

## ウレタン樹脂のケミカルリサイクルと再生樹脂の特性

深谷 太郎\*・佐谷 志保子\*・カオミンタイ\*

### 概 要

ウレタン樹脂を連続分解法を用いて化学的に分解し、その分解物をエポキシ樹脂の硬化剤として再利用した。分解物の混合量と分解剤の使用量を変化させ、再生樹脂の特性を評価した。分解物とエポキシ樹脂の配合を変化させたところ、いずれの分解物においても最適な配合比が存在し、その配合比においては機械的特性・電気的特性・熱的特性が最も良好であることが判明した。またその値は酸無水物硬化エポキシ樹脂と同等の特性を示し、ウレタン樹脂分解物はエポキシ樹脂の硬化剤として十分使用できることを示した。

### 1. 緒言

ウレタン樹脂は、冷蔵庫の断熱材、建材、車のクッション材等にフォーム材として幅広く使われている材料である。しかし、熱硬化性樹脂であるためリサイクルが難しく、その上かさ高い材料であるためその処理にも困っているのが現状である。またさまざまなリサイクル法が施行される中で、このウレタン樹脂をリサイクルする要望が高まっている。こういった観点から、ウレタン樹脂のリサイクル技術は克服されるべき重要な課題であり、そのための研究が数多く報告されている。

ウレタン樹脂のケミカルリサイクル技術には、熱分解法<sup>1)~4)</sup>、加水分解法<sup>5)</sup>、グリコール分解法<sup>6)</sup>、アンモニア分解法<sup>7)</sup>、アミン分解法<sup>8), 9)</sup>などが昔から知られており、最近ではホスホン酸ジエステル<sup>10)</sup>やトリエチルりん酸エステル<sup>11)</sup>などによる

分解も研究されている。そのウレタン結合の構造から上述の物質によって低分子化できることはわかっており、その研究の歴史は昭和42年に遡る<sup>12)</sup>。しかし、これらのように分解することは知られていても、分解物の用途や分解効率、コストの面で実用化が難しかった。

そこで、我々はウレタン樹脂の連続分解法を検討しており、連続分解法が従来のバッチ式の分解よりも短時間で高品質の分解液を得られ、その分解物がウレタン樹脂やエポキシ樹脂の原料として再利用できることを報告している<sup>13)~19)</sup>。本報では、ウレタン樹脂を連続分解装置で化学的に分解し、それをエポキシ樹脂の硬化剤として再利用した場合、分解物の添加量やウレタンの分解条件が再生エポキシ樹脂の特性にどのような影響を及ぼすかを検討することにした。

### 2. 実験

#### 2.1 ウレタン樹脂の分解

ウレタン樹脂の分解は、Fig. 1に概略図を示す

\* (株)東芝 研究開発センター 環境技術・分析センター  
〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町1

