

水/フェノール2成分系溶媒を用いたフェノール樹脂のケミカルリサイクル
 ー再生レジンの再利用ー
 住友ベークライト㈱ ○下谷地一徳、石川真毅、後藤純也

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¹⁾では、超臨界状態の水/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、フェノール樹脂複合材料を分解して、オリゴマー（再生レジン）を回収できることを明らかにした。

本研究では、再生レジンの再利用を検討するために、実験装置としてオートクレーブを用いてフェノール樹脂複合材料の分解実験を行い、分解反応速度を評価した。さらに、得られた再生レジンを原料として用いた、フェノール樹脂複合材料の特性評価を行った。

2. 実験

(1) 試料

実験試料として、表1に示す汎用のフェノール樹脂複合材料の硬化物を粉砕、篩分して、粒径 $150\mu\text{m}$ 以下に調整したものを用いた。

表1. 実験に用いたフェノール樹脂複合材料の硬化物

組成	有機成分 … 86%
	無機成分 … 14%
粒度	$<150\mu\text{m}$

(2) 分解実験方法

分解実験は、図1に示す内容積： 200cm^3 のオートクレーブ（HastelloyX製）を用いて行った。試料の仕込み量を 58.3g 、溶媒の仕込み量を 106.9g 、溶媒の水/フェノールの組成比を20重量部/80重量部で一定とした。

図2に本装置における温度/圧力履歴の一例を示す。加熱開始から反応温度に達するまでの昇温時間は約25分であった。ここで、反応時間は反応温度に達してからの時間と定義した。所定の反応時間で温度・圧力を保持したのち、空冷にて容器を冷却することで反応を終了させた。

