超臨界水によるポリエチレン・ポリプロピレン・ ポリスチレンの分解

木 下 睦¹・菅 井 裕 一^{2,4}
竹 森 進 也¹・小 泉 信 吾^{2,5}
金 放 鳴¹・榎 本 兵 治¹
守 谷 武 彦³

Cracking of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene with Supercritical Water

Atsushi KISHITA¹, Yuichi SUGAI^{2,4}, Shinya TAKEMORI¹, Shingo KOIZUMI^{2,5}, Fangming JIN¹,
Heiji ENOMOTO¹ and Takehiko MORIYA³

¹Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Miyagi 980-8579, Japan

²Department of Geoscience & Technology, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Miyagi 980-8579, Japan

³Tohoku Electric Power Co., Inc., R & D Center, Miyagi 981-0952, Japan

⁴Present: Venture Business Laboratory, Akita University, Akita 010-8502, Japan

⁵Present: NTT Comware Co., Chiba 261-0023, Japan

In order to obtain the basic data in cracking of PE, PP and PS (addition polymerization plastics), experimental investigation was carried out using supercritical water of density of 0.3 g/cm³ at a temperature of 430°C and a pressure of ca. 42 MPa.

It was found that these plastics were easily decomposed to oily materials without coke formation and the time required for liquefaction was in the order of PE>PP>PS. The oily products obtained had the main chemical structure of polymers; normal paraffin's for PE, and 1,3,5-cyclohexane for PP. For PS, styrene monomer was first produced, with a gradual increase in ethyl benzene toluene and stable poly-phenyl hydrocarbons with 2-4 rings, which were different, from oligomer of styrene. The amount of them increased with reaction time. When a decomposition reaction occurred in alkali solution, the decomposition rate decreased, but the reaction mechanism seemed to be unchanged.

Key words: supercritical water, plastic, organic wastes, polyethylene, polypropylene, polystyrene

1. 緒 言

プラスチック廃棄物のケミカルリサイクル技術に関して、これまで主に熱分解による油化に関する研究が盛んに行われてきた。また、最近では水熱分解を利用したケミカルリサイクル技術が注目され、いくつか報告されている。

Goto¹⁾ は、PET、ナイロン、ポリウレタンならびにポリカーボネートなどの縮重合系ポリマーを対象とした水

熱分解に関する研究を行い、これらのポリマーの水熱分解によってモノマーが高収率で得られることを明らかにしている。付加重合系ポリマーに関しても、Ando²⁾ がポリスチレン（以下、PS と略記する）を対象として研究を行っている。この研究では、PS の熱分解と水熱分解により得られるモノマーの量が比較されており、水熱分解の方がより多くのモノマーが得られると報告している。守谷と榎本^{3,4)} は、高密度ポリエチレン（HDPE）を対象とした研究を行い、熱分解および水熱分解によって得られる生成油の相違を明らかにして、水熱分解における水の効果を検討している。それによると、HDPE の水熱分解の場合には、熱分解の場合に比して、モノマー化するまでの反応時間を長く要すること、固形分（コーク）の副生やガス化が抑制されること、生成油の主成分がほぼ同様であること、などが明らかにされている。また、HDPE の水熱分解において、水の水素がポリマーの分解に消費されていることを実験的に明らかにして、水素の

キーワード：超臨界水、プラスチック、有機廃棄物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン

¹ 東北大学大学院環境科学研究科環境科学専攻

² 東北大学大学院工学研究科地球工学専攻

³ 東北電力株式会社研究開発センター

⁴ 現) 秋田大学ベンチャービジネスラボラトリー

⁵ 現) NTT コムウェア (株)

