

特定12 超臨界状態および亜臨界状態の水/フェノール2成分系溶媒を用いた
フェノール樹脂硬化物からのオリゴマー回収

住友ベークライト(株) 基礎研究所 ○後藤純也
東北大多元研 阿尻雅文、東北大院工 新井邦夫

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。これまで、超臨界水を用いたフェノール樹脂の分解処理では完全な分解・化学原料化は困難であり、この原因はフェノール骨格をつなぐメチレン結合が一旦は開裂してもフェノール骨格と再結合しやすく、モノマーが生成するとともに残渣高分子中の架橋度が增大するためであることを報告した。¹⁾この機構に基づき、超臨界水に加えて、反応溶媒としてフェノールを添加して、フェノールとメチレン結合との再結合反応を進行させれば、残渣高分子中の架橋度を低下させることができると考えた。反応溶媒としてフェノールを用いたフェノール樹脂の分解・再結合反応に関しては、堀内²⁾が報告しているが、高温・高圧条件では検討しておらず、高濃度で強酸触媒を添加しても、長い反応時間を要した。我々は、反応条件を高温高圧の亜臨界領域あるいは超臨界領域まで拡充すれば、外部から酸・塩基触媒を添加することなく、短い反応時間で、フェノール樹脂の分解反応が進行すると考えた。

本研究では、亜臨界フェノール、および、超臨界水/フェノールを反応溶媒として、フェノール樹脂硬化物の分解実験を行い、分解率や分解生成物を評価することでケミカルリサイクル手法としての可能性を検討した。また、実験結果に対して速度論的考察を行った。

2. 実験

実験試料として、フェノール樹脂硬化物を粉碎して、粒径を0.25~0.50mm、0.50~1.0mm、1.0~2.36mmに調整したものを用いた。フェノール樹脂硬化物は、汎用のフェノールノボラック(Mn:900、Mw:4500)に硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン15重量部を配合して、150°C/15minの条件でプレス成形した後、180°C/4時間の後硬化処理を行うことで作製した。

分解実験は全て小型回分式反応容器(内容積:5.13cm³、HastelloyC-276製)を用いて行った。反応容器に、試料、フェノール、水を仕込み、内部をアルゴンで置換した。あらかじめ反応温度に設定した流動層加熱バスに反応容器を投入することで反応を開始させ、所定時間経過後に反応容器を取り出して空冷して反応を停止させた。反応温度は340~400°C、試料の仕込み量は0.25g、反応時間は10~70minとした。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。また、試料の分解率は、以下(式1)で定義した。

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

3. 結果と考察

3.1 亜臨界フェノール中での反応

フェノールのみを反応溶媒として用いた場合の、フェノール樹脂硬化物(以下、硬化物と略)の分解反応にあたる、試料の粒子径の影響、および反応温度の影響を検討した。

(1) 試料の粒子径の影響

粒子径が異なる硬化物の分解率と反応時間の関係を図1に示す。反応温度である350°Cは、フェノールの臨界温度419°Cよりも低いため、反応溶媒のフェノールは亜臨界状態である。亜臨界フェノール中では、いずれの粒子径の硬化物も、30~50min程度で完全に分解した。また、粒子径が小さいほど、同じ反応時間での分解率が高いこと、すなわち、分解速度が大きいことがわかる。これは、硬化物の分解反応が、硬化物と亜臨界フェノールの界面で進行したためと考える。

また、いずれの粒子径の硬化物からも得られた分解生成物に大きな違いはなく、水可溶分には微量のクレゾール、キシレノールなどが、THF可溶分には数平均分子量で600~800、重量平均分子量で3000~6000程度のオリゴマーが含まれていることを確認した。このオリゴマーの分子量は汎用のフェノールノボラックと同程度の範囲にあることから、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。また、反応溶媒として加えたフェノールは、仕込み硬化物に対して、50~100%程度消費していた。この結果は、フェノールとメチレン結合との再結合反応が進行したことを支持するものであり、消費したフェノールは、オリゴマーの化学構造の一部に転化したものと考えられる。

