

## エポキシ樹脂の硝酸分解ケミカルリサイクルにおける硝酸のリサイクル利用

(東工大院・理工) ○久保内 昌敏, 梅田 勇, 青木 才子,  
(日大・生産工) 酒井 哲也

### 1. はじめに

我々は従来よりアミンで硬化したエポキシ樹脂が硝酸で迅速に分解できる事を利用して、エポキシ樹脂のケミカルリサイクルを提案してきた<sup>1)</sup>。本リサイクル手法では、硝酸による分解物を酸無水物硬化樹脂に添加することで、硬化触媒的效果が発現するために、硬化条件によってはむしろリサイクル材のほうが高強度が得られるといった特徴を持つ<sup>2)</sup>。さらに良いリサイクル物を得るためには、分解程度をうまく制御する必要がある、この為にはフレッシュな硝酸を使って早く分解させるとともに、分解したものは迅速に硝酸中から早く抽出してそれ以上の分解が進まないようにすることが望まれる<sup>3)</sup>。しかし硝酸を大量に消費するのはリサイクルとして成り立たない。そこで、分解物を抽出した後の硝酸をリサイクル利用することで、大量の硝酸を利用することが可能となることから、その分解物の収量と効率等を評価した。

### 2. 実験方法

2.1 実験材料; リサイクルに供する材料は、今までの検討<sup>1)</sup>から主剤 Bis-F 系エポキシ樹脂を、1,8-p-メンタンジアミン (MDA) で硬化させたものを用いた。

2.2 分解実験方法; 樹脂 3.6 g に対して分解・環境液は 6 mol・L<sup>-1</sup>硝酸 70 mL としてこれを 30 組あるいは 7 組用意した。分解後の環境液を十分に冷却してから溶解した分解物をメチルイソブチルケトン (MIBK) により抽出した。抽出は環境液 500 mL に対して MIBK 200 mL または 100 mL で 3 回行った。抽出残渣液をエバポレーターで濃度を調整した上で、これを環境液として再び用いた。この分解-抽出のサイクルを図 1 に示す。この

とき、サイクルが進むと分解液は減少していくので、新規硝酸を加えない場合と加えながら行う実験とを行った。抽出後環境液の硝酸の濃度はニトロン法で決定した。

2.3 リサイクル品作製方法; 抽出された分解物は、一旦 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えて中和し、さらに脱水してから MIBK をエバポレーターで除いて得た。新規エポキシ樹脂(上記と同じ Bis-F 樹脂)の一部として加え、これを酸無水物系硬化剤により硬化してリサイクル硬化物を得た。

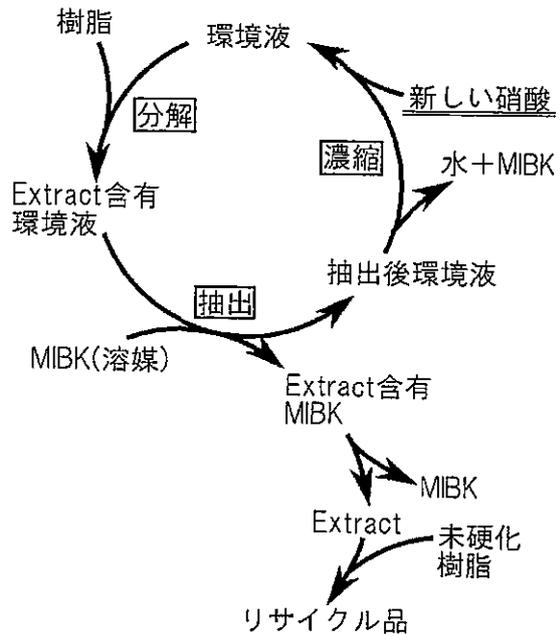


図 1 リサイクル品の作製と分解液(硝酸)のリサイクル方法

### 3. 実験結果と考察

3.1 新規硝酸を加えない系；この場合、分析の為に消費した分も含め、硝酸約 2L から始めて 3 サイクルの実験を行った。環境液は、2 サイクル目  $5.75 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、3 サイクル目  $5.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  となった。

