

(東工大 工) ○海和晋史, 仙北谷英貴, 久保内昌敏, 山本秀郎, 党 偉栄, 津田 健

1. 緒言

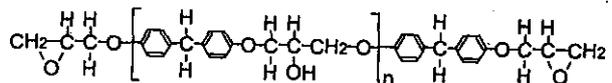
熱硬化性樹脂はケミカルリサイクルを考えると、その分子構造が3次元立体網目状となるため、分解速度が遅く、再利用可能な低分子化合物を回収することが困難である。ところが、著者らは化学装置用材料の研究の中でアミン硬化エポキシ樹脂が硝酸環境下で著しく劣化する現象を見出し、これをエポキシ樹脂のケミカルリサイクルに応用する手法を考案した<sup>1)</sup>。具体的には、MDA (1,8-p-menthane diamine) で硬化したビスフェノール型のエポキシ樹脂は、主剤と硬化剤の架橋部の C-N 結合を選択的に開裂させることにより、主鎖構造を維持した化合物を高収率で回収できることを発見し、さらに、この分解物を再硬化・再架橋させてリサイクル成形品が得られることを報告した<sup>2)</sup>。

しかしながら、MDA 硬化剤は硬化物の強度が低いことなどから汎用性が低く、より実用的な硬化剤についての検討が必要である。そこで本研究では、まず、MDA よりも汎用的なアミン硬化剤を用いて硬化させたエポキシ樹脂を用いて、有用な分解物を得る目的で硝酸による分解挙動を調べた。次に、アミン系硬化剤に次いで工業的に重要な酸無水物系硬化剤を用いて硬化させたエポキシ樹脂についても、同様の方法で検討を行った。ただし、酸無水物系硬化エポキシ樹脂は耐酸性に優れており、硝酸による分解が適さない<sup>3)</sup>ので、酸無水物系硬化剤に対しては、前述の知見により、主鎖部に開裂を受けやすい C-N 結合を有する主剤を用いることにした。

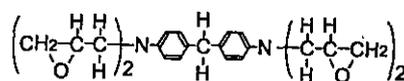
2. 実験

本研究で使用したエポキシ樹脂は、主剤にビスフェノール F 型エポキシ樹脂、硬化剤に DDM を用いたもの (以下 BF/DDM と略記)、主剤に TGDDM 型エポキシ樹脂、硬化剤に無水メチルハイミック酸 (以下 TGDDM/MHAC) を用いたものの2種類である。構造式を Fig. 1 に示す。

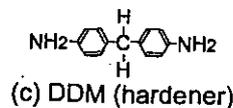
これらを用いて、2mm 厚の樹脂板を注型により成形し、これを幅 25mm, 長さ 60mm に切断して浸せき試験に供した。浸せき試験は、70ml の硝酸水溶液を満たしたガラス製試験管に試験片を1個ずつ入れて行い、この試験管を 80°C の恒温水槽中に静置した。硝酸水溶液は、初期濃度が 4mol/l および 6mol/l のものを使用した。



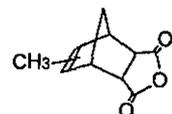
(a) Bisphenol F type epoxy resin



(b) TGDDM type epoxy resin



(c) DDM (hardener)



(d) MHAC (hardener)

Fig. 1 Chemical structures of resin and hardener.

浸せき後の試験片は硝酸水溶液によって徐々に分解され、環境液の色が黄色になるとともに、黄褐色のゲル状物質が生成する。残存する樹脂はやがて完全に分解して消失する。

分解生成物の分析を行うため、浸せき開始後所定の時間でゲル状物質を回収・乾燥させて固形物を得た。次に、ゲル状物質および残存する試験片を除去した後の水溶液を氷冷し、析出した物質を回収・乾燥させ、結晶状の固形物を得た。最後に、環境溶液中に残存する分解生成物を酢酸エチルで抽出し、これを乾燥して固形物を得た。簡略化のため、最初に得られたゲル状物質を Residue, 氷冷して析出したものを Crystal, 環境溶液からの抽出物を Extract, 分解せずに残留している樹脂を RESIN と略記する。

乾燥させた2種類の分解生成物の質量を測定し、サイズ排除クロマトグラフィー（以下 SEC）を用いて分子量分布を求めた。またフーリエ変換型赤外分光分析器（以下 FT-IR）による官能基分析を行った。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 BF/DDM の硝酸による分解

