

住友ベークライト (株) 基礎研究所 ○後藤純也・大鳥利行  
東北大学大学院 猪股宏・新井邦夫

## 1. 緒言

現在、廃棄されているプラスチック廃棄物において、熱硬化性樹脂は一旦硬化すると不溶不融であるため一部フィラーとして再利用されている以外は、再利用が難しい。このため、熱硬化性樹脂を効果的に分解して、有用な低分子化合物として回収し再利用する技術が広く求められている。

我々は、超臨界水を反応溶媒として、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂の硬化物を分解し、得られた分解生成物を熱硬化性樹脂合成に用いるリサイクル技術について検討している。

超臨界水は、臨界温度  $374^{\circ}\text{C}$ 、臨界圧力  $22.1\text{MPa}$  を越えた非凝縮性の水蒸気 (図1) のことであり、温度、圧力を操作することにより、密度、誘電率、イオン積などの諸物性を連続的にかつ大幅に制御する事が可能である。このような特性により、超臨界水は多くの有機物質と均一相を形成することが可能であり、高温での均一相反応の場としての期待が集められている。近年、この超臨界水中での PET (ポリエチレンテレフタレート) を代表とする重縮合ポリエステルや石炭、バイオマスなどのモデル物質の分解反応に関する研究が行われており、超臨界水中では熱分解に加えて加水分解が進行することが報告されている<sup>1), 2)</sup>。熱硬化性樹脂の分解反応に関して研究された例はほとんどないが、熱分解と加水分解の併発反応により、樹脂が効果的に分解する可能性がある。

本研究では、代表的熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂、エポキシ樹脂の超臨界水による分解実験を行い、樹脂の分解率および分解生成物に関して検討を行っている。また、樹脂の分解率に与える温度、水密度の影響も検討している。今回、その第一報を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 実験原料

フェノール樹脂は、ノボラック/ヘキサメチレンテトラミン硬化物 (以下 P 1 と略す)、アンモニアゾール硬化物 (以下 P 4 と略す) を用いた。フェノール樹脂の配合比と硬化条件は表 1 に示す。

エポキシ樹脂は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に対して、硬化剤としてノボラック (以下 E 1 と略す)、アミン (以下 E 2 と略す)、酸無水物 (以下 E 3 と略す) を用いた。エポキシ樹脂の配合比および硬化条件は表 2 に示す。本実験では、以上の樹脂を粉砕した後、ふるい分けして  $0.5\sim 1.0\text{mm}$  の粒径に調整して用いた。

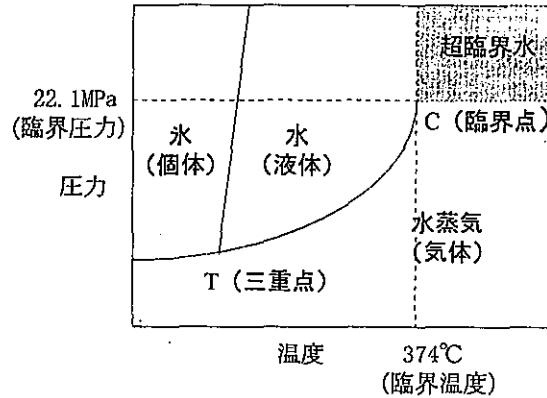


図1 水の状態図

表1 フェノール樹脂の配合比と硬化条件

	配合				硬化条件
	樹脂	重量部	硬化剤	重量部	
P1	フェノール ノボラック*1	100	ヘキサメチレン トリアミン	15	150°C/15min (プレス成形) 後硬化: 180°C/4hr
P4	アミノ ノボラック*2	100	-	-	180°C/30min (プレス成形) 後硬化: 180°C/4hr

\*1 PR-50622: 住友デュレズ製      \*3 ヘキサミン: 三菱ガス化学製  
\*2 PR-50087: 住友デュレズ製

表2 球状樹脂の配合比と硬化条件

	配合						硬化条件
	樹脂	重量部	硬化剤	重量部	硬化促進剤	重量部	
E1 ノボラック硬化	ビスフェノールA エポキシ*1	100	フェノールノボラック*2	56	2エチル4メチル イミダゾール*5	0.5	80°C/4hr+120°C/1hr +150°C/1hr+180°C/4hr
E2 アミン硬化	ビスフェノールA エポキシ*1	100	2,2'-ジエチルジアミノ ジフェニルメタン*3	35	-	-	80°C/4hr+120°C/1hr +150°C/4hr
E3 酸無水物硬化	ビスフェノールA エポキシ*1	100	3メチルテトラヒドロ フタル酸無水物*4	70	2エチル4メチル イミダゾール*5	0.5	80°C/4hr+120°C/1hr +150°C/4hr

\*1 Ep828: 油化シェルエポキシ製      \*4 エピクロンB570: 大日本インキ製  
\*2 PR-51470: 住友デュレズ製      \*5 イミダゾール2E4M2: 四国化成製  
\*3 カハトA-A: 日本化薬製

