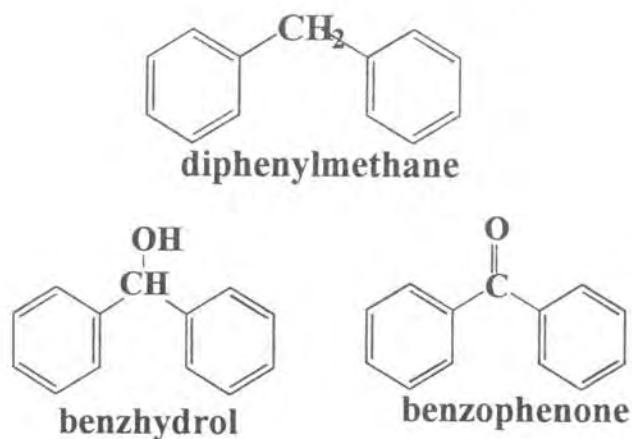


亜臨界および超臨界水中における プラスチックモデル化合物の分解反応

たがやひでゆき こむろなおみ かとうかずや かどかわじゅんいち
 (山形大工) 多賀谷英幸、○小室直美、加藤和也、門川淳一、
 からす ちばこうじ
 烏 マサ、千葉耕司

1. 緒言

近年、プラスチック廃棄物の処理問題が大きく取り上げられている。熱可塑性プラスチックが超臨界水中において分解することが知られているが、当研究室では、熱硬化性樹脂のフェノール樹脂も超臨界水中で分解されることを見出した。フェノール樹脂は、熱的に安定であるとされメチレン鎖で架橋している。本研究では、このフェノール樹脂の分解反応について基礎的な知見を得るために、メチレン鎖を有するモデル化合物としてジフェニルメタンなどを用い、亜臨界および超臨界水中で反応を試みた。



2. 実験方法

試料(0.1g)と水(1ml)を急速昇温降温可能な内容積 10ml のチュービングポンプ式の反応器にいれ、アルゴン置換した後サンドバス中所定温度で所定時間反応させた。反応終了後、エーテル抽出を行いエバポレーターで溶媒の除去を行った。これに、標準物質(ナフタレン)を加え GC/MS 及び GC で定性定量を行った。

3. 結果および考察

3-1 ジフェニルメタンの反応

反応温度 300℃～400℃の亜臨界から超臨界の水中でジフェニルメタンの反応を行った結果、ベンゾフェノンの生成が確認された。反応は不活性雰囲気で行っているため、ジフェニルメタンからベンゾフェノンの酸化反応では、水が酸素源になっていると考えられる。また、ベンゾフェノンが分解されたと思われるトルエン、フェノール、ベンズアルデヒドやジフェニルメタンが縮合したフルオレンなどの生成も確認された。よって、超臨界水中では酸化反応、分解反応および縮合反応が進行していると思われる。Figure1 に示すように超臨界水中の反応では反応時間と共にベンゾフェノン収率は若干低下する傾向にあった。また、300℃および350℃の亜臨界水中で反応を行うと、フルオレンは生成されずベンゾフェノンの収率が向上した。これらのことから、亜臨界水中では酸化反応が進行しフルオレンへの縮合反応はおこりづらいことが分かった。

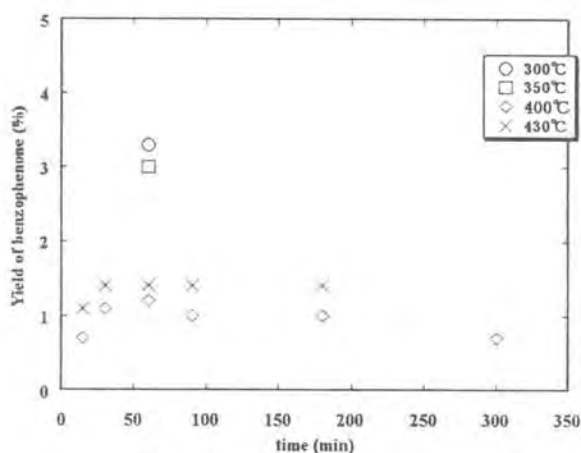


Figure1 Reaction of diphenylmethane

3-2 ベンゾフェノンの反応

ジフェニルメタンの反応でフェノールとベンズアルデヒドの生成が確認された。このことから、ベンゾフェノンを経由した分解が考えられる。そこで、ベンゾフェノンの反応を試みた。その結果、ジフェニルメタンの反応で確認された分解生成物や、フルオレノンの生成がGC/MSによって確認できた。ベンゾフェノンの回収率はFigure2 に示すように反応時間と共に減少した。