まず、汎用的なアミン硬化剤 DDM を用いた硬化エポキシ樹脂の分解挙動について述べる。

Fig. 2 は、BF/DDM を 4mol/l 硝酸水溶液に浸せきした場合の分解生成物の収量の経時変化を示している。4mol/l 硝酸においては Crystal は得られなかった。樹脂は約 400 時間で完全に分解しているが、既報りの MDA 硬化ビスフェノール F 型樹脂 (BF/MDA) の場合には約 50 時間でほぼ完全に分解している結果と比較すると、BF/DDM の分解反応は遅い。しかし、Extract は浸せき開始とともに増加し、400 時間で約 60% と十分に高い収量を示し、一定となっている (BF/MDA では約 65%)。

6mol/l 硝酸水溶液に浸せきした場合の結果の図は省略したが、RESIN は約 80 時間で消失し、Residue, Extract はともに約 100 時間で最大に達した後減少しながら一定値になった。その値はそれぞれ約 30%, 55% である。また浸せき後約 200 時間から Crystal が得られ、浸せき後 500 時間経たときには約 35% に達した。この Crystal は FT-IR による官能基分析の結果などから、ピクリン酸 (2,4,6-trinitrophenol) を主成分とした物質であることがわかった。

BF/DDM を 4mol/l 硝酸水溶液に浸せきして

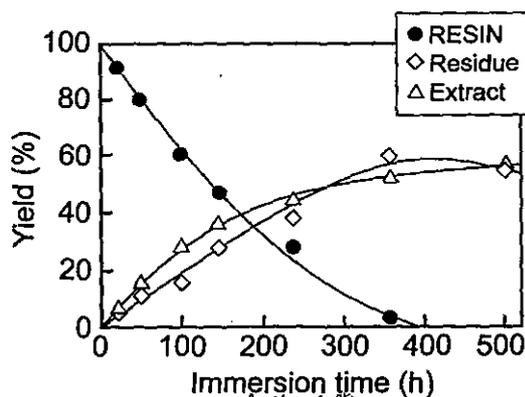


Fig. 2 The yield of products of BF/DDM

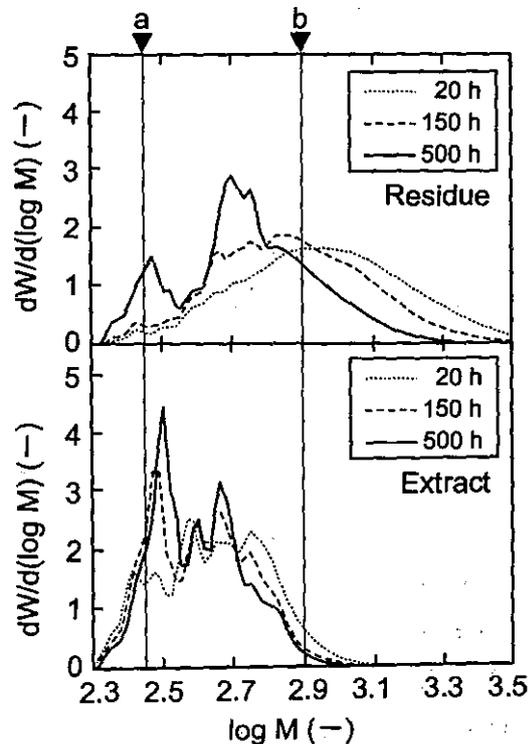


Fig. 3 Change of molecular weight distribution of "Residue" and "Extract" for BF/DDM decomposed by 4mol/l nitric acid.