## 2.2 実験方法

実験は全て回分式小型反応器（内容積 6cm<sup>3</sup>、SUS316 製）を用いて行った。反応器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、反応器を金属溶融塩浴に投入し反応を開始させ、所定時間経過したのち冷水浴に投入することで急冷して反応を終了させた。反応後の回収液は、1.0 μm のフィルターでろ過し、ろ液を水溶性回収液とした。ろ過した後のフィルターに残った水不溶分は、THF（テトラヒドロフラン）で溶解させたのち 1.0 μm のフィルターでろ過し、ろ液を THF 可溶性回収液とした。フィルターに残った THF 不溶分（反応残さ）は、100°C で 12 時間乾燥させたのち秤量した。

実験条件は、温度：400°C、450°C、水密度（反応器体積に対する仕込み水量）：0.2 g/cm<sup>3</sup>、0.5 g/cm<sup>3</sup>、反応時間 10min とし、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。

回収液中に含まれる分解生成物の同定および定量は、水溶性回収液は GC/MS（ヒュレットパッカート製、カラム：HP-ウルトラ2、カラム温度：40~300°C、昇温速度：10°C/min）、THF 回収液は、THF を除去したのち残った固体を熱分解 GC/MS（ヒュレットパッカート製、熱分解炉：日本分析工業製、熱分解条件：358°C\*10sec、カラム：HP-ウルトラ2、カラム温度：40~300°C、昇温速度：10°C/min）により行った。

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

$$\text{分解率 (\%)} = (\text{仕込み樹脂量} - \text{反応残さ重量}) / \text{仕込み樹脂量} * 100$$

$$\text{フェノール回収率 (\%)} = \text{フェノール回収量} / \text{仕込み樹脂量} * 100$$

$$\text{モノマー回収率 (\%)} = \text{モノマー回収量} / \text{仕込み樹脂量} * 100$$

ここで、モノマーとは、フェノール、クレゾール、キシノール、イソプロピルフェノールなどの単核フェノール類と定義し、構造内にエーテル結合を残すフェノール類や 2 核体フェノール類は含まないものとする。

## 3. 結果と考察

### 3.1 超臨界水中での各樹脂の分解率および分解生成物

#### 3.1.1 各樹脂の分解率

図 2 に温度 400°C、水密度 0.5 g/cm<sup>3</sup>、反応時間 10min での各樹脂の分解率を示す。

フェノール樹脂の分解率は、P1で約20%、P4で約30%であった。また、エポキシ樹脂では、E1の分解率は50%程度であったが、E2、E3は100%近く分解していた。

このように樹脂の違いや硬化剤の違いで樹脂の分解率に大きな違いが現れた理由は、フェノール樹脂は主にメレン結合で結合しているのに対して、エポキシ樹脂は加水分解反応の起こりやすいエーテル結合を樹脂構造内に多く含むためと考えている。

### 3.1.2 分解生成物の分析

図3、4にGC/MSにより同定したフェノール樹脂、エポキシ樹脂の分解生成物の構造式を示す。

図3のフェノール樹脂の分解生成物を見ると、主にフェノール(1)、クレゾール(2)、キシノール(3)などのフェノール類モノマーと、二核体フェノール類(4)が生成しており、P1、P4に大きな違いはなかった。

エポキシ樹脂の分解生成物は図4に示すように、主にフェノール(5)が生成していたが、その他にイソプロピルフェノール(6)、イソブチルフェノール(7)や構造内にエーテル結合を残すフェノール類(8)、(9)、アセトンが確認できた。これらの生成物は、ビスフェノールA型エポキシ骨格(10)の分解により生成したものである。

図5、6には、GC/MSでの分析結果の一例として、P1、E1の水溶性回収液のGC/MSチャートを示す。

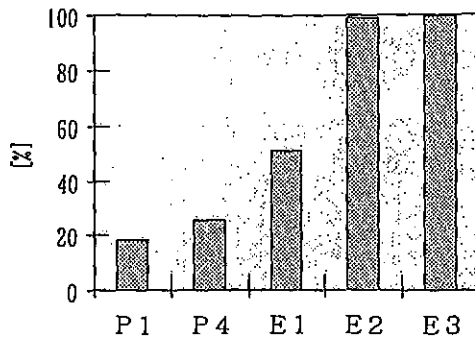


図2 超臨界水中での各樹脂の分解率

(反応温度: 400°C、水密度: 0.5g/cm<sup>3</sup>、反応時間: 10min)