平成 16 年 7 月 29 日受理

供給源としての水の効果を明らかにしている⁵⁾。

一方、アルカリ水熱分解に関する研究もいくつか報告されている。天王ら⁶⁾は、加硫 EPDM ゴム廃棄物をアルカリ水熱分解に供することにより、一般に軟化剤として用いられるパラフィン系オイルと同程度の分子量分布を有する油が高収率で得られることを明らかにしている。さらに加硫 EPDM ゴム廃棄物のアルカリ水熱分解で得られる油は、熱分解で得られる油に比べて脱硫がより進行するため、より高品位な軟化剤が得られることも明らかにしている⁷⁾。また、ポリ塩化ビニルの脱塩素化処理においてもアルカリ水熱分解が有効であることが報告されており⁸⁾、特に脱硫および脱塩素化においてはアルカリを用いた水熱分解が有効であるとされている。

以上のように水熱分解については、熱分解とは異なる多くの特徴がこれまでに報告されており、ポリマーのケミカルリサイクル技術の一つとして水熱分解を利用する研究も進められている。しかし、プラスチック類の中で最も多くの生産量を有する付加重合系ポリマーの水熱分解に関する研究は十分でない。例えば、ポリエチレン（以下、PE と略記する）は熱分解¹⁰⁾ および水熱分解³⁾ とともにランダム分解と解重合の併起反応と考えられているが、PS やポリプロピレン（以下、PP と略記する）の水熱分解機構については未解明な部分が多い。また、水熱分解におけるアルカリの存在が付加重合系ポリマーの主鎖分解に及ぼす影響などの基礎的検討も不足している。さらに、分解速度の異なるプラスチックを混合して水熱分解することにより、難分解性のポリマーの分解が易分解性のポリマーの影響を受けて促進されるということが報告されている⁹⁾。

以上のことから本研究では、PE、PP ならびに PS の超臨界水による分解の特徴ならびにこれらを混合して分解した場合の挙動を明らかにすることを目的とするが、まず本報では PE、PP ならびに PS をそれぞれ単独で水熱分解した場合の特徴について述べる。

2. 実験試料および実験方法

実験に使用したプラスチックは PE、PP ならびに PS であり、いずれも可塑剤や添加剤などを含まない純試薬である。Table 1 に示すように、PE、PP ならびに PS のモノ

マーの分子量はそれぞれ 28、42 ならびに 104 であるので、公称の平均分子量から求めた各プラスチックの重合度は PP が約 6000 で最大であり、PE が約 4500、PS が約 3000 である。

反応容器の加熱には渦電流と磁化履歴損失により容器自体が発熱する誘導加熱炉を使用した。この誘導加熱炉はその下部に設置されたモーターにより誘導加熱炉全体が振とう可能になっている。実験中は誘導加熱炉が水平の状態からボールベアリングを軸に上下45度の角度で振とうさせた。実験に用いた反応容器を Fig. 1 に示す。反応容器の内容積は 42.3 ml であり、反応室の内壁はハステロイ C276 製である。この反応容器の最高使用温度は 500°C、最高使用圧力は 50 MPa である。実験では反応容器の内壁と同じ素材の攪拌ボール（体積：5 ml）を反応容器内に入れて反応容器内の攪拌を行った。また、反応容器壁に設けた熱電対孔に K 熱電対を挿入して測定した温度を反応容器内の温度とし、その温度を温度コントローラーにより制御した。なお、上記の実験装置の昇温速度は 35°C/min としており、反応容器内部が超臨界状態になってからの 400°C から 430°C までの昇温にも約 1 分

Fig. 1 Batch type autoclave used in experiments.

Table 1 Materials

Polymer name	Maker	CAS-No.	State	Molecular Formula (Molecular weight)	Average molecular weight	Degree of polymerization
PE	Aldrich	9002-88-4	Granular	C ₂ H ₄ (28)	1.25×10 ⁵	4500
PP	Aldrich	25085-53-4	Powder	CH ₂ C(CH ₃)H (42)	2.50×10 ⁵	6000
PS	Wako	9003-53-6	Granular	CH ₂ C(C ₆ H ₅)H (104)	3.12×10 ⁵	3000

