

令和元年5月23日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05862

研究課題名(和文) アルコール化合物を用いる発泡フェノール樹脂材料の再資源化

研究課題名(英文) Chemical Recycling of Foamed Phenol Resin by Using Aliphatic Alcohol

研究代表者

多賀谷 英幸 (TAGAYA, HIDEYUKI)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10154931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：発泡フェノール樹脂は高い断熱性を有し、建材として広く用いられているが、物理的・化学的に安定な熱硬化性樹脂であり、廃棄後の再資源化法は確立されていない。本研究では、発泡フェノール樹脂の高温液相反応において、脂肪族アルコールが分解に効果があることを明らかにした。フェノール樹脂中には、炭素-炭素結合のほかに、架橋結合を形成する尿素結合やエーテル結合が存在し、それら結合の開裂反応へのアルコールの関与とそれに続くメチレン結合の開裂反応の存在が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発泡フェノール樹脂の可溶化反応は、フェノール樹脂の構成マトリックス間の架橋結合が切断されて進行するため、焼却による熱回収に限られていたフェノール樹脂に対し、化学再資源化プロセスの可能性が明らかになった。高分子マトリックス間の架橋結合の切断は、炭素-炭素結合の切断よりも温和な条件で進行し、またエポキシ樹脂でも同様な効果が観察されたことから、ICパッケージやCFRPなど、多様な高分子複合材料への適用拡大が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Foamed phenol resin is used widely as boarding materials because of its high thermal insulation property, however, recycling process other than thermal recycling was not established because thermosetting resin is stability thermally and chemically. In this study solubilization of foamed phenol resin by the breaking of crosslinking between polymer matrices was attained by using aliphatic alcohol. 1-Heptanol was the best solvent for the solubilization at less than 350 oC. Application of the process is possible to another thermosetting rein involving epoxy resin.

研究分野：資源活用工学

キーワード：発泡フェノール樹脂 脂肪族アルコール 加溶媒分解 高温液相分解 再資源化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 発泡フェノール樹脂は熱硬化性樹脂であり、高い耐熱性と高い機械的強度を有している。さらに多数の空孔構造からなり、高い耐熱性と共に優れた断熱性能を有することから、建築物の壁材として広く用いられるようになった。しかし、発泡フェノール樹脂はその優れた熱的性質の故に、廃棄物となった際には有効処理の手段に制限が有り、固体燃料としての利用や燃焼による熱回収などにとどまっている。

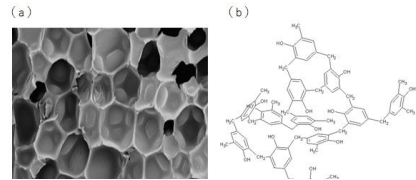


図1 発泡フェノール樹脂の多孔質構造 (a) および典型的三次元構造 (b)

(2) 当研究室では、フェノール樹脂などの熱的に極めて安定な熱硬化性樹脂材料も高温水中やクレゾール中で容易に分解でき、フェノールなどのモノマー類が効率良く生成することを明らかにしてきた。さらに芳香族アルコールの作用機構を明らかにする目的で多様な有機化合物による液相反応を試みたところ、適当な分子量の脂肪族アルコールによりフェノール樹脂が効率良く可溶化できる事を見出した。この反応では、発泡フェノール樹脂材料の大半が脂肪族アルコールに可溶化し、生成するフェノールやクレゾール類を合わせたモノマー収率は 10%に達した。その他の大半はオリゴマーとして回収できる事が分かったが、芳香族アルコールや脂肪族アルコールなどのアルコール化合物を用い、熱硬化性樹脂の架橋結合を部分分解して溶剤に可溶化させ、再利用を行う完全再資源化のアイデアに至った。

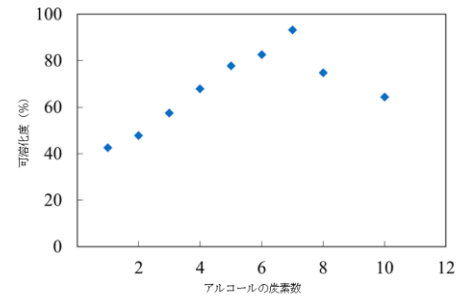


図2 n-アルコールを用いた発泡フェノール樹脂の反応 (350°C、2時間)

