

液相分解法によるフェノール樹脂のモノマーリサイクルに及ぼす共存ポリスチレンの影響

資源環境研・*住友ベークライト ○佐藤芳樹、小寺洋一、加茂 徹、*松元 剛

1. 緒言

フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂は加熱すると重縮合反応によって硬化するため、単純な熱分解などの処理法では油化は困難である。我々は、テトラリンのような水素供与性溶剤を用いる液相分解法によって熱硬化性樹脂をほぼ 100%油化し、更にモノマーに相当するフェノール類が回収できることを報告した。本研究では、フェノール樹脂の液相分解法に対する共存ポリスチレンの効果を検討し、溶剤の水素供与性が必ずしも必要にならない、より容易な条件下での分解法を提案する。また市販のフェノール樹脂製品の液相分解挙動、水素圧の影響および油化、モノマー生成反応の機構について考察する。

2. 実験

熱硬化性樹脂としては、添加物を含まない粒状のノボラック型フェノール樹脂およびそれらの市販成形品などを使用した。液相分解実験には電磁攪拌式の 200ml オートクレーブを使用し、反応温度 420~450℃、水素又は窒素圧下、溶剤としては水素供与性能の高いテトラリン、水素供与性能をほとんど持たない m-デカリンおよび石油系ならびに石炭系の重質油を用いた。実験に際しては溶剤対樹脂の重量比約 2.5 対 1 の割合でオートクレーブに充填、機密テストの後、窒素または水素を 2.0MPa 加圧下の状態で加熱を開始した。所定の反応温度に達した後の経過時間を反応時間とし、反応終了後、ガス分析の後、液体および固体を取り出した。THF 不溶分をろ過・乾燥・秤量し、転化率を算出した。液体生成物については、真空蒸留によって 330℃、3torr の条件まで留出したものをオイルとし、蒸留残渣を重質成分 (VR) とした。オイルの組成解析、モノマー収率の評価はガスクロマトグラフによった。

原料

気密

(1) THF 溶解分/原料 %

3. 結果および考察

(1) フェノール樹脂および市販成形品の液相分解反応に及ぼす溶剤の影響

添加物を含まない粒状のノボラック型フェノール樹脂および添加物を約 56% 混合して、製造した市販のフェノール樹脂成形品を水素供与性の異なるテトラリン、デカリンおよび一般重質油存在下 440℃で液相分解した結果を図 1 に示す。添加物を含まないフェノール樹脂では、水素供与性の高いテトラリンを溶剤にした場合には 100%に近い転化率を示し、70%程度以上の収率で蒸留可能な液生成物 (b.p. ~538℃) が得られた。強固な三次元構造を有するフェノール樹脂のような場

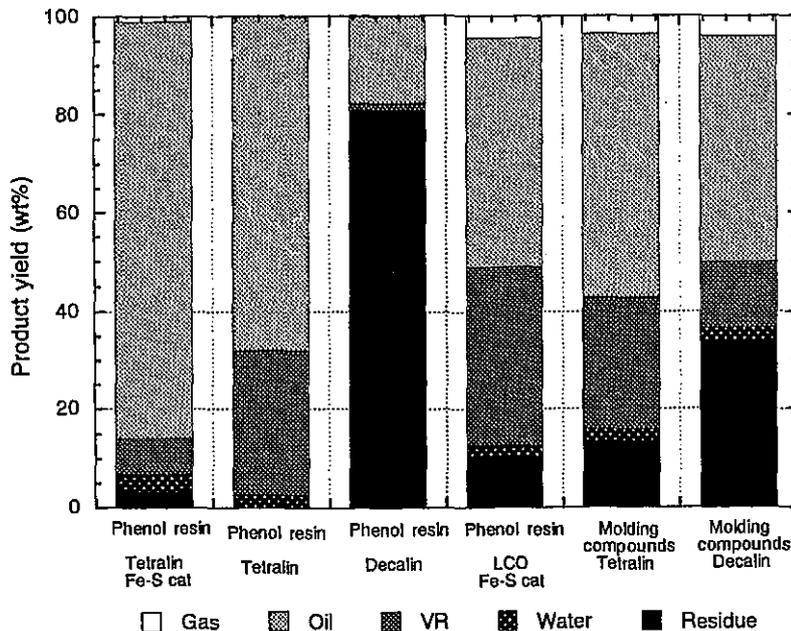


Fig.1 Liquid-Phase Cracking of Phenol Resins
(React. temp. : 440°C, React.time : 60min. Initial N₂press. : 2MPa)