を要する。また、本実験で採用した強制空冷方式による冷却にも同程度の時間を要するため、上記の実験装置は短い反応時間の実験には適していない。そこで、短い反応時間におけるプラスチックの水熱分解挙動を検討するために、急速加熱が可能な別の反応装置を用いた実験も行った。この実験に用いた装置は、3/8 in パイプ (SUS316 製) の両端を閉じて作製した内容積約 6 ml の反応管を熔融塩浴に浸して加熱する方式のものである。この実験装置を用いることにより、室温から 430°C までを約 20 秒で加熱することが可能である。また、冷却は反応管自体を冷水浴に浸して急冷する。本研究では、PS を対象として、反応時間が 1 分、2 分ならびに 3 分の場合について、この装置を用いて実験を行った。

まず、所定量の実験試料、蒸留水 (アルカリを添加する場合は 0.05 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液) ならびに攪拌ボールを反応容器に入れて密閉し、誘導加熱炉に設置する。35°C/min の昇温速度で加熱し、430°C に達した時点を開始とした。所定の反応時間が経過した後、反応容器を誘導加熱炉から速やかに取り出して送風機によって室温まで強制空冷する。なお、100°C 程度にまで冷却するのに要した時間は加熱に要した時間と同程度であった。室温まで冷却した後内容物を取り出して、分液ロートによって油相と水相に分離した。

既に PE 単体の超臨界水による分解については報告しており、PE の油化には反応温度 425°C で反応時間 2 時間を要するとの結果⁹が得られていることから、本研究では反応温度を 430°C に固定し、反応時間を変化させて実験を行った。また、水充填率は反応容器内容積の 30% とし、試料量は 3.0 g とした。反応容器内の圧力は各プラスチックの分解の進行とともに変化するが、概ね 42 MPa であった。以下、特に断りのない限りこれらの条件は一定である。また、PP については比較のため熱分解の実験も行った。なお、すべての場合において、反応容器内の空気の置換ならびに水の脱気操作は行っていない。

得られた反応生成物については、GC-MS による成分分析、GPC による分子量分布の測定ならびに粘度の測定を行った。また水相については GC-MS を用いた成分分析を行った。GC-MS (HP 社製) による油相の成分分析では、試料をテトラヒドロフラン (以下、THF と略記する) で 100 倍に希釈し、これを分析試料とした。GC の分析条件は、カラムに HP-1 を使い、キャリアガスをヘリウムガスとし、注入口温度を 300°C とし、カラムオーブンの温度を 50°C から 300°C まで 5°C/min の昇温速度で昇温させながら測定を行った。また、MS におけるイオン化方式は EI とした。水相の成分分析条件は、GC のカラムに HP-INNOWAX を用いた以外は油相の場合と同様である。なお、油相の試料の希釈に用いた THF には安定

剤が含まれており、その安定剤が GC-MS のピークとして検出されないようにリテンションタイムが 23 分付近のところで MS の検出器を一時的に OFF にしたため、実験結果で示すクロマトグラム中のこの時間帯の波形が不自然になっている場合がある。GPC (Waters 社製) による油相の分子量分布の測定では、カラムにリニアタイプカラム GPC KF-805L (昭和電工製) を 2 本使用し、これを 35°C 一定で保温した。また、分子量校正用標準試料として分子量が既知のポリスチレン (Polymer Laboratories 社製) とエチルベンゼン、トルエンおよびベンゼンを用いた。検出器に示差率屈折計 (以下、RI と略記) を用いたが、PS については芳香族検出能に優れた紫外線吸収検出計 (以下、UV と略記) も併用した。油相の粘度の測定には回転式 E 型粘度計 (東機産業製) を使い、温度 30°C、回転数 100 rpm (ざり速度にして 383 s⁻¹) の条件で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 分解生成物の性質

PE の分解による油化については、前述したように既に守谷⁹によって反応温度 425°C の場合に反応時間が 2 時間程度必要であることが示されている。この結果を参考に、反応時間を 90 分、105 分ならびに 120 分として実験を行った。その結果生成した油は反応時間 90 分の場合では橙色であり、極めて粘稠で常温での流動性がほとんど認められなかったが、反応時間 105 分および 120 分の場合では褐色の油が生成し、常温においても流動性を有していた。以上の結果から、反応温度 430°C の場合に PE の油化に必要な反応時間はおよそ 100 分である。

