

## 硝酸を用いたエポキシ樹脂リサイクル材の特性に及ぼす 分解生成物分子量の影響

久保内 昌敏\*・仙北谷 英貴\*・八牧 孝介\*・津田 健\*

### 概 要

著者らはこれまで、硝酸水溶液を用いてアミン硬化エポキシ樹脂硬化物を分解し、酢酸エチルで抽出した化合物を未使用エポキシ樹脂に加え、これを酸無水物で硬化させることにより優れた力学的特性を有するエポキシ樹脂硬化物が得られることを明らかにした。本研究では、抽出物の分子量分布に4つのピークが現れることに着目し、これらの分取クロマトグラフィを行い、特定の分子量範囲の抽出物を得て、これを用いて同様のリサイクルを行った。その結果、比較的高分子量範囲の抽出物を用いた方が力学的特性・熱的安定性の優れたリサイクル材が得られることがわかった。さらに、高分子量の抽出物をより効率的に得るための分解条件について、硝酸水溶液の濃度や分解時間の点から検討を行った。その結果、比較的高濃度の硝酸水溶液で短時間分解する条件の抽出物に、高分子量の成分が多く含まれることが明らかになった。また、高分子量成分の含有率とリサイクル材の強度との相関が見出された。

### 1. 緒言

熱硬化性樹脂をマトリックスとした繊維強化プラスチック (FRP) の市場としては、日本国内では住宅関連が最も多く、材料としてはガラス繊維/不飽和ポリエステル系のものが使用されている。この材料はFRPの中では安価であり、コストの点からケミカルリサイクルを行うのは厳しいが、原理的には不飽和ポリエステル樹脂硬化物をグリコリシスによって分解し、再重合することが可能であることが報告されている<sup>1)</sup>。一方、もう一種類の代表的熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂は、主としてコスト的な要因からガラス繊維複合材料のマトリックスとして使用されるケースは少なく、炭素繊維やアラミド繊維

など高価な繊維のマトリックスとしての用途に限られている。このようなFRPは流通量が少ないため、これまではリサイクルの必要性の認識が必ずしも高くはなかった。ところが近年、これら高性能繊維のFRPがコンクリート構造物の補修・補強用途に使用されるようになってきた<sup>2,3)</sup>。このような土木建築の用途では材料の使用量が非常に多いため、将来的にはリサイクル手法の確立が要求されるであろう。このような材料では、繊維の価格が非常に高価であるため、エポキシ樹脂を膨潤・分解させて繊維を有効に回収することに主眼が置かれ<sup>4)</sup>、エポキシ樹脂のケミカルリサイクルを目的とした研究は少ない<sup>5)</sup>。効率的かつ環境負荷の低いリサイクル手法を確立するには、エポキシ樹脂のケミカルリサイクルを行う必要がある。

著者らはこれまで、アミン硬化エポキシ樹脂を高温・高濃度の硝酸水溶液によって分解し、ケミカルリサイクルを行う方法について研究を行ってきた。

\* 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻  
〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1

まず、樹脂主剤と硬化剤の種類と組み合わせを変えて、分解速度とリサイクル性について議論し、MDA (1,8-*p*-menthane diamine) 硬化のビスフェノール F 型エポキシ樹脂が分解に適していることを明らかにした<sup>6,7)</sup>。また、この手法を用いてガラス繊維強化エポキシ樹脂を分解してガラス繊維を回収し、耐食性の高い C- ガラスおよび T- ガラスであればガラス繊維の強度低下がほとんどないことを明らかにした<sup>8)</sup>。次に、回収された分解生成物を未使用エポキシ樹脂に加え、無水フタル酸で硬化させることにより力学的特性の優れたリサイクル材を得ることに成功した<sup>9)</sup>。さらに、この手法が汎用のエポキシ樹脂硬化物に対しても適用可能であることを示した<sup>10,11)</sup>。

本研究では、より効率的に高付加価値のリサイクル材を得ることを目的とし、原料樹脂を粉碎して分解時間を短縮する方法について検討した<sup>12)</sup>。さらに、分解生成物の分子量分布にいくつかのピークが存在することに着目し、ピークごとに分取した分解生成物を用いてリサイクル材を成形し、その特性の評価を行った<sup>12)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験材料および試験片

