

### 1. 緒言

我々は、熱硬化性樹脂製品のケミカルリサイクル手法の確立を最終目標として、超臨界流体中での熱硬化性樹脂硬化物の分解反応について基礎研究を続けている。前報<sup>1)</sup>で、超臨界状態および亜臨界状態の水/フェノール2成分系溶媒を用いれば、酸・塩基触媒を添加することなく短時間で、フェノール樹脂の硬化物を分解して、オリゴマーに転化できることを明らかにした。ここで、本リサイクル手法を発展させて、様々なフェノール樹脂製品への応用・実用化を図るためには、ガラス転移温度などの硬化物の特性と分解反応性の関係を明らかにすることが必要であると考える。

本研究では、亜臨界状態のフェノールを反応溶媒として、ガラス転移温度が異なる数種のフェノール樹脂硬化物の分解実験を行い、速度論的な評価を行うことで、硬化物のガラス転移温度と分解反応性の関係を検討した。

### 2. 実験

実験試料である、ガラス転移温度の異なるフェノール樹脂硬化物（以下、硬化物）は以下の手順で作製した。汎用フェノールノボラック（Mn：900、Mw：4500）：100重量部に対して、硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン：7.5～15重量部を配合した。プレス成形機を用いて150℃/10MPa/15minの条件で圧縮成形して、成形物を得た後、180℃/4時間の後硬化処理を行った。得られた成形物を粉碎・ふるいわけして、粒径を0.25～0.50mmに調整して試料とした。各々の試料（硬化物）のガラス転移温度は、MDSC（TA instruments製、2910MDSC）により、昇温速度：2℃/min、測定温度範囲：-20～320℃の条件で測定した。

分解実験は、前報<sup>1)</sup>と同様に、小型回分式反応容器（内容積：5.13cm<sup>3</sup>、HastelloyC-276製）を用いて行った。反応温度は350℃、試料の仕込み量は0.25gで一定とし、反応時間は10～45minとした。ここで、反応温度（350℃）はフェノールの臨界温度（419℃）よりも低いため、溶媒のフェノールは亜臨界状態である。反応後、反応容器内を水およびテトラヒドロフラン（以下THF）で洗浄して分解生成物を回収し、水可溶分、THF可溶分、THF不溶分とに分別した。水可溶分中の生成物はGC/MSで同定を行い、GC-FIDで定量した。THF可溶分中の生成物については、揮発性成分はGC/MSでの同定、GC-FIDでの定量を行い、不揮発性成分はGPCで分子量を測定した。試料の分解率は、以下の（式1）で定義して評価した。

$$\text{分解率} = (\text{仕込み試料量} - \text{THF不溶分}) / \text{仕込み試料量} [-] \dots\dots\dots (式1)$$

### 3. 結果と考察

表1に、MDSCにより測定した各フェノール樹脂硬化物のガラス転移温度（Tg）を示す。硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン（ヘキサミン）添加量の増加に伴い、硬化物のガラス転移温度が上昇していることを確認した。

次いで、亜臨界状態のフェノールを反応溶媒として、各々の硬化物の分解実験を行った。図1に、各々の硬化物における反応時間と分解率の関係を示す。いずれの硬化物も15～30minの反応時間で、ほぼ完全に分解しており、ガラス転移温度が低い硬化物ほど、同じ反応時間

における分解率が高いこと、すなわち分解反応速度が大きいことを確認した。ガラス転移温度が低い硬化物ほど、架橋密度が低いために硬化物の網目構造が崩れやすく、その結果として分解反応速度が増加したと考えている。なお、硬化物の分解による主な生成物は、重量平均分子量で1000~8500の範囲を有するオリゴマー成分であった。このオリゴマー成分は未反応の溶媒と分離することで、フェノールノボラック代替の化学原料として再利用できると考えている。