回収した Residue および Extract について、SEC 分析によって得られた分子量分布を Fig. 3 に示した。図中には、モノマー相当分子量として硬化前のビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (Fig. 1 参照) の分子量の値 ( $M=284$ ,  $\log M=2.45$ : 縦線 a) と、ダイマー相当分子量としてビス F 樹脂の分子量の 2 倍に硬化剤 DDM の分子量を加えた値 ( $M=794$ ,  $\log M=2.90$ : 縦線 b) を記してある。

まず、ゲル状物質の Residue に着目すると、分子量分布の幅が広いのが特徴で、浸せき時間の増加とともに低分子量側のピークが増加する傾向がある。この結果より Residue は、硝酸水溶液に溶解するほどは低分子化されていない重合体の混合物と考えられる。一方、Extract は、ほぼモノマー相当分子量とダイマー相当分子量の間に分布をもち、再硬化・再架橋によって再利用できる有用な化合物であると考えられる。BF/DDM の分子構造から考えて、Fig. 4 のような C-N 結合の開裂とニトロ化が起こっていることが推測される。

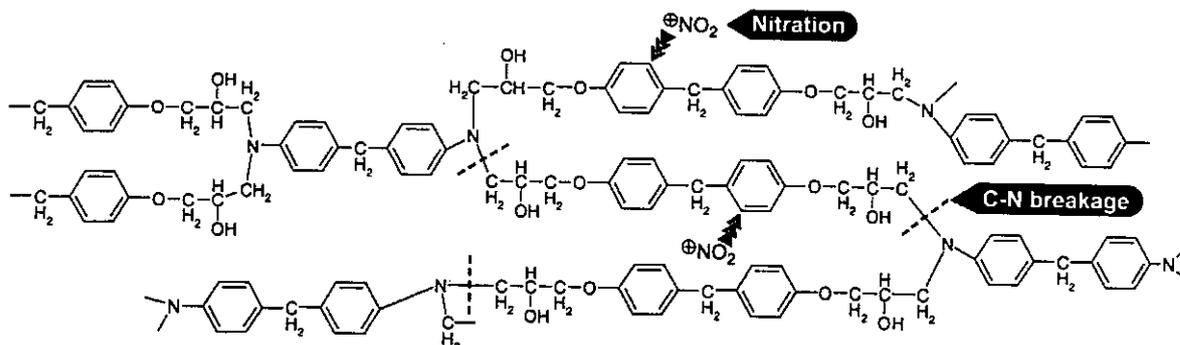


Fig. 4 Decomposition mechanism of BF/DDM in nitric acid.

### 3.2 TGDDM/MHAC の硝酸による分解

次に、酸無水物硬化剤を用いて硬化させたエポキシ樹脂の分解挙動について述べる。

Fig. 5 は TGDDM/MHAC を 4mol/l 硝酸水溶液に浸せきした場合の分解生成物の収量の経時変化を示したものである。図より、樹脂は約 250 時間で消失している。これは、前述の BF/DDM の約 400 時間よりは短いものの、既報<sup>7)</sup>で示した BF/MDA の約 50 時間、TGDDM/DDM の約 100 時間と比較すると長い。

図は省略したが 6mol/l 硝酸では、約 80 時間で樹脂が完全に溶解し、Extract の収量は 100 時間で最大 (60%) となり、その後減少して約 45% で一定となった。

4mol/l 硝酸水溶液で分解させて得られた Extract の SEC による分子量分布の測定結果を Fig. 6 に示す。図からわかるように、Extract は  $\log M=2.50$  ( $M=316$ ) と  $\log M=2.72$  ( $M=525$ ) にピークをもつ。TGDDM の分子量は 422 なので、ほぼ 1 分子程度の分子サイズまで分解されているこ

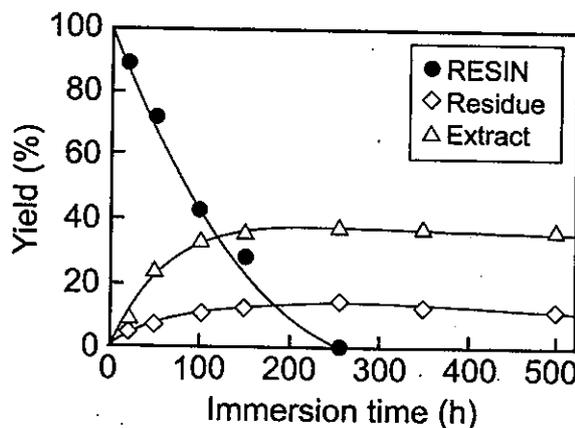


Fig. 5 The yield of products of TGDDM/MHAC decomposed by 4mol/l nitric acid.

