

超臨界流体技術を応用したフェノール樹脂のケミカルリサイクル技術の開発

住友ベークライト㈱ 後藤純也

1. はじめに

フェノール樹脂は高分子材料の中でも最も長い歴史を有する‘熱硬化性樹脂’である。一旦硬化すると不溶・不融となるために、耐熱性や耐溶剤性で優れた特性を有し、電気・電子部品や自動車部品等の材料として広く用いられている。近年、各種高分子材料のリサイクル技術の開発が進み、化学原料を回収して再利用する‘ケミカルリサイクル’に関しても、いくつかの取り組みが進められている。しかしながら、フェノール樹脂の場合、商業規模で実用化した例は国内外を問わず無かった。

われわれは超臨界流体技術を応用した新規ケミカルリサイクル技術を開発して、実用化に向けた取り組みを進めている。当社技術の最大の特徴は、超臨界または亜臨界状態の水/フェノール混合溶媒(2成分系溶媒)を反応溶媒として用いることで、硬化したフェノール樹脂を10~20分間程度の短い反応時間で完全に分解して、化学原料としてレジン(以下、再生レジンを)高収率で回収できることである。この再生レジンを原料とした再生製品は、バージン製品と同等レベルの特性であることを確認している。

本発表では、本ケミカルリサイクル技術に係わる、これまでの研究開発の概略を報告した上で、今後の実用化の展望を述べたい。

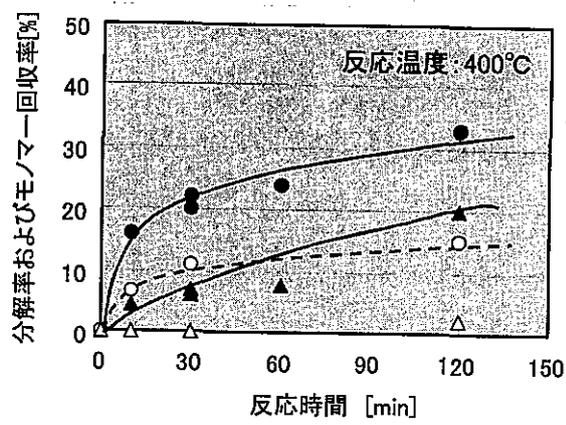
2. 超臨界水中でのフェノール樹脂硬化物の分解

フェノール樹脂に応用できるケミカルリサイクル技術の研究を開始するにあたり、反応溶媒として、超臨界状態の水(以下、超臨界水)の利用を検討した。超臨界水は、臨界温度:374℃、臨界圧力:22.1MPa以上の非凝縮性の高密度流体であり、各種高分子材料のケミカルリサイクル技術における反応溶媒としての利用が研究されている¹⁾。

図1に、400℃、37MPaの超臨界水中におけるフェノール樹脂硬化物の分解結果を記す。比較として、同じ反応温度における不活性ガス雰囲気中での熱分解の結果を記す。超臨界水中での分解では、分解率、モノマー回収率ともに向上した²⁾。この理由は、フェノール樹脂硬化物の三次元網目構造を形成するメチレン結合が、超臨界水との加水分解反応で開裂したためと考えている。さらに反応温度を480℃まで上げると、分解率:71%、モノマー回収率:42%まで分解反応が進行することを確認している³⁾。

ついで、超臨界水中での反応機構の詳細を解明するために、フェノール樹脂のモデル

	400℃	480℃
● 分解率(超臨界水中)	30%	71%
○ 分解率(熱分解)		
▲ モノマー回収率(超臨界水中)	20%	42%
△ モノマー回収率(熱分解)		



再結合反応
超臨界水
高分解率
高回収率
困難

図1 超臨界水でのフェノール樹脂硬化物の分解結果

超臨界水/フェノール
2成分系

物質やフェノールノボラックの分解反応を検討した。その結果、超臨界水だけを用いた反応では、フェノール樹脂の骨格同士を結ぶメチレン結合において、分解反応だけでなく再結合反応(重合)も併発するため、100%に近い完全な分解や高い収率でのモノマー回収が困難であることを明らかにした⁴⁾。

3. 水/フェノール 2 成分系溶媒中でのフェノール樹脂硬化物の分解

3. 1 基礎検討

超臨界水での反応機構に関する知見から、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、フェノール樹脂の骨格同士の再結合が抑制されて、完全な分解が可能であると考えた。フェノールを反応溶媒としたフェノール樹脂の分解は堀内⁵⁾が報告しているが、高温・高圧の条件は検討しておらず、高濃度の強酸触媒を添加しても長い反応時間を要していた。われわれは高温高圧の超臨界あるいは亜臨界の条件であれば、非常に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て、基礎検討を開始した⁶⁾。

