

高温流体における熱硬化性樹脂の化学リサイクル Chemical recycling of the thermosetting resin in high temperature fluids

○学 田畑 美咲 (山大院) 学 菅野 太一 (山大院) 正 多賀谷 英幸 (山大院)
Misaki Tabata, Taichi Sugeno and Hideyuki Tagaya, Yamagata University

In this study waste plastics such as phenol resin powder were decomposed into their monomer and oligomer compounds in sub- and supercritical fluids. The novolak resin which was a prepolymer of phenol resin was used to examine the reaction in greater detail. Solvents play important roles as stable physical medium at high temperature and reactive chemical reagents to accelerate decomposition reaction of the thermosetting resin. In the decomposition reaction at relatively high temperature, methylene bonds of plastics were cleaved selectively via the ionic reaction in high temperature water and methanol. No residue was confirmed by the reaction in *m*-cresol.

Keywords: High Temperature Fluids, Phenol Resin, Thermosetting Resin, Chemical Recycling

1. 緒言

プラスチックを含めた多くの樹脂は、その有用性から様々な用途に使われ、毎年多くの量が排出されているが、プラスチック材料等の排出廃棄物の質の変化と、最終処理場の残余容量の減少、および資源の枯渇が大きな社会問題となっている。そこで、資源・エネルギーとして有効活用できる、廃プラスチックのリサイクルプロセスの確立が切望されている。

熱による塑性変形が不可能である熱硬化性樹脂においては、マテリアルリサイクルやケミカルリサイクルが困難であり、サーマルリサイクルを行っているのが現状である。一方、超臨界状態の高温水は、誘電率が低く、有機化合物を可溶化できる特徴があり、またメチレン鎖の切断に効果があるなど、反応媒体としても熱硬化性樹脂を含むプラスチックの分解反応に効果があることが知られている^{1),2)} [Fig.1]。



Fig.1 Proposed decomposition reaction path of phenol resin.

本研究では熱的に非常に安定である発泡フェノール樹脂、及びプレポリマーであるノボラックフェノール樹脂について、高温水を含めた高温流体を用いることで分解をし、その最適な反応条件を明らかにしようと試みた。

2. 実験

始めに、本研究で用いたノボラックフェノール樹脂、および発泡フェノール樹脂について、10 °C/min で 1000 °C まで熱重量分析を行った。

次に、内容積 10mL のチュービングポンプ式オートクレーブの中に溶媒 (蒸留水、メタノール、*m*-クレゾール)、所定量の発泡フェノール樹脂、またはノボラックフェノール樹脂、および加える場合には所定量の添加剤 (Na₂CO₃) を仕込み、イメージ炉で 280~430°C の反応温度に加熱した。

冷却後、吸引ろ過により、固体残留物と溶液に分け、その後、エーテル抽出を行い、エーテル可溶分と水可溶分に分けた。固体残留物は乾燥させた後、重量測定を行なった。一方で、エーテル可溶分は GC 測定および GC/MS 測定を行った。さらに、発泡フェノール樹脂は、より詳細に反応生成物を検討するため、3wt%Na₂CO₃水、またはメタノールを用い、内容積 2L のオートクレーブで反応を行なった。

3. 結果および考察

3.1. 各樹脂の熱特性

熱重量測定の結果、各樹脂において 100 °C 以下の温度で水分の脱離が起き、重量減少がみられた。また、350 °C 以下の温度でノボラックフェノール樹脂、発泡フェノール樹脂それぞれで、可塑剤等の脱離により、14.9%、15.5%の重量減少がみられた[Fig.2]。樹脂自体の熱分解開始温度は、ノボラックフェノール樹脂では 388 °C、発泡フェノール樹脂では 467 °C であった。このことから、ノボラックフェノール樹脂では 350 °C 以下、発泡フェノール樹脂では 400 °C 以下の条件では、熱的に安定であることがわかった。

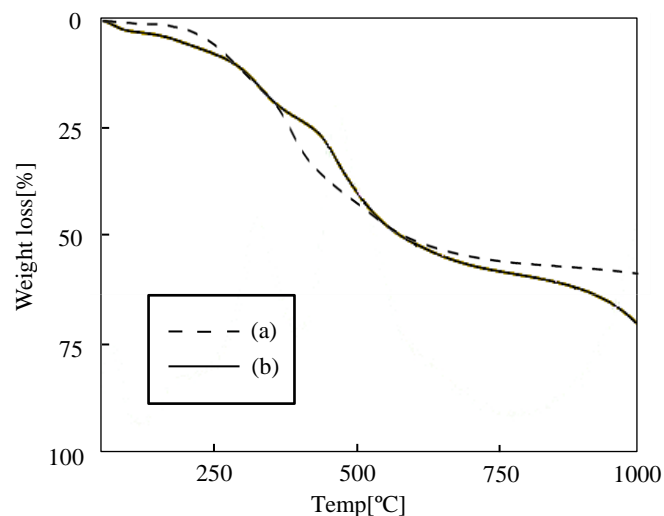


Fig.2 TG curves of (a) novolak phenol resin, and (b) foamed phenol resin.

