

## ポ-04 超臨界水中でのフェノール樹脂硬化物の分解における反応場の直接観察

住友ベークライト㈱ 基礎研究所 ○後藤純也、堀江靖彦、松井泰雄

## 1. 緒言

我々は、熱硬化性樹脂製品のケミカルリサイクルの確立を最終目標として、超臨界水中でのフェノール樹脂、エポキシ樹脂の分解反応について基礎検討を行っている。これまで、主にフェノール樹脂硬化物に関して反応機構の解明を試みてきたが、反応場の相状態といった物理的な要因と分解反応性の関係に関しては検討を行っていない。

本発表では、サファイア製の窓付高温高压容器を用いて、フェノール樹脂硬化物の分解実験を行うことで反応場を観察し、分解反応における系内の相状態に関して新たな知見を得たので報告する。

## 2. 実験

分解サンプルは、粒子径を 0.5-1.0mm に調整した、以下の2つのフェノール樹脂硬化物を用いた。

## ① サンプルA

:フェノールホルムアルデヒド/ノボラック/ヘキサミン=100/15(重量比)

## ② サンプルB

:アセトアルデヒド/ノボラック/アセトアルデヒドアンモニウム酸塩/ヘキサミン =100/10/5(重量比)

実験は、日本分光(株)製 SCW-Eye 型超臨界水簡易観測装置(設計温度:450°C、設計圧力:35MPa)を用いて行った。サンプル分解時の相状態は、窓付高温高压容器(ハステロイ C-276 製、内容積:50cm<sup>3</sup>)の上部・下部に設置してある2つのサファイア窓(有効径:10mm)から、CCD カメラの映像を通して観察した。反応温度は、室温から 4.5°C/min の昇温速度で 400°Cまで加熱して、30min 保持した。反応圧力は 35MPa とした。

## 3. 結果と考察

## 3.1 サンプルA分解時の相状態の観察

図1に超臨界水中でのサンプルA分解時の相状態を示す。加熱を開始してから 90min 経過した時点では、系内は2相(超臨界水/サンプルA)であった(図1 a.)。しかし、さらに時間を経過すると、超臨界水とサンプルAの界面付近に新たな相が発生して、反応場が3相に変化した(図1 b.)。この新たな相は、サンプルAの分解生成物のうち、超臨界水への溶解度が低い成分が形成した液相であると考えている。図1のbに示すような3相(超臨界水/分解生成物/サンプルA)の状態では、超臨界水とサンプルはほとんど接触しないこと、さらに超臨界水と分解生成物はその界面でしか接触しないことから、超臨界水が寄与する分解反応が進行しにくい。今回の実験において、サンプルAがテトラヒドロフラン

(THF)可溶まで分解した値は 23%と非常に低い値であったが、反応場の相状態はこの分解性の低さを引き起こす要因の1つであると考察している。

### 3.2 サンプルB分解時の相状態の観察

図2に超臨界水中でのサンプルB分解時の相状態を示す。加熱を開始してから 90min 経過時点では、反応系全体は超臨界水とサンプルBの2相であるが、超臨界水の相にサンプルBの分解生成物が溶解・拡散していく様子が確認できた(図 2 a.)。さらに時間が経過すると、見かけ上、サンプルBは消失して均一相になり(図 2 b.)、サンプルAの分解時のような分解生成物による液相は形成されなかった。また、今回の実験において、サンプルBが THF 可溶まで分解した値は 78%と、サンプルAと比較して高い値であった。

本稿では詳細な説明は割愛するが、サンプルAとサンプルBの分解反応性の差は、主にその化学結合の違いに由来している。サンプルBは超臨界水で分解しやすい化学結合により構成される樹脂であるが、それに加えて、超臨界水との接触を阻害する分解生成物の相が形成されないため、高い分解性を示したものと考えている。

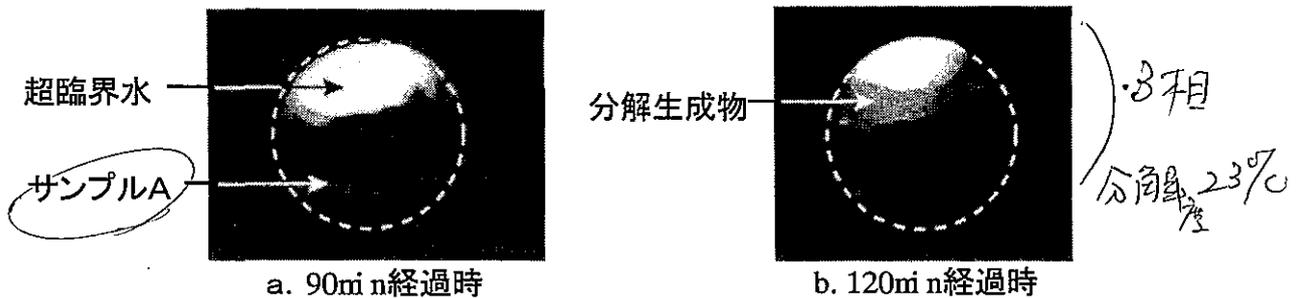


図1 サンプルAの分解時の相状態 (温度:400°C、圧力:35MPa)

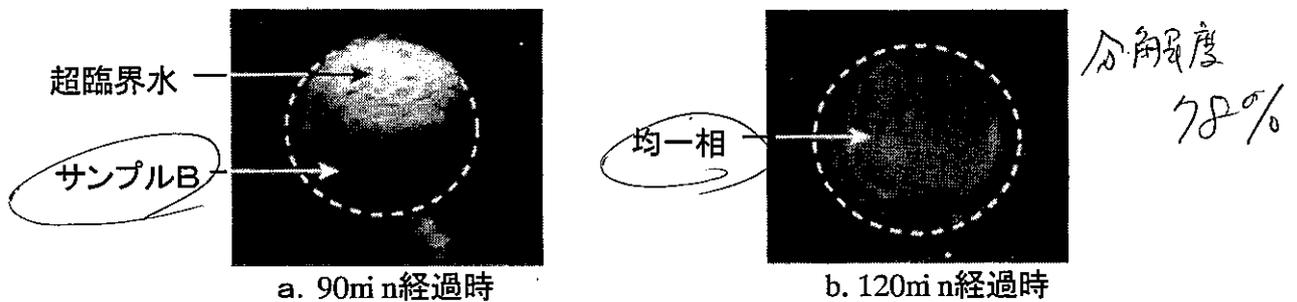


図2 サンプルBの分解時の相状態 (温度:400°C、圧力:35MPa)

### 4. まとめ

超臨界水中でのフェノール樹脂硬化物の分解における反応場の観察を行った。分解性の異なる2つのサンプルでは反応場の相状態に明らかな違いがあり、相状態が分解反応性に影響を与える可能性があることを示した。

### 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託研究として行いました。ここに感謝いたします。