on depolymerization of polycarbonate under alkali hydrothermal conditions during the induction period

応用化学専攻 松山 公亮

MATSUYAMA Kosuke

緒言

ポリカーボネート(PC)は最も大量に生産されているエンジニアリングプラスチックであり、今後もその需要は増加すると予想される。このため、石油枯渇問題などの観点から品質の劣化しないケミカルリサイクルが必要である。我々はこれまでに塩基性熱水雰囲気下において PC が効率よく解重合され、モノマーであるビスフェノール A(BPA)が生じることを報告してきた。この反応の初期には BPA が生じない誘導時間が存在する。本研究は PC の分子量変化を調べることでこの誘導時間を説明することを目的とした。

実験

(1)誘導時間中における分子量変化

内容積 3.4 mL のステンレス製回分式反応器を用いた。反応器に PC ペレット(0.11 g)と塩基性反応溶媒(2.0 mL)を仕込んだ。この反応器をあらかじめ 160 °C に保っている溶融塩恒温槽に入れ、反応を開始させた。所定時間(5-25 分)経過後、反応器を水浴にて急冷し、反応を停止させた。回収した反応液からモノマー-BPA 収率を測定し、反応残渣全てを THF で溶解させ GPC 分析を行い試料の分子量変化を調べた。

(2)残渣試料の分子量分布

内容積 46.2 mL のステンレス製回分式反応器を用いた。反応器に PC の円柱状試料 (2.4 g, 直径 1.2 cm)と塩基性反応溶媒(27.6 mL)を仕込んだ。この反応器を赤外線加熱炉を用いて予熱した後、あらかじめ 160 °C に保っている溶融塩恒温槽に入れた。反応開始時間は赤外線加熱炉で加熱を開始した時点とした。所定時間(15,30 分)経過後、反応

器を水浴にて急冷し、反応を停止させた。回収した残渣を表面から逐次 THF に溶解させた。それらの THF 溶液について GPC 分析を行い残渣表面からの深さ d [μm]に対する分子量分布を調べた。 d の値は次式から求めた。

$$d = (D - \sqrt[3]{\alpha D}) / 2$$

ここで D [μm]は THF 使用前の円柱状残渣試料の直径である。 α [-]は THF 使用前後の円柱状残渣試料のサイズの変化率であり、残渣の質量の変化率から次式を用いて求めた。

$$\alpha = V/V_0 \approx w/w_0$$

ここで、 V_0 [cm^3]と w_0 [g]はそれぞれ THF 使用前の円柱状残渣試料の体積と質量、 V [cm^3]と w [g]は THF 使用後の体積と質量である。ただし、THF の使用によって円柱状残渣試料のサイズは相似な円柱として変化すると仮定している。

なお、本研究において分子量の較正にはポリスチレン標準試料を用いた。また、BPA 収率は次式から算出した。

$$\text{BPA 収率}[\%] = \frac{\text{回収された BPA 中の炭素質量}[\text{g-C}]}{\text{仕込み試料中の炭素質量}[\text{g-C}]} \times 100$$

結果と考察

(1)誘導時間中における分子量変化

反応管内の温度は反応開始からおよそ 5 分で設定温度に達するが、いずれの溶媒を用いた場合でも反応時間 25 分では溶媒中に BPA はほとんど溶出しておらず、誘導時間中であることがわかる。図 1 は反応溶媒としてアンモニア水溶液を用いたときの反応残渣を THF で全て溶解させ、GPC 分析を行った結果である。反応時間が長くなるほど低分子化が進んでいることがわかる。反応時間 20 分の残渣のピークトップ分子量は初めの試料の

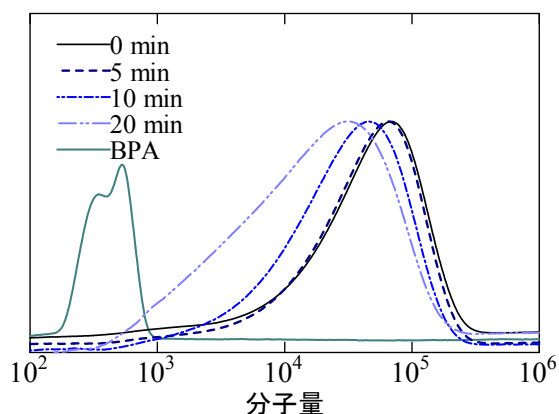


図1 誘導時間中における PC の分子量分布
(0.6 mol/kg NH₃ aq., 160°C)