本研究では、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂を 22 重量部 (phr) の MDA (1,8-*p*-menthane diamine) で硬化させた材料を使用し、厚さ 2mm の樹脂板を注型により成形した。硬化条件は一次硬化 80℃×2 時間、二次硬化 150℃×3 時間とした。これを長さ 60mm、幅 25mm に切断して板状試験片を得た。さらに、分解時間を短縮させる目的で、板状試験片を小型高速回転式衝撃粉碎機を用いて粉碎し、粒径 1mm または 0.3mm 以下にした 2 種類の粒子も用意した。

### 2.2 分解方法

硝酸水溶液を用いて前述の試験片を分解した。硝酸水溶液の初期濃度は 4mol/l とし、温度は 80℃になるように調節した。試験片は徐々に溶解し、やがて完全に消失する。浸せき開始後、適時試験片を取り出して、硝酸中に溶解している化合物を酢酸エチルで抽出する。抽出物を中和した後、これを乾燥して得た分解生成物を「抽出物 (Extract)」と呼ぶこ

ととする。浸せき前の試験片に対する抽出物の重量比を「抽出物の収率」と定義する。これを前述と同様のビス F 型エポキシ樹脂に混合し、70phr の無水フタル酸を加えて硬化させた。硬化条件は一次硬化 115℃×8 時間、二次硬化 150℃×3 時間とした。これをリサイクル材と呼ぶ。

### 2.3 分析方法

サイズ排除クロマトグラフィ (以下 SEC) を用いて分子量分布を求めた。SEC では、通常の分析と特定の分子量ピーク成分を回収する分取 SEC との 2 種類の分析を行った。SEC の実験条件を Table 1 に示す。

Table 1 Conditions of Size Exclusion Chromatograph.

	Normal analysis	Fractional analysis
SEC system	Jasco 807-IT Integrator Jasco PU-980 Intelligent HPLC Pump Jasco RI-930 Intelligent RI Detector	
Column	Shodex KF-2002 & 2003	
Mobile phase	THF	
Temperature	40℃	
Flow rate	1 ml/min	4 ml/min
Concentration of sample	8 wt/v%	10 wt/v%
Injected amount of sample	2 ml	2 ml

分解生成物等の官能基分析のため、フーリエ変換型赤外分光分析器 (以下 FT-IR) による測定を行った。また、リサイクル材の熱安定性を評価するため、示差走査熱量分析 (DSC) を昇温速度 5℃/min として行った。さらに、リサイクル材の強度を評価するため、万能材料試験機を用いた 3 点曲げ試験を行った。試験は室温・大気中、スパン間隔 40mm、クロスヘッド速度 2mm/min で行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 粉碎粒子を用いた分解

Fig. 1 は、板状および粒子状試験片を 80℃の 4mol/l 硝酸で分解させた場合の、抽出物の収率の経時変化を示したものである。図より、収率の最大値はいずれの形態でもほぼ同様であり、約 55% となっている。最大に達する時間は、板状試験片で約 150 時間であるのに対し、2 種類の粒子状試料では約 50 時間と大幅に短縮している。粒径 1mm および

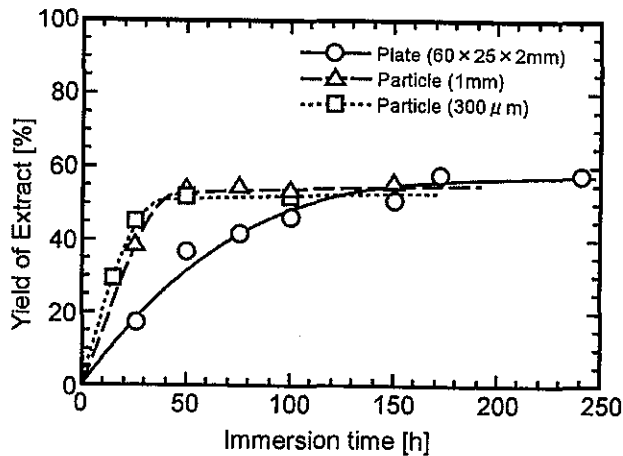


Fig. 1 Effect of specimen size of epoxy resin on yield of Extract decomposed by nitric acid solution.

