

かとうかずや たがやひでゆき かどかわじゅんいち からす ちばこうじ

(山形大工) ○加藤和也、多賀谷英幸、門川淳一、 鳥 マサ、千葉耕司

1. 緒言

近年、廃プラスチックの最終処理問題が大きな社会問題になっている。廃プラスチックは自然環境中で分解されないため、埋立てをする場合の障害となり、また焼却においては、場合によって有毒ガスが発生したり環境汚染物質の流出を引き起こすことになる。合成プラスチックの大半は石油から製造されているが、炭素資源は有限である。したがって、環境保全と廃炭素資源の有効利用の立場から効果的なプラスチックケミカルリサイクル技術の開発が切望されているのが現状である。

最近、プラスチックの分解反応に超臨界水を適用して、モノマー化や油化を行ったとの報告がなされるようになった。水は、臨界点に近づくにつれ誘電率が低下し、有機溶媒的な性質を持ち、抽出・溶解能力と共に反応媒体としても特異な性質を有するようになる。

本研究において、廃プラスチックケミカルリサイクル技術の実用化を目指し、プラスチック成形材料としてポリカーボネート樹脂とフェノール樹脂を対象とし、超臨界状態を含む高温水中でプラスチック成形樹脂の分解反応を試みた。¹⁾ また、ケミカルリサイクルの実用化を念頭に置き、樹脂どうしの混合系でも分解反応を試みた。

2. 実験方法

成形樹脂及びモデル化合物の所定量に水及び添加物を加え、アルゴン置換を行い、急速昇温降温可能な内容量 10ml のチュウピングポンプ式オートクレーブを用いて高温・高圧条件で反応させた。反応後、エーテル抽出を行い、溶媒を除去した後、標準物質（ナフタレン、または、ジフェニル）を加えてアセトンに溶かして GC 及び、GC/MS で定性・定量を行った。さらに、必要に

応じて LC、NMR 測定による定性・定量も行った。

3. 結果及び考察

ポリカーボネート樹脂を水のみで反応させた場合、230℃以下ではほとんど分解を起こさず、230℃、24 時間の条件でも全く生成物が得られなかった。そこで、240℃以上の反応温度においてポリカーボネート樹脂の分解反応を試みた。その結果、430℃までの反応では炭化反応は確認されず、分解生成物としてフェノール、ビスフェノール A、及び p-イソプロペニルフェノールが確認された。なお、400℃以上の反応においては、p-イソプロピルフェノールの生成も確認された。これらを合わせた収率を Figure.1 に示す。240℃でも 24 時間の反応で 35.2%に達した。反応温度 250℃では、反応時間 2 時間では上記生成物は確認されず、反応時間 10 時間で 31.8%であったが、反応温度が高くなるにつれ短時間で高収率の分解生成物が得られた。なお、溶媒を用いず、ポリカーボネートのみを 300℃で 10 時間熱処理しても分解生成物は確認されなかった。

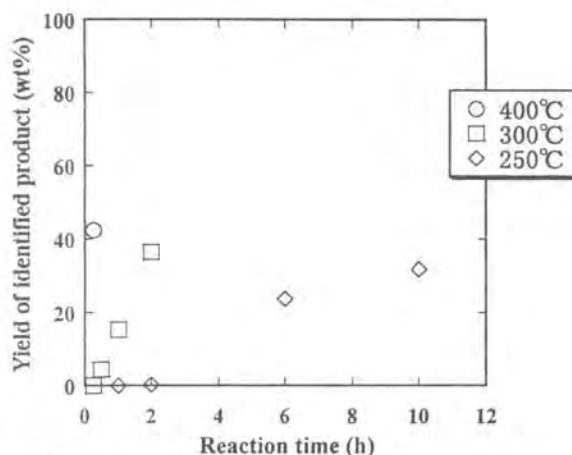


Figure.1 The decomposition reaction of polycarbonate resin in the water.

