

高分子化合物の分解による資源循環再利用に関する研究

Study on the degradation of high polymers for recycling of resources

代表研究者	東京大学工学部教授	神谷佳男	
	Prof., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo	YOSHIO KAMIYA	
協同研究者	東京大学工学部助教授	二木鋭雄	
	Assoc. Prof., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo	ETSUO NIKI	
	東京大学工学部助手	太田裕之	
	Assist., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo	HIROYUKI OHTA	
	東京大学工学部技官	小方英輔	
	Res. Assist., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo	EISUKE OGATA	

The degradation of several polymers has been studied aiming at recycling use of hydrocarbon resources. In the first year of the two years project, the thermal decomposition of polystyrene and polypropylene were carried out in both bulk and solution. In the second year, we have extended the study to thermal decomposition and hydrocracking of oxygen containing polymers such as phenolic resin, polycarbonate, and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) in the presence and absence of solvent.

1) Polystyrene was decomposed over the temperature range from 280°C to 440°C under nitrogen atmosphere. The analysis by gel permeation chromatography showed a marked decrease in molecular weight from initial 200,000 to ten thousands. In addition, the products with a molecular weight of several hundreds were also formed. With increasing reaction temperature and time, the low molecular weight fractions increased and no high molecular weight fractions were observed when polystyrene was decomposed at 400°C in 1 hour.

2) Polypropylene was found to be less readily decomposed than polystyrene and little decomposition occurred below 400°C. In a bulk decomposition at 400°C in 1 hour, more than 60 low molecular weight products were observed by gas chromatography, which decreased to less than 30 when decomposed in tetralin. This implies the formation of olefins in the absence of hydrogen donor, which was ascertained from IR analysis.

3) The thermal decomposition of novolak for 1 hour gave aromatic compounds in 55 and 91% yields at 400°C and 435°C respectively. The crosslinked phenolic resin was more stable and gave aromatic compounds in 33, 61 and 93% yields respectively in 1 hour at 400°C, 435°C and 450°C. Phenol and cresol were obtained as major products from novolak, while cresol was recovered predominantly from crosslinked phenolic resin. In tetralin, the decomposition proceeded straightforward, but some aromatic substitution and discoloration were observed in α -methylnaphthalene solvent. Small accelerating effect of hydrogen was observed.

4) The rate of thermal decomposition of polybisphenolcarbonate in tetralin increased with increasing temperature and at 435°C it was decomposed completely in 1 hour to the compounds having a molecular weight below 1000 and gave aromatic compounds in 93% yield. In α -methylnaphthalene solvent, the yield of aromatic compounds was small, the aromatic substitution and discoloration being important reactions. In the absence of solvent, much CO₂ was found but the yield of aromatic compounds was small. The decomposition was suppressed under high pressure of nitrogen as well as hydrogen.

5) The decomposition of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) in tetralin proceeded smoothly above 400°C and at 435°C it was decomposed completely in 1 hour to the com-

pounds with molecular weight smaller than 1,000. Since only a small amount of products with medium molecular weight was obtained, it was assumed that the decomposition took place from the chain end to give cresol exclusively. In α -methyl-naphthalene, depolymerization was observed but some aromatic substitution was also observed. In the absence of solvent, the rate of decomposition was slow but dimethylphenol monomer was recovered as major products. The iron catalyst supported on strong acid $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ was most effective in the hydrocracking and it gave dimethylphenol in high yield and suppressed discoloration.

For all cases, it was found that the hydrogen donor solvents, especially tetralin, were quite effective in the thermal decomposition to obtain hydrocarbon fuels.

研究目的

本研究は廃棄プラスチックの有効利用を目的とし、プラスチックを分解して資源の循環有効再利用することによって環境汚染防止をはかろうとするものである。また、それと同時に分解反応の諸因子を詳しく検討し、さらに複雑でより高次の高分子化合物である石炭の液化反応のモデル反応として検討することにある。

すなわち、石油化学製品である種々のプラスチックは年々増産されているが、その約半分は短期使用製品であり、多くは1~2年以内に廃棄される。貴重な資源になるこの廃棄プラスチックの大部分は、焼却あるいは埋立地への投棄されているが、化学原料として回収、あるいは燃料油として有効再利用することが強く望まれている。そのためは熱分解あるいは水素化分解することによって、付加価値の高い化学原料に転換して再利用することが最も有効であると考えられる。一方、埋蔵量が少なく、しかも地域的に偏在している石油に変えて、世界の広い地域に存在し、埋蔵量の多い石炭を利用しようとするのが今日の世界的な動向である。その方法としては石炭を低分子化して、石油の代替エネルギーとすることが最も有効であると考えられている。そのモデル反応として石炭と類似の構造を持つプラスチックの低分子化に大きな関心が持たれている。これらの諸情勢を考慮しながら、プラスチックとしてポリスチレン、ポリプロピレン、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイドなどと、それらの類似の低分子化学的分解・低分子化を明細に検討した。

研究成果

1. ポリスチレンの分解

熱可塑性の汎用プラスチックであるアタクチックポリスチレン(分子量約20万)30gをオートクレーブ(sus 316, 90 ml)に充てんし、窒素ふんい気下で280~400°Cの比較的温和な条件下で熱分解を行なった。ガス状炭化水素の生成は非常に少なかったが、その中ではメタンが相対的に多く生成した。エタンの生成は微量で、 C_3 以上の生成は認められなかった。生成物の大部分は低温においては固体であったが、反応温度の上昇とともに高粘性の液体となり、400°Cで1時間熱分解すると低粘性の液体となった。しかしながら温度が高くなるとともに着色が著しくなり、低温での淡褐色から400°Cでは黒褐色となった。生成物のゲル・パーミューション・クロマトグラフィ(GPC)による分子量分布の測定を行なった一例を図1に示す。いずれの場合においても、分子量約1万以上の高分子量領域と数百以下の低分子量領域の二つに分割され、分子量数百から約1万までの中間領域のものはほとんど生成しなかった。すなわち、反応温度を高くするか、反応時間を長くすることによって、高分子量領域のポリマーは分子量20万から数万へ移動しながら減少し、分子量数百以下のものが増加し、400°Cで1時間の反応で高分子量領域のものは完全に消滅した。本実験は密閉系オートクレーブ中で行なったため、反応の進行とともに蒸気圧が徐々に高くなったが、ベンゼン環を3個有する芳香族炭化水素が最も多く生成し、ベンゼン環2個、1個と順に少なくなった。さらに反応が進行すると単環の芳香族化合物へと分解し、その中ではトルエン、エ