0.3mm の試験片では、ほぼ同様の収率曲線が得られており、1mm 以下では粒径の影響はほとんど見られなかった。この原因は、分解の比較的初期の段階で、粒子表面に生成する高粘度の分解生成物により粒子どうしが付着してしまうためである。これにより、本研究で行った方法では、ある程度以上粒子を細かくしても分解効率は向上しにくいことがわかった。

### 3.2 分解生成物の分取 SEC

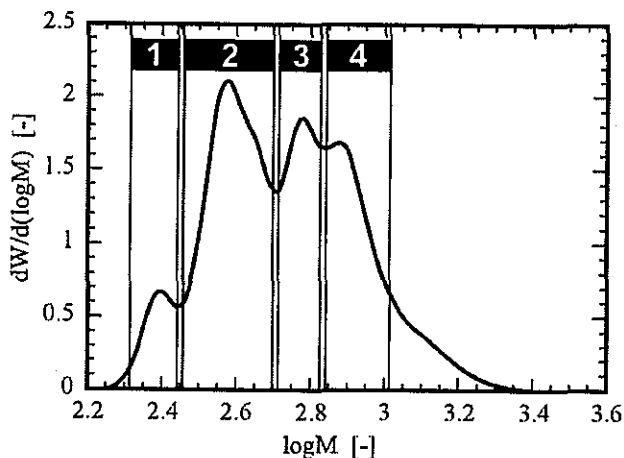


Fig. 2 Molecular weight distribution of Extract of epoxy resin decomposed by nitric acid solution.

アミン硬化エポキシ樹脂の板状試験片を 80℃ の 4mol/l 硝酸で 100 時間分解し、酢酸エチルで抽出した抽出物の SEC による分子量分布の測定結果を Fig. 2 に示す。図より、抽出物の分子量分布には主として 4 つのピークが存在することがわかる。そこで、これらのピークを分子量の小さい方から順にピーク 1、ピーク 2、ピーク 3 およびピーク 4 と呼ぶこととし、

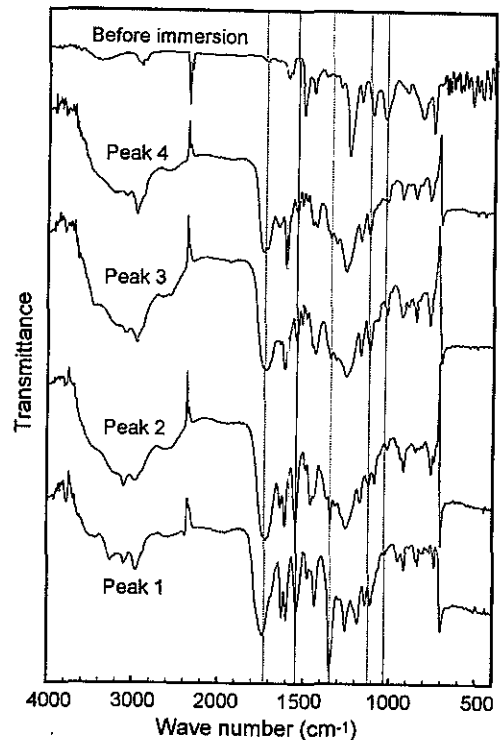


Fig. 3 FT-IR spectrum of each component fractionated by SEC.