次に、硬化物の分解結果に対して速度論的な考察を行った。反応速度定数は、前回報告<sup>1)</sup>と同様に、未反応核モデルに基づき、化学反応律速を仮定して、以下の(式2)で算出した。

$$kt = 1 - (1-X)^{1/3} \dots \dots \dots \text{(式2)}$$

$k$ : みかけの分解反応速度定数 [1/min]、

$t$ : 反応時間 [min]、 $X$ : 分解率 [-]

図2に、硬化物のガラス転移温度( $T_g$ )と、みかけの分解反応速度定数( $k$ )の関係を示す。ガラス転移温度と反応速度定数には、簡単な1次の関係式( $k = -0.0028T_g + 0.60$ )が成立することがわかった。この結果は、対象となる硬化物のガラス転移温度を評価すれば、その分解反応速度を推算でき、それにより、適正な分解条件(温度、時間)を設定できることを意味している。本リサイクル手法を、架橋密度が異なる様々なフェノール樹脂製品へ適用する場合に、この知見は非常に有用であると考えている。

#### 4. 結言

亜臨界状態のフェノールを反応溶媒として、ガラス転移温度の異なる種々のフェノール樹脂硬化物の分解実験を行い、ガラス転移温度が低い硬化物、すなわち架橋密度が小さい硬化物ほど分解反応速度が大きいことを明らかにした。また、ガラス転移温度と分解反応速度の間には、簡単な1次の関係式が成立することを示した。

#### 参考文献

- 1) 後藤純也, 阿尻雅文, 新井邦夫, 第52回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 56-59(2003)

表1 各フェノール樹脂硬化物のガラス転移温度

Sample No.	ヘキサミン添加量 [重量部]	ガラス転移温度( $T_g$ ) [°C]
①	7.5	176
②	10.0	184
③	12.5	197
④	15.0	204

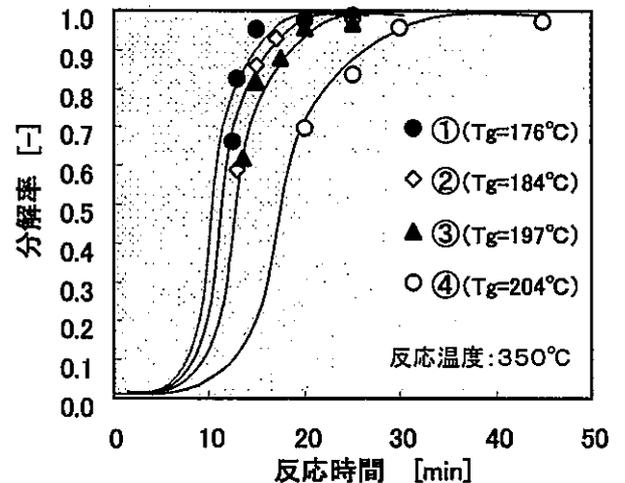


図1 ガラス転移温度の異なる硬化物における反応時間と分解率の関係

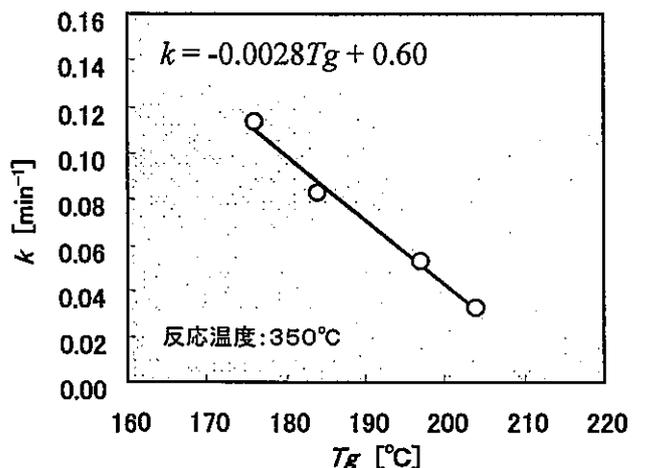


図2 硬化物のガラス転移温度( $T_g$ )と分解反応速度定数( $k$ )の関係