

9 超臨界水中での熱硬化性樹脂の分解 (第2報)

住友ベークライト(株)基礎研究所 ○後藤純也・大鳥利行
 東北大院工 阿尻雅文・新井邦夫

1. 緒言

プラスチック廃棄物の処理が社会的に必要となり、熱分解油化法をはじめ様々なリサイクル技術の研究・開発が進められている。プラスチックの中で熱硬化性樹脂はその硬化物が三次元の網目構造を有し、不溶不融である、耐熱性が高い等の性質を示すため、熱可塑性樹脂と比較して、リサイクル方法にはさらに工夫が必要である。

我々は、超臨界水(臨界温度 374°C、臨界圧力 22.1MPa)を反応(溶媒として熱硬化性樹脂の硬化物を加水分解して、モノマー類を回収するケミカルリサイクル技術について検討している。これまで、代表的な熱硬化性樹脂として、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂の硬化物について、超臨界水中での分解実験を行った結果、フェノール樹脂は 20~30wt%、エポキシ樹脂は 50~100wt%が分解し、分解生成物としてフェノール類モノマー(フェノール、クロゾール、etc.)が得られることを見出した。¹⁾

本報では、フェノール樹脂、エポキシ樹脂の超臨界水中での分解実験およびアルゴン雰囲気中での熱分解実験を行い、樹脂の分解率、フェノール類モノマー回収率を比較することにより、それぞれの場合の反応の違いを考察した。また、超臨界水中分解において、樹脂の分解率、フェノール類モノマー回収率に与える水密度の影響および酸触媒、アルカリ触媒の効果について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 実験試料

実験試料として、フェノール樹脂(ノボラック/ヘキサメチレンテトラミン硬化)およびエポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシ/酸無水物硬化)の硬化物を粉砕し、粒径 0.5~1.0mm に調整して用いた。各樹脂の配合比および硬化条件は表1、表2に示す。

表1 フェノール樹脂の配合比と硬化条件

樹脂	配合		重量部	硬化条件
	重量部	硬化剤		
フェノール ノボラック*1	100	ヘキサメチレン テトラミン*2	15	150°C/15min (プレス成形) 後硬化: 180°C/4hr

*1 PR-50622: 住友デュレズ製 *2 三菱ガス化学製

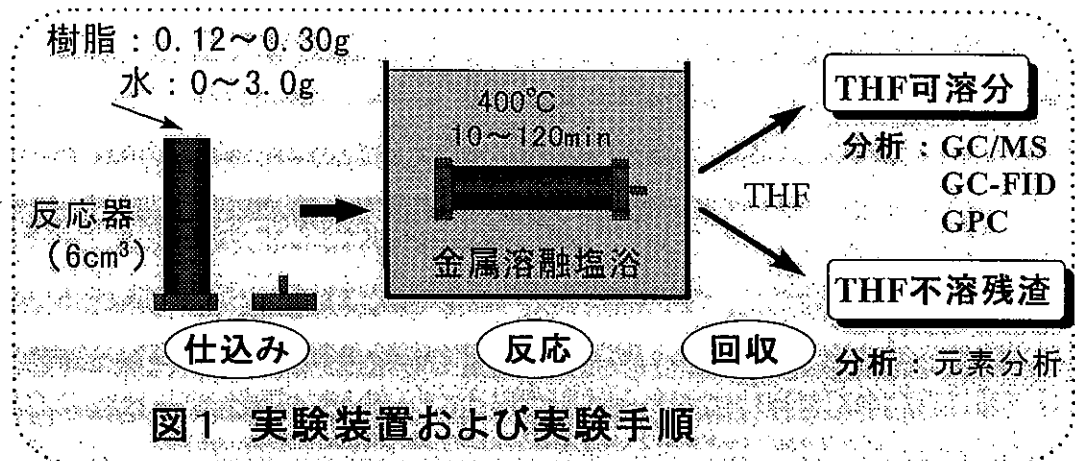
表2 エポキシ樹脂の配合比と硬化条件

樹脂	重量部	配合			重量部	硬化条件
		硬化剤	硬化促進剤	重量部		
ビスフェノールA エポキシ*1	100	3メチルトラヒド フル酸無水物*2	2エチル4メチル イミダゾール*3	0.5	70	80°C/4hr+120°C/1hr +150°C/4hr

