

# 超臨界水中におけるプラスチックおよび そのモデル化合物の分解反応

○加藤千恵、門川 淳一、多賀谷英幸 (山形大工)

当研究室では、超臨界水の優れた性質(有機溶媒的な性質・高温でも安定な媒体)を利用して、プラスチックの分解反応を試み、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂が超臨界水中で分解されることを見出した。そこで、フェノール樹脂の分解反応メカニズムについて基礎的知見を得るため、モデル化合物の反応を行ったところ、水酸基の存在がメチレン鎖の開裂に関与していること、さらに水の化学的関与により分解反応が進行していることが示唆された。これらの知見を基に、フェノール樹脂と同様にメチレン鎖を有するエポキシ樹脂及びキシレン樹脂が超臨界水中で分解し、フェノールなどの構成単位が得られることを確認した。

## 1. 緒言

水は臨界点(374.2°C・22.1MPa)に近づくにつれ、誘電率が低下するため有機溶媒的な性質をもち、イオン積が増大するため高い温度でも安定で効果的な反応場が得られる。この超臨界水の特性をプラスチックの分解反応に応用し、モノマー化や油化を行った報告があるが、従来、熱可塑性樹脂が中心であった。当研究室では、リサイクルが難しいとされる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、熱的に安定であるメチレン鎖で架橋している。本研究では、フェノール樹脂の分解反応メカニズムについて基礎的な知見を得ることを目的とし、メチレン鎖を有するモデル化合物について超臨界を含む高温水中での反応を試みた。また、得られた知見をもとに、同様なメチレン鎖を有するエポキシ樹脂及びキシレン樹脂について超臨界水中での反応を試みた。

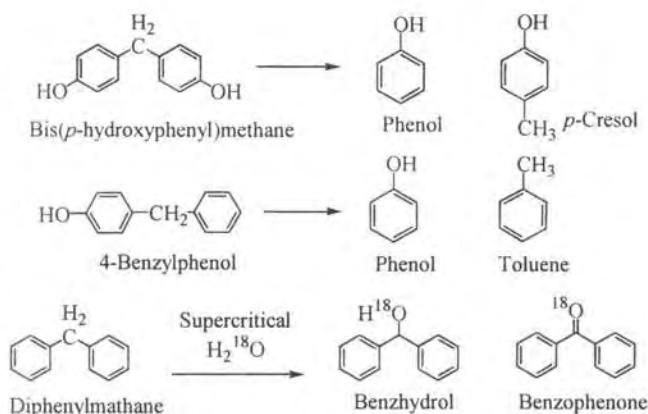
## 2. 実験

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を用いて反応を行った後、分析を行った。なお、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びキシレン樹脂は共に企業から供与されたもので詳細は不明である。エポキシ樹脂は、焼成(900°C5 時間保持)の結果より、含有樹脂量が 25wt%以下であることが明らかとなった。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 フェノール樹脂モデル化合物の反応

メチレン鎖を有するフェノール樹脂モデル化合物として、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン、4-ベンジルフェノール、ジフェニルメタンを超臨界水中で反応をさせた。その結果、水酸基を有するモデル化合物は、メチレン鎖が容易に分解し、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メタンでは、430°C, 1 時間で、フェノールの収率は



25.8%、*p*-クレゾールの収率は 19.1%となり、4-ベンジルフェノールでは、フェノールの収率は 7.9%でトルエンの収率は 4.1%であった。一方、ジフェニルメタンの反応を行った結果、ベンゾフェノンとベンズヒドロールの生成が確認され、総収率は 3.2%であった。反応は不活性雰囲気下で行っているため、ベンゾフェノンやベンズヒドロールへの酸化反応では、水が酸素源になっていると考えられる。よって、メチレン鎖の切断に水が化学的に関与していることが確かめられた。メチレン鎖の開裂と反応性が水酸基の数に関係しており、置換基の存在が反応に関与していると考えられる。

反応中間体となるベンズヒドロールを出発物質として反応を行った結果、430°C、1時間の条件で、ジフェニルメタン 37.3%とベンゾフェノン 47.6%が生成した。一方、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液中では、ジフェニルメタンの収率は 6.9%に抑えられベンゾフェノンが 69.6%に達することが確認された。アルカリを添加することによりベンゾフェノンへの反応が促進されたことから、アルカリの添加により脱酸素反応が抑制されたと推測される。

4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンを超臨界水中で反応を行った。430°C、1時間で、フェノールの収率は 130%、アルカリ添加では、180%となった。しかし、ベンゾフェノンの反応では、原料が回収されるのみで生成物は確認されなかった。このことから、分解反応に対する水酸基の効果が考えられる。しかし、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メタンでは、*p*-クレゾールの生成が確認されることから、メチレン鎖の開裂メカニズムが幾つか考えられる。

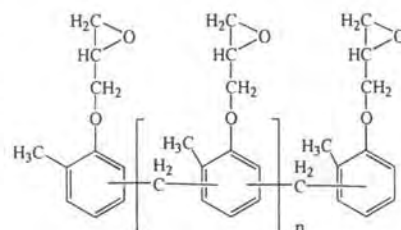
どのモデル化合物の反応結果でも、アルカリ添加により収率が大きくなったことから、アルカリ添加が分解反応の促進に大きな役割を果たしていると考えられる。

### 3. 2 プラスチックの反応

モデル化合物で得られた知見を適用し、フェノール樹脂と同様にメチレン鎖を有するエポキシ樹脂とキシレン樹脂について超臨界水中での反応を試みた。

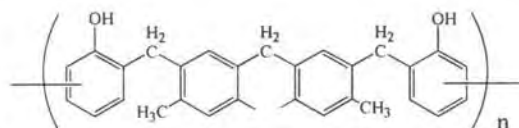
#### 3. 2. 1 エポキシ樹脂の反応

超臨界水中でエポキシ樹脂の成形材料を反応させた結果、フェノール、*o*-および *p*-クレゾール、2,5-,および 2,6-ジメチルフェノールの生成が確認された。アルカリ化合物(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を添加することによって反応の促進が見られ、アルカリ添加によって、成形材料中に含有されている樹脂(25%以下)の半分以上を構成単位に分解することができた。



#### 3. 2. 2 キシレン樹脂の反応

超臨界水中でキシレン樹脂プレポリマーを反応させた結果、フェノール、*o*-および *p*-クレゾール、2,5-,および 2,6-ジメチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノールなどのフェノール類の他に、*m*-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼンの生成が確認された。430°C、1時間の反応で、総収率が 15.3wt%となる一方、炭化物が確認された。



## 4. 結論

超臨界水中におけるモデル化合物の反応から、水酸基またはメトキシ基の存在がメチレン鎖の開裂に影響を与えること、および水の化学的関与が明らかにできた。また、フェノール樹脂と同様に、熱硬化性樹脂であるノボラック系エポキシ樹脂やキシレン樹脂が超臨界水中で分解し、フェノールなどの構成単位が得られることが分った。