図2にオリゴマーの数平均分子量(Mn)と反応時間の関係を示す。反応時間の経過とともに、オリゴマーは低分子量化して、一定の分子量に漸近している。これは、硬化物の分解反応で生成したオリゴマーが、さらに分解・再結合を繰り返して、平衡値に近づいたためと考えている。このような反応時間の経過に伴うオリゴマー分子量の変化は、言い換えれば、反応条件(反応時間、あるいは反応温度)を適切に設定すれば、回収できるオリゴマーの分子量を制御可能であることを意味している。

次に、硬化物の分解率やオリゴマー分子量の挙動を予測するために、実験結果に対して、速度論的な考察を行った。硬化物の分解反応は、①硬化物が分解して溶媒に可溶性オリゴマーが生成

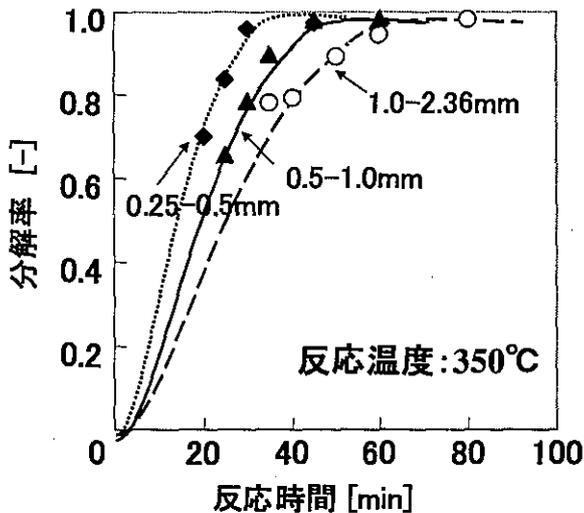


図1 粒子径が異なる硬化物の分解率と反応時間の関係

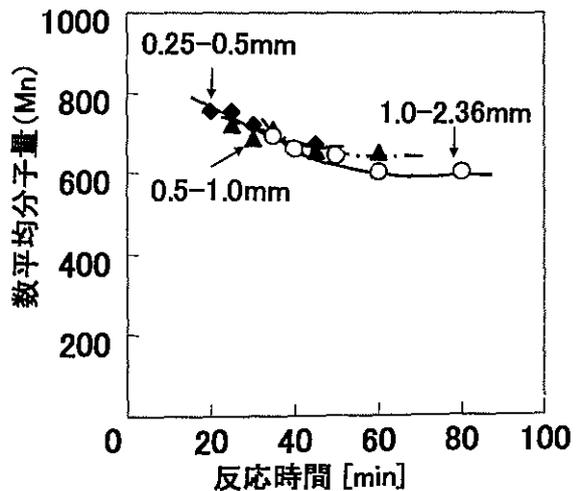


図2 粒子径が異なる硬化物から生成したオリゴマーの数平均分子量(Mn)と反応時間の関係

する反応と、②可溶化したオリゴマーがさらに分解して低分子量化する反応の、2つの反応で表現できると考えるが、ここでは、①の硬化物の分解・可溶化反応に関してのみ反応速度を評価した。気固反応で用いられる未反応核モデルにおいて、化学反応律速と仮定すると、みかけの反応速度定数： K [1/min]、表面反応速度定数： k_s [m/min]、初期平均粒子径 r_0 [m]、反応時間： t [min]、分解率： X [-]の間には、(式2)の関係が成り立つ。

$$K t = k_s t / r_0 = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (\text{式2})$$