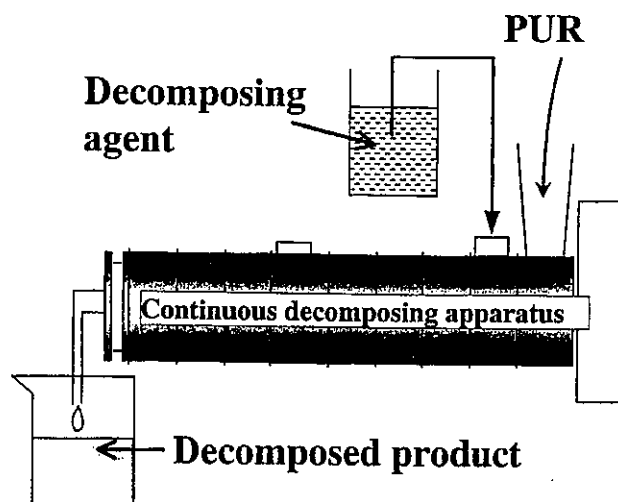


Fig.1 Continuous decomposing apparatus

連続分解装置にて行った。ウレタン樹脂と分解剤を連続的に投入し、装置内のスクリーによって加熱・混合・圧縮を同時に行うことによってウレタンの分解を促進する。本研究では、装置滞留時間を約3分で行った。また装置出口で樹脂分解液の温度を測定したところ、230～240℃であった。本研究で使用したウレタン樹脂(以下、PURと略記)は、水酸基価450mgKOH/gのポリオールと%NCO=31.4のイソシアネートを主成分とし、触媒、整泡剤、発泡剤等を添加し作成したものを使用した。分解剤としてはジエタノールアミン(工業用、以下DEAと略記)を使用した。DEAとウレタンの分解反応については、参考文献<sup>20)</sup>を参照されたい。この分解反応によって、原料のポリオール、イソシアネートの骨格を持つアミン及びそれにDEAが付加したポリオールが生成することが知られている。分解比は、PUR/DEA=3/1, 5/1, 7/1, 10/1の4種類の重量比で行った。なお、ウレタン結合をDEAですべて分解するための等量は約PUR/DEA=2.6/1であり、本研究ではこれより使用量を少なくすることで分解物中にDEAが残存しないように考慮した。

## 2.2 再生エポキシ樹脂の作成

2.1によって得られたウレタン樹脂分解物と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量189)とを所定量混合した後、脱泡、注型し、オープン中において100℃で3時間一次硬化させた後、150℃

で15時間二次硬化させて測定サンプルを得た。また比較材料として、同一のエポキシ樹脂100重量部にメチルテトラヒドロ無水フタル酸80重量部とイミダゾール0.2重量部を添加し、同一の温度条件で硬化した材料を用意した。

## 2.3 測定

2.1で得られたウレタン樹脂分解物の特性は、水酸基価(JIS K 1557)アミン価(JIS K 7237)、粘度(E型粘度計)、分子量分布、エポキシ樹脂とのゲルタイムにより評価した。また2.2で得られた再生エポキシ樹脂の特性は、ガラス転移温度、熱重量減少特性、曲げ強度(JIS K 6911)、体積抵抗率(JIS K 6911)などにより評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 分解物の特性

連続分解装置によって得られたウレタン樹脂分解物の特性をTable 1に示す。ウレタンに対して分解剤の使用量を減少させると、水酸基価もアミン

Table 1 Properties of decomposed product

No.	PUR/DEA	OH value [mgKOH/g]	Amine value [mgKOH/g]	Viscosity(80℃) [mPa·s]
1	3/1	631.4	223.9	657
2	5/1	439.4	190.5	37240
3	7/1	362.4	167.2	>400000
4	10/1	342.7	127.5	>400000

価もそれにともない減少する結果が得られた。これは、ウレタン樹脂中に含まれるウレタン結合やウレア結合の分解により、水酸基、アミノ基を有する化合物が生成するためであり、分解剤の減少により分解の度合いが変化したためである。また分解物の粘度は分解剤の減少に伴い増加し、分解比PUR/DEA=7/1と10/1においては、室温で固形の分解物が得られた。

これらの分解状態を調べるため、分解比3/1のものと10/1のものをゲル浸透クロマトグラフィ(Gel Permeation Chromatography, GPC)を用いて分子量分布を測定した。その結果をFig. 2に示す。グラフの横軸が溶媒の流量(滞留時間)を示し、左へ行くほど分子量が大きくなっている。図中の破線が分解比3/1、実線が分解比10/1のサンプルであ