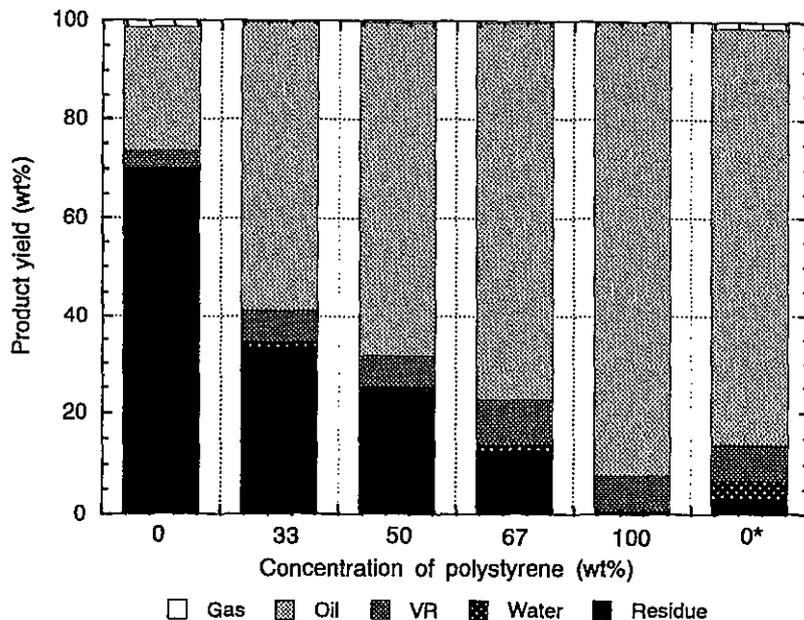
合には、一つの結合が切断されても、活性種の移動範囲が制限されるため、溶剤が樹脂構造間を移動し、活性種に水素を供給することが、低分子化のための重要な因子と考えられる。また、酸化鉄-硫黄系の触媒は重質生成物の軽質化を促進し、その二次的な分解過程で必要な水素を効果的に供給する役割を果たすと考えられる。これに対して、水素供与能力をほとんど持たない、飽和炭化水素のデカリンを溶剤にした場合には転化率および液生成物収率ともに極端に低下し、コーク状生成物が反応器壁に多量付着した。従って、このような条件では、連続装置による油化は不可能である。LCOは石油系重質油を接触分解した際の生成油重質留分であるが、フェノール樹脂の分解用溶剤として使用した場合には80 wt%以上の転化率を示し、コーク状物質の生成は認められなかった。重質成分VRの生成量は35%とやや多いが、芳香族成分および水素を適量含むため、汎用溶剤として使用できる見通しである。

☆ フェノール樹脂を約44%含み、その他無機、有機添加物と混合して製造した市販の成形品を同様の条件で分解したところ、図1に付記したように、基本的には無添加のフェノール樹脂と類似の挙動を示した。図1中の生成物分布には添加物を含めて示しており、無機系添加物量(8.05wt%)を差し引くと、テトラリンを使用した場合には、有機成分の約72 wt%が生成油およびVRに転換されたことになる。しかし、デカリン使用の場合にはやはり残渣の生成量が多かった。しかし、反応後の器壁等へのコーク状生成物の付着は見られなかった。

(2) フェノール樹脂の液相分解反応に及ぼす共存ポリスチレンの影響

フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の分解には水素供与性物質の存在が不可欠

水素供与性物質
→ポリスチレン



デカリン (水素供与性なし)

Fig.2 Effect of Polystyrene Addition on the Liquid-Phase Cracking of Phenol Resin
(React. temp : 440°C, React. time : 60min, Solvent : t-decalin, Initial N₂ press. : 2MPa)

* Solvent : tetralin

であることから、類似の効果を発揮できる可能性のあるポリスチレンを添加した時の液相分解挙動を検討した。図2に各々添加物を含まないノボラック型フェノール樹脂およびポリスチレンを種々の比率で混合した試料の分解結果を示した。溶剤としては水素供与性をほとんど持たないデカリンを使用した。混合試料から得られた転化率および生成油収率は各々単独で分解させた時の結果から予測される値（加成性からの推測値）よりも大きく、ポリスチレンが共存することによってフェノール樹脂の分解が効果的に進んでいることがわかる。同じ条件下でポリスチレンを単独で分解すると転化率は100wt%、液生成物収率は92.2wt%を示した。主な生成物はエチルベンゼンとトルエンであった。ポリスチレンとフェノール樹脂との混合試料の分解の際にも、ポリスチレンの反応性は変わらないと仮定して、フェノール樹脂の反応性の変化を表1にまとめた。ポリスチレンを30%以上混合することによってフェノール樹脂の分解性は大幅に向上し、コーク状物質の壁への付着も見られなくなった。生成油中のモノマー濃度も、フェノールとクレゾールの合計で20wt%を越え、テトラリン溶媒の場合の50wt%には及ばないが、未反応重質物を再び反応器に循環・反応させれば収率の向上が期待できる。