PP については反応時間を 30 分、40 分ならびに 50 分として実験を行った。生成油の色は反応時間が長くなるに従って黄色、橙色、褐色 (PE の反応時間 105 分の場合よりは薄い褐色) へと変化した。反応時間 30 分の場合の生成油は常温での流動性が極めて低く、グリース状であるのに対して、反応時間が 40 分以上の場合の生成油は高い流動性が認められた。また、反応時間が 50 分の場合の生成油が THF に完全に溶解したのに対して、反応時間が 40 分以下の場合の生成油は THF に溶解させたときに微粒子状の THF 不溶分が認められた。これらのことから、PP の油化に必要な反応時間はおよそ 50 分であると考えられる。

PS については、反応時間 5 分、10 分、20 分ならびに 30 分の場合について実験を行った。その結果、生成した油は反応時間に関係なく黒色であった。しかし、いずれの生成油中にも固形分の存在は認められず、この黒色は高分子芳香族の生成によるものと推察された。同じ実験

装置を用いて反応時間 0 分（430°C に到達した後直ちに冷却を開始した場合）の実験を行ったところ、橙色の生成油が得られた。このことから、PS の場合は油化に要する反応時間が極めて短いと推測され、後述するように、PS の分解挙動については、前述した短い反応時間の実験に適した装置も用いて検討することとした。

また、超臨界水による分解と熱分解との比較のために、PP を対象として分解実験を行った。実験では、PP のみを反応容器に入れて水を入れずに密閉し、誘導加熱炉で 430°C に加熱した。反応時間は 10 分、20 分ならびに 40 分として実験を行った。この結果、得られた生成油の色は反応時間が短い順に橙色、褐色、濃茶色へと変化した。また生成油の流動性は反応時間 10 分の場合において常温において流動性をもつ油が生成し、反応時間 20 分以上の場合においてはさらに流動性の高い油が生成した。しかし、反応時間 10 分の場合には未反応分と思われる固形分が生成油中に認められ、反応時間 40 分の場合には、多量ではないもののコークと思われる固形分が生成油中に認められた。反応時間 20 分の場合の生成油中には未反応分およびコークなどの固形分は認められず、透明感のある油が生成した。

3.2 分解生成物の粘度

各プラスチックの分解によって生成する油の粘度と反応時間との関係を Fig. 2 に示す。一般に、プラスチックの低粘度化はポリマーの低分子化によって生じるものであることから、Fig. 2 に示した生成油粘度の変化曲線は各プラスチックの分解性の指標として見る事ができる。したがって、超臨界水による分解は PS、PP、PE の順に進行しやすいことが示された。これは熱分解の場合と同様であり、超臨界水による分解においても分解の進行は分子構造に大きく影響されることが分かった。特に PS の場合は反応時間 5 分の時点で既に低粘度化が十分に進行しており、それ以上反応時間が長くなってもさらなる粘度の低下は認められなかったことから、PS は極めて

分解しやすく、粘度に影響を及ぼす程度の低分子化は極めて短い反応時間の間に終了することを示している。

プラスチックの低分子化に関するこれまでの報告によれば、プラスチックの低分子化はラジカル反応によって進行することから、分解が容易なプラスチックほどラジカルの生成が活発であると考えられる。したがって、ラジカルの生成が活発な、いわゆる易分解性プラスチックを難分解性プラスチックと混合して処理することにより、易分解性プラスチックから生成したラジカルによる難分解性プラスチックへの攻撃が活発になり、難分解性プラスチックの分解が促進されることが期待できる。したがって、難分解性プラスチックの分解を促進することを目的とする混合処理の場合には、本研究で対象としている三種類のプラスチックの中で最も易分解性である PS の利用が効果的であると推察される。