2. 研究の目的

(1) 発泡フェノール樹脂材料は、高い耐熱性と優れた機械的強度を有する建材用部材として広く用いられているが、その高い物理的・化学的安定性のため使用後は再利用、埋め立てか燃焼処理されているのが現状である。本研究室では、高温流体を用いた熱硬化性樹脂材料の処理過程で、フェノール類や脂肪族アルコールなどのアルコール化合物が分解反応に効果的である事を見出したが、縮合反応を抑制し、効果的な分解反応を進行させるアルコールと分解条件の最適化が目的となる。

(2) さらに、発泡フェノール樹脂のアルコールによる加溶媒分解においてその可溶化機構を明らかにし、より温和な条件での完全再資源化条件の明確化を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 発泡フェノール樹脂は粉末状化し反応に用いた。通常の反応においては内容積 10ml のチュービングポンプ式反応器を用い、所定の温度で所定時間反応を行った。また圧力効果などを検討する際には 100ml のオートクレーブを用いた。

(2) 反応終了後にジエチルエーテル不溶分から可溶化率を求めた。反応物や反応残渣は必要に応じて熱分析や SEM 観察を行った。可溶分の GC/MS により生成物の定性を行い、GC により定量を行った。反応機構を明確にする目的で、フェノール樹脂に含まれ、分解反応に関与すると考えられるエーテル結合を有するモデル化合物の反応を検討した。

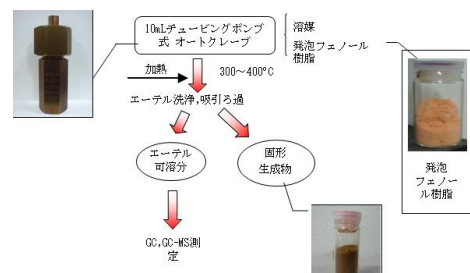


図3 高温液相反応器及び処理方法

4. 研究成果

(1) アルコールを用いる発泡フェノール樹脂の分解条件の最適化

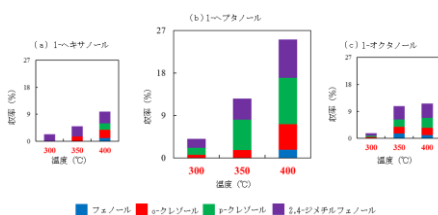


図4 モノマー収率への温度の影響

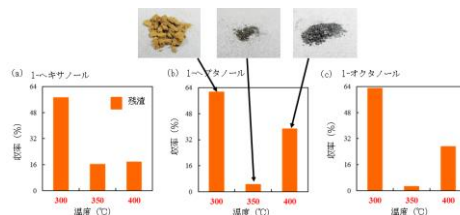


図5 残渣収率への温度の影響

発泡フェノール樹脂は熱的に安定であるが、400℃以上では容易に炭素—炭素結合の開裂が進行し、水素供与性溶剤中で高いモノマー収率が達成されている。このような条件下では高温水も効果的であり、炭酸ナトリウムのような塩基性化合物の添加により、反応の促進が確認されている。しかし、このような高温水中でも、350℃以下の温和な条件では可溶性反応はほとんど進行せず、炭素—炭素結合の開裂が必須の要素になる。一方、このような350℃においても *m*-クレゾールは効果的な溶剤で高い可溶性が達成されたが、芳香環を有さない脂肪族アルコール中でも分解が進行し、発泡フェノール樹脂材料の大半が可溶性し、生成するフェノールやクレゾール類を合わせたモノマー収率は10%に達している。特に炭素数が5以上のアルコールの効果が高いが、アルコールの効果を確認するため、温和な条件における1-ヘキサノール、1-ヘプタノールおよび1-オクタノールを用いた反応を試みた。

350℃の反応においては、1-ヘキサノールや1-オクタノール中よりも1-ヘプタノール中で高い可溶性が達成されたが、それぞれのアルコールを用い、300℃および400℃での反応を試みたところ、図4のようにモノマー収率は温度とともに高くなり、1-ヘプタノール中では25%に達した。しかし、図5のように反応温度を400℃と高くすることで可溶性の低下が見られた。これは、炭素—炭素結合の開裂にともない生成する炭素ラジカルにより、炭化反応のような逆反応が進行するためと思われる。実際、固形残渣は、炭化物状となった。

図6 発泡フェノール樹脂の反応における1-ヘプタノール量の効果 (350℃、2時間)
(a)モノマー収率、(b)固形残渣収率

350℃の反応において、溶媒量を増大させたところ、図6に示すように可溶性がさらに大きくなり、モノマー収率の増加が観察された。溶媒の反応促進効果が大きいことを示しているが溶媒量を増やすことで反応器内の圧力が高くなっており、圧力の効果も考えられる。