ここで、初期粒子径 r_0 の異なる硬化物それぞれに関して実験を行い、分解率と反応時間との関係から、(式2)に基づいてみかけの反応速度定数 K [1/min] を算出した。反応開始直後には図1に示すように誘導期がみられたが、これは、反応温度に達するまでの昇時間の影響によるものと考えている。本解析では誘導期を無視し、それ以後の反応時間を t として解析を行った。その結果、(式2)により良好な直線関係が得られた。次に、図3に、硬化物の粒子径 r_0 とみかけの分解反応速度定数 K の関係を示す。粒子径と反応速度定数は反比例関係が得られた。以上より、本反応を未反応核モデルにより記述することの妥当性が示された。すなわち、より微粉碎した硬化物の分解速度を推算できるし、また、粉碎に要するエネルギーやコストと、反応速度とを比較して、分解処理のために最適な粒子径を予測することも可能である。

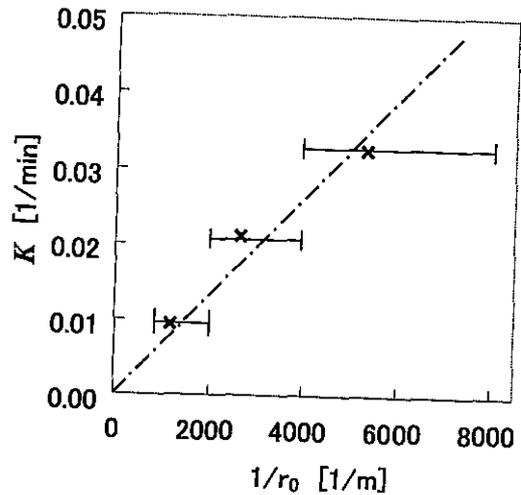


図3 硬化物の粒子径(r_0)と反応速度定数(K)の関係

(2) 反応温度の影響

硬化物の分解反応に与える反応温度の影響を検討した。反応温度は、フェノールの臨界温：419℃よりも低い 340～380℃の範囲とした。硬化物は、粒子径：0.25～0.50mm のものを用いた。図4に各反応温度における硬化物の分解率と反応時間の関係を示す。反応温度を高くすると、分解に要する反応時間を大幅に短縮でき、380℃では 10min 程度で硬化物の分解反応が完了した。なお、どの反応温度での実験でも、硬化物の分解反応で生成するオリゴマーの分子量に大きな違いが無かったことから、340～380℃の範囲ではいずれの反応温度で生成したオリゴマーでも、フェノールノボラック代替の原料として再利用することが可能であると考えられる。

次に、各々の反応温度における硬化物のみかけの分解反応速度定数： K を、前項と同じく(式2)の関係に基づき算出した。今回の実験では、380℃での反応が早すぎて正確な速度定数の算出が困難であったため、340℃、350℃、