*1 Ep828: 油化シエルエポキシ製 *2 エピクロンB570: 大日本インキ製
 *3 キョウゴ-M2E4M2: 四国化成製

2. 2 実験方法

実験は小型回分式反応器（内容積 6cm³、SUS316 製）に所定量の樹脂および水を仕込み、内部をアルゴンで置換したのち、反応器を金属熔融塩浴に投入し反応を開始させ、冷水浴に投入することで急冷して反応を終了させた。実験後、反応器内を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、THF 可溶分と THF 不溶残渣とに分別した。THF 可溶分については GC/MS、GC-FID、GPC により定性、定量を行い、THF 不溶残渣については元素分析を行った。（図 1）



また、今回の実験では、樹脂の分解率およびフェノール類モノマー回収率は以下のように定義して評価した。

$$\text{分解率 [wt\%]} = \frac{\text{仕込み樹脂量} - \text{THF不溶残渣量}}{\text{仕込み樹脂量}} \times 100$$

$$\text{フェノール類モノマー回収率 [wt\%]} = \frac{\text{フェノール類モノマー回収量}}{\text{仕込み樹脂量}} \times 100$$

ここで、フェノール類モノマーとは、GC/MSで同定、GC-FIDで定量した THF 可溶分中に含まれるフェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール単核体とした。なお、今回実験試料として用いたフェノール樹脂、エポキシ樹脂におけるフェノール骨格の含有率から計算すると、フェノール類モノマーの理論最大回収率は、フェノール樹脂では約 80wt%、エポキシ樹脂では約 33wt%である。

2. 3 実験条件

反応温度は 400°C で一定とし、反応時間を 10~120min とした。水密度は反応器内に仕込む水の量で調整し、超臨界水中分解実験では 0.2 g/cm³、0.5g/cm³ とした。なお、熱分解実験では水を仕込まずに樹脂のみを仕込み水密度 0 g/cm³ とした。仕込んだ水に対する樹脂の量は、すべて水：樹脂 = 10:1（重量比）で一定とした。また、酸触媒は H₂SO₄ 水溶液（0.098wt%）、アルカリ触媒は NaOH 水溶液（0.080wt%）をそれぞれ水の代わりに仕込み、その他は 2.2 実験方法の手順にしたがい実験を行った。

3. 結果と考察

3. 1 フェノール樹脂

図2に分解率の反応時間依存性を示す。いずれの反応時間においても、超臨界水中の方が熱分解よりも分解率が高く、さらに、水密度を高くするとわずかではあるが分解率が向上することがわかった。次に、フェノール樹脂の分解反応におけるフェノール類モノマー回収率の反応時間依存性を図3に示す。熱分解では120min反応させてもフェノール類モノマーをほとんど回収できなかった。それに対して、超臨界水中では特に水密度が高い(水密度 0.5 g/cm^3) ほどフェノール類モノマー回収率は高く、120minでは21wt%であった。

Townsendら²¹⁾の石炭モデル物質の分解に関する研究によると、超臨界水中では熱分解反応と加水分解反応が併発し、高圧(水密度が高い)ほど加水分解反応がより支配的になること報告されている。今回のフェノール樹脂の分解実験においても、超臨界水中分解では分解率やフェノール類モノマー回収率が高く、さらに水密度が高い方がその傾向が顕著となったのは、加水分解反応の影響が大きくなるためと考えている。

次に、超臨界水中での加水分解反応の影響をさらに検討するため、酸触媒、アルカリ触媒の添加効果を検討した。一般に、フェノール樹脂は耐酸性に比べ耐アルカリ性が低い材料であることが知られており、アルカリ触媒は有効である可能性が高い。表3にその結果を示す。酸触媒を用いた場合は分解率もフェノール類モノマー回収率もほとんど変化しないのに対して、アルカリ触媒を用いた実験では非常に低濃度の触媒添加でも、分解率、フェノール類モノマー回収率がともに向上した。特にフェノール類モノマー回収率は3倍以上に向上した。

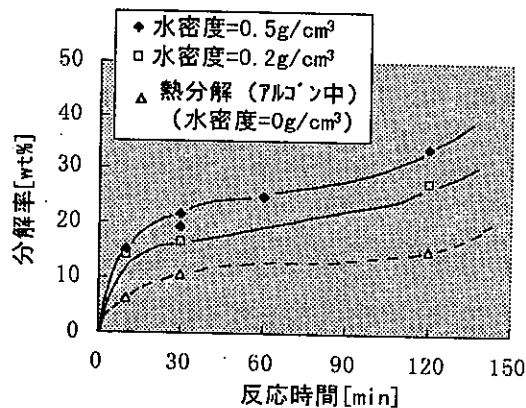


図2 分解率の反応時間依存性 (フェノール樹脂、温度: 400°C)

