

分子量分布の経時変化に基づくフェノールホルムアルデヒドノボラックの液相熱分解の速度論的解析

○小寺洋一^{*1}、佐藤芳樹^{*1}、加茂徹^{*1}、後藤純也^{*2}、松井泰雄^{*2}

(^{*1} 資源環境技術総合研究所、^{*2} 住友ベークライト(株))

水素供与性溶剤を用いる液相熱分解によりフェノール樹脂はフェノール類に分解される。ノボラックの反応を速度論的に評価するため、流通式反応装置を用いたフェノールホルムアルデヒドノボラックの液相熱分解反応に連続分布速度論を適用した速度論的解析手法を考案し、分解の速度論的パラメーターを得た。光散乱検出器と質量分析計のデータをもとにしたノボラックの分子量補正曲線を使って HPLC-GPC によりノボラックとその反応混合物の分子量分布の経時変化を測定した。モル濃度の経時変化を一次速度式で表し、単位時間当りのモル濃度の変化量から速度論的パラメーターを得た。

1. 緒言

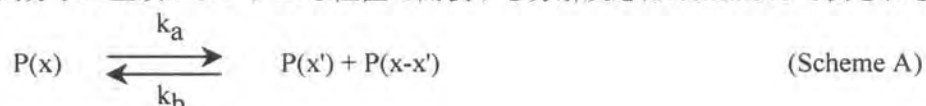
フェノール樹脂は電気・電子部品や成形品などとして広く利用されている熱硬化性樹脂である。熱硬化性樹脂は不溶・不融であるためにリサイクル使用には適さないと考えられ、その廃棄物は主に焼却あるいは埋め立てにより処理されてきた。我々は水素供与性溶剤存在下の液相熱分解法により超臨界法に比較して温和な反応条件でフェノール類の再生できることを報告した^{1,2)}。フェノール類の再生の実用的なプロセスを開発するためには効果的な分解条件の探索や反応器の設計のために分解反応の反応様式の理解と速度論的解析が必要である。ノボラックや二核体の分解の速度論的解析を行うことは化学構造と分解反応の難易の相関を明らかにし最適な分解反応条件を設定するための一助となる。熱分解時の揮発量をもとにした TGA やポリオレフィンの分解での二重結合生成量速度などで定義した高分子分解速度はノボラックの液相分解に適用できない。そこで、連続分布速度論に基づいたフェノールホルムアルデヒドノボラックの速度論的解析の手法を検討したので報告する。

2. 実験と分析

分解に用いたノボラックはフェノールとホルムアルデヒド水溶液で常法に従い調製した平均分子量が異なる 2 種類のノボラック (以下ノボラック A およびノボラック B と表記) である。¹³C-NMR 分析で求めた o,o', o,p', p,p' 結合の割合は、ノボラック A ではそれぞれ 36.5, 54.9, 8.6%、ノボラック B ではそれぞれ 26.3, 50.4, 22.8% である。ノボラックは THF とヘキサンを用いた再沈殿で低分子量成分を除去した後、テトラリンとイソプロパノール (4:1 v/v) で 1 L に希釈し、ノボラック 0.2g/L 溶液を分解実験に用いた。液相分解反応は、反応管内径 0.94 cm、長さは 48cm の反応管を使った流通式管状反応装置を用いて行った。テトラリンとイソプロパノール(4:1v/v)の 2g/L ノボラック溶液を高圧定流量ポンプにより送液し、試料溶液は反応管を取り巻く電気ヒーターにより加熱した。分解反応はヒーター温度 310, 330, 350, 370°C で行い、5MPa 加圧で分解した。反応管の軸方向で温度の違いが大きいため、反応管内の温度分布の測定値をもとにした平均反応温度を用いた。ノボラックの分子量分布の測定には、ポリスチレン分子量標準ではなく、液体クロマトグラフに屈折計と光散乱検出器を使用して分子量補正曲線を得た。

3. 速度論モデル

高分子の主鎖がランダムな位置で開裂する分解反応は Scheme A で表される^{3,4)}。



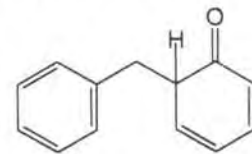
Scheme A で、正方向の反応はノボラックの主鎖が開裂し、生成したラジカルがテトラリンからの水素原子によって安定化される反応である。逆方向の反応はラジカルがノボラックに付加する反応である。ノボラックに対して大過剰のテトラリンの存在下では、生成したラジカルはテトラリンによって速やかに安定化され、ラジカルがノボラックへの付加は無視できると仮定すると x を分子量、 t を時間としてノボラックの分子量分布関数 $p(x,t)$ を使い、Scheme A からノボラックのモル濃度の経時変化は Eq. 1 で与えられる。

