

## 高温水中におけるプラスチック化合物の分解反応

山形大学工学部物質化学工学科 多賀谷英幸

東北大学大学院工学研究科生物工学専攻 門川淳一

### 1. 緒言

廃プラスチックのリサイクルには多様な方法が知られている[1]。ケミカルリサイクルはその一手法であり、廃プラスチックを化学原料に変換する方法である。現在、一般系廃プラスチックに適用されているケミカルリサイクル技術では、合成ガスなどの分解ガスやナフサ沸点範囲に相当する熱分解油、軽油、タールなどが得られている。

一方、芳香族ユニットがメチレン鎖で架橋されたフェノール樹脂は熱硬化性樹脂であり、熱的に非常に安定なプラスチックであることが知られている。このように芳香族ユニットが、メチレン鎖やエーテル鎖などで架橋結合されたプラスチック化合物は、高耐熱性プラスチックに分類される。当研究室では、これら熱的に安定なプラスチックが、超臨界状態を含む高温水中において容易に分解する事を見出し、報告してきた[2~5]。この反応は、400℃前後で進行し、架橋部分の開裂には、水が化学的に関与して進行することが確かめられている。また反応条件を選択することで、架橋部分のみの開裂を進めることが可能である。このことから本プロセスは、図1に示すように、他のケミカルリサイクルプロセスと異なり、プラスチックの構成単位である芳香族ユニット部分の回収を可能とするプロセスと位置付けられる。また超臨界水中の分解反応では、有機-無機複合材料中の無機部分を損なわず、有機部分のみを可溶化できることから、有機-無機複合材料からの無機成分の分離・回収という観点からもその応用が注目されている[6]。

チックが、超臨界状態を含む高温水中において容易に分解する事を見出し、報告してきた[2~5]。この反応は、400℃前後で進行し、架橋部分の開裂には、水が化学的に関与して進行することが確かめられている。また反応条件を選択することで、架橋部分のみの開裂を進めることが可能である。このことから本プロセスは、図1に示すように、他のケミカルリサイクルプロセスと異なり、プラスチックの構成単位である芳香族ユニット部分の回収を可能とするプロセスと位置付けられる。また超臨界水中の分解反応では、有機-無機複合材料中の無機部分を損なわず、有機部分のみを可溶化できることから、有機-無機複合材料からの無機成分の分離・回収という観点からもその応用が注目されている[6]。