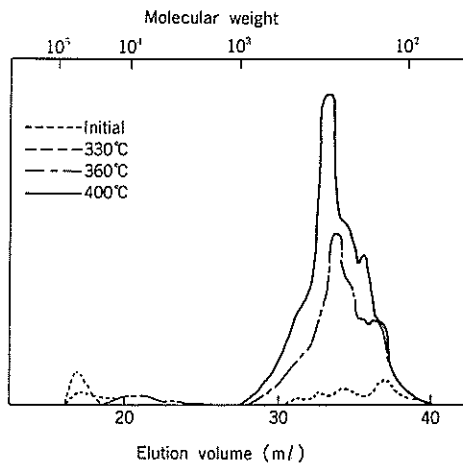
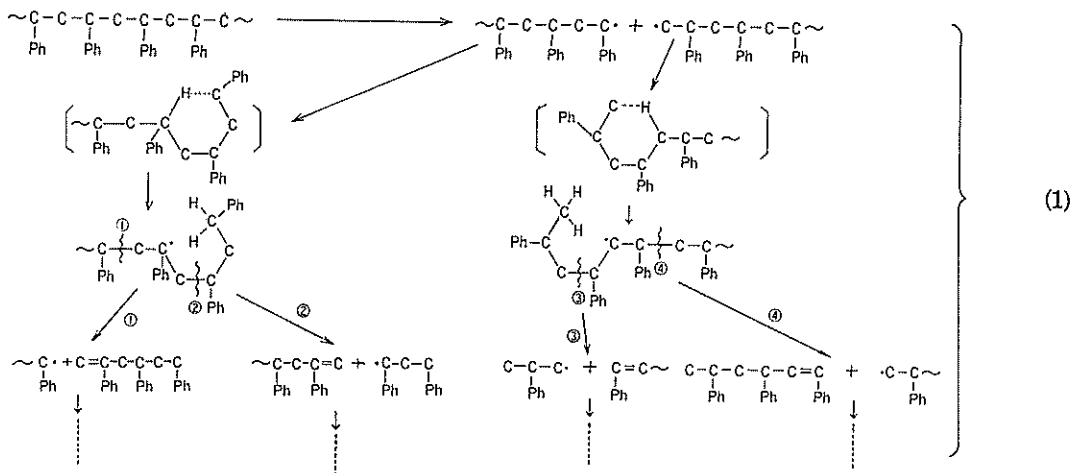


図 1. ポリスチレン熱分解生成物の分子量分布に及ぼす反応温度の影響

テルベンゼン、スチレン、ベンゼンが多い。これらのことから、ポリスチレンの熱分解反応は、長いポリマー鎖の C-C 結合のランダム切断ではなく、(1) 式に示すいわゆる back-biting 反応によって分解反応が進行することを示している。

ポリスチレンの熱分解生成物の分子量分布に及ぼす溶媒の影響の一例を図 2 に示す。(2) 式に示すように、他に水素を与えて、それ自身も安定な



化合物となることができるテトラリン溶媒中での反応生成物は、淡黄色透明な液体であり、分子量

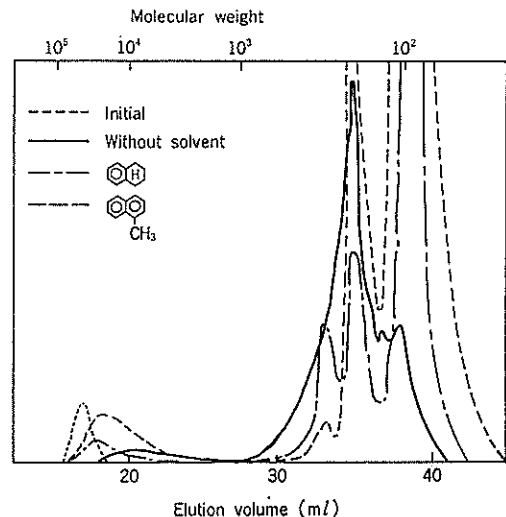


図 2. ポリスチレン分解生成物の分子量分布に及ぼす溶媒の影響 (360°C, 1 hr)

低下はわずかに抑制されたが、不飽和結合の生成が少なかった。すなわち、ポリマーの分解によって生成したラジカルがテトラリンから水素を引き抜いて安定な炭化水素となる。一方、水素を引き抜かれたテトラリンはナフタリンになって安定化するため副反応が少なく、不飽和側鎖が少ないと考えられる。テトラリン溶媒中での分解生成物の低分子量領域と高分子量領域の生成比を表 1 に示す。テトラリンと類似の分子構造を有しているが、水素供与性のない α -メチルナフタリンを溶

表 1 低分子量と高分子量の生成比に及ぼす温度の影響, 1時間

反応温度 (°C,)	280	300	330	360	400
低分子量領域	0.025	0.051	0.119	0.490	∞
高分子量領域					

媒としての分解反応では, 生成物は黒褐色に着色し, 分解して生成したラジカルへの付加が多く認められ, 不飽和結合も多く残存した。また, 反応系を不活性ガスの窒素で加圧すると分解反応が若干抑制されることを認めた。このことは分解生成した低分子量化合物が, 気相への蒸発が抑制されて, 再結合するため低分子化が遅くなったものと考えられる。