ポリスチレンを添加する代わりに、加圧水素を加えた場合の結果を図3に示した。水素の添加によって、反応性は改善されるが、低圧の場合には効果が小さく、初圧5MPa以上が必要である。水素が液相に溶解するには、ある程度の高圧が必要と考えられた。表1に示すように水素加圧の際のフェノールおよびクレゾールの生成率は30wt%と比較的高いが、テトラリン溶剤の場合よりは低かった。

4. 結論

単純な熱分解法などでは油化が困難なフェノール樹脂についても、水素供与性溶剤を用いると油化・モノマー化が可能であることはすでに報告した。しかし、ポリスチレンと混合すると汎用的な溶剤を用いてもコーキングを起こさず、かつ、フェノールなどのモノマーに分解することが出来た。また、製造工場敷地内など水素が使用可能な場合には 5MPa 以上の加圧水素の存在で分解すれば、溶剤の水素供与能にかかわらず油化・モノマー化できることがわかった。

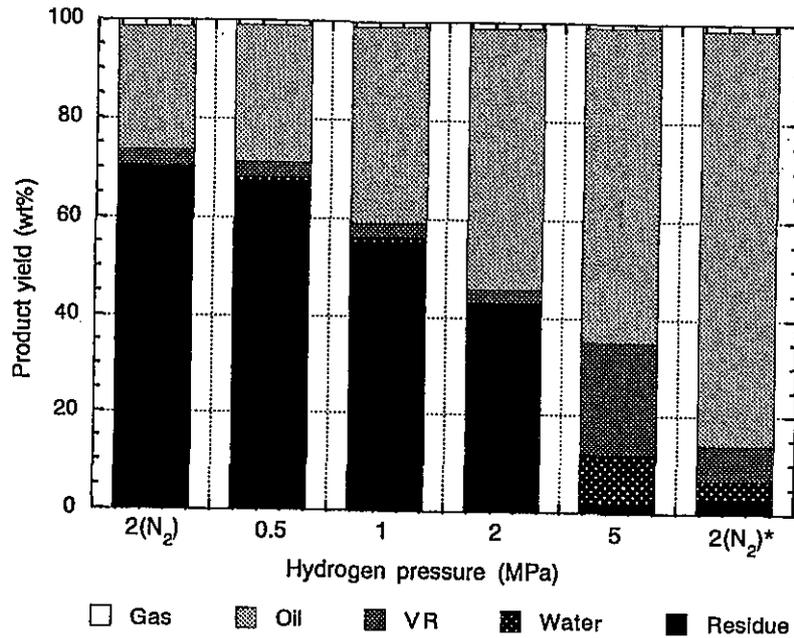


Fig.3 Effect of Hydrogen Pressure on the Liquid-Phase Cracking of Phenol Resin (React. temp. : 440°C, React.time : 60min, Solvent : t-decalin, Initial N₂ Press. : 2MPa, Catalyst : Fe-S) *Solvent : tetralin

Table 1 Liquid-phase Cracking of Phenol Resin Under Various Conditions (React. temp. : 440°C, React. time : 60min)

Solvent	Tetralin	Decalin	Decalin	Decalin	Decalin	Decalin	Decalin
Pressure(MPa)	2(N ₂)	1(H ₂)	5(H ₂)				
PS/Phenol wt ratio	0.0	0.0	2.0 2/1	1.0 1/1	0.5 0.5/1	0.0	0.0
Conversion of Phenol resin (wt%)	96.8	29.9	62.3	50.9	49.6	44.6	98.5
Oil yield (wt%)	84.9	25.1	46.3	13.7	41.5	39.9	64.1
Products (wt%/Phenol resin)							
Phenol	22.6	1.6	16.0	14.5	12.8	2.7	14.6
Cresols	31.5	1.3	11.3	9.8	8.8	2.6	18.5
Dimethylphenols	10.2	0.2	4.6	3.2	2.4	0.6	5.0
sub-total	64.3	3.1	31.9	27.5	24.0	5.9	38.1

Handwritten notes: 207.28 (circled around 12.8), 33% (circled around 14.6)