各回における樹脂の分解速度を図 2 に示す。リサイクルされた環境液は不純物を含みながらも初期の環境液と同様に時間に比例して分解しており、別に求めた硝酸濃度と分解速度の関係と一致していた。このことは残留した分解物が分解速度を阻害していないことを示している。

3.2 新規硝酸を加える系；この系は分解物を抽出して残渣を濃縮した後、新たな硝酸を足すことで長期の連続的な環境液の利用を試みた系である。リサイクル回数にかかわらず系全体の量を一定に維持して 8 サイクルまで行い、4 サイクル目と 8 サイクル目について分析を行った。3.1 と同様にリサイクルされた環境液においても樹脂の分解速度は一定で、硝酸濃度に依存した。この系では抽出溶媒の量を減らしたが、それでも 8 回のリサイクル利用をおこなっても、初期と等しい分解活性を示していた。

3.3 硝酸リサイクルによる分解物の生成；上述の両方法とも消費硝酸量あたりの樹脂分解効率は減少した。これは、分解に使用した硝酸環境液を回収し再利用する際に抽出しきれなかった分解物の寄与、すなわち残留分解物をさらに分解するために硝酸が消費されることが効率に寄与していると考えられる。また、初期硝酸で必要な分解反応が起きるまでの誘導時間については、リサイクル環境液は残留分解物を含むため誘導時間なしに分解が進むので、結果として分解挙動はほぼ同等となっているものと考えられる。

本リサイクルでは Extract 収量の観点からの効率の向上を目指すのがよい。無添加系では 3 サイクルを行った。このとき硝酸 1890 mL で 3.6 g の樹脂片 36 枚を分解させ、12.29 g の Extract を回収した。これに対してリサイクルなしで同じ試料数を処理しようとすると、硝酸 2520 mL を必要とし、11.52 g の Extract が得られる。硝酸の消費効率を求めると、 $(1890/2520) \times (11.52/12.29) \times 100 = 68.7\%$  に減少させることができる。

以上より、本再利用は硝酸の使用量を減らし、より多くの Extract を得ることができる方法であるといえる。

### 4. 参考文献

- 1) 久保内昌敏ら, 材料, 49, [5], 488-493 (2000)
- 2) Weirong DANG, et al., Polymer, 46, pp.1905-1912 (2005)
- 3) 久保内昌敏ら, ネットワークポリマー, 25, [3] pp.146-152 (2004)

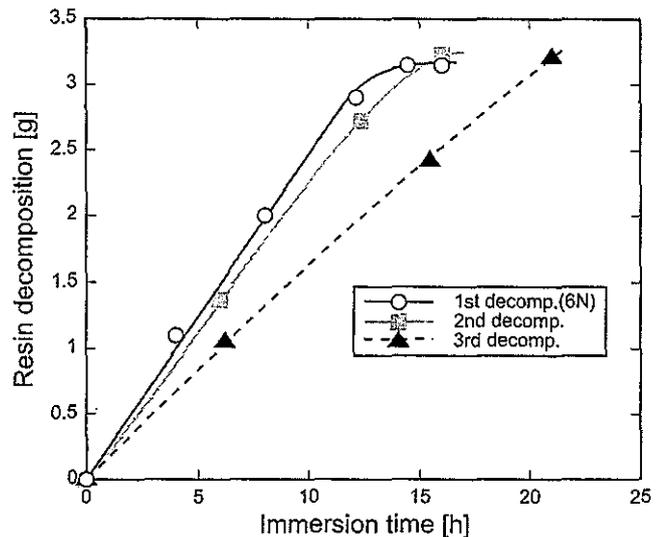


図 1 リサイクル硝酸を用いたエポキシ樹脂の分解速度 (新規硝酸添加の無い系)