それぞれの成分について SEC 分取カラムを用いて分取した。既報<sup>6,7)</sup>でも述べたように、Fig. 2 の 4 つのピークは、ビスフェノール F の分子量 (モノマー相当分子量) と、2 分子のビスフェノール F に硬化剤 MDA の 1 分子を加えた分子量 (ダイマー相当分子量) の間に分布している。

各ピーク成分について、FT-IR による官能基分析を行った結果を Fig. 3 に示す。図には分解前の樹脂硬化物の IR チャートも示してある。分解前のチャートには 1740cm<sup>-1</sup> のピークがほとんど認められないが、分解後の各ピーク成分のチャートには明確に現れている。これは、カルボニル基 (C=O) の吸収ピークである。また、1350 cm<sup>-1</sup> のニトロ化合物のピークおよび 1540 cm<sup>-1</sup> の芳香族ニトロ化合物のピークについても、分解前のチャートには認められないのに対し、分解後のチャートには現れている。特に、分子量の小さいピーク成分ほど非常に顕著にニトロ化合物のピークが現れる。分解前のチャートでは、1110 cm<sup>-1</sup> の脂肪族エーテルのピークおよび 1030 cm<sup>-1</sup> の芳香族エーテルのピークが明瞭に観察されるが、分解後の各成分については、分子量の小さい成分になるほどピークが小さくなる。

分解生成物の分子量分布の経時変化<sup>9)</sup>を見ると、各ピーク成分のピークが次第にシャープになる傾向が見られることから、各成分は比較的純粋な化合物で構成されていると考えていたが、IRの結果などから各成分の官能基の割合が徐々に変化している結果が得られた。このことから、各ピーク成分はいくつかの化合物の混合物であることが示唆される。現在、これらの化学構造解析を行いながら、合わせてモデル実験を行って分解反応機構の解明を行う予定である。

### 3.3 各ピークに対応したリサイクル材の特性

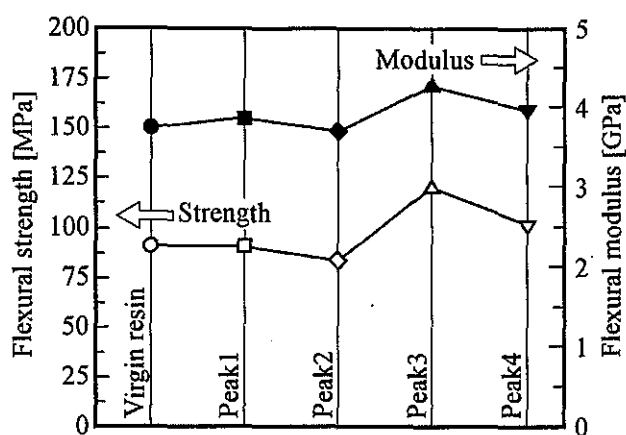


Fig. 4 Flexural properties of recycled epoxy resin containing with each peak of Extract.

未使用ビスF型エポキシ樹脂に、分取した抽出物を10wt%混合し、これに無水フタル酸70wt%を加えて硬化させ、各ピークに対応した4種類の平板(厚さ2mm)を得た。この平板から60×15mmの板を切り出し、曲げ試験を行った。サンプル数は各5である。また、抽出物を加えていないフタル酸硬化エポキシ樹脂(以後バージン材)も同様に試験した。Fig. 4は、バージン材および各ピークに対応したリサイクル材の曲げ強度および曲げ弾性率を示したものである。曲げ強度に着目すると、ピーク1の強度はバージン材とほぼ同等で、ピーク2では若干低下、ピーク3は顕著に向上、ピーク4ではやや向上、という結果が得られた。弾性率では差が少ないが、おおむね強度と同様の傾向を示している。

既報<sup>9)</sup>に示したが、分取していない抽出物を用いて同様にリサイクル材を成形した場合、抽出物10wt%添加で曲げ強度は約130MPa、25 wt%添加

で約145MPa程度にまで向上している。分取した抽出物を用いたリサイクル材の曲げ強度は、いずれの値もこれらよりも低い。この理由としては、分取操作上の制約に主因があると思われる。すなわち、Table 1に示したように一度に分取SECに注入できる量は2mlであり、リサイクル材を成形するのに必要な量が集まるには数ヶ月を要した。この間、得られた分取後の抽出物は冷暗所に保管したが、劣化を完全に防ぐことは不可能である。以上の点から、Fig. 4は全体的にリサイクル材の強度を過小評価している可能性があるが、各ピークについてはほぼ同じ条件で回収・リサイクルを行っており、ピーク間の比較には一定の意義がある。