そこで100mlのオートクレーブを用い、1-ヘキサノール、1-ヘプタノールおよび1-オクタノール中で反応を行ったところ、1-ヘプタノール中で最も高いモノマー収率となったが、反応時の圧力は、アルコールの沸点の増大とともに小さくなり、1-オクタノール中で最も小さくなった。

また、1-ヘプタノールの反応において、溶媒を1mlおよび3mlとし、さらに1mlの場合に窒素で加圧して反応を行ったところ、図7に示すように、溶媒量を増やすと収率は大きくなったが、窒素で圧力を3mlの場合よりも高くしても、1mlと同様な収率であり、反応物としての溶媒量の効果であることが分かった。

1-ヘプタノールを用いた場合、350℃、2時間で93%と高い可溶性となったが、モノマー収率と残渣量を合わせても10数%と小さい。そこで可溶成分について熱特性の測定を行ったところ、400℃前後においても重量減少が観察された。この高温における重量減少は、1-ヘキサノールや1-オクタノール中での反応で得られた可溶成分にも観察されたが、高温水中の反応で得られた可溶成分には見られなかった。

これらのことから、脂肪族アルコールを用いた反応では、300から350℃前後の温和な条件で可溶性反応が進行し、オリゴマー成分が効果的に生成していることが分かった。

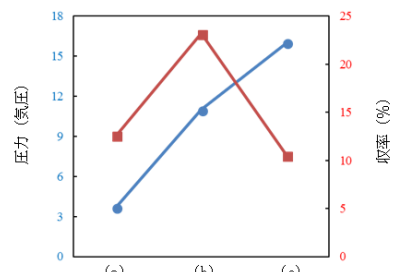
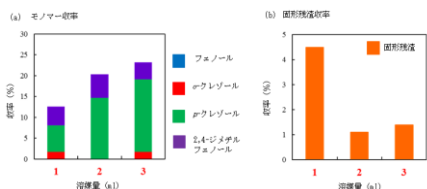


図7 発泡フェノールの350℃、2時間の反応における圧力効果
(a)溶媒1ml、(b)溶媒3ml、(c)溶媒1ml、液体窒素有り

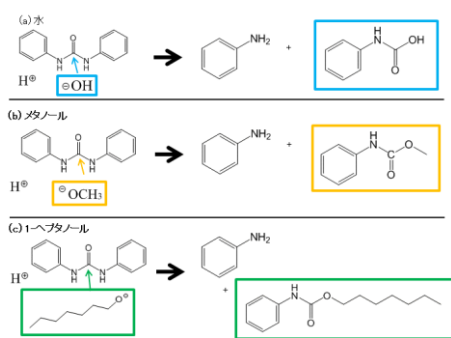


図8 1,3-ジフェニル尿素の反応
(a)水、(b)メタノール、(c)1-ヘプタノール

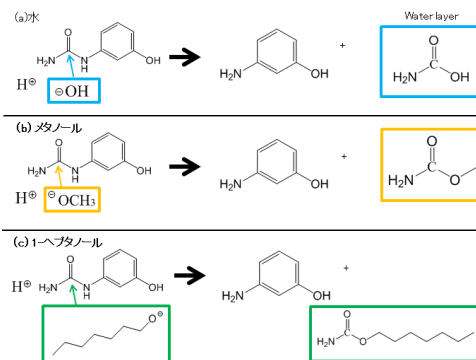


図9 1-(3-ヒドロキシフェニル)尿素の反応
(a)水、(b)メタノール、(c)1-ヘプタノール

(2) アルコールによる可溶化の機構

アルコールを用いた液相反応においては、炭素-炭素結合の開裂反応を経ない可溶化反応の進行が示唆された。高い可溶化率は、発泡フェノール樹脂材料中の高分子マトリックスの分解の進行を示している。フェノール樹脂中には、尿素構造を介する架橋構造の存在が示唆されている。そこで尿素化合物として1,3-ジフェニル尿素と1-(3-ヒドロキシフェニル)尿素をモデル化合物として、水、メタノールおよび1-ヘプタノール中での反応を試みた。

1,3-ジフェニル尿素の場合、

180℃において分解反応が確認されアニリンと、溶媒との付加物の生成が確認された。また1-(3-ヒドロキシフェニル)尿素の場合にもヒドロキシアニリンと付加物の生成が確認された。これらのことから、架橋結合として尿素結合が存在すると、アルコールの加溶媒分解反応により、発泡フェノール樹脂の可溶化反応が進行することが分かった。