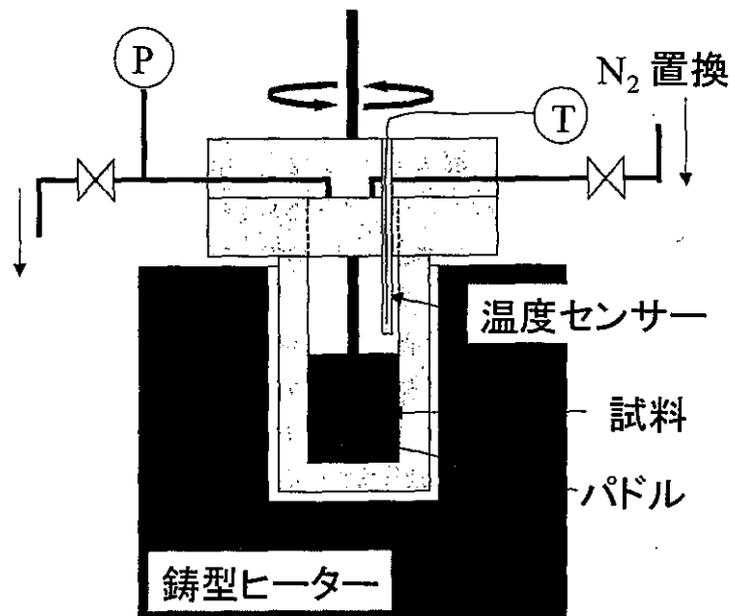


図1. オートクレーブ装置図

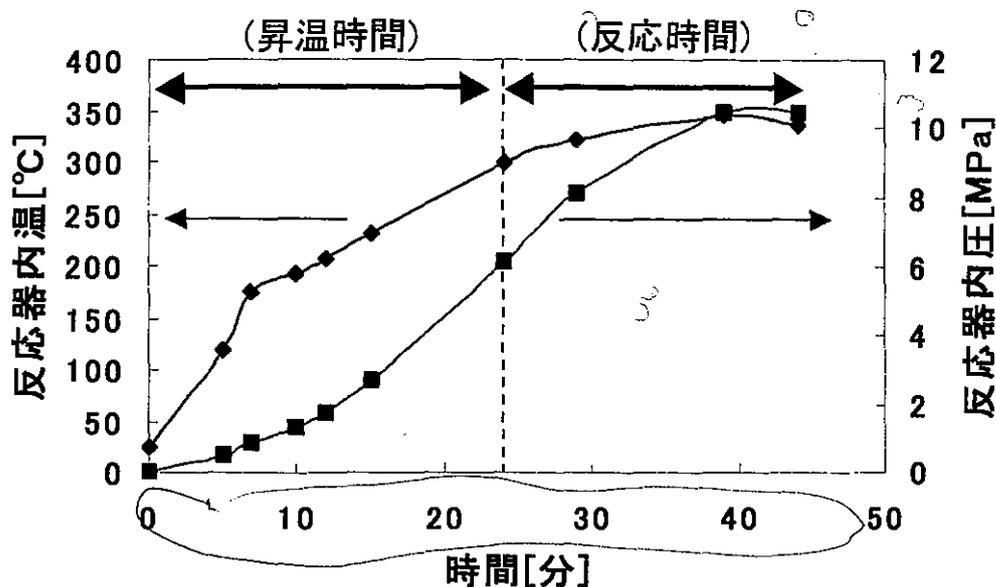


図2. 温度/圧力履歴の一例

分解実験結果を評価するにあたり、フェノール樹脂複合材料の分解率を以下の手順で算出した。分解生成物を THF により希釈・ろ過して得られた、ろ残の乾燥重量(乾燥条件:120°C、2 時間)を THF 不溶分とした。試料に含まれる 14%の無機成分は分解しないため、分解率は以下の(式1)で定義して評価した。

$$\text{分解率} = (\text{仕込み試料重量} - \text{THF 不溶分重量}) / \text{仕込み試料の有機分重量} [-] \cdots (\text{式1})$$

(3) 再生レジンの分析

前項の分解実験方法で得られた分解生成物を、アセトンにより希釈・ろ過して、常圧および減圧条件で溶媒を除去して固形分を回収した。この固形分を粉砕して、再生レジンを得た。再生レジン、THF に溶解させ、GPC で分子量を測定した。GPC の測定条件は、分離カラム:東ソー-TSKgel GMHXL 2 本、TSKgel G2000HXL 2 本、溶離液:THF、検量線:ポリスチレン換算、検出器:示差屈折計、流量:1ml/min、温度:40°Cとした。

(4) 材料特性評価

汎用フェノール樹脂複合材料において、汎用の合成レジン全量を、前記の再生レジンで置き換えた材料を調製して、材料試験を行った。試験方法は JIS-K6911「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準拠した。比較のため、汎用フェノール樹脂複合材料をブランク材として、同様の評価を行った。なお、特性評価で用いた試験片は、成形温度:175°C、成形時間:3分で作製した。

3. 結果と考察

(1) 分解結果の速度論的考察

図3にフェノール樹脂複合材料硬化物の分解率の経時変化を示す。反応時間20分以内で有機成分の分解がほぼ完了していることを確認した。この分解結果に対して、前報¹⁾と同様に、未反応核モデルを適用し、化学反応律速を仮定して、みかけの反応速度定数 k を以下の(式2)で算出した。

$$k t = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad \text{.. (式 2)}$$

(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 [-])

反応速度を解析した結果、図4に示すように $k=0.026$ (1/min) が得られた。本報における反応温度を 356°C として、得られた反応速度定数を、前報のアレニウスプロットに併せて図5に示した。本報で得られた反応速度定数 (●) は、前報で得られた反応速度定数 (○) のアレニウスプロットの直線付近に位置しており、未反応核モデルでの反応速度評価の妥当性を支持するものと考えられる。なお、本報告の反応速度定数が、前報と比較して幾分低い値となったのは、実験装置としてオートクレーブを用いたことによる昇温時間の増加、反応温度のばらつきが影響したためと考察している。