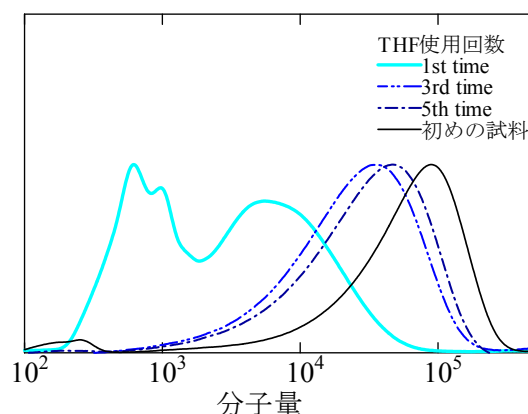


図2 残渣表面近傍の分子量分布
(0.6 mol/kg NH₃ aq., 反応時間 30 min)

68000 から 30000 へと大きく減少している。一方、同様の実験を水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム水溶液を用いた場合の残渣では元のペレット試料とほぼ同じ分子量分布であった。160°Cにおいてアンモニア水溶液の水酸化物イオン濃度は水酸化ナトリウム水溶液に比べ非常に低い¹⁻³⁾。このため酸である BPA や PC のオリゴマーはアンモニア水溶液に溶解しにくいいため残渣は広い分子量分布を持つと考えられる。

(2) 残渣試料の分子量分布

図2はPCの円柱状試料にアンモニア水溶液を用いて30分間反応させた円柱状残渣の表面近傍の成分の分子量分布を測定した結果である。THF使用回数は試料の表面からの深さに対応し、1回目が最も浅い表面の成分の分子量分布であり、回数が多くなるにつれ表面からより深い部分の成分の分子量分布となる。深部の成分ほど分子量分布は高分子側に見られるため、低分子化は表面から進行することがわかる。図3に残渣表面からの深さ d に対する分子量を示した。アンモニア水溶液を用いた場合のみ表面からの深さに対して低分子側に広い分子量分布を持ち、深さに対して分子量は直線的に増加している。その近似直線から初めの試料の分子量になるまでの深さを推算すると反応時間が15, 30分の場合でそれぞれ165, 195 μm であり、この深さまで低分子化が進行していると考えられる。また、同じ深さに対して反応時間が長いほど低分子化が進行していることがわかる。

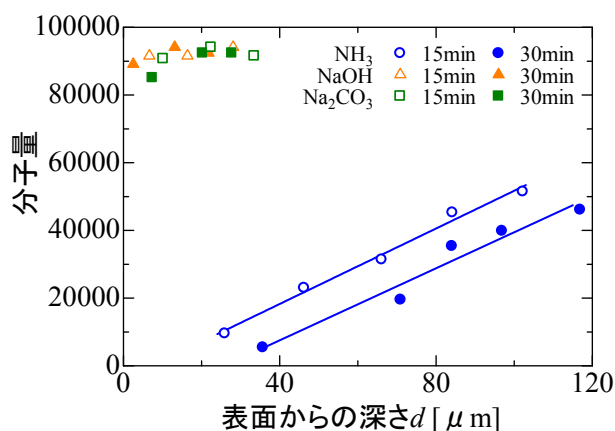


図3 反応残渣の分子量分布

結言

誘導時間中でもPC試料表面から低分子化が進行していた。反応溶媒としてアンモニア水溶液を用いた場合のみ残渣の表面近傍で低分子化が進行し、反応時間の増加とともに残渣のより深部まで低分子化が進むが、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム水溶液の場合では低分子化した成分は試料表面にはほとんど残存しないことが分かった。

引用文献

- 1) D. A. Palmer et al., *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures*, Elsevier, Amsterdam, (2004) pp.478-479
- 2) R. E. Mesmer et al., *J. Sol. Chem.*, 17, 699 (1988)
- 3) W. Wagner, A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, 387 (2002)