結局ポリスチレンの分解は, C-C 結合が切れやすいところからランダムに切断されて数万の分子量まで低下し, それが分解し始めると back-biting によって低分子量領域まで速く分解するため, 数百から約 1 万までの中間分子量領域のものが生成しない。さらに反応が進行すると単環芳香族化合物に分解される。

分解生成物中に不飽和の側鎖を持った芳香族化合物が存在すると重合を起こしやすく, 酸化反応を受けやすい。それを防止するには, 不飽和側鎖をもたない生成物であることが重要であり, そのためにはテトラリンのような水素供与性溶媒中で反応させるのが有効である。

2. ポリプロピレンの分解

アタクチックポリプロピレンをオートクレーブに充てん後脱気し, 減圧下でゆっくり昇温して圧の上昇を測定すると, 低分子量炭化水素への分解速度の目安が得られる。それによると, 400°C 以下では大きな圧上昇は認められないが, 420~430°C になると急激な圧上昇が観測された。すなわち, 400°C 前後までは分解・低分子化は遅いが, 430°C 前後では著しく分解され, 低分子化が速いことが明らかとなった。

分子量約 10,000 のポリプロピレンの 330°C ににおける 1 時間の反応ではあまり分解されず, 分子量低下も少ない。400°C の反応では 10 分間に約 1 気圧の内圧の上昇が認められ, 1 時間後の生成物は半透明の固体から, 淡黄色の液状物質に変化

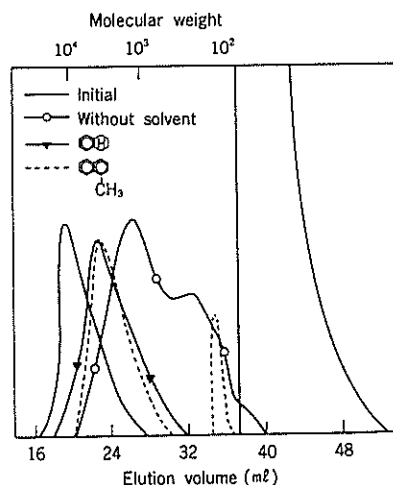


図 3. ポリプロピレンの分解生成物の分子量分布に及ぼす溶媒の影響 (400°C, 1 hr)

していた。この生成物のガスクロマトグラフィー (GC) による分析から, 炭素数 20 以下のものでも少なくとも 60 種類以上の生成物から成っていることが認められた。また, ポリスチレンに比べて, 分解速度が小さいことが明らかとなった。

図 3 に示す GPC 分析から, 溶媒が存在することによって分解速度が減少し, 低分子化が抑制されることが明らかとなった。すなわち, 最も低分子化されたのは無溶媒反応であり, 広い分子量分布を示した。次に α -メチルナフタリンであり, 最も低分子量化されなかったのはテトラリン溶媒中での反応であった。このことは表 2 に示す GC 分析結果からも, 裏づけられた。低分子化合物の生成としては $C_6 \sim C_9$ のものが比較的多く, 無溶

表 2. ポリプロピレンの熱分解における溶媒効果, 400°C, 1時間

溶 媒	なし	テトラリン	α -メチルナフタリン
生成物の炭素数, wt%			
~ 5	3.88	1.71	3.28
6~ 9	21.53	7.84	11.39
10~13	8.46	9.07	2.64
14~20	8.16	3.41	5.34
計	42.03	22.03	22.65
溶媒の減少量, wt%	—	0.64	5.02

媒反応においてそれが特に顕著であった。また、テトラリンの減少量に対して、水素供与性のない α -メチルナフタリンの減少量が多かった。これは熱分解によって生成したラジカルが溶媒の α -メチルナフタリンに多く付加したためと考えられる。水素供与性のテトラリン溶媒存在下における分解反応生成物のGC分析では、そのピーク数(成分数)は無溶媒、あるいは α -メチルナフタリン溶媒存在下での反応生成物の成分数の半分以下に減少し、テトラリンは脱水素されてナフタリンが多く生成した。生成物のIRおよびNMR分析の結果、前者の場合には二重結合を有する化合物が少なく、後者の場合には多く含まれていた。また、無溶媒反応生成物をアダムス触媒(PtO_2)存在下で水素化すると、二重結合が減少し、GCによる成分数も減少した。これらのことから、テトラリン溶媒下での反応はプラスチックの分解によって生成したラジカルがテトラリンから水素を引き抜いて安定化するために二重結合が少なくなり、反応中における系内のラジカル濃度が少なくなるため、反応速度が若干小さくなったものと考えられる。無溶媒分解反応において、反応に対して不活性な窒素ガスで加圧(反応時 $\sim 220 \text{ kg/cm}^2$)することにより分解反応は促進され、生成物中の二重結合を有する化合物が減少するという

興味ある結果が得られた。

3. フェノール樹脂の分解

熱硬化性プラスチックであるフェノール樹脂は、単なる熱分解をすると 500°C 前後では約20%、 $1,200^\circ\text{C}$ という高温に加熱しても約40%気化するのみで、他は炭化してしまい、熱分解を受けにくいプラスチックであり、石炭と類似の性質を有している。この点からも興味が持たれるプラスチックである。

反応に用いたフェノール樹脂は、ノボラック系の未硬化のオリゴマー(PRaと約記、分子量;モノマーから約2万までの混合物)と、それをヘキサメチレンテトラミンで三元化した硬化樹脂

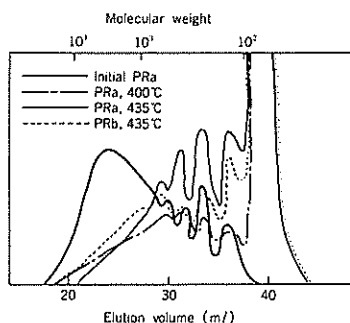


図4. テトラリン溶媒中でのフェノール樹脂の分解生成物の分子量分布

表3. フェノール樹脂の分解生成物(反応: 1時間)