図2に反応温度:350°Cでの粒子径が異なるフェノール樹脂硬化物(硬化物)の分解率と反応時間の関係を示す。フェノールの臨界点は、臨界温度:421°C、臨界圧力:6.1MPa であるため、350°Cにおけるフェノールは亜臨界状態(亜臨界フェノール)である。いずれの粒子径の硬化物も 30~50min 程度でほぼ完全に分解した。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、すなわち分解の反応速度が高かった。これは硬化物と亜臨界フェノールとの界面で、分解反応が進行したことを示している。反応速度論的な解析により、硬化物の分解反応速度は、その粒子径の逆数に比例すること、つまり表面積に比例することを確認している。

また、いずれの場合も、数平均分子量:600~800、重量平均分子量:3000~6000 のレジン成分(再生レジン)が主要な生成物であった。図3に再生レジンの数平均分子量(Mn)と反応時間の関係を示す。反応時間の経過とともに、再生レジンは低分子量化した。これは、硬化物の分解反応で生成した再生レジンが、さらに分解・再結合を繰り返して、より低分子量の再生レジンに変化したためと考えている。このような再生レジン分子量の挙動は、反応条件を適切に設定すれば、回収できる再生レジンの分子量を制御できることを示唆している。

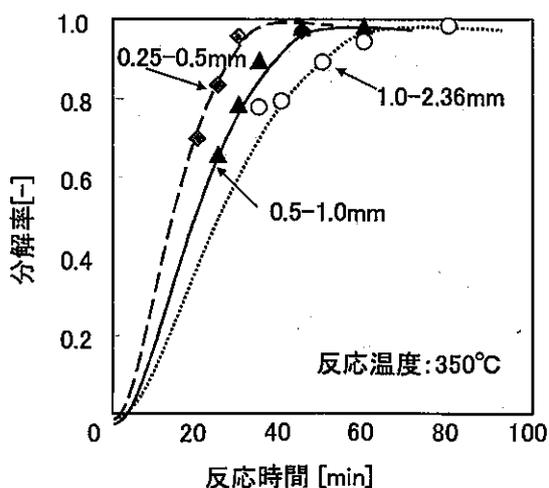


図2 亜臨界フェノール中での反応におけるフェノール樹脂硬化物の分解率と反応時間の関係

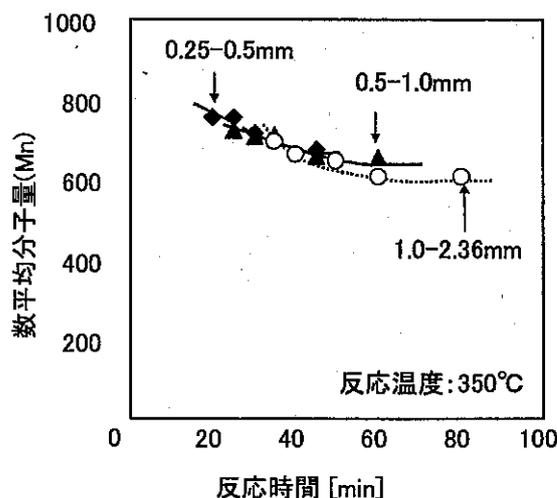


図3 亜臨界フェノール中での反応における再生レジンの分子量と反応時間の関係

なお、反応溶媒としてフェノールだけを用いても良いが、水との混合溶媒、すなわち水/フェノール 2 成分系溶媒でも、フェノール樹脂硬化物が完全に分解することを確認している。

3. 2 再生レジンの再利用

本ケミカルリサイクル技術で回収される再生レジンが化学原料として再利用できることを検証するために、フェノール樹脂成形材料の硬化物を亜臨界状態の水/フェノール 2 成分系溶媒で分解処理して、回収した再生レジンの特性を評価した⁷⁾。

表1に示すように、再生レジンはいん用フェノールノボラックよりも分子量が小さいにもかかわらず、ゲル化時間が短く、速硬化性であることが示唆された。再生レジンが速硬化性を示すのは、メチレン結合の o/p 比が高いこと、すなわちハイオルト構造であることが主な原因と考えている。再生レジンがハイオルト構造となるのは、300℃以上の高温条件でのメチレン結合の分解・再結合において、オルト位との再結合が優先的に起こるためと考察している。

表2に再生レジンを用いて作製した再生材料と、いん用フェノールノボラックを用いて作製したフェノール樹脂成形材料(バージン材料)の特性を示す。再生材料の曲げ強さ、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度などの機械特性や、絶縁抵抗(電気特性)、および荷重たわみ温度(耐熱特性)は、バージン材料と比較して90%以上の良好な値を示すことを確認した。

3. 3 量産プロセスの開発

本ケミカルリサイクル技術を工業化するためには、量産スケールでのプロセス開発が必要となる。10~20分間の短い反応時間で処理できるという利点を最大限に活かすためには、加熱や冷却に時間を要するバッチ式プロセスよりも、流通式プロセスの方が適切と考え、量産プロセスの開発を進めてきた。

