

フェノール樹脂の化学構造と分解特性：各種ノボラック・硬化物の分解特性

(産業技術総合研究所) ○小寺洋一

(住友ベークライト) 堀江靖彦、Kyaw Kyaw Moe

1. 緒言

フェノール樹脂硬化物は、優れた材料物性から、電気機器部品や自動車部品として幅広く使用されている。しかし、これらの樹脂は、不溶、不融であるため、そのリサイクルは困難であることが知られている。熱分解ではふつうフェノール樹脂は多量の難分解性物質と20%以下の単核フェノール類を与えるのみである。多賀谷ら[ref. 1]は以前、ラジカルの再結合を阻害するテトラリン等の各種水素供与性溶媒中でフェノール樹脂の分解を行った他、佐藤ら[ref. 2]も同様な報告を行い、小寺は速度論的解析を行った[ref. 3]。

フェノール樹脂はテトラリン中430℃程度の温度で分解することで、単核フェノール類が多量に得られる。フェノール樹脂から単核フェノール類を簡便に分解回収し、これを樹脂合成やその他の用途に供することができれば、フェノール類の合成に要するエネルギーを省くことが可能となり、廃棄物、特に工場内廃棄物の削減にもつながることが期待される。

このケミカルリサイクルを実現するためには、主に2つのアプローチが考えられる。一つは汎用の硬化物と同等の材料物性を有し、分解が容易なフェノール樹脂の開発、もう一つは触媒等を利用して反応条件を温和にすることである。本発表では、前者について、テトラリン中での熱分解でケミカルリサイクルが可能なフェノール樹脂の開発のため、各種ビスフェノール、ノボラックとその硬化物の分解特性を検討したので報告する。

2. 実験

試料：フェノールホルムアルデヒドノボラック（以下PFノボラックと表記する）、フェノールアセトアルデヒド、フェノールプロピオンアルデヒド、フェノールサリチルアルデヒド、ビスフェノールAホルムアルデヒド、ビスフェノールBホルムアルデヒド、MIBKビスフェノールホルムアルデヒドのノボラック（以下それぞれPAC、PPr、PSa、BisAF、BisBF、MBisFノボラック）を調製した。PF、BisAF、BisBFの各ノボラックは樹脂100重量部に対してヘキサメチレンテトラミン10重量部または15重量部を用いて硬化した。硬化は金型中、金型温度160-175℃、成形圧力5-15MPa、成形時間3-10分、後硬化処理を熱風乾燥機180℃、4時間の条件で行った。得られた硬化物は粉碎処理し、粒径0.5-1mmの分画を実験試料として用いた。ビスフェノール類やベンジルフェノール類、ジフェニルメタンは市販品をそのまま使用した。

熱分解：試料はテトラリン中で熱分解を行った。試料5.0gをテトラリン50mLに懸濁させ、200ccハステロイC製オートクレーブ中、2MPaの窒素雰囲気下で加熱分解した。反応時間はオートクレーブの内部温度が所定の反応温度に達してからの経過時間で表記し、いずれの反応温度でも所定の反応温度に到達するのに必要な時間はおおむね40分であった。熱分解終了後、反応混合物を空冷により室温まで冷却し、揮発物はガスバックで捕集、オートクレーブ内容物はTHFを加え、THF可溶分とTHF不溶分をろ過分離した。樹脂の分解率は試料重量に対するTHF不溶分の重量百分率で、各生成物の収率は試料重量に対する生成物重量の重量百分率で表記した。

分析：ガスバックに捕集したガス生成物はGC-TCDにより同定、定量し、液生成物はGC-FIDにより同

定、定量した。また、必要に応じて GC-MS による生成物の同定を行った。

3. 結果と考察

3-1. ビスフェノール類、ベンジルフェノール類、ジフェニルメタンの分解

2,2', 2,4-および 4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (以下、二核体と表記)、2-および 4-ベンジルフェノール、そしてジフェニルメタンの分解反応性を検討した。330 から 470°C で 30 分、テトラリン中で加熱し、原料の減少率を比較した。2,2'二核体では 350°C、30 分で原料が全量消失したのに対して、ジフェニルメタンでは 470°C、30 分では原料はまったく減少しなかった。分解反応性は次のような順序で小さくなることがわかった。2,2'二核体 > 2,4 二核体 > 4,4'二核体 > 2-ベンジルフェノール > 4-ベンジルフェノール > ジフェニルメタン。

ビスフェノール A, B, E はそれぞれリンケージとして、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}<$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{C}<$ を有する。反応性は 2,4 二核体よりも高く、4,4'二核体よりも低かった。リンケージの炭素が 3 級および 4 級であるためラジカルの安定性から分解が促進されたと考えられる。ビスフェノール A と B では、加熱によりリンケージ上の各炭化水素官能基の脱離反応が競争的に起きることが明らかになった (表 1)。