フェノール樹脂	未硬化 (PRa)					硬化 (PRb)				
	400	435	380	400	420	435	450	435	435	450
反応温度 ($^\circ\text{C}$)	400	435	380	400	420	435	450	435	435	450
溶媒	THN ^{*1}	THN	THN	THN	THN	THN	THN	α MN ^{*2}	THN	THN
置換ガス (kg/cm^2)	$\text{N}_2(1)$	$\text{N}_2(1)$	$\text{N}_2(1)$	$\text{N}_2(1)$	$\text{N}_2(1)$	$\text{N}_2(1)$	$\text{N}_2(1)$	$\text{N}_2(6)$	$\text{H}_2(51)$	$\text{H}_2(51)$
収率 (%)										
ベンゼン	1.4 ₁	0.8 ₃	2.4 ₇	2.0 ₉	2.5 ₁	5.8 ₁	2.6 ₉	2.3 ₇	2.4 ₂	3.3 ₇
トルエン	0.9 ₈	1.5 ₄	0.2 ₇	0.2 ₉	0.2 ₆	0.3 ₉	2.5 ₀	0.1 ₀	0.9 ₁	1.1 ₄
エチルベンゼン	2.6 ₅	2.4 ₂	2.2 ₀	2.1 ₁	1.7 ₄	1.8 ₂	2.2 ₀	0.0 ₈	1.4 ₂	2.5 ₇
フェノール	24.8 ₉	29.9 ₂	4.1 ₉	6.6 ₈	6.8 ₉	8.1 ₁	9.1 ₄	6.8 ₁	8.5 ₀	7.4 ₄
クレゾール ^{*3}	25.4 ₃	56.3 ₉	13.9 ₃	20.7 ₈	26.2 ₃	37.6 ₈	66.7 ₅	6.8 ₃	47.4 ₅	64.0 ₀
その他	—	0.0 ₁	2.1 ₂	9.6 ₁	5.2 ₅	7.0 ₉	9.5 ₂	3.6 ₄	12.8 ₄	14.9 ₈
全収率 (%)	55.3 ₆	91.1 ₁	25.1 ₈	33.1 ₈	42.8 ₆	60.8 ₅	92.8 ₇	19.8 ₃	73.5 ₃	93.4 ₉
デカリン	—	—	~ 0	0.4	0.4	0.5	0.7	—	1.0	0.7
テトラリン	—	—	94.7	92.1	90.7	88.2	84.7	—	89.6	89.3
ナフタリン	—	—	5.3	7.5	8.9	11.3	14.6	94.2 ^{*4}	9.4	10.0

*1 THN はテトラリン, *2 α MN は α -メチルナフタリン,

*3 テトラリンからのメチルインダンを一部含む, *4 未反応の α -メチルナフタリンを示す.

(PRb と約記, 分子量; 不明) の 2 種類である。

未硬化フェノール樹脂 5g とテトラリン 30 ml を 90 ml のオートクレーブ (sus 316) に充てんし, 窒素置換後所定の温度で 1 時間反応した生成物の分子量分布を図 4 に示す。反応生成物は黄色をおびた淡褐色の液体であり, 400°C の反応では完全には液化せず, ゴム状物質が極く少量残在したが, 435°C で完全に液化し, 著しく低分子化された。単環芳香族化合物の収率と, 溶媒として用いたテトラリンの変化を表 3 に示す。それによると, 単環芳香族化合物では, フェノールとクレゾールが多く生成し, ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キシレンなどの生成は少なかった。これらのことから, メチレン基で結合されたフェノールのポリマーは, 比較的容易にメチレンとベンゼン核に切断されてフェノールとクレゾールになるが, ベンゼン核に結合した OH 基は切断されにくいことが明らかとなった。

一方, 三次元的に結合した硬化フェノール樹脂 5g とテトラリン 30 ml をオートクレーブに充てんし, 種々の反応温度で 1 時間反応した場合の液状生成物の分子量分布を図 5 に示す。反応生成物は黄色をおびた褐色であったが, 一部に未反応の固体のポリマーが残存し, その量は反応温度の上昇とともに減少し, 450°C の反応では極く微量であった。なお, 図 4 において, Elution volume