3.3 分解生成物の分子量分布

各プラスチックの分解により生成する油の分子量分布については、比較しやすいように PS 換算の分子量として検討する。まず PE の分解により生成した油の分子量分布を Fig. 3 に示す。PE の場合、90 分以上の長い反応時間であっても PS 換算分子量が 1000 以上の高分子が高い割合で存在していることがわかる。また、反応時間が長くなるにしたがって分子量分布曲線がほぼ同一の形状を保ちながら低分子量側へシフトする。しかし、反応時間の差が同じ 15 分であっても、反応時間が 105 分から 120 分に変化した場合の分子量分布曲線のシフトが、同じく 90 分から 105 分の場合に比べて小さくなっており、この時間帯において PE の分解反応が徐々に収束しつつあることが示唆される。一般に、PE の低分子化については熱分解¹⁰⁾ および水熱分解³⁾ ともにランダム分解と解重合との併起反応であると考えられている。本実験においても、ある特定の分子量を有する生成物が蓄積する傾向は認め

Fig. 2 Influence of reaction time on the viscosity of oily products for PE, PP and PS.

Fig. 3 Molecular weight distribution of oily products for PE.

られないものの、すべての反応時間の場合において PS 換算分子量が 100–200 の生成物が無視できない程度に生成していることから、ランダム分解と解重合との併起反応が主たる分解機構であると考えられる。

PP の分解により生成した油の分子量分布を Fig. 4 に示す。反応時間が 30 分の場合においては PS 換算分子量で 200 のところに高いピークが存在し、さらに PS 換算分子量で 1000 を超えた付近にもう一つのピークが認められた。反応時間が 40 分以上になると反応時間が 30 分の場合に認められた高分子側 (PS 換算分子量 1000 超) のピークが減少し、低分子側 (PS 換算分子量 200) のピークが反応時間の経過とともにより大きくなる。このような高分子量側の変化から、PP は基本構造を残したまま高分子が低分子化していくものと考えられ、Fig. 4 に示した生成油の分子量分布曲線の二つのピークは切断されて生成した成分の主鎖の分子量を示しているものと考えられる。すなわち、PP の水熱分解機構はプロピレン構造を数個程度有する低分子へと解重合していく分解が主要な反応になっているものと推察される。なお、3.1 で述べたように、PP の水熱分解では反応時間が 40 分以下の場合において THF 不溶分が認められたが、これは分解途中 (PS 換算分子量 1000 以上) の生成物であると考えられる。

PS の分解により生成した油の分子量分布曲線を Fig. 5 に示す。図中の反応時間 0 分とは、前述したように 430°C まで昇温した後、直ちに冷却した場合を示している。もともと PS は平均分子量が 30 万以上であるが、極めて短い反応時間においてスチレンモノマーに相当する程度の分子量にまで分解し、その後、分子量 150 程度の成分が増加する。さらに反応時間を 10 分および 20 分と長くしても分子量分布曲線に大きな変化は認められなかったため、一度生成した分子量 100 程度の生成物が反応時間 5 分の間に重合して分子量 150 程度の物質になり、この物質が比較的安定な物質として存在するようになると推察

Fig. 4 Molecular weight distribution of oily products for PP.

Fig. 5 Molecular weight distribution of oily products for PS.

される。

なお、PS については極めて短い反応時間で分解が進行するため、急速加熱が可能な装置を用いて実験を行った。反応容器を熔融塩浴に浸している時間を反応時間として、反応時間を 1 分、2 分ならびに 3 分とした場合に生成した油の分子量分布を Fig. 6 に示す。この結果、反応時間 1 分の場合においてスチレンモノマーに相当する分子量 100 付近に高いピークが認められた。また分子量 200 を超える付近にも、もう 1 つのピークが認められた。反応時間の経過とともにいったん分子量 200 を超える付近のピークが減少し、分子量 100 付近のピークが高くなるが、同時に分子量 150–200 付近に新たなピークが生じる。さらに反応時間が増加すると、Fig. 5 に示すように、分子量 100 付近のピークがなくなり、分子量 150–200 付近のピークを頂点とした分布をもつようになる。すなわち、

Fig. 6 Molecular weight distribution of oily products obtained by rapid heated decomposition experiments for PS.