3.2. ノボラックフェノール樹脂の分解反応

フェノール樹脂のプレポリマーであるノボラックフェノール樹脂について、一般的に用いられる高温流体である、水とメタノールで分解反応を試みた。反応の結果、高温水中では、300°C以上の条件で分解が進行し、反応温度の上昇および添加剤の量の増加に伴って分解反応の促進が確認された。また、TG[Fig.2(a)]より388°C以上の温度では、ノボラックフェノール樹脂自体の熱分解によるモノマー化も進行していると考えられる。

同様に、高温メタノール中の反応でも300°C以上で分解が進行したが、モノマーの生成量は少なく、高温水中の反応に比べて、より高分子量の生成物が得られた。

一方、高温 *m*-クレゾール中の反応では、固体残留物はゼロとなり、樹脂が全て可溶化物となることが確認された[Fig.3]。

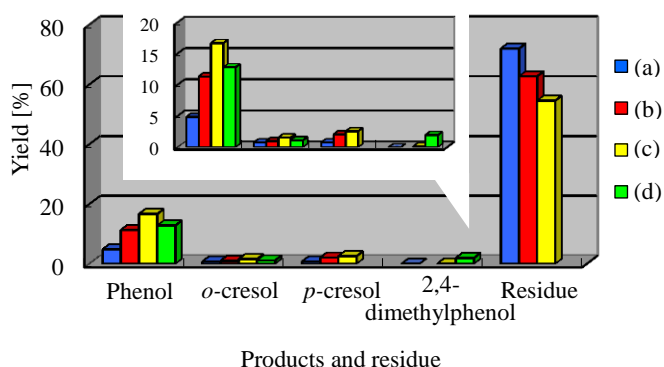


Fig.3 Decomposition reaction of novolak phenol resin 0.1g at 350 °C for 2h in (a) methanol 1.0 mL, (b) water 1.0 mL, (c) water 1.0 mL with Na₂CO₃ 3wt%, (d) *m*-cresol 1.0 mL.

3.3. 発泡フェノール樹脂の分解反応

発泡フェノール樹脂について高温水中で反応を試みた結果、プレポリマーであるノボラックフェノール樹脂の結果に比べ、転化率が低くなった。しかし、3wt%Na₂CO₃を添加することで反応が促進し、350°C以上の条件では、ノボラックフェノール樹脂と同様に、フェノール、クレゾールを主成分とするモノマーへの効率的な分解が確認された[Fig.4, Fig.5(a)]。

一方、高温メタノール中での反応では、300°C付近の反応でも少量ではあるがモノマーの生成が確認された。そこで、より詳細に反応を検討するため、内容積2Lのオートクレープで反応を行なった結果、キシレン、ジメチルフェノール、トリメチルフェノール等のモノマーへ分解することが確認され[Fig.5(b)]、メタノールが直接反応に関与していることが示唆された。しかし、アルカリを添加した高温水の反応に比べて、転化率は低下した。

また、ノボラックフェノール樹脂の反応において、最も効果があった高温メタノール中の反応では、350°Cで固体残留物がほとんど存在せず、生成されたモノマー量も30%以上と高い分解力を示した。

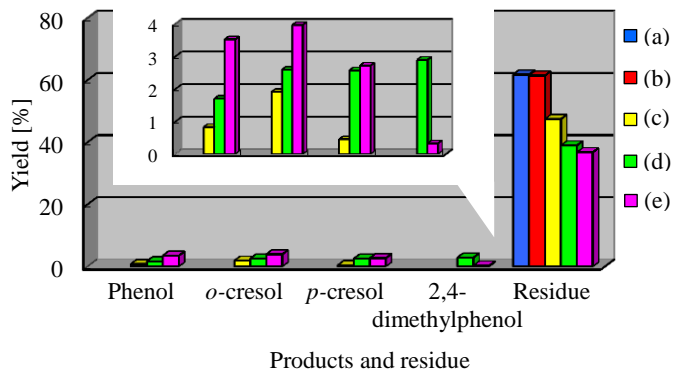


Fig.4 Decomposition reaction of foamed phenol resin 0.1g in water 1.0 mL with Na₂CO₃ 3wt% for 2h at (a)280°C, (b) 300°C, (c)350°C, (d)400°C, (e)430°C.

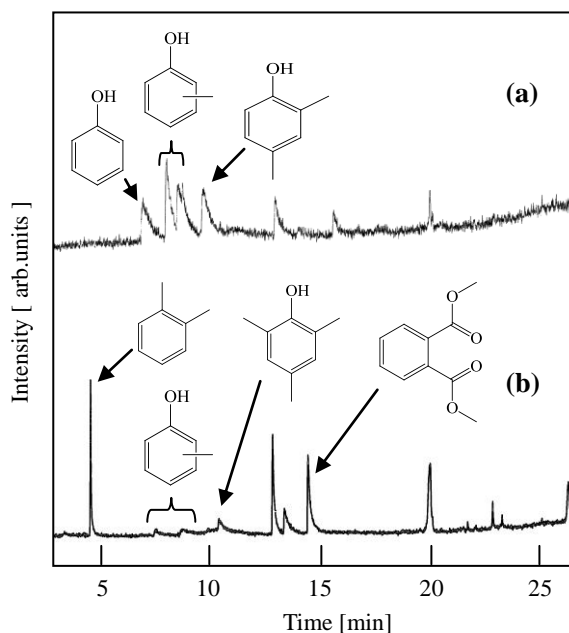


Fig.5 GC/MS chromatogram of the products in the reaction of foamed phenol resin (a) in water 400mL with Na₂CO₃ at 350 °C for 1h and (b) in methanol 400mL at 280 °C for 1h by using 2L reactor.

4. 結論

高温流体を用いてフェノール樹脂を分解させた結果、フェノール、クレゾールを主成分とするモノマーへの分解が確認された。このとき、より高温にし、添加剤の濃度を高くするほど分解が促進された。一方、メタノールを溶媒として用いることで、溶媒自身が直接反応に関与し、ジメチルフェノール等の生成物が確認された。また、*m*-クレゾールが効果的な溶媒であることが明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) T. Sugeno, H. Tagaya
6th ISFR, Spain, 2011.
- 2) H. Tagaya, T. Sugeno, T. Kamo, H. Ebina
AOC-3, Australia, 2011.