

かとう ちえ 加藤千恵、こがわ ともみ 〇古川友美、かどかわじゅんいち 門川 淳一、たがや ひでゆき 多賀谷英幸 (山形大工)

廃プラスチック処理が大きな社会問題になる中で、環境保全と廃炭素資源の有効利用の立場から効果的なりサイクル技術の開発が望まれている。当研究室では、熱的に反応性が低いフェノール樹脂が超臨界水中で容易に分解することを見出しているが、さらにエポキシ樹脂が超臨界状態を含む高温水中で分解することを見出した。

アルカリの添加や溶媒量の変化など、反応条件によって反応の促進が見られ、成形材料中に含有されている樹脂の半分以上を構成単位に分解できることが確認された。また、温和な条件でも高収率で分解することを確認した。

### 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、熱的に安定であるメチレン鎖で架橋している。本研究では、フェノール樹脂やエポキシ樹脂を超臨界及び亜臨界水中で反応させ、モノマーなどの有用物質への分解反応を試み、基礎的知見を得た。

### 2. 実験

試料(0.1g)と水(1~3ml)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入れ、アルゴン置換後サンドバス中において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、アセトン溶媒・標準物質(ナフタレン・ジフェニル)を加え、GC/MS 及び GC で定性定量を行った。なお、フェノール樹脂とエポキシ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。

### 3. 結果及び考察

反応温度 300~430°Cの亜臨界から超臨界の水中でフェノール樹脂および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,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(Fig.1 および 2)。エポキシ樹脂には、ビスフェノール A 系やノボラック系などがあるが、この反応において、ビスフェノール A やイソプロピルフェノールが生成されなかったことから、ノボラック系の樹脂であると考えられる。

#### 3. 1 添加剤の効果

Fig.1 および 2 に示すように、430°C,1 時間の反応において、アルカリ化合物( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )を添加することによって反応の促進効果が見られた。フェノール樹脂では、総生成物収率は水溶媒のとき

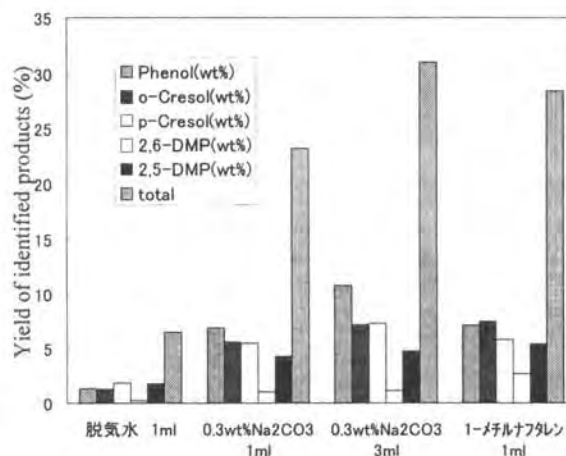


Fig.1 Reaction of Phenol resin at 430°C for 1h

よりも3-4倍大きくなった。エポキシ樹脂では大きな効果は見られないが、溶媒の量を3mlにすることで2倍に収率が上がった。しかし、アルカリの濃度と溶媒の量を変えると収率が增加する一方で、水溶媒のみでは水の量を大きくしても効果は見られなかった。このように、アルカリ添加による反応で、成形材料中に含有されている樹脂(フェノール樹脂は50%以下、エポキシ樹脂は25%以下)の半分以上を構成単位に分解することができた。