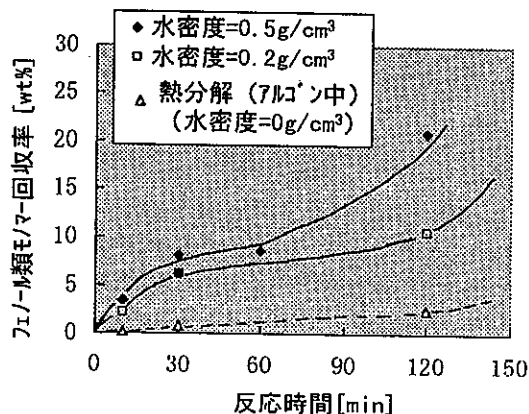


図3 フェノール類モノマー回収率の反応時間依存性 (フェノール樹脂、温度: 400°C)

表3 酸触媒、アルカリ触媒の添加効果(フェノール樹脂)

触媒	分解率 [wt%]	フェノール類モノマー 回収率 [wt%]
無添加	15.1	3.4
酸触媒 $\text{H}_2\text{SO}_4=0.098\text{wt}\%$	15.6	3.2
アルカリ触媒 $\text{NaOH}=0.080\text{wt}\%$	23.8	10.5

温度: 400°C 、水密度: 0.5 g/cm^3 、反応時間: 10min

3. 2 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂の分解は、超臨界水中分解、熱分解ともに速く400°C、10minで分解率はほぼ100wt%であった。図4にエポキシ樹脂の分解反応におけるフェノール類モノマー回収率の反応時間依存性を示す。熱分解と比較すると、超臨界水中での分解の方が高い水密度（水密度0.5 g/cm³）ほど明らかにフェノール類モノマー回収率は高く、反応時間30minでは最大14.3wt%であった。この結果もフェノール樹脂の場合と同様に、エポキシ樹脂の加水分解反応の寄与によるものと考えている。

次に、酸触媒、アルカリ触媒の添加効果を検討した。その結果を表4に示す。フェノール樹脂の場合と同様にエポキシ樹脂でもアルカリ触媒が有効であることがわかった。

4. まとめ

フェノール樹脂、エポキシ樹脂について、超臨界水中での分解実験および熱分解実験（アルゴン中）を行い、超臨界水中の方が分解率、フェノール類モノマーの回収率が高いことを明らかにした。超臨界水中では、水密度を高くしたり、アルカリ触媒を添加すると、フェノール類モノマーの回収率はさらに向上した。これらの結果は、超臨界水中では加水分解反応が起こり、水密度の増加やアルカリ触媒の添加により、加水分解反応がより促進されるためと考えている。

今後、分解率やモノマー回収率をさらに向上させるため、モデル物質の分解実験や半回分式反応器による分解実験を行い、分解反応機構を解明したいと考える。

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) Townsend, S. H. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 143-149 (1988)

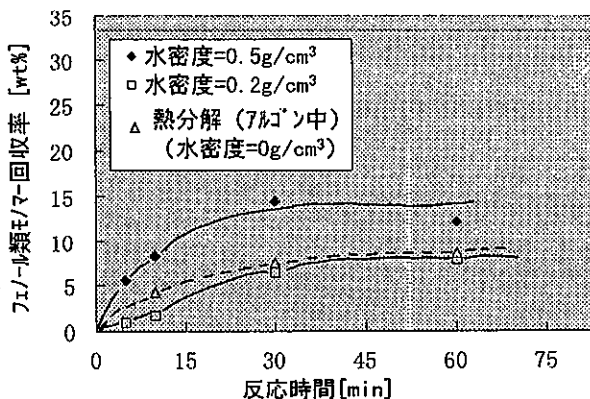


図4 フェノール類モノマー回収率の反応時間依存性
(エポキシ樹脂、温度: 400°C)

表4 酸触媒、アルカリ触媒の添加効果(エポキシ樹脂)

触媒	分解率 [wt%]	フェノール類モノマー 回収率 [wt%]
無添加	100	8.3
酸触媒 H ₂ SO ₄ =0.098wt%	100	6.1
アルカリ触媒 NaOH=0.080wt%	100	12.5

温度: 400°C、水密度: 0.5g/cm³、反応時間: 10min