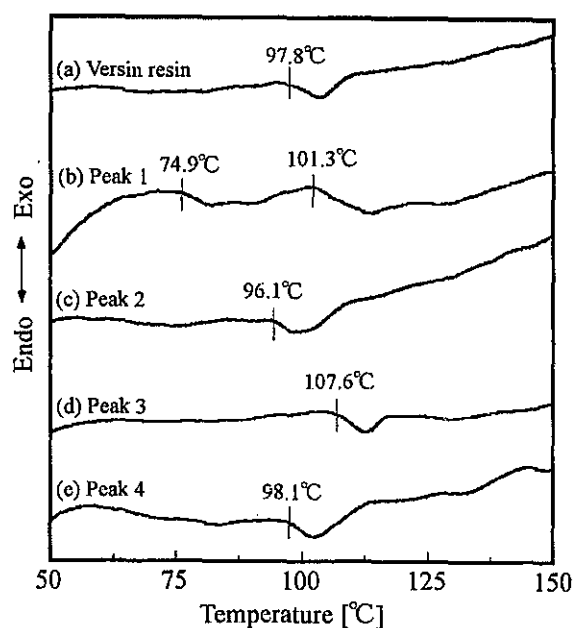


Fig. 5 DSC curves of recycled epoxy resin containing with each peak of Extract.

各リサイクル材の示差走査熱量分析(DSC)の結果をFig. 5に示す。ピーク1のリサイクル材では、ガラス転移によるDSC曲線のシフトが2箇所で見られており、化学構造的に不均一になっていることが示唆される。ピーク2およびピーク4ではバージン材とほぼ同等のガラス転移温度 $T_g$ を示した。ピーク3では約10°Cほど $T_g$ が向上しており、熱的な安定性が向上していることが明らかになった。

これらの結果から、各ピークは以下のような性質であると考えられることができる。

- 1) ピーク1は、リサイクル材の特性を向上させず、硬化反応に寄与しにくい低分子量成分が含まれ

ている。

- 2) ピーク2は、リサイクル材の特性に大きな悪影響は与えないが、特性の向上にも寄与しない。
- 3) ピーク3は、リサイクル材の特性を顕著に向上させる。
- 4) ピーク4は、リサイクル材の強度を若干向上させる。

ピーク3のリサイクル材の特性が向上する原因としては、抽出物に含まれる3級アミンがエポキシ樹脂と無水フタル酸との硬化反応の促進剤として働くためと考えられ<sup>13)</sup>、この効果によって架橋密度が増加し、強度・弾性率・耐熱性が向上したと推測される。各ピークの抽出物の分析およびリサイクル材の特性向上のメカニズムの詳細については現在検討中である。

### 3.4 効果的な分解条件

前述の結果より、抽出物からピーク3あるいはピーク4の成分を分取し、これを未使用樹脂に添加することによって、優れた力学的特性および熱的特性のリサイクル材が得られることが明らかになった。しかしながら、リサイクルプロセスにおいて、抽出物の分取の工程が加わることはコストや処理速度の観点から望ましくない。また、リサイクルという観点で考えれば、有効な成分だけを採取するのではなく、不要な成分の生成を抑えるような分解条件を見出す方が望ましい。そこで、樹脂硬化物を分解する際の硝酸濃度と分解時間を変えて、ピーク3およびピーク4の成分が多く得られる条件を探した。

ピーク3および4成分の回収率については、以下の式で定義されるピーク3およびピーク4成分の収率  $Y_{3+4}$  (%) を用いて評価した。すなわち、

$$Y_{3+4} = \frac{W_{EXTRACT}}{W_{RESIN}} \times R_{3+4}$$

ここで、 $W_{RESIN}$  (g) は分解前の樹脂硬化物の重量、 $W_{EXTRACT}$  (g) は硝酸分解後に酢酸エチルで抽出された抽出物の全重量、 $R_{3+4}$  (%) はSECで測定した抽出物の分子量分布におけるピーク3の面積比率とピーク4の面積比率の和である。