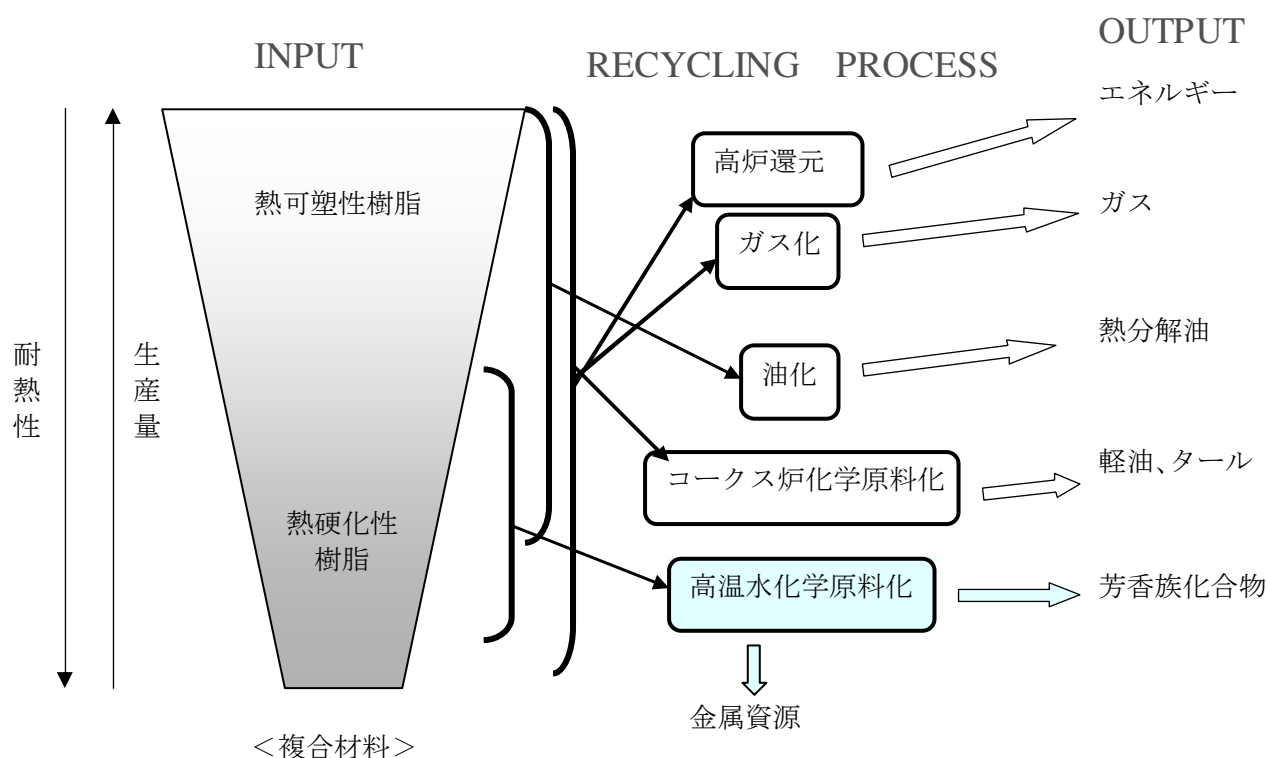


図1 廃プラスチックの各種ケミカルリサイクリングプロセスにおける原料と生成物

本研究では、高温水中における廃プラスチックの分解反応の機構についてさらに知見を得ることを目的とし、フェノール樹脂よりも水酸基が少なく電気絶縁性や耐薬品性に優れたキシレン樹脂の高温水中における反応について、詳細な検討を行った。

### 2. 実験方法

反応には、急速昇温・降温可能な内容積 10ml のチュービングポンプ式オートクレーブを用い、300℃~430℃で1~10時間反応後、GCやGC/MSで定性・定量を行った。キシレン樹脂としては、下記に示すように、構造や分子量の異なる3種類のキシレン樹脂A、B、C(プレポリマー)を用いた。

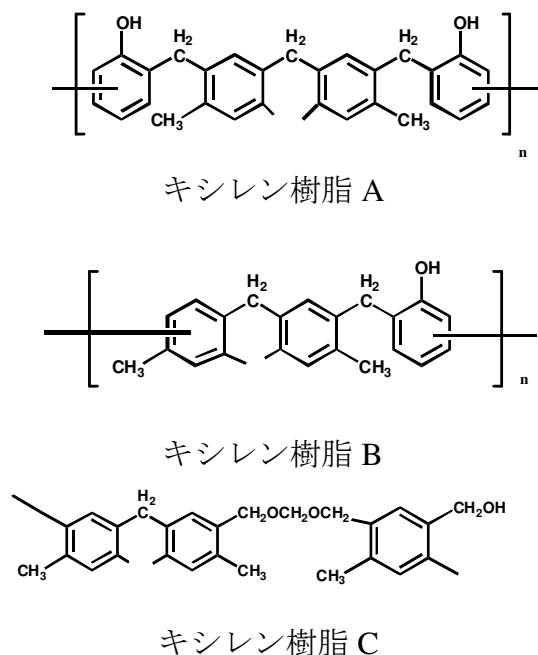


図 2 キシレン樹脂 A、B、C の構造

### 3. キシレン樹脂の反応において得られる芳香族化合物

キシレン樹脂 A を 430℃ の超臨界水中で 1 時間反応させたところ、下記に示すように、フェノールやクレゾール類、ジメチルフェノール類およびアルキルベンゼン類の生成が確認された。これらは、フェノール樹脂[7]、ポリカーボネート樹脂[8]、エポキシ樹脂および PEEK 樹脂 (ポリエーテルエーテルケトン樹脂) やそれらのモデル化合物の反応[9, 10] で得られた生成物と同一であり、反応においては、架橋結合が効率的に切断されていることを示している。

キシレン樹脂 A の反応における主生成物は、表 1 に示すようにフェノールやクレゾール類だった。

キシレン樹脂 B および C の反応でも同様な生成物が得られた。しかし、表 1 に示すように、テトラメチルベンゼンやトリメチルベンゼンなどのアルキルベンゼン類が主生成物であった。