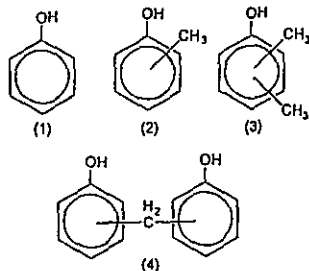


図3 フェノール樹脂の分解生成物

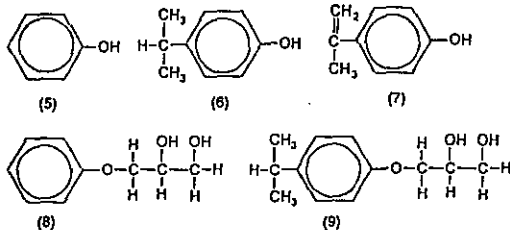


図4 エポキシ樹脂の分解生成物

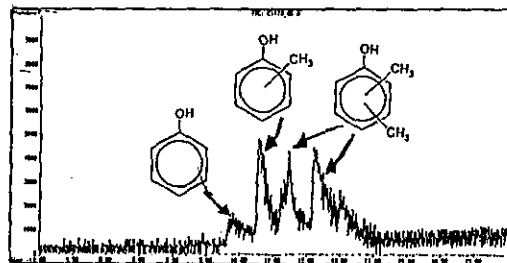
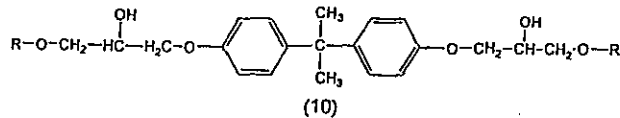


図5 P1の水溶性回収液のGC/MSチャート

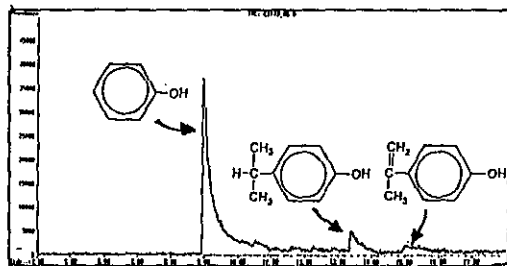


図6 E1の水溶性回収液のGC/MSチャート

次に、GC/MS の分析結果より求めた、各樹脂のフェノール回収率とモノマー回収率を図7に示す。フェノール回収率は、もっとも低いP1では約1.4%であったが、その他の樹脂は10%近くがフェノールとして回収された。各樹脂のモノマー回収率は5~20%であり、最も高いモノマー回収率を得たE2では約20%であった。

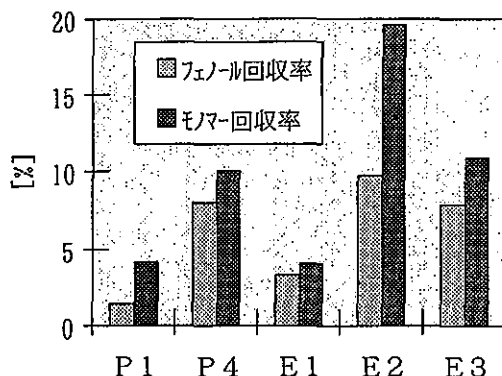


図7 超臨界水中での各樹脂のフェノール回収率、モノマー回収率  
(反応温度: 400°C、水密度: 0.5g/cm<sup>3</sup> 反応時間: 10min)

また、樹脂の分解生成物中には、今回のGC/MSでは分析できない非揮発性の高分子量化合物も含まれていると考えられるため、THF可溶性回収液をGPCで分析したところ、フェノール三核体以上の高分子量化合物の生成が確認できた。

### 3.2 樹脂の分解率に与える温度、水密度の影響

フェノール樹脂ではP1、エポキシ樹脂ではE1を選択し、樹脂の分解率に与える温度、水密度の影響を検討した。

表3 分解率に与える温度、水密度の影響

サンプル種	温度 [°C]	水密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	反応時間 [min]	分解率 [%]
P1	400	0.5	10	17.7
P1	400	0.2	10	12.0
P1	450	0.2	10	25.4
E1	400	0.5	10	50.9
E1	400	0.2	10	47.4
E1	450	0.2	10	81.8

各実験条件での樹脂の分解率を表3に示す。P1、E1どちらの樹脂も、温度400°Cで水密度を変えた場合、水密度が高い方が分解率が高くなった。また水密度を一定として反応温度を変えた場合、高温ほど分解率は向上した。つまり、高温で水密度が高い条件ほど、高い分解率が達成できると期待する。現在さらに高温高压条件下での分解反応を計画している。

また、樹脂の分解率だけでなく、フェノール回収率、モノマー回収率も、温度、水密度の影響で変化すると考えられるが、この点については現在検討中である。

### 4. まとめ

超臨界水中では、400°C、水密度0.5g/cm<sup>3</sup>、反応時間10minの条件で、フェノール樹脂は20~30%、エポキシ樹脂は50~100%が分解することがわかった。また、フェノール樹脂、エポキシ樹脂どちらも分解生成物としてフェノール類モノマーが得られ、モノマー回収率は5~20%であった。さらに、温度だけでなく水密度によっても樹脂の分解率は変化し、高温かつ水密度が高いほど、樹脂の分解率は向上すると考えられる。

今後、超臨界水中での樹脂の分解反応機構を検討し、反応に与える諸因子(温度、水密度、反応時間、etc)の影響を把握することで、分解率、モノマー回収率はさらに向上するものと期待される。

#### 参考文献

- 1) Townsend, S. H. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 143-149 (1988)
- 2) Malaluan, et. al., *Proc. APPChE Conference'93*, 1, 209-214 (1993)