250℃以下の反応温度では、分解が起こりにくかったのでさまざまな添加剤の検討を行った。アルカリ、酸、アルコール、塩などの添加を試みた結果、 H_2SO_4 などの酸は効果がなかったが、 NaCl などの電解質は若干効果があることがわかった。さらに、弱アルカリ性で比較的反応器が腐食しにくい炭酸ナトリウムの添加がより効果的であることがわかった。 Na_2CO_3 を添加物として用いた結果を Figure.2 に示す。水の場合、及び、 NaCl を添加した場合、230℃では生成物が得られなかったが、 Na_2CO_3 を添加することで 50% 近い収率が得られた。また、反応温度 250℃では、1 時間で 50% 近い収率となった。

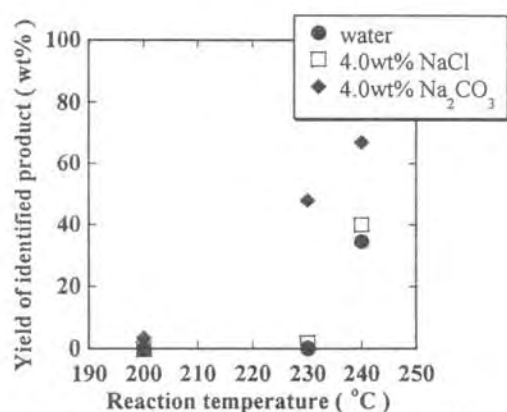
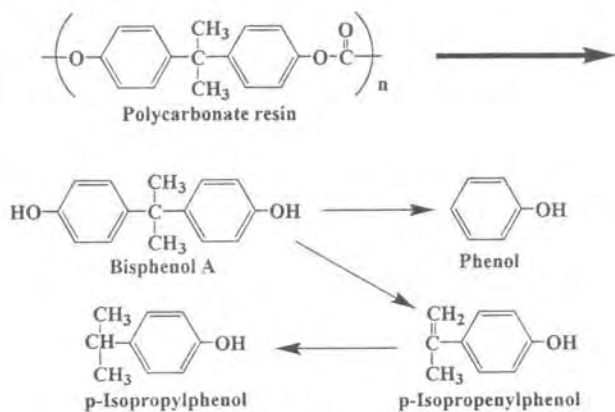


Figure.2 Decomposition reaction of polycarbonate resin in water with or without additive for 24h.

上記などのような結果から、ポリカーボネート樹脂の高温水中における反応として、Scheme.1 のような経路が考えられた。



Scheme.1 The decomposition reaction of polycarbonate resin.

以上のように熱可塑性樹脂であるポリカーボネート樹脂は、高温水中においても容易に分解し、その構成単位を与えることがわかった。ポリカーボネート樹脂の反応性は、フェノール樹脂よりも大きい。そこで、相乗効果を期待して、熱可塑性のポリカーボネート樹脂と熱硬化性のフェノール樹脂とを混合して反応させた。その結果を Figure.3 に示す。樹脂単独での収率から計算で求められた収率よりわずかに大きな収率が見られた。しかし、モデル化合物においても検討したところ大きな相乗効果は見られなかった。

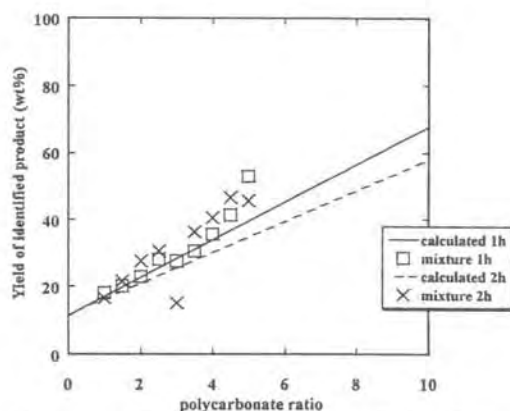


Figure. 3 Decomposition reaction of a mixture of polycarbonate resin and phenol resin in supercritical water at 430°C.

4. 結論

高温水中でポリカーボネート樹脂が容易に分解しアルカリ、塩の添加で、より低い温度での分解が可能であることが確認された。また、樹脂どうしを混合した反応では、わずかに相乗効果が見られた。

参考文献

- 1) Tagaya, Katoh, Kadokawa, Chiba, Polym.Degrad.Stab., in press