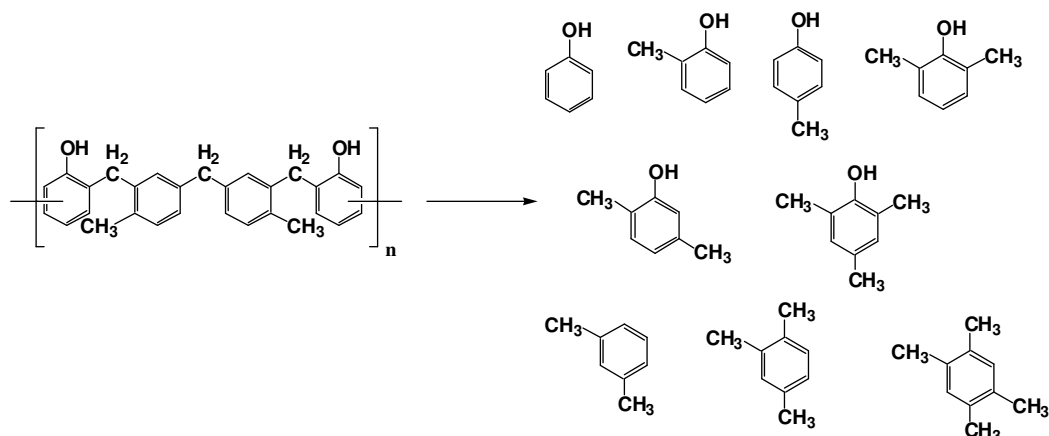


図 3 キシレン樹脂 A の反応において確認された分解生成物

表 1 キシレン樹脂 A、B、C の反応 (430℃、1 時間) において確認された生成物の収率

キシレン樹脂	収率 (%)					計
	フェノール	クレゾール類	ジメチルフェノール類	アルキルベンゼン類		
A	2.9	4.3	2.6	0.8		10.6
A <sup>a</sup>	3.7	5.9	3.3	1.4		14.3
A <sup>b</sup>	6.8	7.5	2.9	0.9		18.1
B	0.7	3.0	1.3	4.9		9.9
C	0.0	0.7	0.3	6.1		7.1

a 塩化ナトリウムを添加、 b 炭酸ナトリウムを添加、

#### 4. キシレン樹脂の分解反応における反応条件の影響

キシレン樹脂 A について、反応時間を 1 時間とし、温度や溶媒など多様な条件で処理した際の結果を図 4 に示す。分解反応は、350℃以上で確認された。1-メチルナフタレンは、430℃前後の温度でも熱的に安定とされる溶媒であり、1-メチルナフタレン中では、熱分解反応のみが起きていると考えられる。水のみを溶媒として用いた反応において確認された生成物の全収率は、1-メチルナフタレン中における生成物の収率と同様であったことから、水のみ条件では主に熱分解反応で分解が進行していることが示唆された。またこの際には、溶媒に不溶な固体状成分の生成が確認された。

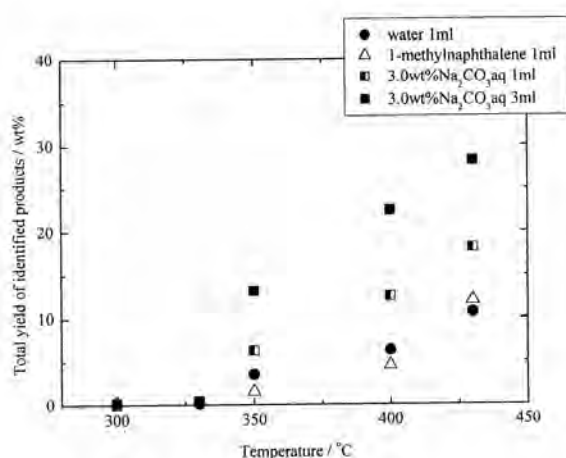


図4 キシレン樹脂 A の分解反応における反応温度および溶媒の検討

一方、フェノール樹脂の分解反応においては炭酸ナトリウムの添加により反応が促進される事が確認されている。そこでキシレン樹脂 A の反応においても炭酸ナトリウムの添加を試みたところ、収率の増加が確認された。このことよりイオン反応の進行が示唆された。塩化ナトリウムの添加も収率の増大に効果があったが、炭酸ナトリウムの添加ほどの効果はなかった。

さらに、反応器中の水の量を 1ml から 3ml に増やすことで収率の増大が確認されたが、これは圧力効果と考えられる。

またキシレン樹脂 A の 430℃の反応において反応時間を 10 時間まで長くしたところ、同定された生成物の収率は 10.6% から 23.0% へと大きくなった。しかし、5 時間以降の変化は小さかった。炭酸ナトリウムを添加した場合には、3 時間の反応で 26.5% に達し、それ以上反応時間を長くしても収率の増大は観察されなかった。一方、オートクレーブ中への水の添加量を増やし、炭酸ナトリウムを添加することで、最大収率は 37.8% に達した。

反応条件の温和化を念頭に、キシレン樹脂 A について 300℃ から 400℃ での反応を多様な条件で行った。330℃ までの反応温度では、炭酸ナトリウムを添加することで反応の進行は観測されたものの、生成量は僅かであった。水のみの場合、350℃ 及び 400℃ の反応で収率

