

た が や ひでゆき、すず き ゆういち、かどかわじゅんいち、からす まさ、ち ば こうじ
(山形大・工) ○多賀谷 英幸、鈴木 祐一、門川 淳一、鳥 マサ、千葉 耕司

1. 緒言

近年、廃プラスチック排出量の増大が最終処分場の負荷を増大させ社会問題化しており、排出量を抑制するためのプラスチックリサイクルが注目を集めている。コスト的には焼却処理が現実的であるとされているが、焼却状況によって有害物質の生成も懸念されておりポリマーをその構成単位へ戻すケミカルリサイクルなど、プラスチック適正処理技術の進展が切望されている。

一方、超臨界水中においては、酸素雰囲気下で様々な有害物質が酸化分解することが確認されており、非酸素雰囲気でもPETなどの熱可塑性樹脂が高温水中で分解することが確認されている。当研究室では石炭モデル化合物の液相分解¹⁾を検討中に熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂が高温水中で容易に分解し、高収率でフェノールを与えることを見いだした^{2,3)}。本研究では、フェノール樹脂のプレポリマーやメチレン結合を有するモデル化合物について高温水中での反応を試み、その分解反応について基礎的知見を得ると共に、明らかになった効率的な分解条件を成形樹脂に適用することを試みた。

2. 実験

反応には、大日本インキ化学工業(株)より供与いただいた7種類のフェノール樹脂プレポリマーA～G(分子量247～923)および2種類のモデル化合物を用いた。プレポリマーの組成は不明である。成形樹脂は、住友ベークライトより供与いただいた成形樹脂AおよびBの2種類を用いた。高温水中の反応には急速昇・降温が可能な内容積10mlのチュービングポンプ式オートクレーブを用い、アルゴン雰囲気下、所定温度で所定時間反応させた。反応後GC/MSおよびGCにて定性・定量した。

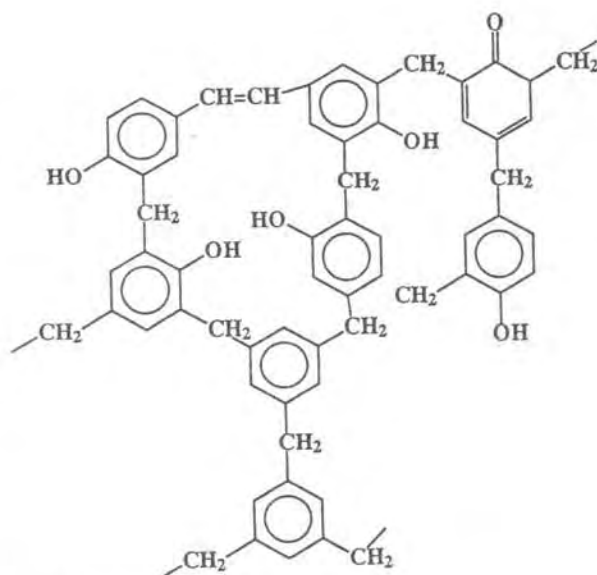


図1 フェノール樹脂の構造

3. 結果及び考察

3.1 プレポリマーの分解反応

フェノール樹脂プレポリマーは、水中250℃という低い温度でも分解し、反応時間が10時間と長くなると、フェノールの生成が確認された。400℃では15分の反応時間でもフェノールとクレゾールを合わせた収率は7.6%に達した。プレポリマーFとGではフェノールは生成せずクレゾールのみの生成が確認されたことからク

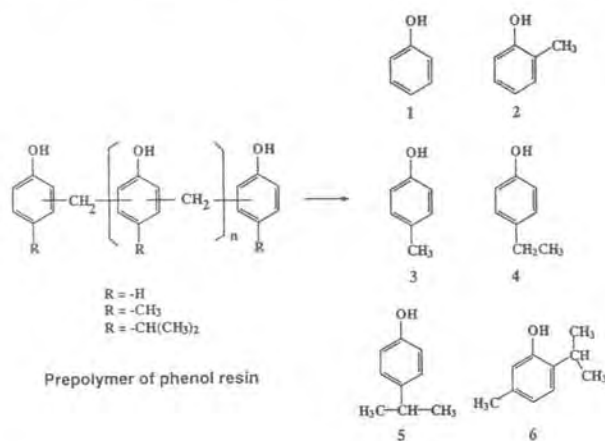
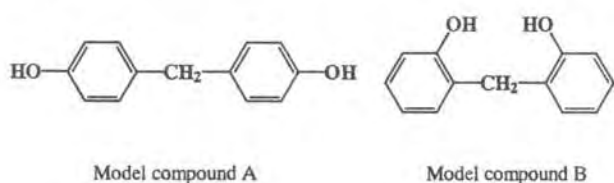