とがわかる。ExtractのFT-IR分析を行った結果、C-N結合の開裂と加水分解によるエステル結合の開裂が示唆され、化合物はニトロ化されていることが明らかになった。これらの結果から、Fig. 7に示すように樹脂硬化物の分解が進んだものと考えられる。

以上により、これまで酸性水溶液に対しては化学的安定性が高いと考えられていた酸無水物硬化エポキシ樹脂に対しても、主鎖構造にC-N結合を含む樹脂を選択することにより、本手法によってケミカルリサイクルを目的とした分解が可能であることが明らかになった。

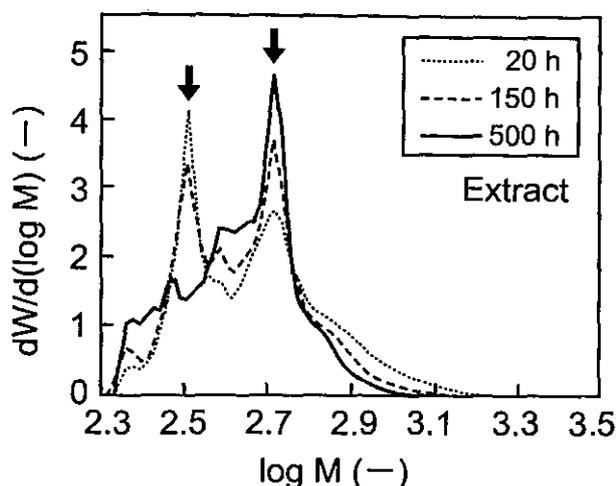


Fig. 6 Change of molecular weight distribution of "Extract" for TGDDM/MHAC decomposed by 4mol/l nitric acid.

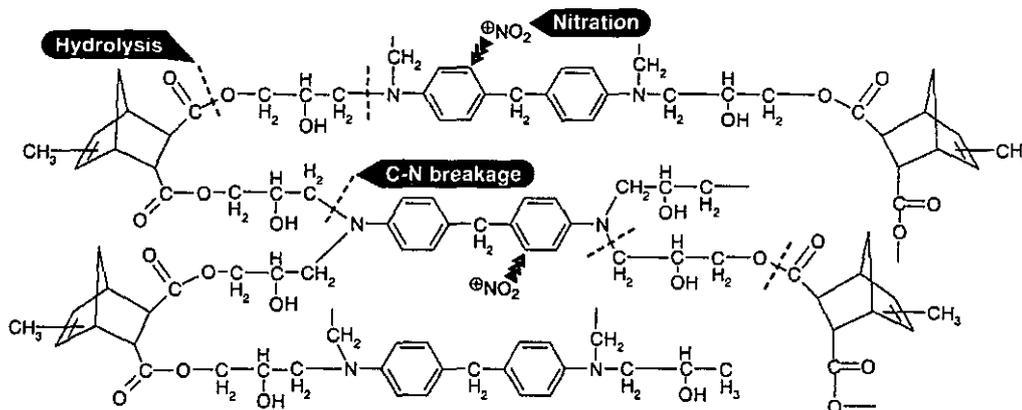


Fig. 7 Decomposition mechanism of TGDDM/MHAC in nitric acid.

#### 4. 結言

汎用的なアミン系硬化剤を使用したエポキシ樹脂について、硝酸による分解挙動を検討したところ、再利用可能と考えられる有用な化合物が高い収率で回収された。また、耐酸性に優れている酸無水物系硬化エポキシ樹脂についても、主剤にC-N結合を導入することによって硝酸による分解を可能にすることができた。

著者らは過去の研究において、あるアミン系硬化剤を使用したエポキシ樹脂を硝酸によって有用な化合物に分解し、それらを用いてリサイクル品を成形できることを報告している。したがって、本研究で得られたアミン硬化系または酸無水物硬化系エポキシ樹脂の分解物も、同様に再硬化・再架橋することによって再び樹脂へ成形できると考えられる。本研究は、硝酸を用いた本手法の適用性が酸無水物系硬化物にまで及び、広範囲なエポキシ樹脂に対してケミカルリサイクルできる可能性を示している。

#### 5. 参考文献

- 1) 久保内他, 材料, 49, pp.488-493 (2000)
- 2) W. Dang, *et al.*, Polymer, 43, pp.2953-2958 (2002)
- 3) H. Sembokuya, *et al.*, Materials Science and Technology, 39, pp.121-123 (2002)