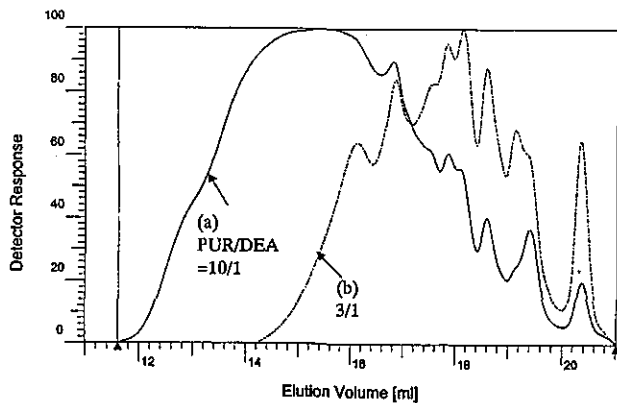


Fig. 2 GPC of decomposed products, (a) PUR/DEA=10/1, (b) PUR/DEA=3/1

る。分解剤の使用量が少ない分解比10/1のものは、分解比3/1のものに比べて、分子量分布が高分子量域にシフトしているのが確認できた。ポリスチレン換算した平均分子量(Mw)は、分解比3/1のもので約950、分解比10/1のもので約1890であり、約2倍の差であった。このグラフからも明らかなように、分解剤の使用量を減少させるとウレタン樹脂の分解の割合が減少し、その結果分解物の粘度の増加と水酸基とアミノ基の減少が起こるのである。

### 3.2 反応性に及ぼす分解物の影響

ウレタン樹脂分解物とエポキシ樹脂との反応性を調べるため、Table 1に記載の分解物について、それぞれビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量189)とのゲルタイムを測定した。試験管にエポキシ樹脂と分解物を所定の配合比で少量入

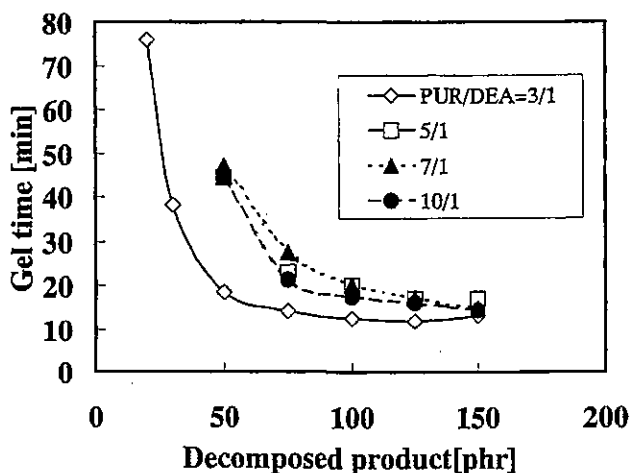


Fig. 3 Gel time of decomposed product/epoxy resin, measured at 100°C

れ、それを100°Cのオイルバス中で加熱・混合し、混合物が糸を引かなくなる時間をゲルタイムとした。その結果をFig.3に示す。図の横軸はエポキシ樹脂100重量部に対するウレタン分解物の混合量(phr)、縦軸は100°Cにおける混合物のゲルタイム(分)を示した。全体的に見てみると、分解物の配合量の増加に従いゲルタイムは減少し、150重量部においてはどの分解物においてもほぼ一定値を示した。また、ゲルタイムの減少の割合は分解比3/1のものが一番大きく、それ以外のものはほとんど同じであった。これは、分解物中に存在する分解によって生じたアミンの影響によるもので、アミン価の一番高い分解比3/1のものが最も短いゲルタイムを示したと考えられる。

### 3.3 再生樹脂の物性に及ぼす分解物配合量の影響

#### 1) ガラス転移温度に及ぼす配合量の影響:

Table 1に示す4つのウレタン分解物とビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合量を変化させたものについて、それぞれ示差走査熱量測定(DSC)を用いてガラス転移温度を測定した。その結果をFig.4に示す。グラフの横軸は、エポキシ樹脂100