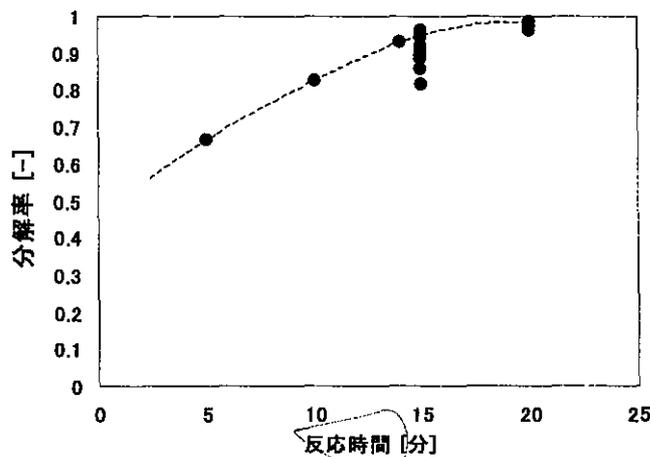


図3. 分解率の経時変化

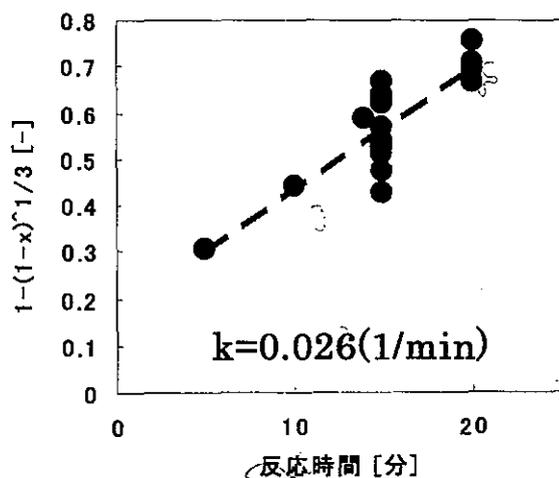


図4. 未反応核モデルに基づいた反応速度解析結果

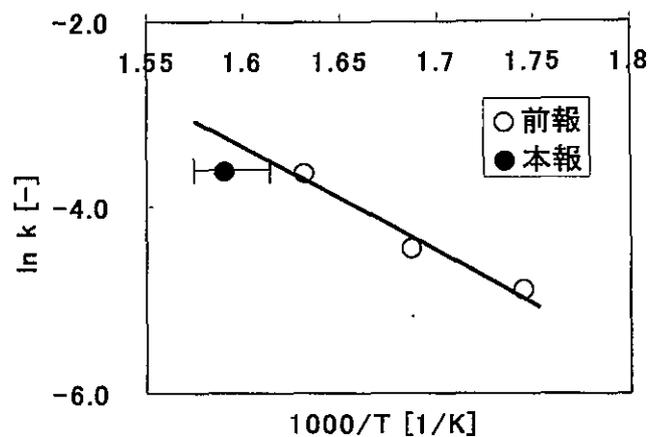


図5. アレニウスプロット(前報との比較)

(2) 再生レジンの再利用

前項の結果をもとに、反応時間 15 分で得られた分解生成物から再生レジンを調製して、分子量を測定した。汎用の合成レジンの測定結果と合わせて表 2 に示す。数平均分子量および重量平均分子量ともに、汎用の合成レジンのより低分子量であることを確認した。

次に、前記の再生レジンをを用いたフェノール樹脂複合材料の特性評価を行った。表 6 に、再生レジンの置換材ならびにブランク材の材料特性を示す。再生レジンの置換材の機械強度(曲げ強さ、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強さ)は、ブランク材に対して約 80~90%の値を示しており、おおむね良好な強度特性を有している。電気特性(絶縁破壊強さ、絶縁抵抗 RA/RD)に関しては、煮沸後の絶縁抵抗がやや低下しているが、それ以外はブランク同等であった。荷重たわみ温度もほぼブランク同等の特性を保持していた。

表2. 合成レジンの再生レジンの分子量の比較

	合成レジンの	再生レジンの
数平均分子量	912	536
重量平均分子量	4605	2243

表3. フェノール樹脂複合材料の特性

サンプル名		ブランク材 ^①	再生レジンの置換材
曲げ強さ	MPa	102 ^②	84
曲げ弾性率	MPa	7000	6500
シャルピー衝撃強さ	kJ/m ²	2.5	2.4
絶縁破壊強さ	MV/m	12.1	12.0
絶縁抵抗(常態)	Ω	1.0 × 10 ¹¹	5.0 × 10 ¹²
絶縁抵抗(煮沸後)	Ω	3.6 × 10 ⁸	1.3 × 10 ⁷
荷重たわみ温度	℃	168	162

4. 結言

フェノール樹脂複合材料を、超臨界水/フェノールを反応溶媒としてオートクレーブを用いて分解反応を行い、速度論的に解析して未反応核モデルの適用性を再確認した。

次いで、得られた再生レジンを配合した、フェノール樹脂複合材料の各特性を評価して、おおむね実用に耐え得る特性を有していることを確認した。材料特性に関しては、配合・処方最適化により、さらに向上させることが可能であると考えている。

参考文献

1) 石川真毅

第54回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集,15-16(2004)