$$p^{(0)}(t) = p_0^{(0)} \text{Exp}(k_a t) \quad (1)$$

ここで、 $p^{(0)}(t=0) = p_0^{(0)}$ である。

4. 結果と考察

310°C で分解した時のノボラック A の分子量分布の変化を Fig. 1 に示した。310 から 370°C の分解反応でノボラック A の原料溶液と反応混合物の分子量分布から求めたモル濃度の経時変化を Fig. 2 にまとめた。各温度の時間 0 での零時モーメントの変化率をもとにノボラック A と B の反応速度係数を得た。いずれのノボラックについても 10% 余りの p,p' 結合の割合の違いではノボラック A と B とで速度論的パラメーターに差はなく、アレニウスプロットから A 因子 10^4sec^{-1} 、活性化エネルギー 96 kJ/mol が得られた。得られた活性化エネルギーの値は、ジフェニルメタンの $\text{PhCH}_2\text{-Ph}$ の結合解離エネルギー 356 kJ/mol から考えると芳香環をつなぐメチレン鎖の結合の開裂過程が含まれるにはかなり小さな値であった。ノボラック分解が著しく小さい活性化エネルギー (96 kJ/mol) になったのは、いくつかの要因が考えられる。その一つはフェノール性水酸基による互変異性反応で Ar-CH_2 結合の結合解離エネルギーの小さなケト体が生成し、これが結合開裂をしたためと考えられる。メチレン鎖で芳香環が結合したジフェニルメタンの $\text{PhCH}_2\text{-Ph}$ の結合解離エネルギーが 356 kJ/mol、2-ベンジルフェノール(L)の $\text{PhCH}_2\text{-Ar}$ の結合解離エネルギーが 344 kJ/mol と報告されているのに比べ、L のケト異性体(2)では Ar-CH_2 結合の結合解離エネルギーは 188 kJ/mol と著しく小さく推算されている⁵⁾。339°C の時、bis(2-hydroxy-phenyl)methane の見かけの分解の反応速度係数は $1.38 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ であり、平均反応温度 309 から 339°C (ヒーター設定温度 330 から 370°C) での分解実験結果を一次反応速度式で解析すると A 因子 $10^{9.7} \text{sec}^{-1}$ 、活性化エネルギー 159 kJ/mol が得られた。ノボラックの分解の活性化エネルギーがジフェニルメタンの結合解離エネルギーからみてかなり小さかったこと、また、オルト位の水酸基を有し互変異性が起き難い bis(4-hydroxyphenyl)methane は 370°C では全く分解しなかったことからノボラックの分解温度ではフェノール環のオルト位のメチレン結合、すなわち o,o'、o,p 結合で互変異性を經由する結合開裂が起きていることが示唆される。



ケト体 2

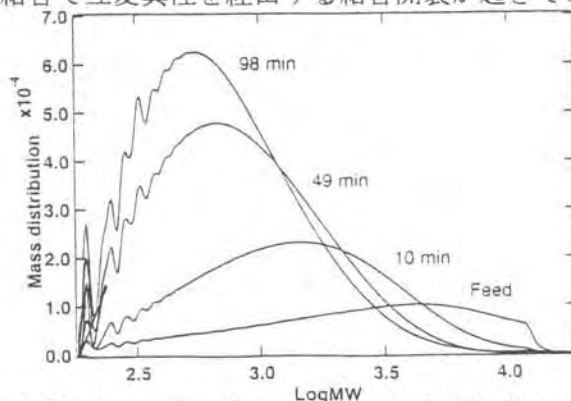


Fig. 1 Changes of molecular-weight distributions of novolac A and reaction mixtures at 310 °C

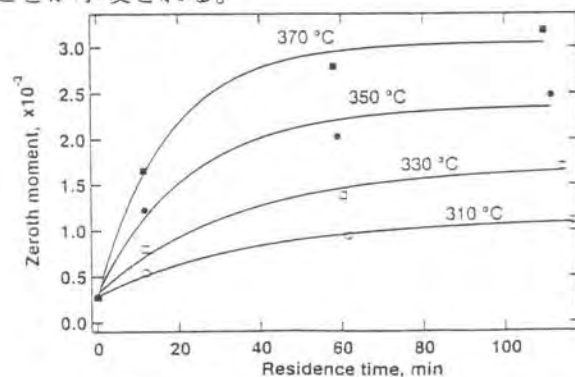


Fig. 2 Zeroth moments of novolac A and reaction mixtures with residence time

文献

- 1) Y. Sato, Y. Kodera, T. Kamo, *Energy & Fuels*, **13**, 364-368 (1999).
- 2) 佐藤芳樹、特開平 10-100271.
- 3) M. Wang, J. M. Smith, B. J. McCoy, *AIChE J.*, **41**, 1521-1533 (1995).
- 4) Y. Kodera, B. J. McCoy, *AIChE J.*, **43**, 3205-3214 (1997).
- 5) D. F. McMillen, W. C. Ogier, D. S. Ross, *J. Org. Chem.*, **46**, 3322-3326 (1981).