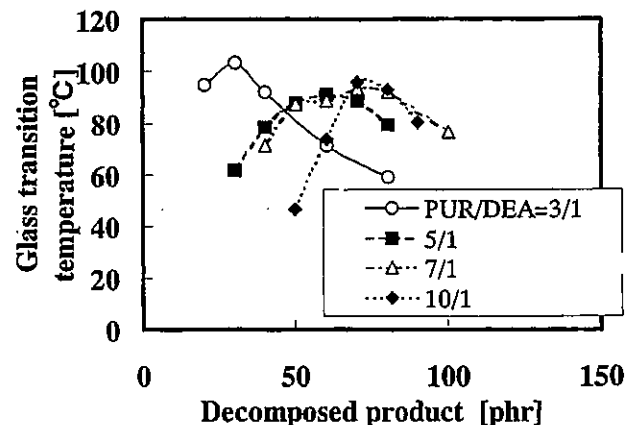


Fig. 4 Glass transition temperature of recycled resin

重量部に対するウレタン分解物の量(phr)、縦軸はガラス転移温度(°C)を示した。どの分解物においてもガラス転移温度は特定の配合比で最大値を示し、最大値を示す分解物の配合量は、分解剤の使用量の減少と共に増加した。また、ガラス転移温

度の絶対値は分解比3/1のものが一番高く、他の3つはほぼ同じ値を示した。これは、3.1に記載したように分解剤の使用量によって分解の割合が変化するためである。エポキシと反応する物質は、主にウレタン結合の分解によってもたらされる。分解剤の使用量が増加するに伴いウレタン結合の分解が進み、水酸基またはアミノ基が発生する。その結果、分解物の「エポキシ基と反応する当量」は小さくなるので、ある一定量のエポキシ樹脂を硬化させるのに必要な分解物の量は減少するのである。

2) 機械的特性に及ぼす分解物配合量の影響：

Table 1に示すウレタン分解物No.1(分解比3/1)について、エポキシ樹脂との配合比を変化させたサンプルを作成し、曲げ強度を測定した。結果をFig.5に示す。図の横軸にはウレタン分解物の配合量、縦軸にはリサイクル樹脂の曲げ強度を示した。また図中には、比較材料である酸無水物硬化エポキシ樹脂の強度も載せた。曲げ強度は、分解物の配合量80重量部まではほぼ一定値を示し、これ以上配合量を上げると強度は減少した。また曲げ強度の値は、酸無水物硬化エポキシ樹脂と比較しても同等の値を示し、高強度を示すことが確認できた。

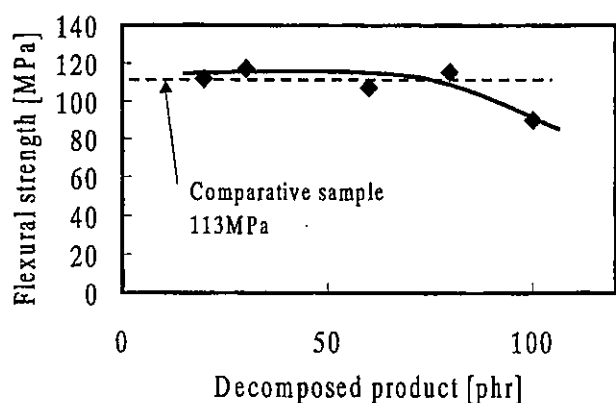


Fig.5 Effect of decomposed product content on flexural strength

3) 再生樹脂の熱劣化特性： 再生樹脂の硬化状態を調べるために、分解物No.1を使用した再生樹脂について、ガラス転移温度が最大値(30phr)のサンプルと最大値でないサンプル(80phr)についてTG

／DTAを用いて熱重量減少特性を評価した。結果をFig.6に示す。横軸には温度(℃)、縦軸はサンプルの重量減少(%)を示した。またここには、比較材料である酸無水物硬化エポキシ樹脂の熱重量減少特性も載せてある。ガラス転移温度の最大値から外れた80phrのサンプルは200℃近傍から重量減少しているのに対し、ガラス転移温度が最大値の30phrのサンプルは比較材料と比べても350℃近傍までほとんど重量減少をしていないことが確認できた。このことから、30phrのサンプル中には未反応物質がほとんど無く、エポキシ樹脂と過不足無く反応していることが示された。またFig.6には示さなかったが、他の分解物をガラス転移温度が最大の配合で硬化させた場合も同様の曲線が得られた。