3-2. フェノールー各種アルデヒドおよびビスフェノールーホルムアルデヒドノボラックの分解

フェノール環をつなぐリンケージの位置 (o, p) とリンケージ炭素上の置換基の種類を変えることで分解反応性にどのような違いが出るかを調べるため、PF、PAc、PPr、PSa、BisAF、BisBF、MBisF の各種ノボラックを反応温度 430°C、反応時間 30 分、テトラリン中で分解した。いずれのノボラックも分解率は 100% であった。単核フェノール類の収率を図 1 にまとめた。PF ノボラックと比較して PSa ノボラックはフェノール環をつなぐリンケージ部位にもう一つのフェノール環がオルト位で結合しており、リンケージの炭素は 3 級炭素である。PSa ノボラックからの単核フェノール類の生成率が高いのは、二核体の分解結果から明らかのようにオルト位の結合が開裂しやすいこと、3 級炭素での結合開裂により生じるラジカルの安定性から説明できる。

PPr ノボラックは PSa ノボラックよりも単核フェノール類の収率が高かった。これは 3 級炭素での結合開裂が容易なことと PPr のリンケージ上のエチル基の立体障害による再結合の阻害が理由と考えられる。立体障害自体、PSa のリンケージ上のフェノール部位の方が大きいものの、逆にフェノール部位でラジカル再結合を受けている可能性がある。

470°C 程度の反応温度ではキサンテン骨格の生成が質量分析から明らかになった。キサンテンは 470°C、150 分、テトラリンでの反応でほとんど分解しないため、この骨格の生成反応はノボラックの分解を阻害している一つの原因である。

ビスフェノール A, B, MIBK ビスフェノールをフェノール源としてこれらとホルムアルデヒドからノボラックを調製した。これらのノボラックは上記の PF、PAc、PPr、PSa ノボラックよりも高い単核フェノール類の収率を与えた (図 2)。フェノールの収率も高く、BisBF ではおよそ 30% となった。ビスフェノール類へのホルムアルデヒドによる結合位置が分解反応性の高いオルト位に限られる上、パラ位にあるプロピリデン部位も結合開裂が比較的容易なためである。

3-3. 硬化物の分解

ノボラックの中で最も分解反応性が高かった BisAF と BisBF ノボラックについて、ヘキサミンによる硬化物を調製し、分解反応を行った。PF 硬化物は 430°C 24 時間あるいは 470°C 150 分でおおむね 80% の単核フェノール収率を与えることから同様に BisAF、BisBF 硬化物についても反応温度や反応時間

を変えることでより高い収率が期待できる。ここでは比較のため、反応は430℃、60分、テトラリン中で行い、PF硬化物の結果とともに図3にまとめた。ノボラックの分解から予測できるようにオルト位のメチレン鎖とパラ位にはメチルーエチリデンや1-メチループロピリデンでフェノール環と結合しているこれらの硬化物の反応性は高く、単核フェノール類を高い収率で得られた。

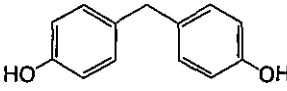
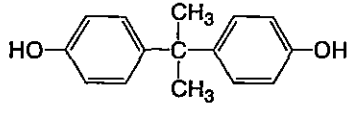
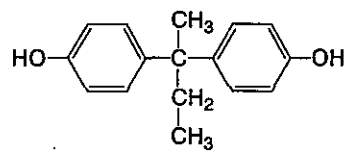
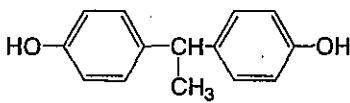
ノボラック100に対してヘキサミンを10重量部混合して調製したBisAF硬化物とBisBF硬化物の物性は、曲げ強度60MPa以上、曲げ弾性率5GPa以上、熱変形温度140℃以上、体積抵抗率 $10^{10}\Omega$ 以上、表面抵抗率 $10^{10}\Omega$ 以上であり、汎用の硬化物と同等の物性を示した。

まとめ

BisBFの硬化物を調製し、430℃60分の条件で単核フェノール類収率80%、および汎用フェノール樹脂と同等の物性を確認した。一般に化学品としてよく使用されるフェノールとo-およびp-クレゾールの収率は30%ほどである。反応時間の延長により収率はさらに上がる。触媒の添加や溶媒の変更によるより低い温度での収率の向上も期待できる。これらの分離や利用は既存のタール分留施設で容易に実施できると思われる。その他の単核フェノール類は適当な脱アルキル工程を伴って利用可能となると思われる。

- 文献 [1] H. Tagaya, T. Ono, K. Chiba, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 895 (1988).
 [2] Y. Sato, Y. Kodera, T. Kamo, *Energy Fuels*, 13, 364 (1999).
 [3] 小寺洋一、マテリアルライフ学会誌、*In Press*.