前述したように、一度生成した分子量 100 程度の生成物が生成後わずかな時間の間に重合して、分子量 150 程度の安定な物質として存在することが推測される。なお、Fig. 5 における 0 分の分子量分布は Fig. 6 における 2 分あるいは 3 分の場合の分子量分布に相当していることがわかる。

3.4 分解生成物の組成

PE の分解により生成した油のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 7 に示す。生成した油の主成分はノルマルアルカンであり、炭素数の順にピークトップが滑らかなカーブを描いて並んでいる。また、それぞれのノルマルアルカンのピークの手前に末端アルケンのピークが認められる。さらに、これらの同一炭素数のノルマルアルカンと末端アルケンのピークの間および炭素数が 1 つ異なるピークの間、わずかながら他の構造を持った物質が生成している。ノルマルアルカンと末端アルケン以外の物質は反応時間の経過とともに増加する傾向が認められ、反応時間が長い場合においてわずかながら芳香族の生成も認められた。しかし、全体的な傾向としては前述した分子量分布曲線と同様に、ピークトップが低分子側に移行していることから、反応時間の経過とともに単純に炭素数が減少したノルマルアルカンと末端アルケンが増加していく分解であることが示された。なお、この結果は既に報告³⁾されている結果と一致している。

PP を反応時間 10 分および 40 分で分解した場合に生成した油のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 8 に示す。炭素数が 3 のプロピレン構造を 1 単位として 4 単位以上のプロピレン構造を有する化合物がそれぞれグループとして検出された（単位数が 4 のグループを“P4”として、図中に P4～P10 として示した）。また、単位数が 3 の化合物として 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンのみが多量

Fig. 7 GC-MS total ion chromatograms of oily product for PE (reaction time 90, 105 min).

Fig. 8 GC-MS total ion chromatograms of oily products for PP (reaction time 10, 40 min).

に生成することがわかった。なお、単位数が 4 以上のグループにおけるピークはアルケンであり、MS のフラグメントパターンの解析結果から、アルカンおよびジエンは生成していないものと判断された。また、末端に二重結合を有するアルケンも検出されなかったことから、まず C-C 結合の解離によって末端に二重結合を有するアルケンが生成するものの、その二重結合が分子内において移動するものと推察される。水熱反応においてはノルマルアルケンの分子内二重結合が容易に移動しうることが守谷ら³⁾により既に報告されている。

反応時間と生成物との関係については、反応時間の経過とともに単位数が 4 以上の成分が減少し、1,3,5-トリメチルシクロヘキサンの増加が認められた。純試薬の 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いて分解実験を行った結果、反応温度 430°C、反応時間 60 分で 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンの生成とガスの発生がわずかに認められただけで、殆ど反応は進行しないことが分かった。したがって、PP の分解では反応時間の経過とともに生成物は 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンのみになっていくものと推察される。

以上の結果から、PP の分解機構は、分子内をラジカルが移動するいわゆるバックバイティング機構によって単位数が 3（炭素数 9）で切断され、これが環化して 6 員環構造を形成することにより、1,3,5-トリメチルシクロヘキサンが選択的に生成しながら低分子化が進行するものと推察される。ただし、単純に分子内における環化であれば構造的に PE の分解においてもシクロヘキシル基構造

を有する生成物が生成しうが、Fig. 7 に示したように PE の分解ではシクロヘキシル基構造を有する生成物は検出されていない。したがって、このような環化反応は PP に特有のもので、検出されたシクロヘキシル基構造を有する生成物が 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンのみであったことから、メチル基の存在がこの環化反応に関与しているものと考えられる。なお、PP に関しては熱分解実験も行っているが、その生成油は超臨界水による分解の場合と比較して定性的には相違が認められなかった。ただし、1,3,5-トリメチルシクロヘキサンの生成量は超臨界水による分解の場合よりも少なく、かつ反応時間が長い場合における 1,3,5-トリメチルシクロヘキサンの熱分解が超臨界水による分解に比して顕著であった。