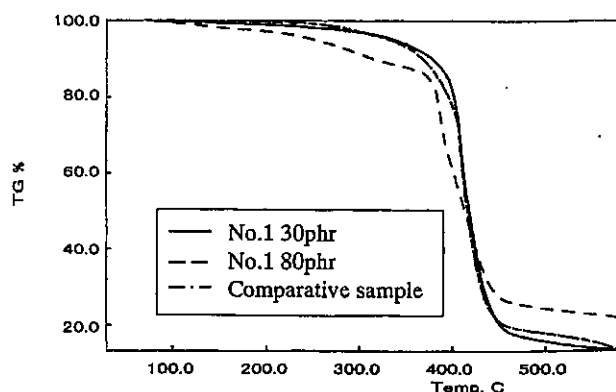


Fig.6 Thermogravimetric analysis of recycled resin

以上の結果をまとめると、ガラス転移温度が最も高くなる配合が分解物とエポキシ樹脂の等量と推測され、曲げ強度や熱劣化特性において最も良い特性をもつことが示された。この結果より、他の分解物においても同様の傾向が得られると推測される。また最大値をもつ配合量は、ウレタンの分解比によって変化し、分解剤の使用量を減少させると分解物の多い配合にシフトすることが示された。

3.4 再生樹脂の物性に及ぼす分解比の影響

3.3の結果より、ガラス転移温度が最大の配合量がエポキシ樹脂と等量で硬化していると推測された。そこで、Fig.3より得られた結果を元に、Ta-

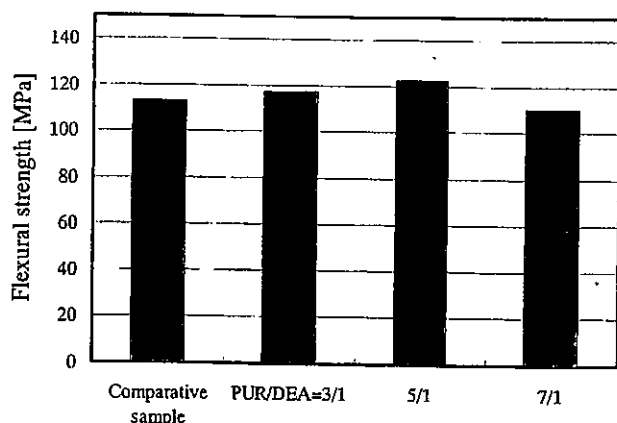


Fig.7 Flexural strength of recycled resin with comparative sample (PUR/DEA=3/1, 5/1, 7/1)

ble 1に記載するそれぞれの分解物についてガラス転移温度が最大のサンプルの曲げ強度と体積抵抗率を測定した。それぞれ、比較材料とともにFig.7およびFig.8に示す。グラフは棒グラフで表し、縦軸にはリサイクル樹脂の曲げ強度または体積抵抗率を示した。Fig.7の曲げ強度を見てみると、分解比5/1のサンプルが一番強度が高いものの、分解剤の使用量によってはほとんど変化しておらず、ほぼ一定値を取っている。またこの値は、酸無水物硬化エポキシ樹脂と比較してもほとんど遜色ないものであり、高強度であることを示している。次にFig.8の体積抵抗率を見てみると、比較材料よ

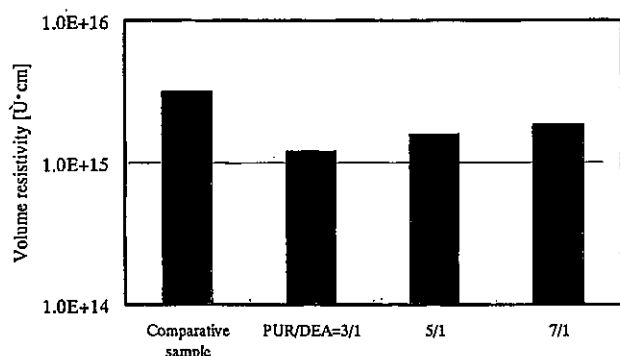


Fig.8 Volume resistivity of recycled resin with comparative sample (PUR/DEA=3/1, 5/1, 7/1)