図4にパイロットスケールの流通式設備の外観を示す。すでに本パイロット設備で基礎的な反応データを取得しており、過去にラボスケールのバッチ式装置で得たのと、同様な分解結果が得られることを確認している。

表1 再生レジンの特性

		いん用 フェノールノボラック	再生レジン
Mn	—	9.1×10 ²	5.2×10 ²
Mw	—	4.6×10 ³	2.6×10 ³
Mw / Mn	—	5.0	5.0
メチレン結合の o/p 比 ¹⁾	—	1.0	1.4
ゲル化時間 ²⁾	sec.	126	113

1) C¹³-NMR, 2) 150℃, ヘキサメチレンテトラミン(15phr)

表2 再生材料の特性

		バージン材料	再生材料
曲げ強度	MPa	90	83
曲げ弾性率	MPa	7000	6600
シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	2.5	2.3
絶縁抵抗	Ω	3.7×10 ¹²	9.5×10 ¹²
荷重たわみ温度	℃	175	170

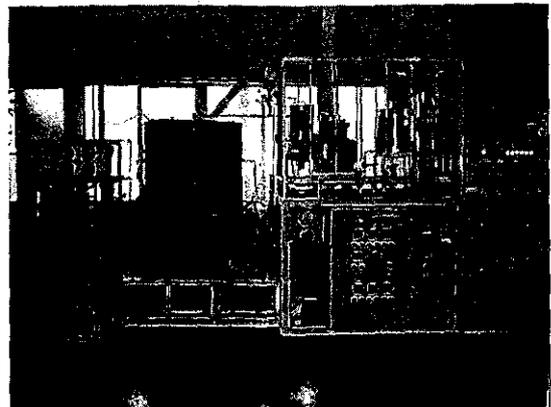


図4 パイロットスケールの流通式設備の外観

連続式パイロットプラント → 実証プラントにスケールアップ

これらの研究成果を基にして、新エネルギー・産業技術総合開発機構からの助成金を得て、当社静岡工場に建設した、実証プラントの外観を図5に示す。実証プラントは年間数百トンのフェノール樹脂の廃棄物を処理する能力があり、現在、量産技術の開発を進めている。

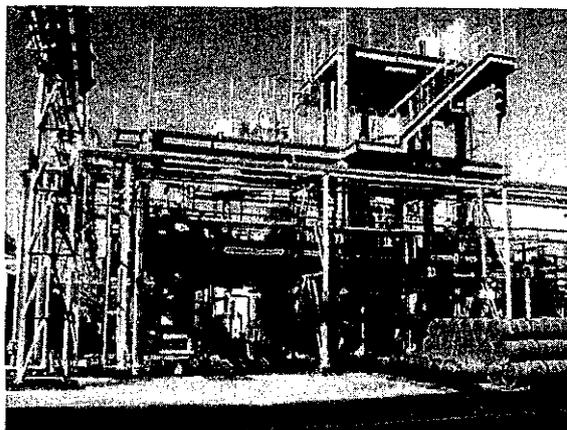


図5 実証プラントの外観

4. まとめ

われわれのケミカルリサイクル技術では、硬化したフェノール樹脂を短時間で完全に分解して再生レジン回収できること、再生レジンが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こと、工業化のための量産プロセス開発を進めていることを説明した。本技術の工業化・実用化までには、まだいくつものハードルを乗り越えなければならないが、そのハードルの高さが見えるまでには開発が進んでいると自負している。

ご存知のとおり、フェノール樹脂はベークランド博士が発明してから、すでに100年以上の歴史を有する合成高分子である。本ケミカルリサイクル技術を工業化・実用化することで、フェノール樹脂の次の100年に貢献できるように、開発を加速させて行く。

謝辞

本研究開発の基礎は、新井邦夫先生(東北大学 名誉教授)、阿尻雅文先生(東北大学 教授)、猪股宏先生(東北大学 教授)のご指導の元で、当時の新井研究室のスタッフに協力をいただき進めたものである。新井先生ならびに多くの共同研究者の方々から感謝したい。

また、本研究開発の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO技術開発機構)の平成17年度産業技術実用化開発費助成事業として、助成金を受けて実施したものである。ここに感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 阿尻雅文,佐藤修,町田勝彦,斉藤巧夫,新井邦夫, 化学工学論文集, 23, 501-511 (1997)
- 2) 後藤純也,大鳥利行,阿尻雅文,新井邦夫, 第47回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 83-86 (1997)
- 3) 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)
- 4) 後藤純也,阿尻雅文,新井邦夫, 第9回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 309-310 (2000)
- 5) 堀内光, 大阪市立工業研究所報告, 38, 57 (1964)
- 6) 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)
- 7) 石川真毅,下谷地一徳,後藤純也, 第15回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 181 (2006)