PS の分解については極めて短い時間で反応が進行するため、急速加熱が可能な装置を用いて行った実験における反応時間 1 分の場合と 3 分の場合のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 9 に示す。いずれの場合もスチレンモノマーならびにスチレンジャイマーが検出された。また、図には示していないが、反応時間がこれより少し長い場合に対応する誘導加熱炉を用いた実験における反応時間 0 分の場合においては、モノマーからテトラマーまで確認することができた。さらに、誘導加熱炉を用いた実験における反応時間 5 分の場合においてはこれらの 2～4 量体が大きく減少し、モノマー構造の化合物が相対的に増加した。しかし、スチレンモノマーは大きく減少しており、代わりにエチルベンゼンやトルエンのピークが急激に高くなった。すなわち、スチレンモノマーに水素が付加して飽和し、エチルベンゼンに転化したものと

推測される。さらに反応時間が経過するとエチルベンゼンならびにトルエンなどのモノマー構造の化合物が減少し、モノマー構造を複数個有する化合物が増加する。Fig. 9 にも示したように、反応時間 3 分の場合においてもフェニル基を 4 個有する化合物 (図中に A4 で示した) までは検出された。これらにはポリスチレンの骨格構造を有するものは殆ど存在していないことから、PS が一度モノマーにまで分解され、このモノマーが再結合してより安定な物質に変化したものと考えられる。したがって、反応時間が経過しても成分組成の変化が少なく、このことは Fig. 5 および Fig. 6 に示したような、短い反応時間のうちに分子量分布曲線に変化がみられなくなる結果と相関がとれている。

一般に、PS を熱分解した場合の主要な反応は分子内ラジカル反応である解重合であり、主鎖の切断を契機としてモノマーが次々とはずれて低分子化する¹³⁾と考えられている。上記の結果から、超臨界水による分解での PS の低分子化の機構も熱分解の場合と同様であると考えられ、PE や PP に比べて短時間で低分子化が完了するのはこのためであると考えられる。

3.5 分解におよぼすアルカリの影響

前述したように、加硫ゴム⁷⁾やポリ塩化ビニル⁸⁾の水熱分解においてはアルカリを用いることによって、特に脱硫や脱塩素などの望ましい反応が進行することが報告されている。しかし、アルカリ水熱分解ではイオン反応が起こりやすくなると考えられ、ラジカル反応によって進行するポリマーの分解にアルカリの存在が影響を及ぼすことが考えられる。そこで、試料として PP を用いて、ポリマーの超臨界水による分解に及ぼすアルカリの影響について検討した。

PP をアルカリ存在下で分解して生成した油の粘度を Fig. 10 に、分子量分布を Fig. 11 に、トータルイオンクロマトグラムを Fig. 12 に示した。なお参考として、反応時間が異なっているが、アルカリを加えない場合の結果も同図に示した。

生成油の粘度および分子量分布から、アルカリを添加した場合は PP の低分子化が遅れることが分かった。しかし、生成油の成分を比較すると、アルカリ添加の有無に関わらずほぼ同様のピークパターンであるため、反応生成物はほぼ同一と考えられる。すなわち、PP の分解にアルカリを添加すると、水のイオン積が増大することによってイオン反応性が高くなるためラジカル反応が起こりにくい状態になるので反応速度は低下するが、反応機構は変化しなかったものと考えられる。

なお Tagaya ら¹⁴⁾は、ポリカーボネートやフェノール樹脂のモデル化合物として *p*-bis (hydroxyphenyl) methane を対象として水熱分解実験を行い、アルカリを添加した

Fig. 9 GC-MS total ion chromatograms of oily products for PS (reaction time 1, 3 min).

Fig. 10 Comparison of the viscosity of oily products obtained by decomposition experiments with and without NaOH for PP.

Fig. 11 Comparison of molecular weight distribution of oily products obtained by decomposition experiments with and without NaOH for PP.