りは若干低いものの、分解剤の使用量によらずほぼ一定値であり、酸無水物硬化エポキシ樹脂と比べても十分に高い値を示している。

以上のことにより、ウレタン分解物硬化エポキシ樹脂は、ウレタン分解物とエポキシ樹脂をガラ

ス転移温度が最大の配合で硬化させた場合、分解剤の使用量に関わらず強度や電気特性はほぼ一定値を示し、酸無水物硬化エポキシ樹脂とほぼ同程度の特性を持っていることが示された。

#### 4. 結論

ウレタン樹脂を連続分解法を用いて分解し、その分解物をエポキシ樹脂の硬化剤として再利用した。分解物の混合量と分解剤の使用量を変化させ、再生樹脂の特性を評価した。得られた知見を以下に示す。

1)ウレタン樹脂の分解において、分解剤の使用量を減らせば減らすほど分解の度合いが少なくなり、その結果水酸基価・アミン価が減少し、平均分子量が増加した。

2)再生樹脂の特性に及ぼすウレタン分解物の配合量の影響を調べた。その結果、ガラス転移温度の測定からいずれの分解物においても最適な配合比が存在することが判明した。

3)再生樹脂の特性に及ぼす分解剤の割合を調べた。その結果、分解比の影響はほとんど見られず、機械的特性・電気的特性共に高い値を示した。またその値は酸無水物硬化エポキシ樹脂と同等の特性を示した。

以上のことにより、ウレタン樹脂分解物をエポキシ樹脂の硬化剤として十分使用できることを示した。

#### 参考文献

- 1) K. Tatsumoto, "Tertiary recycling of Waste Polyurethane Car Seat Form", SPI (1995)
- 2) D. A. Hicks, "Impact of Rigid Polyurethane Post Consumer Waste on the Texaco Gasification Process", Utech (1996)
- 3) V. Gajewski, "Chemical Degradation of polyurethane", SPI (1990)
- 4) R. Font, A. Fullana, J. A. Caballero, J. Candela, A. Garcia, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59, 63 (2001)
- 5) Bauer, G., *Kunstst. Ger. Plast.*, 81, 15 (1991)
- 6) J. Borda, G. Pasztor, M. Zsuga, *Polymer Degradation and Stability*, 68, 419 (2000)
- 7) Lentz, H., *Makromol. Chem. Marcomol.*

- Symp. , 57, 305 (1992)
- 8) 岡本弘, 化学工業, 7, 57 (1994)
  - 9) M. Buggy, *Key Engineering material*, 99-100, 65 (1995)
  - 10) K. Troev, R. Tsevi, VI. Atanassov, G. Grancharov, A. Tsekova, Proc. Int. Symp. Feedstock Recycle Plast. , 71 (1999)
  - 11) K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, A. Tsekova, *Polymer*, 41, 7017 (2000)
  - 12) ブリヂストンタイヤ株式会社, 特開昭42-10634
  - 13) カオミンタイ, 佐谷志保子, 日本化学会第79春季年会講演予稿集II, 2E6 10, 830 (2001)
  - 14) 佐谷志保子, カオミンタイ, 日本化学会第79春季年会講演予稿集II, 2E6 11, 830 (2001)
  - 15) カオミンタイ, 佐谷志保子, 日本化学会第79春季年会講演予稿集II, 2E6 12, 830 (2001)
  - 16) Shioko Saya, C. M. Thai, International Symposium on Materials in the Automotive Industry, 7B1 (2001)
  - 17) カオミンタイ, 佐谷志保子, 東芝レビュー, 56, 463 (2001)
  - 18) 深谷太郎, 佐谷志保子, カオミンタイ, 第10回ポリマーフォーラム要旨集, 213 (2001)
  - 19) カオミンタイ, 佐谷志保子, 深谷太郎, プラスチックスエージ臨時増刊号, 73 (2002)
  - 20) 日本ウレタン工業会編, "POLYURETHANES RECYCLE & RECOVERYテクニカルレポート VOL.4", 日本ウレタン工業協会 (1998), p.3