

# 高温水中における廃プラスチックの分解反応

(山形大工) 池田顕雄・加藤和也・多賀谷英幸\*

熱的に安定なフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が超臨界状態を含む高温水中においては容易に分解し、フェノールやクレゾールなどの構成単位を生成する。この分解反応においては高温状態の水の優れた物理的性質とともに、水の化学的関与が明らかとなっている。本研究では、メチレン結合を有するプラスチックモデル化合物の分解反応機構について知見を得る事を目的に、重水中において多様な化合物の反応を試み、高温水中における反応について知見を得た。

## 【緒言】

熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂は熱的に安定なプラスチックであり、化学リサイクルによる化学物質の回収はなされていない。当研究室では、フェノール樹脂が高温水中で容易にその構成単位であるフェノールなどに分解することを明らかにしてきた。反応においては樹脂部分のみが分解し、無機成分との分離が可能であると共に、芳香族成分の二次分解は抑制可能であるため、化学原料の回収が可能である。反応の温和化や回収した芳香族化合物の利用が課題である。本研究では、反応機構について知見を得るため、モデル化合物を用いた高温水中の反応を行うと共に重水(D<sub>2</sub>O)中における反応を試みた。

## 【実験】

反応には内容積 10mL のチュービングポンプ式反応器を用い、サンドバス中に投じる高速昇温で所定温度、所定時間の反応後、水中で降温させた。

反応物および生成物は、GC、GC/MSで定性・定量を行った。

## 【結果・考察】

メチレン結合を有するビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メタンおよびビス(*o*-ヒドロキシフェニル)メタンの反応を高温水中において行った。ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メタンの分解反応は 350 前後の比較的温和な条件でも進行し、フェノールや *p*-クレゾールの生成が確認された。さらに *o*-クレゾールの生成も確認されたことから、反応においてはメチレン結合の開裂のほか架橋反応やそれら化合物の分解反応など、多様な反応の進行が示唆された。

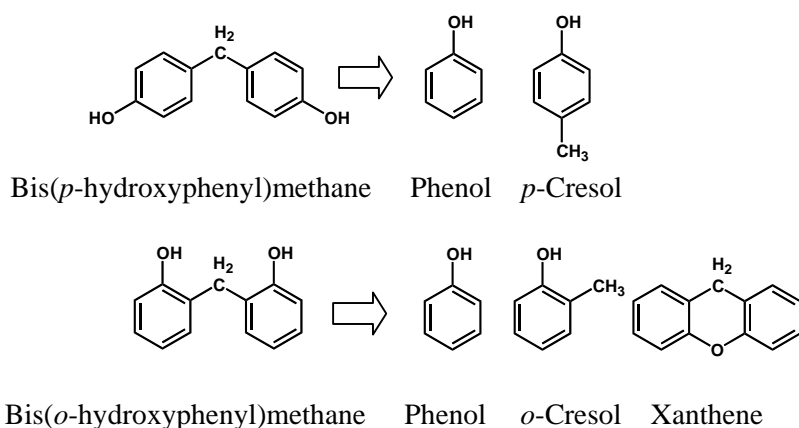


図1 フェノール樹脂モデル化合物の高温水中における分解反応

一方、ビス(*o*-ヒドロキシフェニル)メタンの分解反応では、フェノールや*o*-クレゾールのほかキサンテンの生成が確認された。

これらモデル化合物の分解反応を、重水(D<sub>2</sub>O)中で430℃、1時間の条件で行ったところ、GC/MS測定により、H<sub>2</sub>O中で得られた生成物と同様ではあるが、分子量が3から4大きい生成物が得られた。これらの結果は、分解反応において、水の化学的関与と共にH-Dの交換反応が起こっている事を示唆している。

そこで、分解生成物として確認されているフェノール、クレゾール類およびキサンテンをD<sub>2</sub>O中で処理したところ、分子量の増加が確認された。

H-D交換反応について知見を得るため、多様な芳香族化合物について、上記と同じ条件でD<sub>2</sub>O中での処理を試みた。

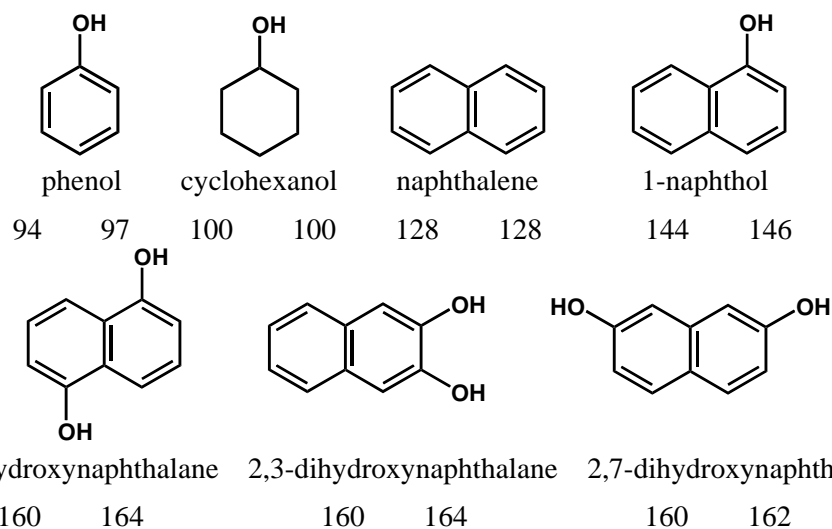


図2 H<sub>2</sub>O および D<sub>2</sub>O 中において処理した化合物の分子量 (H<sub>2</sub>O 処理      D<sub>2</sub>O 処理)

その結果、芳香族化合物でないシクロヘキサノールや、水酸基を有しないナフタレンでは反応が起きなかったが、その他の化合物ではH-D交換反応が確認された。

フェノールの4位が置換された4-フェニルフェノールについては分子量が2増えただけであり、また<sup>1</sup>H-NMRの測定結果より、フェノールの場合2, 4, 6位、4-フェニルフェノールの場合、2位と6位の水素が交換されていることが示唆された。

また、メチルスチレンの反応においては、H<sub>2</sub>O中では120、D<sub>2</sub>O中では122の分子量のisoプロピルベンゼンが得られ、水素の化学的関与が示された。

#### 【参考文献】

- ・ 會田忠弘, 多賀谷英幸「廃プラスチックの液相分解」シーエムシー出版, pp. 222-237 (2005)
- ・ Y. Suzuki, H. Tagaya, T. Asou, J. Kadokawa, K. Chiba Ind. Eng. Chem. Research, 38, 1391-1395 (1999)
- ・ Y. Shibasaki, T. Kamimori, J. Kadokawa, B. Hatano, H. Tagaya, Polym. Degradation Stability, 83, 481-485 (2004)

\* E-mail: tagaya@yz.yamagata-u.ac.jp, TEL: 0238-26-3115