

住友ベークライト (株) 基礎研究所 ○後藤純也・松井泰雄
東北大院工 阿尻雅文・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、超臨界水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。

これまでの検討で、フェノール樹脂硬化物は超臨界水中でもかなりの難分解性を示すことがわかった[1][2]。フェノール樹脂硬化物の分解結果の向上、あるいは分解条件の最適化を達成するためには、その分解反応機構の把握が重要となる。

そこで、本報告では、フェノール樹脂硬化物の分解反応機構に関する基礎的知見を得ることを目的として、超臨界水中でフェノール樹脂モデル物質の分解実験を行い、生成物分布に与える水密度の影響を検討した。

収率と水密度の関係

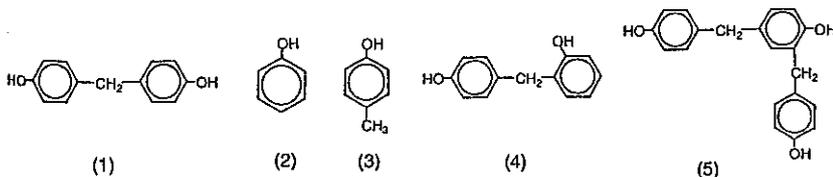
2. 実験

フェノール樹脂のモデル物質として、その最小単位であるp, p'-ビスフェノールF (本州化学製、純度99%以上、以下p, p'-BPFと略す)を用いた。なお、p, p'-BPFには不純物が混入していないことを、GC-FIDによる分析で確認した。実験方法は、前報までと同様の回分式の操作で行った[1][2]。反応温度は400℃、反応時間は10minとし、反応容器内の水密度は0g/cm³~0.5g/cm³と変えて実験を行った。生成物は、THF可溶分、THF不溶残渣の2つに分別した。THF可溶分については、GC/MS、GC-FID、GPCによる定性、定量分析を行った。また、生成物の収率は、反応容器に仕込んだp, p'-BPF量に対する生成物量を重量基準で評価した。

3. 結果と考察

3.1 生成物 THF可溶分中に含まれる生成物をGC/MS分析により同定したところ、未反応のp, p'-BPF (1)、フェノール(2)、p-クレゾール(3)、o, p-ビスフェノールF(4)、フェノール三核体(5)が主であった。分解生成物である(2)(3)だけでなく、(4)(5)が生成したことは、分解反応だけでなく再結合反応や重合反応も併発していることを意味している。

酸触媒、アルカリ触媒存在下で、p, p'-BPFのようなフェノール2核体を加熱処理すると、分解反応と再結合反応を繰り返し、単核体のフェノールのみならず多核体フェノール類が生成することが知られている[3]。ここで行った超臨界水中においても、無触媒下ではあるが、同様の反応が生じていることが示唆される。



我々がこれまでに報告しているフェノール樹脂硬化物の分解実験において、分解率やモノマー回収率が必

ずしも高くないことは、このような再結合反応の寄与によるものと推察する。

3. 2 生成物収率に与える水密度の影響 図に主な生成物の収率に与える水密度の影響を示す。水密度が0~0.1g/cm³の領域では、生成物の収率にほとんど差は無く、いずれの条件でも10%程度のTHF不溶分(×)が生成した。一方、水密度が0.2~0.5g/cm³の領域では、水密度が高くなるに従い、p,p'-BPF(●)の残存率が減少し、フェノール(□)収率が増加した。また、この条件下ではTHF不溶分は検出されなかった。

この生成物分布の大きな変化の原因については、以下のように考えている。

反応温度400℃では、出発物質であるp,p'-BPF(融点163℃)は熔融状態にあり、蒸気圧も高くない。したがって、低い水密度領域では、水蒸気リッチ相とp,p'-BPFリッチ相に2相分離していると考えられる。BPF相にも若干の水は分配するが、0.1~20MPa程度の低圧力下では、その量は多くない。その状態でのp,p'-BPFの分解反応は、通常の熱分解同様、BPF液相中での反応が支配的である。そのために重合反応の寄与が大きい。一方、水密度を増大させると、超臨界水相へのp,p'-BPFの分配とBPF相への水の分配が進み、水密度が高い条件下では均一相を形成すると考える。それにより、反応容器内でp,p'-BPFの加水分解反応が効果的に進行し、フェノールが多く生成する。その一方で、p,p'-BPF分解生成物は反応系内に分散されるため、再結合や重合反応は抑制され、THF不溶分収率が激減する。

4. まとめ

超臨界水中でのBPF分解実験を行い、生成物分布の水密度依存性を評価した。その結果、酸やアルカリを添加した場合と同様、加水分解と並行して再結合反応も生じることが示唆された。また、水密度が生成物分布に与える影響は大きく、低水密度下では重合反応の寄与が、また高密度下では加水分解の寄与が大きいことを明らかにした。これは、反応場の相状態の変化によるものと考えている。

今後、これらモデル物質の分解実験より得た知見を基にして、硬化物の分解機構をより詳細に検討する予定である。

参考文献

- 1) 後藤ら：第46回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 29(1996)
- 2) 後藤ら：第47回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 83(1997)
- 3) 福田明德、長谷川喜一、加藤純一、牧田兼正、科学と工業：60(9), 365-369(1986)

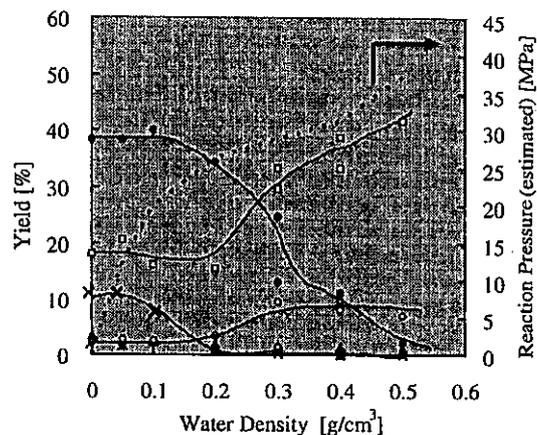


Figure Influence of water density on yield of products
Reaction temp. = 673K, Reaction time = 10min.

● p,p'-BPF	□ phenol
▲ p-crezol	○ o,p-BPF
× THF insoluble	··· pressure.