図1 フェノール樹脂プレポリマーの分解反応

レゾール樹脂であることがわかった。プレポリマーの分解反応を430℃、30分で行ったところ図2に示すような1～6の生成物が確認された。これら6種類を合わせた収率は、プレポリマーの種類によって異なるが、17.6%から77.9%に達し、プレポリマーA、BおよびCの収率が比較的高かった。プレポリマーA、BおよびCの主な分解生成物はフェノール(1)とイソプロピルフェノール(5)であり、これらはイソプロピルフェノール樹脂であると考えられる。一方プレポリマーDおよびEでは特にフェノール収率が高いことからこれらはフェノール樹脂であると考えられる。

3. 2 モデル化合物の分解反応

フェノール樹脂プレポリマーの分解反応において熱的に安定であるメチレン結合が高温水中で容易に分解することがわかった。そこで高温水中における分解の反応機構を明確にするため次の2種類のモデル化合物AおよびBの反応を試みた。



水酸基を有するこれらモデル化合物は高温水中で容易に分解し、フェノール(1)やクレゾール類(2および3)のほか2,4-ジメチルフェノールの生成も確認された。また化合物Bの場合には、自己縮合反応によるキサントンの生成も確認された。化合物Aの場合、フェノールとクレゾール類を合わせた収率は反応温度と共に大きくなり、350℃・60分での収率19.5%が、430℃・60分では40%以上に達した。水相には三量体の存在が確認され、分解反応と共に縮合反応が起きていることが示唆された。そこで縮合反応の抑制を目的に様々な化合物の添加を試みたところ、アルカリ化合物の添加が効果的であることがわかった。化合物Aの場合、炭酸ナトリ

ウムや炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ化合物を、モデル化合物に対してモル比で0.02とわずかな量を添加しただけで収率は大きくなり、400℃・15分の反応ではフェノールとクレゾール類を合わせた収率は50%以上に達した。

このようにして得られた知見をプレポリマーに適用し、炭酸ナトリウムを添加して反応を行ったところ、430℃・30分で生成物1～6を合わせた収率は、何れのプレポリマーでも40%以上とかなり大きくなり、プレポリマーAおよびCでは90%以上に達した。

3. 3 成形樹脂の分解反応

モデル化合物で得られた知見を適用し、フェノール成形樹脂AおよびBの分解反応を試みた。BよりもAの分解性の方が高かったが、両成形樹脂とも容易に分解し、生成物1～6の他にジメチルフェノール類を生成することが確認された。成形樹脂Aを430℃、水のみで60～90分反応させた場合3%前後の収率であったが、炭酸ナトリウムの添加により25%以上にまで大きくなった。成形材料に占めるフェノール含有量は50%以下であるので、樹脂分の半分以上は構成単位に分解できることがわかった。

4. 結論

超臨界状態を含む高温水中において、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂が容易に分解し、フェノールなどの構成単位を与えることが分った。メチレン結合を有するモデル化合物の反応では、水の化学的関与が明らかになっており⁴⁾、高温水は、ポリマーの分解反応に対して物理的環境を与えるだけでなく、反応剤として大きな役割を果たしている可能性が示唆された。

参考文献

- 1) Tagaya et al., *Ind Eng. Chem. Research*, **27**, 895, 1988,
- 2) Tagaya et al., *Chem. Lett.*, **47**, 1997,
- 3) Tagaya et al., *Chem. Lett.*, 937, 1998.
- 4) 小室ら, プラスチック化学リサイクル研究会第1回討論会, 2P03, 1988.