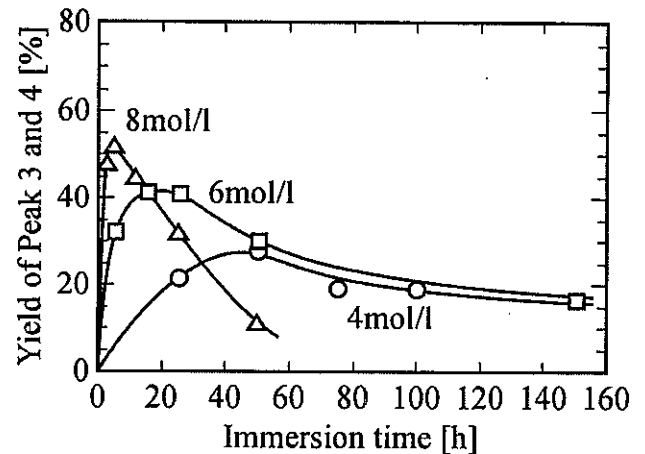


Fig. 6 Yield of peak 3 and 4 of Extract in different concentration of nitric acid solution.

Fig. 6は、80℃硝酸の濃度を4, 6, 8mol/lとした場合の  $Y_{3+4}$  の経時変化を求めた結果である。分解に供した試験片は平均粒径約1mmの粉碎粒子である。この図より、硝酸濃度が高いほど  $Y_{3+4}$  の最大値の値が大きくなっており、最大値に達する時間も短いことがわかる。高濃度になるほど最大値に到達した後の減少も著しいので、分解の停止に注意を必要とするが、もっとも優れた条件は8mol/lの硝酸で5時間分解する条件であった。なお、80℃、10mol/lの硝酸を用いた実験も行ったが、反応が激しすぎるために温度の制御が不可能となり、実験を継続できなかった。

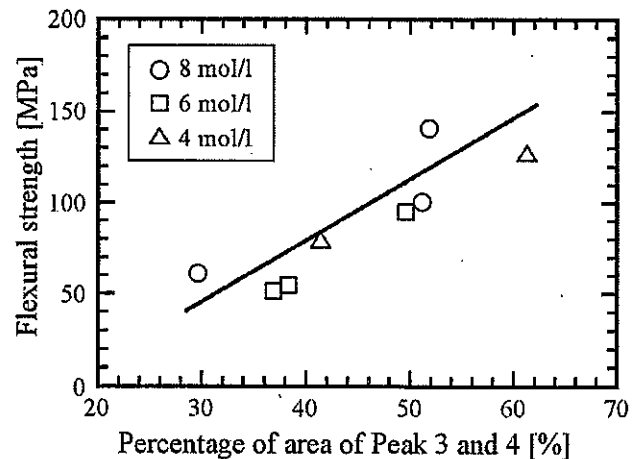


Fig. 7 Relation between flexural strength of recycled epoxy resin and area ratio of peak 3 and 4 in SEC distribution.

次に、ピーク3とピーク4の面積比率の和  $R_{3+4}$  と、リサイクル材の強度との関係を調べた。硝酸濃度の条件を変えることによって、種々の  $R_{3+4}$  を有する抽

出物を得て、これを分取せずに未使用樹脂に対して20wt%加え、無水フタル酸で硬化した。Fig. 7は、リサイクル材の曲げ強度と、用いた抽出物の $R_{3+4}$ との関係を示したものである。若干のバラツキがあるが、 $R_{3+4}$ の値が大きいほど曲げ強度も大きくなる傾向を示している。この結果から、特性の優れたリサイクル材を得るには、分解生成物中にピーク3およびピーク4に相当する化合物を多く含むような条件で分解することが有効であることが示された。