は 3.5% および 6.4% であったが、炭酸ナトリウムを添加することで、それぞれ 6.5% および 12.4% に増大した。

#### 5. キシレン樹脂の分解反応機構

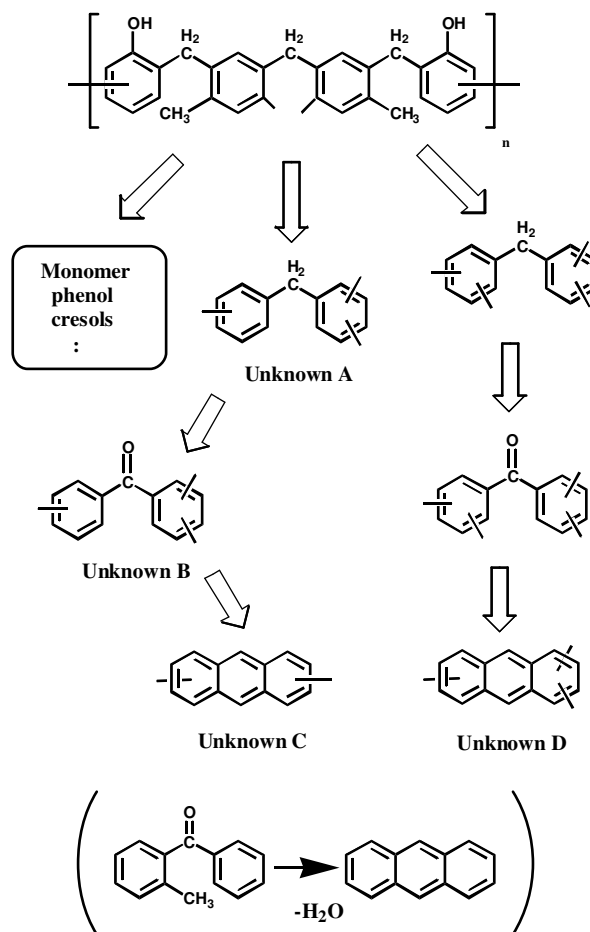


図 5 キシレン樹脂 A の分解反応

GC/MS における未同定の生成物として、ジフェニルメタン系、ベンゾフェノン系およびアントラセン系の化合物の生成が示唆された。これら生成物の収率の温度や反応時間に伴う変化より、図 5 に示すように、「ジフェニルメタン系化合物の酸化によるベンゾフェノン系生成物の生成」、「ベンゾフェノン系生成物の分解」と「アントラセン系化合物への縮合」、などの反応が逐次的に進行している事、および炭酸ナトリウムの添加は、ベンゾフェノン系生成物の生成に関与している事が示唆された。

#### 6. おわりに

超臨界状態を含む高温水中において、メチレン結合によって架橋されたキシレン樹脂がその構成単位であるフェノール、クレゾール類、アルキルベンゼン類などに効率よく分解される事が確認された。

水は熱的に安定な物理的溶剤であり、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂は、高温水中で熱分解反応を起こすことが確認されている[11, 12]。一方、芳香族ユニットが

Published by FSRJ (Research Association of Feedstock Recycling of Plastics, Japan)

メチレン鎖やエーテル鎖等で架橋された耐熱性樹脂も、高温水中ではその架橋部分のみが効率よく分解されるが、水酸基等の置換基効果が大きいことが、本研究で明らかになった。

#### 参考論文

- [1] 梶光雄, FSRJ News, 10, 6 (2003).
- [2] H. Tagaya, Y. Suzuki, J. Kadokawa, M. Karasu, K. Chiba, Chem. Lett., 47 (1997).
- [3] H. Tagaya, Y. Suzuki, T. Asou, J. Kadokawa, K. Chiba, Chem. Lett., 937 (1998).
- [4] Y. Suzuki, H. Tagaya, T. Asou, J. Kadokawa, K. Chiba, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1391 (1999).
- [5] 多賀谷英幸, 門川淳一, ケミカル・エンジニアリング, 44, 685 (1999).
- [6] 岡島いずみ, 佐古猛, FSRJ News, 8, 5 (2002).

[7] H. Tagaya, Y. Suzuki, N. Komuro, J. Kadokawa, J. Mater Cycles Waste Manag., 3, 32 (2001).

[8] H. Tagaya, K. Katoh, J. Kadokawa, K. Chiba, Polymer Degradation and Stability, 64, 289 (1999).

[9] H. Tagaya, Y. Shibasaki, C. Kato, J. Kadokawa, B. Hatano, J. Mater Cycles Waste Manag., in press.

[10] Y. Shibasaki, T. Kamimori, J. Kadokawa, B. Hatano, H. Tagaya, Polymer Degradation and Stability, in press.

[11] 安藤快, 門川淳一, 多賀谷英幸, マテリアルライフ学会誌, 13, 79 (2001).

[12] Z. Dai, B. Hatano, J. Kadokawa, H. Tagaya, Polymer Degradation and Stability, 76, 179 (2002).

---

\* E-mail: tagaya@yz.yamagata-u.ac.jp,  
Tel: 0238-26-3115, Fax: 0238-26-3413