場合にフェノールやクレゾールの収率が向上したと報告している。このアルカリ水熱分解機構については明確でないとしながらも、生成物の重合を抑制する目的で水素供与性溶媒であるテトラリンを添加してアルカリ水熱分解実験を行っても同様の化合物が生成したことから、この実験における反応がイオンの進行しているためにアルカリの効果が認められたと推察している。したがって、分解におけるアルカリの存在がポリマーの主鎖の切断に負の影響を及ぼすとしても、生成した低分子が再結合する反応において重要な役割を果たすことがあり得るものと推察される。ただし、PP の場合はポリマーの分解生成物が安定であるため、アルカリの影響が認められなかったものと考えられる。

4. 結 言

本報では、プラスチック類の中でも最も多くの生産量を有する付加重合系ポリマー (PE, PP, PS) を対象とし

Fig. 12 GC-MS total ion chromatograms of oily products obtained by decomposition experiments with and without NaOH for PP.

て、その基礎となるそれぞれのプラスチック単体の超臨界水による分解実験を行い、油化に必要な反応時間の検討、生成油の性状や組成についての検討、反応機構に関する考察ならびにアルカリ添加の影響について実験を行った。

- (1) PE, PP, PS の超臨界水による分解による油化においてはコークの生成もなく、容易に油化することができた。また、油化に必要な反応時間に関しては PS の場合が 1 ～ 2 分で最も短く、以下 PP (約 50 分)、PE (約 100 分) であった。
- (2) 各プラスチックの分解で生成した油の主要成分はポリマーの主鎖構造を反映して、それぞれのプラスチックでまったく異なる物質が生成した。PE ではノルマルパラフィンが主に生成し、PP では 1,3,5-シクロヘキサンが主に生成した。PS の場合は、反応時間が短い場合にはスチレンモノマーが多く生成したが、反応時間の経過とともにエチルベンゼン、トルエンが増加し、さらに反応時間が経過するとスチレンモノマーを単位とした再結合が生じてポリスチレンの骨格構造を有しない多環芳香族が主要成分として検出された。
- (3) 各プラスチックの分解においてアルカリを添加すると、低分子化を遅らせるが、アルカリの有無による反応機構への影響は認められなかった。

References

- 1) M. Goto: *Chourinkairyutai*, T. Sako ed., Agune Shoufu

- Sha (Tokyo) (2001)
- 2) H. Ando, H. Tagaya, J. Kadokawa, and M. Karasu: Proc. 1st Intern. Symp. on Feedstock Recycling of Plastics, pp. 261–263 (1999)
- 3) T. Moriya and H. Enomoto: Polymer Degradation and Stability, **65**, pp. 373–386 (1999)
- 4) T. Moriya and H. Enomoto: Shigen-to-Sozai, **115**, 4, pp. 245–251 (1999)
- 5) T. Moriya and H. Enomoto: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **25**, 6, pp. 940–946 (1999)
- 6) T. Tanno, M. Fujita, and H. Enomoto: Shigen-to-Sozai, **112**, 13, pp. 935–940 (1996)
- 7) T. Tanno, M. Fujita, and H. Enomoto: Shigen-to-Sozai, **112**, 13, pp. 941–946 (1996)
- 8) H. Enomoto, A. Hatakeyama, and Y. Kato: J. Jpn. Soc. Waste Management Experts, **6**, 1, pp. 16–22 (1995)
- 9) T. Moriya and H. Enomoto: *eX'Mook* 22, Nikkan kogyo shinbunsha (Tokyo) (1994)
- 10) K. Murata, K. Sato, and H. Teshima: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **7**, 1, pp. 64–70 (1981)
- 11) F. M. Jin, A. Kishita, T. Moriya, H. Enomoto, and N. Sato: Shigen-to-Sozai, **116**, 4, pp. 265–271 (2000)
- 12) T. Takeuchi and S. Mori: *Gel Permeation Chromatography*, p. 185, Maruzen (Tokyo) (1975)
- 13) H. Kanbe: *Kobunshi no Netsu-Bunkai to Tainetusei*, pp. 221–234, Baihukan (Tokyo) (1974)
- 14) H. Tagaya, N. Komuro, Y. Suzuki, M. Karasu, and J. Kadokawa: Proc. 1st Intern. Symp. on Feedstock Recycling of Plastics, pp. 83–86 (1999)