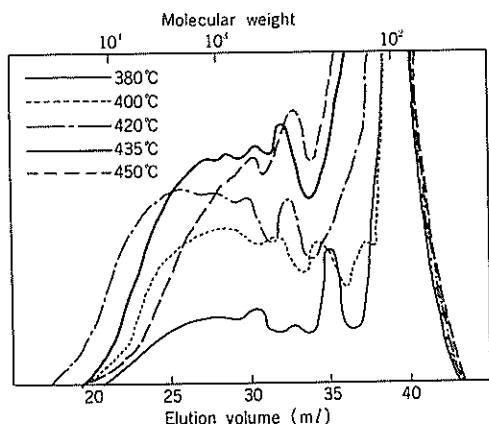


図 5. テトラリン溶媒中での硬化フェノール樹脂分解生成物の分子量分布に及ぼす反応温度の影響

29 ml のところのピークは, フェノールが 4 個メチレン鎖で結合された 4 量体であり, 31 ml のピークが 3 量体, 33 ml のピークが 2 量体, 36 ml のピークが単量体であり, それより多い Elution volume のものはベンゼン, トルエン, エチルベンゼンなどと溶媒のテトラリンである。なお, フェノール性 OH 基を有する芳香族化合物は, 水素結合して存在するため, GPC 分析では大きな分子量を有する化合物として流出されることが見いだされたが, OH 基の両隣に *tert*-ブチル基のようなバルキーな置換基を有する化合物はそのようなことが認められず, IR 分析とも一致した。図 5 に示されるように, 反応温度が 380°C では分解生成物中に占める単環化合物が相対的に多く生成したが, 反応温度の上昇に伴って高分子量領域のものが生成し, 420°C の反応で高分子量領域のものが最も多くなった。さらに高温で反応することにより高分子量領域のものが減少し, 低分子量領域のものへ分解された。このことは, 硬化フェノール樹脂は微視的には均一でなく, 橋かけ三次元化されたポリマーの末端に結合している孤立の部分が比較的低温で切断されることは未硬化フェノール樹脂の分解結果から容易に理解される。さらに反応温度が高くなると三次元化した強固な結合が切断して比較的高分子量領域のものが生成し, しいにそれが低分子量へと分解される。単環芳香族化合物の収率と溶媒の変化を示した表 3 から明らかのように, 400°C で 33%, 450°C では 93% が単環芳香族化合物として回収された。その中ではクレゾールとフェノールが多く生成したが, ベンゼン, トルエン, エチルベンゼンなどの生成は少なかった。以上の GPC および GC 分析結果から, 硬化フェノール樹脂は未硬化のものより著しく分解が困難であった。このことはヘキサメチレンテトラミンで三次元的に橋かけされたため, 分解を受けにくくなったことを示唆している。

本分解反応の溶媒として用いたテトラリンは, 400°C で 7.6%, 450°C で 14.6% もナフタリンに脱水素された。テトラリン単独の反応では 400°C で痕跡程度, 450°C で 3.5% ナフタリンに脱

水素されるのに対して、フェノール樹脂と同時に反応することにより脱水素反応が促進されたことを示している。これはテトラリンの熱分解によって生じたラジカルによるポリマーの誘発分解よりも、ポリマーの熱分解によって生成したラジカルによるテトラリンからの水素引き抜き反応が進行し、その結果、ナフタリンの生成とフェノール樹脂分解によるクレゾール、フェノールなどが多く生成するものと考えられる。テトラリン溶媒中での分解反応を水素初圧 50 kg/cm² の加圧下で行なうと、単環芳香族化合物の収率が若干増加し、GPC 分析では、より低分子側の生成物となった。これは結合解離エネルギーの大きい分子状水素からも、分解生成ラジカルが水素を引き抜くことを示しているが、その量は結合解離エネルギーの小さいテトラリンの C—H からのものより少ないことが明らかとなった。なお、本研究で取り扱った5種類のポリマー中で、水素加圧によって分解が促進されたのはフェノール樹脂のみであった。

テトラリンと類似の分子構造で液状炭化水素である α -メチルナフタリンを溶媒とした分解反応では、生成物は黒褐色に着色し、単環芳香族化合物の収率は 435°C で約 20% となり、テトラリン溶媒中での反応の 61% より著しく少なく、むしろ、無溶媒での反応と類似していた。このことは、 α -メチルナフタリンはそれ自身では水素を放出して安定化することができず、芳香核への付加

反応が起こっていることを示す。このことは GPC 分析と GC 分析からも確かめられた。このように熱分解が非常に困難なフェノール樹脂であっても、水素を供与して安定な化合物となりうるテトラリン中で分解反応を行なうことによって、安定な単環の芳香族化合物を好収率で回収することができることが明らかとなった。

4. ポリカーボネートの分解

ポリビスフェノール A カーボネートは耐熱性に優れたプラスチックであり、300°C 前後まで安

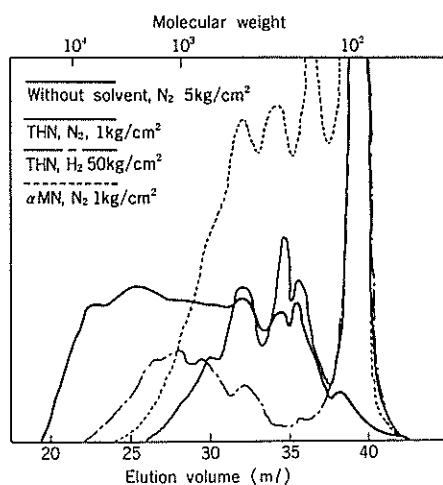


図 6. ポリカーボネートの分解生成物の分子量分布に及ぼす溶媒および加圧水素の影響 (435°C, 1 hr)

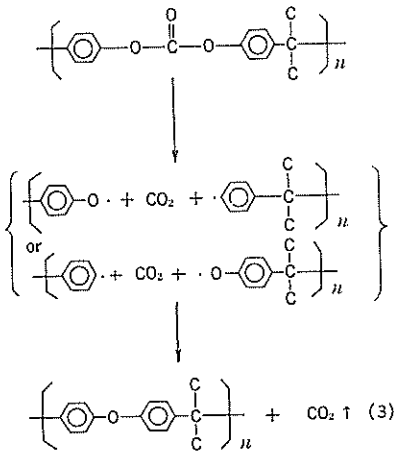
表 4. ポリビスフェノール A カーボネートの分解生成物 (反応: 1 時間)

反応温度 (°C)	360	380	400	435	435	435	435
溶媒	THN* ¹	THN	THN	THN	THN	α MN* ²	none* ³
置換ガス (kg/cm ²)	N ₂ (1)	N ₂ (1)	N ₂ (1)	N ₂ (1)	H ₂ (51)	N ₂ (1)	N ₂ (1)
収率 (%)							
ベンゼン	3.7 ₄	1.5 ₆	3.3 ₃	2.6 ₃	1.9 ₇	3.2 ₉	4.3 ₆
トルエン	0.4 ₂	0.3 ₁	0.3 ₃	0.8 ₉	1.0 ₃	0.3 ₃	0.4 ₇
エチルベンゼン	3.4 ₃	2.4 ₆	2.4 ₂	2.8 ₆	2.5 ₇	0.1 ₄	2.4 ₈
フェノール	2.7 ₈	1.6 ₉	10.4 ₆	35.0 ₃	3.8 ₁	29.1 ₂	3.4 ₆
クレゾール* ⁴	~0	4.7 ₉	11.7 ₀	47.5 ₉	35.4 ₈	6.9 ₉	2.4 ₈
その他	~0	~0	~0	3.5 ₉	~0	1.0 ₆	0.4 ₁
全収率 (%)	10.3 ₈	10.8 ₀	28.2 ₄	92.5 ₉	44.8 ₆	40.6 ₉	13.8
デカリン	~0	0.5	0.6	0.6	0.4	—	—
テトラリン	99.2	97.8	96.4	91.4	97.1	—	—
ナフタリン	0.8	1.7	3.0	8.0	2.5	94.6* ⁵	—

