K116

超臨界流体プラズマ処理法を用いた芳香環化合物の重合化に与える諸 因子効果の解明

(熊大院自) (正)佐々木 満*・(学)三樹将史・(学)永渕 功一・(学)渡辺 弘・(正)ワーユディオノ・(熊大バイオエレクトリクス研) 喜屋武毅・秋山 秀典・(正) 後藤 元信

【背景および目的】

近年、フェノール系化合物はその生物活性から医薬品などへの応用が進められている。古くから、フェノール重合体としてはフェノール樹脂がよく知られており、耐熱性容器として実用化されてきた。当研究室では、フェノールに代表される過剰の自由電子を有し、かつ重合化により種々の機能性高分子へ転換し得る芳香環化合物を出発物質とした新規かつ革新的な高機能化(ここでは重合化)法の開発を目指し、光、ラジカル、イオン、紫外線の混在するプラズマ状態を超臨界域を含む高温高圧流体環境下で形成した特殊反応場における反応試験を検討している。本報では、フェノールを出発物質として用い、超臨界アルゴン(以下、Ar)中プラズマ放電場における分子変換挙動(特に重合化)に与える種々の操作因子の効果について検討した結果を報告する。

【実験および分析】

実験には超臨界流体プラズマ反応装置を用いた。ス テンレス製反応器(内容積約900mL)に両端からタン グステン製針とステンレス製平板を挿入し、それらを 電極とした。反応管内に予熱して液化したフェノール 10 g (和光純薬製)を注入した後、反応器内の期待を Ar ガスで置換した。その後、反応器内圧が 5 または 10 MPa になるまで Ar を圧入し、反応器内を 40 または 50 ℃ へ加熱した。約2時間経過後、放電を開始した。 放電には M.P.C.電源 (250 pps で固定)を使用し、窓付 きセルから反応器内を観察しながら、発光を確認した 場合 1 回カウントする要領で、200~600 秒 (50,000~ 150,000 回に相当)放電実験を行った。放電実験後、反 応器内をメタノールを用いて全回収し、HPLC, GC-MS, MALDI-TOF-MS を用いて定性分析を行った。また、 平板電極についてはマイクロスコープ及びレーザー顕 微鏡を用いて表面の放電痕および生成物の様子を観察 した。

【結果および考察】

超臨界 Ar プラズマ処理実験では、温度、圧力、放電時間、電極間距離や初期濃度を変化させたが、得られる放電形態は図 1(a)に示すように、ほぼ全ての操作条件下でアーク放電であった。その際の最大電圧・電流値はそれぞれ 33.0 kV, 5.68 kA であった。この結果を既報の亜臨界水プラズマ処理 (250 ℃、20 MPa)、常温常圧水プラズマ処理の結果と比較したところ、亜臨界水中でのアーク放電とは同程度

(電圧 34.8 kV、電流 4.64 kV)であったのに対し、常温常圧水プラズマ処理では非熱平衡プラズマであるコロナまたはストリーマ放電(15 kV、0.11 kA)であった。今後、超臨界 Ar プラズマ処理において非熱平衡プラズマを形成する条件を見出し、非熱プラズマによる分子変換を試みる。

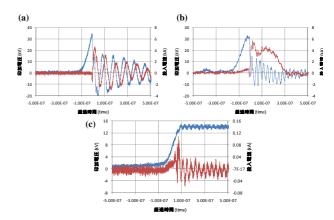


図1 パルス放電における電圧・電流プロファイル (a) 超臨界 Ar 中(40°C, 5 MPa, M.P.C.), (b) 亜臨界水中 (250°C, 10 MPa, B.P.F.N.), (c) 常温常圧水中(20°C, 0.1 MPa, M. P. C.)

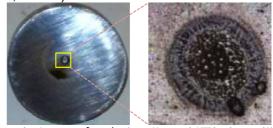


図2 超臨界 Ar プラズマ処理後の平板電極表面の様子 (左)電極の全体像、(右)中央部の放電痕の拡大写真. 次に、超臨界 Ar 中でフェノールのパルス放電プラズマ処理を種々の操作条件下で行った。その結果、放電時間とともにフェノールの不均化反応生成物の生成が促進し、また電極表面上の生成物量の増大が確認された。生成物の詳細分析および他の操作因子の効果は鋭意検討中である。

【謝辞】

本研究は熊本大学 G-COE プログラム「衝撃エネルギー工学グローバル先導拠点」の協力を得て遂行しました。レーザー顕微鏡観察では熊本県産業技術センターのご協力を得て実施いたしました。ここに感謝の意を表します。

*Email: msasaki@kumamoto-u.ac.jp