

ポ-15 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
 -フェノール樹脂複合材料系への適用-
 住友ベークライト(株) 基礎研究所 ○石川真毅

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、超臨界あるいは亜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きた。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、フェノール樹脂モデル硬化物を分解して、再生樹脂として利用し得るオリゴマーに転化できることを明らかにした。

そこで本研究では、実用化に向けて、分解対象物をフェノール樹脂モデル硬化物からフェノール樹脂複合材料系へ置き換え、亜臨界状態の水/フェノールを反応溶媒として分解実験を行い、分解率や分解生成物を評価した。また、実験結果に対して速度論的な考察を行い、分解反応における見かけの活性化エネルギーを算出した。

2. 実験

実験試料として、表1に示すような市販のフェノール樹脂複合材料を粉碎、篩分して、粒径 150 μ 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

組成	有機成分 … 86%
	無機成分 … 14%
粒度	<150 μ m

分解実験は、前報¹⁾と同様に、小型回分式反応容器 (内容積: 5.13cm³、HastelloyC-276製) を用いて行った。試料の仕込み量を 0.75g、溶媒の仕込み量を 3.4g、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、反応温度は 300~360℃、反応時間は 5~50min 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。

$$\text{分解率} = \text{仕込み試料の重量減少量} / \text{仕込み試料に含まれる有機成分量} [\dots] \dots (式1)$$

3. 結果と考察

3.1 反応温度の影響

フェノール樹脂複合材料の分解反応に与える反応温度の影響を検討した。図1に各反応温度における複合材料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、360℃では 10min 程度で複合材料の分解反応が完了した。なお、どの反応温度においても、分解反応によって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、300~360℃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、再生樹脂として再利用することが可能であると考えられる。

3. 2 速度的考察

反応速度定数は、前回報告¹⁾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。

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

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 [-]

なお、360℃では、昇温過程における反応がかなり進行しているため、正確な速度評価は困難であると考え、340、320、300℃における反応速度定数を評価した。図2に、(式2)に基づいた反応速度解析結果を示す。反応温度に達するまでの昇温時間による誘導期がみられるものの、どの反応温度においても良好な直線関係を示した。以上により、本反応を未反応核モデルにより表現することの妥当性が示された。

図3に示すように、見かけの反応速度定数のアレニウスプロットから、活性化エネルギー: E_a を92.7kJ/molと算出した。これは、前報¹⁾の亜臨界フェノールを溶媒とした場合の、モデル硬化物分解反応の活性化エネルギー:92.1kJ/molと同等の値である。無機成分の有無や粒度などの違いがあるにも関わらず同等の値を示したことから、複合材料系の場合においても有機成分の分解反応によって全体の反応が支配されていると考える。

4. 結言

フェノール樹脂複合材料の場合においても、亜臨界水/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分解反応が進行してオリゴマーを回収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、様々な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,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(2002)

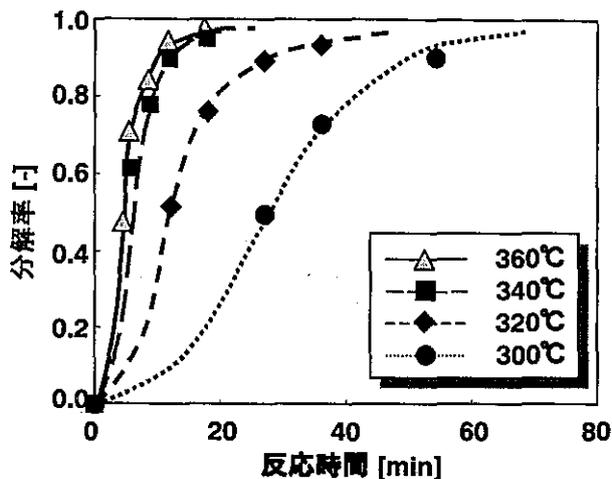


図1 各反応温度におけるフェノール樹脂複合材料の分解率と反応時間の関係

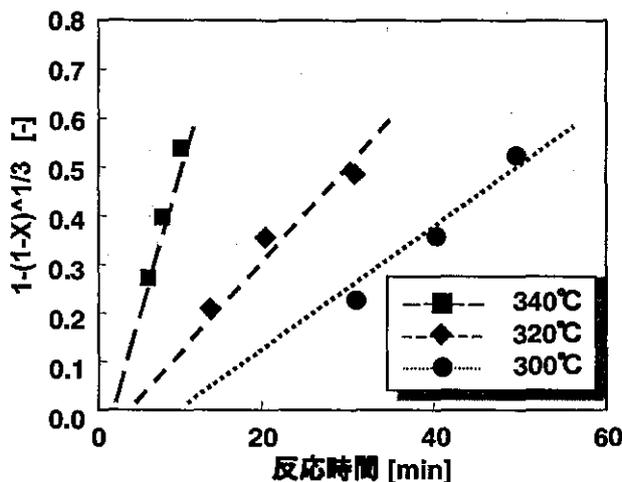


図2 未反応核モデルに基づいた各反応温度における反応速度解析結果

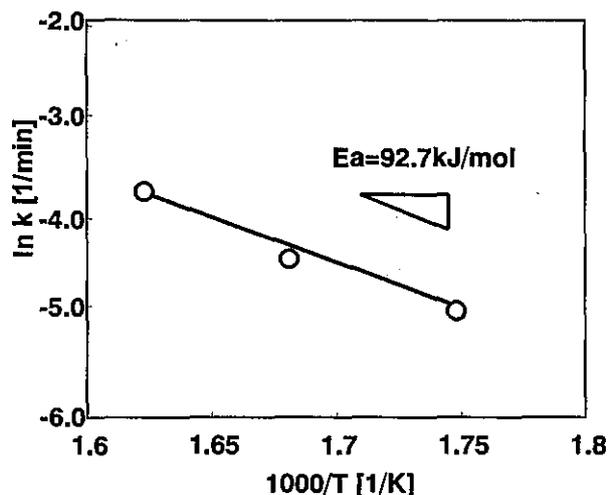


図3 反応速度定数: k のアレニウスプロット