*¹ THN はテトラリン, *² α MN は α -メチルナフタリン, *³ none は無溶媒,

*⁴ テトラリンからのメチルインダンを含む, *⁵ 未反応の α -メチルナフタリンを示す.

定であるとされている。このポリカーボネート 30 g をオートクレーブ (90 ml) に充てんし窒素置換後、加熱昇温して 435°C で 1 時間反応すると反応圧の大きな上昇が認められ、反応終了後も多くのガス状物質を生成した。その大部分は炭酸ガスであり、反応に使用したプラスチックのカーボネート結合の約 60% に相当した。その他の生成物は黒いピッチ状物質が大部分で、少量の黒色液体が生成した。これらの生成物の GPC 分析による分子量分布を図 6 に示す。それによると分子量約 20,000 の高分子量領域から急激に立ち上がり、数百まではほぼ同じ高さの GPC 曲線を描き、広い分子量領域に分布していた。また単環芳香族化合物への回収率は、表 4 に示すように 14% 弱であり、その量はベンゼンが最も多く生成し、次にフェノール、クレゾール、エチルベンゼン、トルエンと順に少なく生成した。このように無溶媒による熱分解では、(3) 式に示すように、脱炭酸



したラジカルの再結合が多く起こるために、炭酸ガスは多く生成するが、低分子化はあまり進行せず、特に単環芳香族化合物の生成が少ないものと考えられる。一方、 α -メチルナフタリン 30 ml を溶媒としたポリカーボネート 5 g の熱分解反応では、カーボネート結合の約 41% が炭酸ガスとして脱離し、反応生成物は濃い黒褐色に着色した高粘度の液体であり、固体の残存は認められなかった。その分子量はすべて 2,000 以下まで低分子化

されており、また無溶媒よりも著しく分解が促進されている。GPC 曲線のピーク面積が最も大きかった。これはポリカーボネートの分解によって生成したラジカルへの α -メチルナフタリンの付加によるものと考えられ、表 4 に示した α -メチルナフタリンの減少量からも確かめられた。単環芳香族化合物は約 41% 回収され、フェノールが最も多く、次にクレゾール、ベンゼンの順であった。水素供与性溶媒であるテトラリン中の反応では、炭酸ガスの生成は α -メチルナフタリンの場合とほぼ同一であり、極く少量の未反応の固体が残存していたが、大部分は淡黄色の液体であったことから、低分子化以外の副反応は非常に少ないと考えられる。液状生成物の GPC 分析から、分子量数百以下のものが大部分であり、90% 以上が単環芳香族化合物として回収された。その中で多く生成したのはフェノールとクレゾールで、他の化合物の生成は少なかった。このように分解・低分子化反応を著しく促進したテトラリン溶媒中における分子量分布、および単環芳香族化合物の回収率と、溶媒の変化に及ぼす反応温度の影響をそれぞれ図 7、表 4 に示す。反応温度の上昇とともにポリマー鎖のカーボネート結合の切断が多くなり、しかもその切断はランダム的に進行していることが明らかとなった。ナフタリンの生成が多いことから、ポリマーから生成したラジカルが、テトラリンから水素を引き抜くため (2) 式の反応によって生成するものと考えられる。そのた

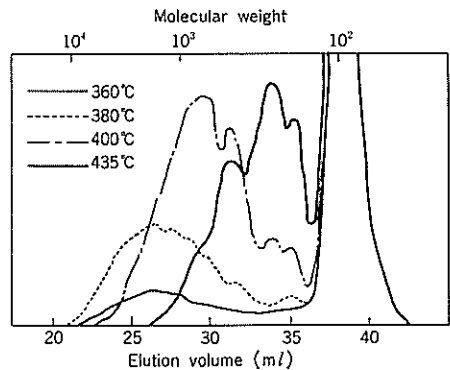


図 7. テトラリン溶媒中でのポリカーボネート分解生成物の分子量分布に及ぼす反応温度の影響

め、分解生成したラジカルは安定化して、ラジカルどうしの再結合が抑制されて分解が促進される。フェノール樹脂の分解において観測された水素加圧による促進効果は認められず、むしろ抑制された。窒素の加圧においても同様の効果が認められたことから、ポリカーボネートの分解によって生成する炭酸ガスを、これらのガスの加圧によって反応系外に飛び出すのを妨げるために、反応が抑制されることが明らかとなった。ポリカーボネート-テトラリンの反応系にアタクティックポリプロピレンを添加すると、低分子化がさらに促進されることが認められた。これはポリプロピレンの分解によって生成した活性なアルキルラジカルによる促進効果と考えられる。なお、フェノールの生成は少なく、ベンゼンやアルキルベンゼンの生成が多くなることが認められた。

5. ポリフェニレンオキシドの分解

ポリ-2,6-ジメチルフェニレンオキシドは耐熱性プラスチックとして知られているが、その分解における溶媒の影響を図8、表5に示す。無溶媒における反応生成物は真黒なタール状物質でその分子量分布は高分子量領域から広く分布していた。単環芳香族化合物としてはジメチルフェノールとベンゼンが多く生成した。 α -メチルナフタリン溶媒中の反応では、液状生成物のGPC分析からは最も低分子化され、そのピーク面積が大きかったが、単環芳香族化合物の生成は多くなかつ