#### 4. 結言

硝酸によるアミン硬化エポキシ樹脂のリサイクルの高効率化の検討を行い、以下の結論を得た。

- 1) 試験片を粉碎することで分解時間を短縮できたが、ある程度以上粒径を小さくしても効果がないことがわかった。
- 2) 硝酸による分解後の抽出物の分子量分布のピークに着目し、これらを分取した分解生成物を用いてリサイクル材を成形し、その特性を評価したところ、比較的高分子量側のピークに対応した成分を用いたリサイクル材は力学的および熱的特性に優れることがわかった。
- 3) 硝酸の濃度を変えることにより、高分子量側のピークを多く含む条件を探し、このピークの比率とリサイクル材の強度を比較したところ、高分子量側のピークの面積比と強度とに相関が見出された。

各ピーク成分については、分解物であることから化学構造の解析は難しいが<sup>7),9)</sup>、今後各ピーク成分について、硬化物の物性に関わると考えられる物理的、化学的性質を検討していきたい。

#### 謝辞

本研究の一部は財団法人日本証券奨学財団の助成金を受けて行った。記して感謝する。

#### 参考文献

- 1) K. H. Yoon, A. T. DiBenedetto and S. J. Huang, *Polymer*, **38**, 2281 (1997).
- 2) 強化プラスチック(CF・AFを利用したコンクリート耐震補強特集), **49** (2003).
- 3) 伊庭良知, 植村政彦, 村上信吉, 齋藤 誠, 小林 朗, 日本複合材料学会誌, **25**, 73 (1999).
- 4) M. Buggy, I. Farragher and W. Madden, *J. Materials Processing Technology*, **55**, 448 (1995).
- 5) D. Braun, W. V. Gentskow and A. P. Rudolf, *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 25 (2001).
- 6) 久保内昌敏, 仙北谷英貴, 山本秀朗, 新井和吉, 津田 健, 材料, **49**, 488 (2000).
- 7) 仙北谷英貴, 山本秀朗, 党偉栄, 久保内昌敏, 津田 健, ネットワークポリマー, **23**, 10 (2002).
- 8) W. Dang, M. Kubouchi, T. Maruyama, H. Sembokuya and K. Tsuda, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **18**, 49 (2002).
- 9) W. Dang, M. Kubouchi, S. Yamamoto, H. Sembokuya and K. Tsuda, *Polymer*, **43**, 2953 (2002).
- 10) K. Dilafruz, M. Kubouchi, W. Dang, H. Sembokuya and K. Tsuda, Proc. EcoDesign 2003: 3rd Int. Sym. Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing, 333 (2003).
- 11) 海和晋史, 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 山本秀朗, 党偉栄, 津田 健, 第52回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 68 (2002).
- 12) 仙北谷英貴, 八牧孝介, 久保内昌敏, 津田 健, 第53回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 129 (2003).
- 13) 新保正樹編, エポキシ樹脂ハンドブック, 262 など (1987).

[Original]

## Effect of Molecular Weight of Decomposed Epoxy Resin by Nitric Acid on Properties of Recycled Materials

Masatoshi KUBOUCHI\*, Hideki SEMBOKUYA\*, Kosuke YAMAKI\* and Ken TSUDA\*

\*Department of Chemical Engineering, Graduate School of Science and Engineering,  
Tokyo Institute of Technology  
(2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan)

### Synopsis

The authors decomposed an epoxy resin cured with an amine by using a nitric acid solution, and extracted compounds were recovered by ethyl acetate to be added to the virgin epoxy resin and cured with an acid anhydride. The cured resin showed good mechanical properties. In this study, aiming at the appearance of 4 peaks in the molecular weight distribution of the extracted compounds, each peak component was fractionated by chromatography. The compounds of 4 kinds with respectively different molecular weight distribution were added to the virgin epoxy resin individually and cured with the acid anhydride to evaluate mechanical properties. Generally speaking, the higher the molecular weight of the extracted component, the better were the mechanical properties and thermal stability. Decomposing conditions for efficiently obtaining the extract with high molecular weight were investigated with respect to the concentration of nitric acid solution and the proceeding time of decomposition. The extract from the compounds which decomposed by a high conc. nitric acid for a short time contained plenty of the high molecular weight component. It became clear that there was a correlation between the content of high molecular weight component and the mechanical strength of recycled materials.

(Received March 12, 2004)