一方、オリゴマー生成が主反応で

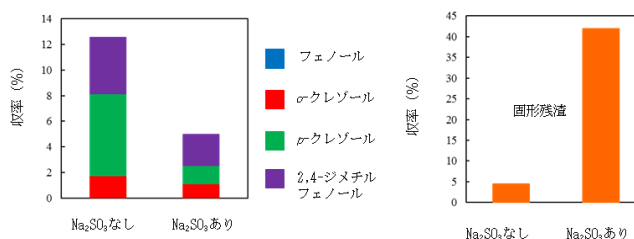


図10 発泡フェノール樹脂の1-ヘプタノール中での反応におけるモノマー収率および固形残渣への酸化剤の効果 (350℃、2時間)

あるが、モノマーの生成も確認されており、メチレン結合の切断が起きていることを示している。比較的温和な条件においては、酸化反応によるメチレン結合の開裂反応が示唆される。そこで、1-ヘプタノール中の反応において、酸化防止剤を添加したところ、図10に示すように可溶化率は低下し、モノマー収率の低下も確認された。

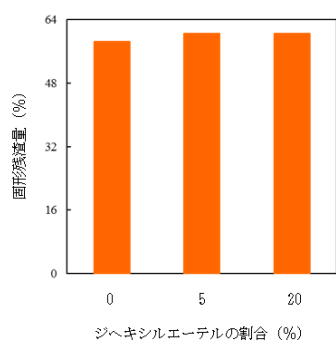


図11 発泡フェノール樹脂の反応におけるジヘキシルエーテルの添加 (350℃、2時間) (左)メタノール 1mL、(中)メタノール 0.95mL、ジヘキシルエーテル 0.05mL (右)メタノール 0.8mL、ジヘキシルエーテル 0.2mL

1-ヘプタノールの反応においては、1-ヘプタノールが酸化反応に関与し、その結果、酸素供与によりエーテルの生成も考えられる。このことから、メタノールにジヘキシルエーテルを添加して反応を試みた。5から20%まで添加したが、効果は見られなかった。

フェノール樹脂の場合には、樹脂単独を400℃以上の高温で処理すると、炭化反応などの縮合反応が進行し、処理前に比べ可溶化反応の進行が抑えられることが明らかになっている。発泡フェノール樹脂の温和な条件での変化について知見を得るため、350℃で2時間加熱処理を行ったところ、表1に示すように脱酸素・脱窒素が確認されたが、この加熱処理後の試料をm-クレゾールで350℃、2時間処理したところ、処理前の93%は25%に低下した。

表1 発泡フェノール樹脂の加熱処理前後の元素分析

| 発泡フェノール樹脂 | C (%) | H (%) | N (%) | O _{diff} (%) ^{*2} |
|-------------------|--------------|-------------|-------------|-------------------------------------|
| 反応前 | 63.07 ± 0.23 | 5.69 ± 0.04 | 2.29 ± 0.02 | 29.00 ± 0.21 |
| 反応後 ^{*1} | 72.75 ± 0.73 | 4.55 ± 0.11 | 1.62 ± 0.03 | 21.09 ± 0.86 |

*1 反応 (350℃、2時間)

*2 O_{diff} (%) = 100 - (C (%) + H (%) + N (%))

熱変性による大きな可溶化率の低下は、350℃でも不可逆な化学反応が進行していることを示しており、液相反応の役割がより明確になった。

(3) 得られた成果の国内外における位置づけ

これまでの400℃前後での高温液相反応による再資源化処理では、第一段階で炭素-炭素結合の開裂反応が進行し、溶媒はその安定化に大きな役割を果たしている。高い収率でモノマー等の生成物を与えるが、同時に図12に示すように縮合反応などによる炭化物の生成が避けられない。

一方、アルコールを用いる本研究では、これまでは着目されていない高分子マトリックス間の架橋結合の存在に着目し、それらを加溶媒分解反応により切断することで、効果的な可溶化反応を達成している。得られるオリゴマー成分はマテリアルリサイクルが可能であり、従来法とは異なる「ケミカル・マテリアルリサイクル」に位置付けられる。「ケミカル・マテリアルリサイクル」は、発泡フェノール樹脂に限らず、エポキシ樹脂への適用も可能であり、ICパッケージやCFRPなどの複合材料も対象になる。