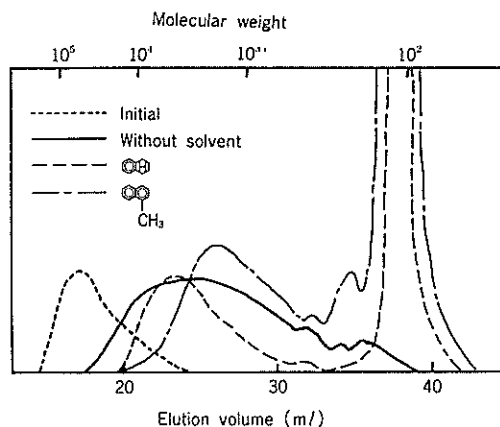


図8. ポリフェニレンオキシドの分解生成物の分子量分布に及ぼす溶媒の影響 (400°C, 1 hr)

た。その中ではベンゼンが多く、他の生成物は少なく、反応生成物は黒色高粘性の液体であった。一方、テトラリン溶媒中の反応生成物は、透明な淡黄色の液体で、 α -メチルナフタリンよりは低分子化されていなかったが、単環芳香族化合物の生成が最も多い。反応系中のポリフェニレンオキシドとテトラリンの比を変えると、テトラリンの量が少なくなるに伴って生成物は着色し、しだいに黒色となる。テトラリン溶媒中における分子量分布、および生成物に及ぼす反応温度の影響について検討した結果を図9、表5に示す。反応温度の上昇とともに分子量は低分子側へ移行し、400

表5. ポリ-2,6-ジメチルフェニレンオキシドの分解生成物 (反応: 1 時間)

反応温度 (°C) 溶媒	340 THN* ¹	360 THN	400 THN	435 THN	450 THN	400 α MN* ²	400 none* ³
収率 (%)							
ベンゼン	7.6 ₄	4.6 ₁	5.0 ₇	7.3 ₅	4.8 ₃	14.0 ₄	4.9 ₃
トルエン	1.2 ₆	1.4 ₇	1.3 ₈	1.7 ₅	3.3 ₆	0.8 ₃	0.6 ₉
エチルベンゼン	2.0 ₄	2.0 ₇	2.0 ₈	1.9 ₁	2.9 ₀	~0	0.3 ₃
フェノール	1.2 ₇	1.0 ₇	1.6 ₀	5.0 ₃	8.2 ₅	~0	0.2 ₂
クレゾール* ⁴	0.3 ₅	1.3 ₃	9.8 ₃	46.7 ₆	91.0 ₁	1.4 ₂	1.8 ₅
ジメチルフェノール	0.0 ₁	0.0 ₄	0.0 ₆	0.4 ₆	0.7 ₈	0.2 ₃	10.2 ₁
全収率 (%)	12.5 ₇	10.6 ₀	20.0 ₂	63.2 ₇	111.1 ₆ * ⁵	16.5 ₅	16.6 ₉
デカリン	0.6	0.8	0.6	0.9	0.5	—	—
テトラリン	97.3	95.6	96.8	87.9	84.2	—	—
ナフタリン	2.1	3.7	2.6	11.2	15.3	98.5* ⁶	—

*¹ THN はテトラリン, *² α MN は α -メチルナフタリン, *³ none は無溶媒,

*⁴ テトラリンからのメチルインダンを含む, *⁵ テトラリンからの生成物が含まれる,

*⁶ 未反応の α -メチルナフタリンを示す。

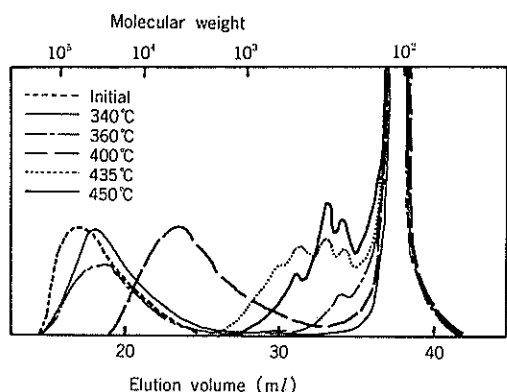


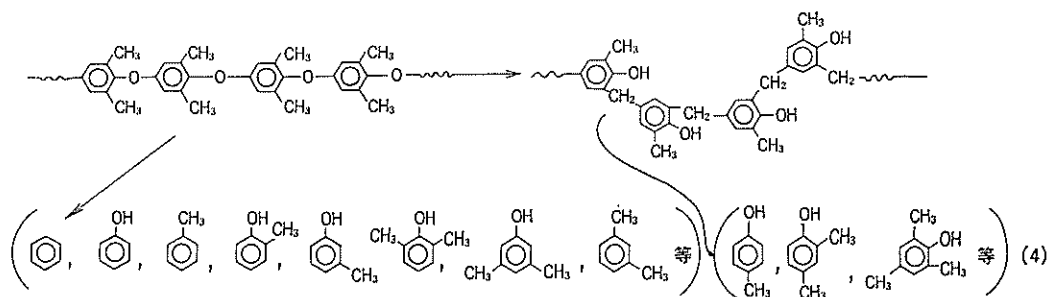
図 9. テトラリン溶媒中でのポリフェニレンオキサイドの分解生成物の分子量分布に及ぼす反応温度の影響