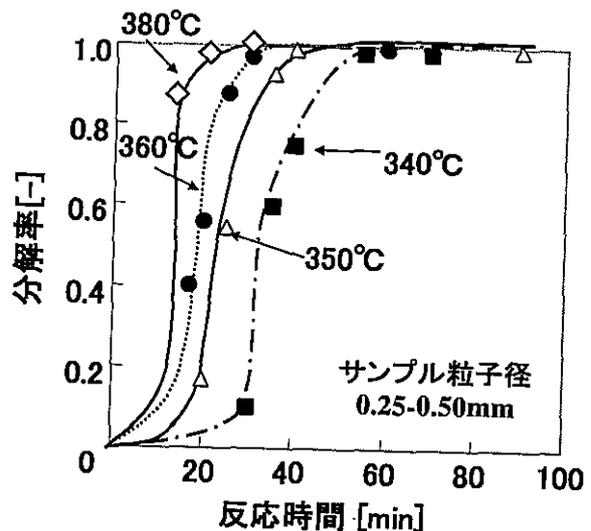


図4 各反応温度における硬化物の分解率と反応時間の関係

360℃での速度定数を評価した。図5に示す反応速度定数のアレニウスプロットから、反応の活性化エネルギー： E_a を92.1kJ/molと算出した。

3. 2 超臨界水/フェノール中での分解

溶媒として超臨界水/フェノールを用いた場合の、フェノール樹脂硬化物の分解実験を行った。ここで、反応容積 5.13cm³に対して、フェノール仕込み量を 2.4g で一定として、水仕込み量を 1.6~2.0g とすることで、反応に与える水の影響を検討した。反応温度は 400℃とした。硬化物は、粒子径:0.25~0.50mm のものを用いた。なお、水/フェノールの2成分系の臨界点は測定されていないが、状態方程式として Peng-Robinson 式を用いて臨界軌跡を推算した結果、上記の実験条件は超臨界状態(均一相)であると考えて実験を行った。図6に、各々の水仕込み量における硬化物の分解率と反応時間の関係を示す。図に示すように、水仕込み量の増加で、分解速度が向上することがわかった。このような水の添加による効果は、水自身の解離によるプロトンの発生や、共溶媒であるフェノールの水酸基の解離によるプロトン発生促進により、酸触媒的な反応が促進されたことによるものと考えている。

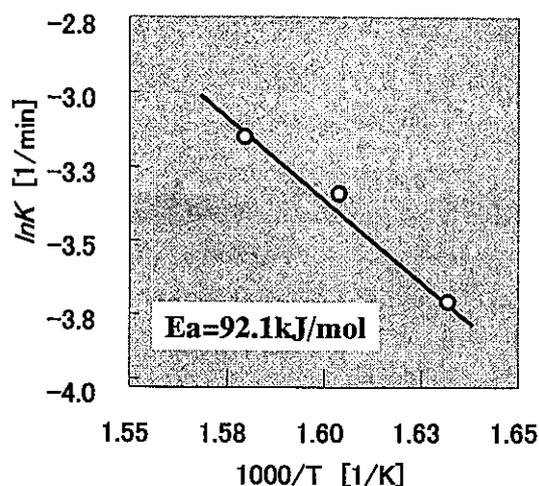


図5 反応速度定数:Kのアレニウスプロット

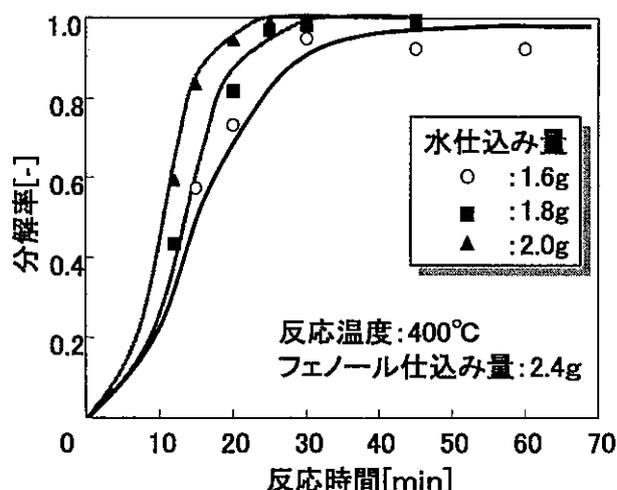


図6 各々の水仕込み量における硬化物の分解率と反応時間の関係

4. 結言

亜臨界フェノールを反応溶媒とすれば、触媒を添加することなく、フェノール樹脂硬化物が完全に分解してオリゴマーを回収できることを確認し、ケミカルリサイクル手法として有効であることを明らかにした。また、実験結果に対して速度論的な考察を行い、硬化物の分解反応速度に与える、硬化物粒子径の影響と、反応温度の影響を評価した。さらに、超臨界水/フェノールを反応溶媒としても硬化物の分解が可能であり、この場合、水添加量を増加すると反応速度を向上できることを確認した。

今後は、反応機構に関して詳細な検討を行うとともに、実製品の分解処理の検討や、オリゴマーの再利用などの検討を行うことで、本ケミカルリサイクル手法の実用性を評価する予定である。

参考文献

- 1)後藤純也,松井泰雄,阿尻雅文,新井邦夫,第49回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集,199-200(1999)
- 2)堀内光,大阪市立工業研究所報告, 38,57(1964)