表1 各種ビスフェノール類の分解結果

二核体	構造	分解率 [%]
4,4'-二核体		12
ビスフェノールA* ¹		53
ビスフェノールB* ²		74
ビスフェノールE		35

反応温度 430℃、反応時間 30min

*1 ビスフェノールE生成：1.2% *2 ビスフェノールE生成：14%

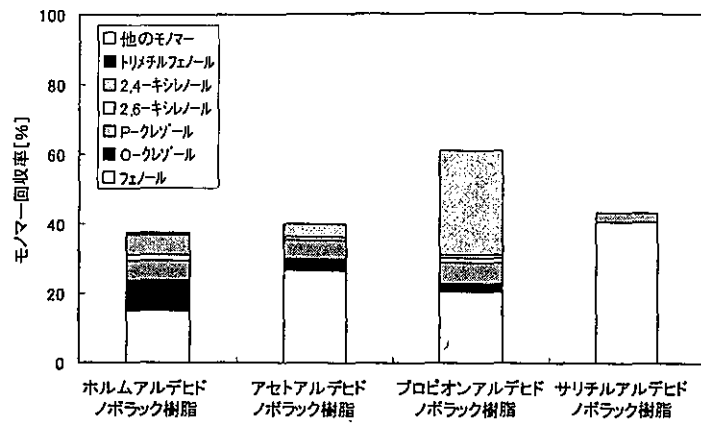


図1 フェノールー各種アルデヒドノボラックの単核フェノール類回収率 (430°C、30分、無触媒条件)

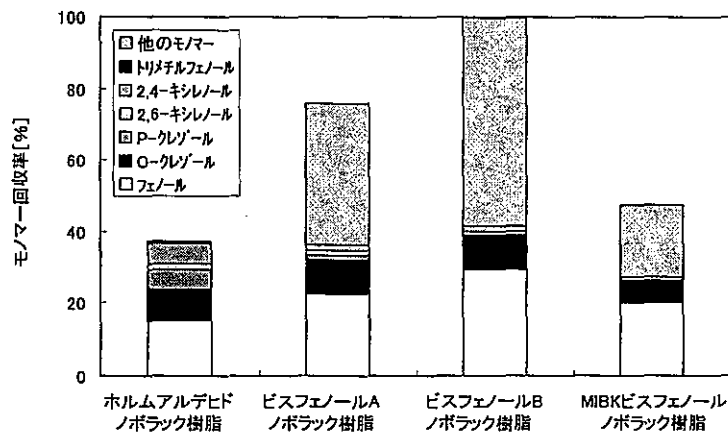


図2 各種ビスフェノール類ノボラックの単核フェノール類回収率 (430°C、30分、無触媒条件)

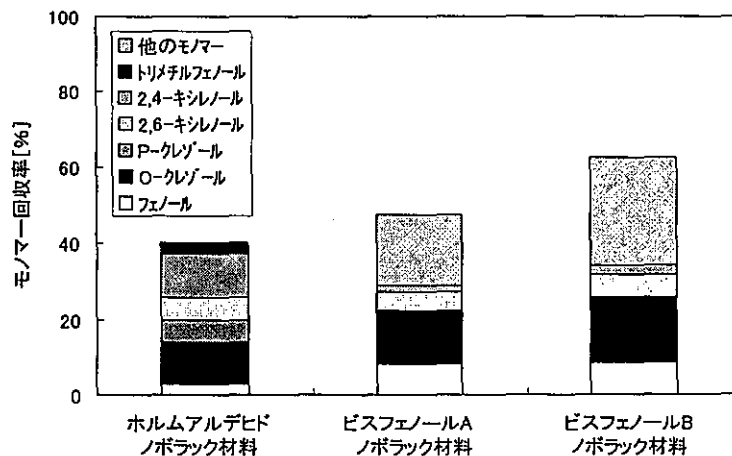


図3 各種ビスフェノール類ノボラック硬化物 (ヘキサミン 15重量部) の単核フェノール類回収率 (430°C、60分、無触媒)

謝辞 本研究はNEDO委託研究の成果の一部である。NEDOに感謝の意を表します。研究にあたっては、住友ペークライト基礎研究所 松井泰雄、後藤純也、中村克敏、織原保、柴田智子、および日本アクシス 藤村紀行の各氏の助言と協力を得た。謝意を表します。