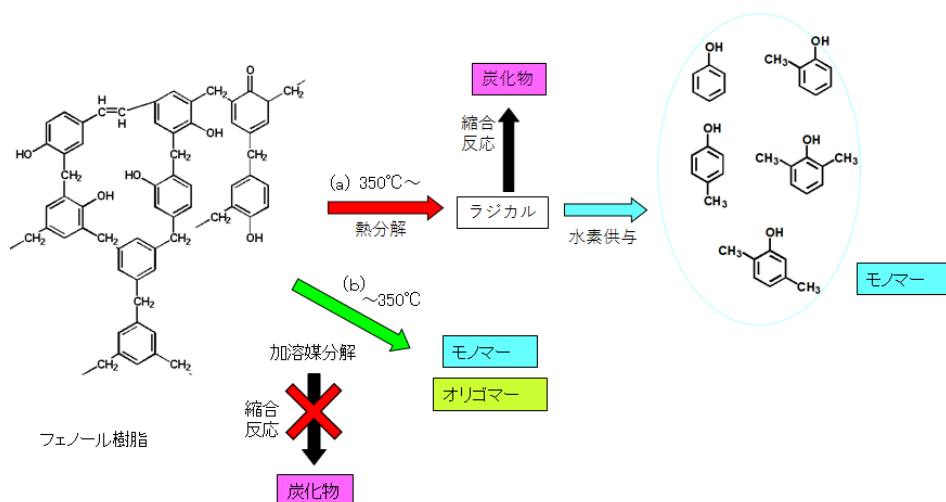


図12 炭素-炭素結合の開裂を伴う発泡フェノール樹脂の高温液相反応 (a) と温和な反応条件における縮合反応を伴わない分解反応 (b)

(4) 今後の展望

アルコールを用いる発泡フェノール樹脂の可溶化反応においては、オリゴマー類を主とする可溶化分の製造が可能であることが分かった。

再資源化においてはフェノール樹脂原料と発泡剤等を混合し、発泡フェノール樹脂材料への成形を行うことになる。この際、成形を効果的に行うためには、混合溶液の粘度が重要であることが指摘されている。

廃発泡フェノール樹脂を粉体化し、そのまま成形原料に加えた場合、3%の添加でも粘度は2万以上を越えることが分かった。一方、メタノールで処理した試料では、3%の添加でも2万を越えなかった。

アルコール処理した試料でも同様な特性の評価が必要であり、5%の添加でも低い粘度が維持される必要があるが、本法では架橋結合が効果的に切断されて可溶化が達成されており、十分な特性の発現が期待される。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計10件)

- ① H. Tagaya et al., The Chemical Recycling of Polymeric Wastes in High Temperature Fluid, 7th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, 20 November 2018 Singapore.
- ② D. Yamashita, H. Tagaya et al., The Effects of Solvents on the Liquid Phase decomposition of Waste Tires, 7th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, 20 November 2018 Singapore.
- ③ I. Oyama, H. Tagaya et al., The Liquid Phase Decomposition of Rubber Wastes, 7th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, 20 November 2018 Singapore.
- ④ A. Sawakami, H. Tagaya et al., Thermal decomposition of polymeric Compounds Containing Sulfide Bond, 7th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, 20 November 2018 Singapore.
- ⑤ 菅野太一、多賀谷英幸ら、アルコール化合物を用いる高分子材料の再資源化、第7回高分子学会G C研究会、第21回F S R J研究討論会合同発表会、8月、2018年、仙台。
- ⑥ H. Tagaya et al., Chemical Recycling of Plastic Wastes in High Temperature Fluids 9th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, 12 July 2017年, Czechoslovakia.
- ⑦ D. Yamashita, H. Tagaya et al., The Effects of Solvent on the Decomposition of Polymeric Materials, 9th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, 12 July 2017, Czechoslovakia.
- ⑧ M. Izumiya, H. Tagaya et al., Chemical Recycling of Thermo Setting Resin in Organic Solvent, IUMRS - ICAM, 1 September 2017, Kyoto.
- ⑨ H. Tagaya et al., Chemical Recycling of Plastic Wastes in High Temperature Fluids into Chemicals, 6th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, CL6, 28 November 2016, Hong Kong, People's Republic of China.
- ⑩ S. Maruoka, H. Tagaya et al., The Solvent Effects on Solvolysis Reaction of Polymeric Wastes, 6th Asia-Oceania Conference on Sustainable and Green Chemistry, P-26, 28 November

2016, Hong Kong, People' s Republic of China.

[その他]

ホームページ等

多賀谷研究室ホームページー化学・バイオ工学科

<http://acebe.yz.yamagata-u.ac.jp/member/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

無し

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：菅野太一

ローマ字氏名：SUGANO TAICHI

研究協力者氏名：高橋卓也

ローマ字氏名：TAKAHASHI TAKUYA

研究協力者氏名：佐久間望

ローマ字氏名：SAKUMA NOZOMI