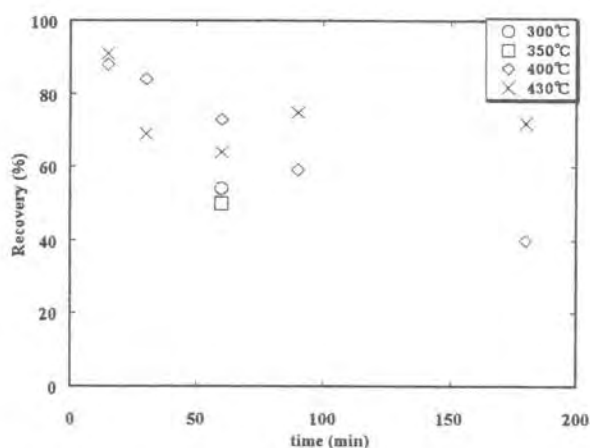


Figure2 Reaction of Benzophenone

3-3 ベンズヒドロールの反応

ジフェニルメタンの反応によってベンゾフェノンの生成が確認されたが、水酸化物イオンが反応に関与しているとすればベンズヒドロールを経由してベンゾフェノンが生成すると考えられる。そこでベンズヒドロールの反応を試みた。400°Cおよび430°Cで、3時間まで反応させたところ Figure3 に示すようにジフェニルメタンを反応させた場合に比べ、ベンゾフェノンの収率が向上した。これらのことから、ジフェニルメタンからベンズヒドロールへの反応が律速段階であると思われ、中間生成物であるベンズヒドロールからベンゾフェノンへの酸化は容易に起きると考えられる。また、ベンズヒドロールからジフェニルメタンへの脱酸素反応も確認された。

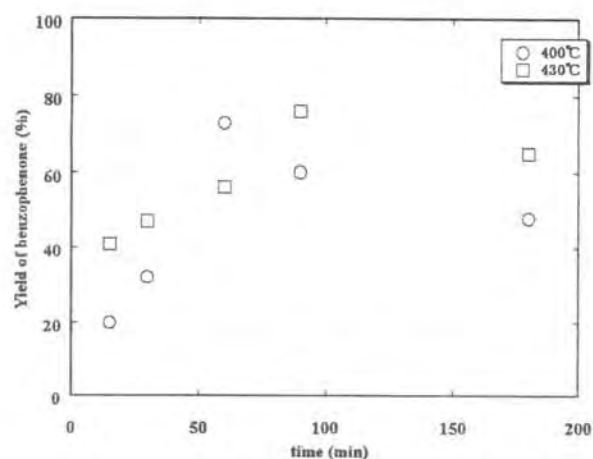


Figure3 Reaction of benzhydrol

これらのことは、反応が可逆的であることを示している。

3-4 添加物の検討

ジフェニルメタンの反応を水中、有機溶媒中および溶媒なしの条件で430°Cで行ったところ、水中で最も反応していることが分かった。さらに、ラジカルを発生しやすいジベンジルを添加しても反応は進行しなかった。これは、反応が非ラジカル経路であることを示唆している。しかし、添加によってイオン積が大きくなると言われているアルカリ化合物で効果があった。これらのことから、反応はイオンの進行していると考えられる。

4. 結論

ジフェニルメタンなどのプラスチックモデル化合物の亜臨界および超臨界水中での反応を試みたところ、ベンズヒドロールやベンゾフェノンを経由してフェノールやベンズアルデヒドが生成していることが示唆された。よって、メチレン鎖が切断され水の化学的関与が確かめられた。また、アルカリの効果が明らかとなった。