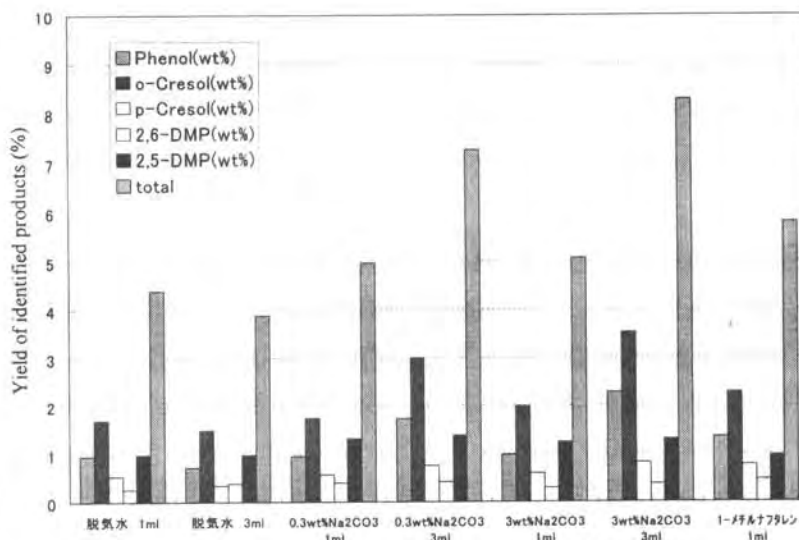


Fig.2 Reaction of Epoxy resin at 430°C for 1h

### 3. 2 温度の効果

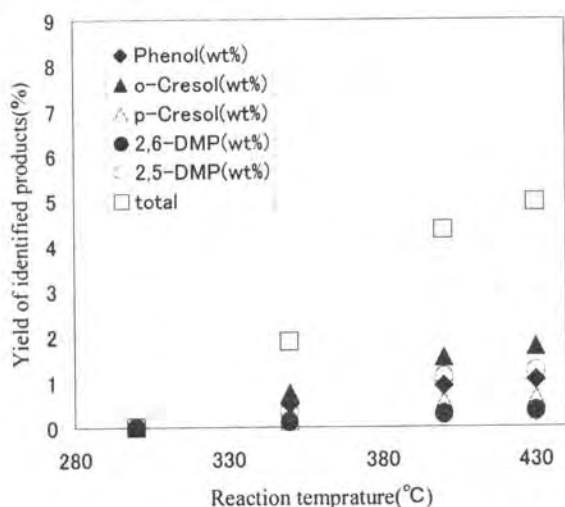


Fig.3 Reaction of Epoxy resin in water for 1h

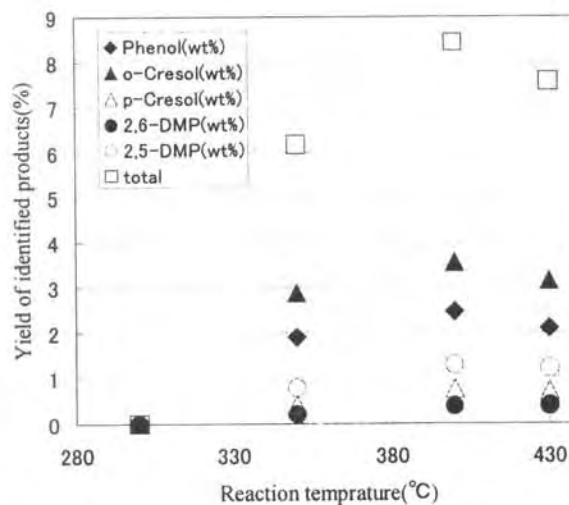


Fig.4 Reaction of Epoxy resin in 0.3wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>aq 3ml for 1h

Fig. 3 及び 4 に示すように、エポキシ樹脂の反応において、水のみ、アルカリ添加のどちらの溶媒条件でも、350°C以上では、フェノール、*o,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。しかし、300°Cでは反応時間を10時間に延長しても分解反応が確認されなかった。また、水のみでは430°C,3時間で確認された化合物の収率は5%前後であったのに対し、アルカリを添加することで350°C3時間、400°C1時間で収率は9%前後と高くなった。アルカリの添加および溶媒量を大きくすることで反応が促進され、より温和な条件で高収率で分解することが確認された。

### 4. 結論

反応温度 350~430°Cの亜臨界から超臨界の水において、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂やノボラック系エポキシ樹脂の成形材料が分解し、フェノール類が生成されることが分った。