

(山形大・工) ○上森貴洋・柴崎陽子・波多野豊平・幅上茂樹・多賀谷英幸*

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分解される事が確認され、生成物の収率は、炭酸ナトリウムを添加することで 37.8% に達した。また生成物の収率は、350℃ という比較的低い温度でも炭酸ナトリウムを添加することで 16% 以上となった。高温水中における分解反応においては、熱分解反応のほか、メチレン鎖の酸化やそれに続く分解が起きている事が示唆された。

1. 緒言

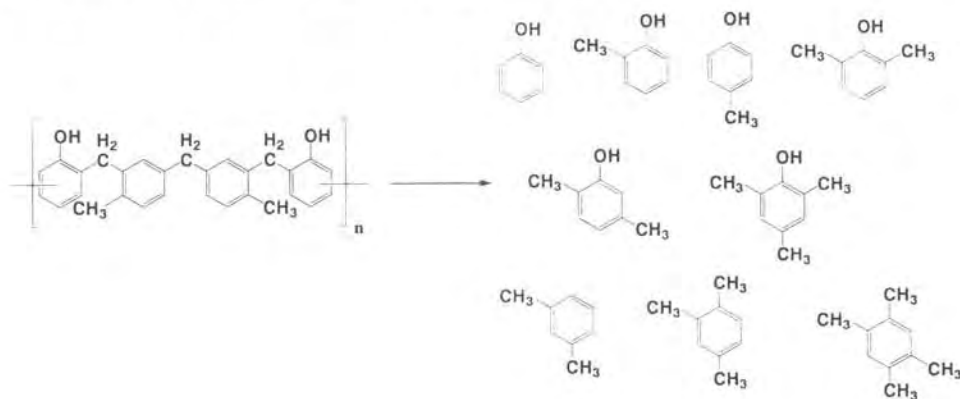
メチレン鎖やエーテル鎖で芳香族ユニットが架橋結合されたプラスチック化合物は、熱的に安定であることが知られている。一方、当研究室では、超臨界状態を含む高温水中において高分子状化合物などの分解反応が効率よく進行する事を見出し、報告してきた [1] ~ [3]。これらの中には、メチレン鎖で架橋されたフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が含まれる。本研究では、高温水中における廃プラスチックの分解反応の機構についてさらに知見を得ることを目的とし、フェノール樹脂よりも水酸基が少なく電気絶縁性や耐薬品性に優れたキシレン樹脂の反応について、詳細な検討を行った。

2. 実験

反応には、急速昇温・降温可能な内容積 10ml のチューピ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。プラスチック化合物としては、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。

3. 結果と考察

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、フェノールやクレゾール類が主生成物だった。430℃ 前後の温度でも熱的に安定とされる 1-メチルナフタレン中における反応でもほぼ同様な生成物であったことから、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。また高温水中の反応では溶媒に不溶な固体状成分の生成が確認された。



キシレン樹脂 B および C の反応でも同様な結果となったが、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として得られた。

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 ^a	3.7	5.9	3.3	1.4	14.3
A ^b	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、

フェノール樹脂の分解反応は炭酸ナトリウムの添加により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、表 1 に示すように収率の増加が確認され、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効果があったが、炭酸ナトリウムほどではなかった。

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% へと大きくなったが、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効果は無かった。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収率は 37.8% にまで増加した。

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℃ での反応を試みた。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。

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、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。

参考文献

- [1] Y. Suzuki, H. Tagaya, T. Asou, J. Kadokawa, K. Chiba, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1391 (1999).
- [2] Z. Dai, B. Hatano, J. Kadokawa, H. Tagaya, Polymer Degradation and Stability, 76, 179 (2002).
- [3] Z. Dai, B. Hatano, H. Tagaya, Polymer Degradation and Stability, 80, 353 (2003).

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