°C では数千, 435°C 以上では千以下まで分解された。表 5 に示すように, 低温においてベンゼン, トルエン, エチルベンゼンが比較的多く生成したが, 反応温度が高くなるにつれてクレゾールが主生成物となり, 2,6-ジメチルフェノールの回収率は小さな値であった。気体生成物ではメタンが主に生成し, 450°C の反応では用いたポリマー中のメチル基の 13% がメタンとなり, 極く少量の C₂~C₄ 炭化水素の生成が確認された。水素加圧による反応の促進効果は認められなかった。しかしながら, 熱開裂によって生成したラジカルに水素を供与して安定化する溶媒 (例えばテトラリン) 中では, 副反応の進行が少ないことが明らかになったことから, 分子状水素も触媒を存在させることにより副反応を抑制することができると考えられる。

水素化能を有し最も安価なものとしては鉄系触媒がある。そこで種々の量の鉄の硝酸塩, および酢酸塩を SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, 含ゼオライト

SiO₂-Al₂O₃ に含浸法で担持し, 種々の温度で空気焼成, および水素還元で調製した鉄系触媒存在下での分解反応を検討した。合せて水素化能の大きいパラジウム-活性炭触媒, および重質油の脱硫触媒として優れている Co-Mo/Al₂O₃ 触媒についても比較検討した。

C-C 結合の切断能をヘプタンの水素化分解反応の流通系装置で確かめながら, それと比較しつつ水素加圧下テトラリン溶媒中でのポリフェニレンオキサイドの分解反応を検討した。鉄担持量の少ない触媒によるヘプタンの水素化分解では, プロパンとブタンが多く生成し, 分解生成物の *iso*-/*n*- 比が大きいため, いわゆる二元機能触媒として作用した。鉄担持量が多くなるに従って末端 C-C 結合が切断され, メタンを多く生成し, *iso*-/*n*- 比が著しく小さくなったことから, 遊離の金属状態の鉄が触媒作用を示し, 分解活性の高い触媒となった。ポリフェニレンオキサイド (15 g) -テトラリン (15 ml) 系の分解反応では, 水素加圧 (25°C で 50 kg/cm²) することにより分解反応は抑制された。しかしながら, 鉄系触媒を共存させると無色透明の液体となり反応は促進された。鉄を酸性のない SiO₂ に 5 wt% 担持させた触媒を用いた場合の分子量分布, 単環芳香族化合物の生成量および分布は無触媒の場合とほぼ同じであったが, 強酸性の SiO₂-Al₂O₃ および含ゼオライト SiO₂-Al₂O₃ 担体触媒による反応では, 低分子化が促進され, 400°C における反応よりも 450°C において顕著であった。またこの反応系に少量のチオフェンを添加すると触媒が硫化されて単環芳香族化合物の回収率が大きくなった。Pd-活性炭触媒存在下での反応では, ベンゼン環の水添に水素が多く消費され, 単環芳香族類



の収率には影響を及ぼさないことが明らかとなった。Co—Mo/Al₂O₃ 触媒は単環芳香族類の収率に対しては、チオフェン—Fe/SiO₂—Al₂O₃ 触媒の反応系とほぼ同一の促進効果を示し、ベンゼン環の水素化も観測された。

ポリ-2,6-ジメチルフェニレンオキサイドの分解反応において、いずれの場合にも単なる分解によっては生成し得ない *P*-クレゾールや 2,4-ジメチルフェノールが認められたことから、次の(4)式に示す異性化反応が進行しているものと考えられる。

総括と今後の課題

過去2年間は、種々のプラスチックの循環再利用は勿論、今日の全人類的な要請である高次の高分子化合物である石炭の低分子化有効利用をも念頭において、物理的性質、化学構造および化学結合の異なる5種類のプラスチックと、その関連化合物の熱分解、および水素化分解について検討してきた。その結果、プラスチックのみでは分解・低分子化が非常に困難であったり、不飽和な二重結合を有する不安定な化合物の生成や、分解中に重合や炭化などの好ましくない副反応が多く起こるものでも、水素供与性溶媒共存下で分解することにより、重合・炭化などの好ましくない副反応を抑制し、より容易に分解し、安定で有用な化合物を生成することを明らかにし、分解反応の諸因子を解析した意義は大きいと考える。

本研究は、複雑な分解反応の本質を細部まで解明するため、水素供与性溶媒としてテトラリンのみを用いた。高価なテトラリンを工業的に使用することは不可能である。実際には水素供与能を有

するプラスチックの分解生成物や燃料に使用されている石油留分などを溶媒として、それを循環使用することが最も有効であると考えられる。そのためには、①工業的な水素供与性溶媒を使用しての分解、②高分子の分解過程において使用した溶媒の一部は脱水素されるため、溶媒を、触媒を用いて部分水素化した後の循環使用における分解などの検討が必要であろう。

謝 辞

終りにあたり、2年間にわたって本研究の助成をいただいた日産科学振興財団に対し深く感謝する次第である。

発表論文

- 1) 小方英輔, 二木鋭雄, 頼 文一, 渡辺 知, 神谷佳男: 1979 年度高分子の崩壊と安定化研究討論会, 講演要旨集, p-33, “溶媒存在下における高分子化合物の熱分解”。
- 2) 小方英輔, 二木鋭雄, 渡辺 知, 田中孝司, 神谷佳男: 日本化学会第 42 秋季年会 (1980), 4A04, “高分子化合物の熱分解および水素化分解 (2) — ポリフェニレンオキサイドの熱分解および水素化分解”。
- 3) E. Ogata, E. Niki, B. Rai, S. Watanabe, Y. Kamiya: “Thermal Decomposition of Polystyrene and Polypropylene in the Presence of Various Solvents”, to be published.
- 4) E. Ogata, E. Niki, S. Watanabe, B. Rai, Y. Kamiya: “Thermal Decomposition of Phenolic Resins and Polybisphenol A Carbonate in the Presence of Various Solvents”, to be published.
- 5) E. Ogata, E. Niki, S. Watanabe, K. Tanaka, Y. Kamiya: “Thermal Decomposition and Hydrocracking of Polyphenylene Oxide over Iron Catalysts in the Presence of Various Solvents”, to be published.