

報告番号	※ 甲 第 11027号
------	--------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Study on Recycling Thermosetting Polyester Resin into High Performance Additives Using Subcritical Water  
(亜臨界水による熱硬化性ポリエステル樹脂の高機能添加剤へのリサイクルに関する研究)

氏 名 中川 尚治 Takaharu Nakagawa

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 緒言

熱硬化性ポリエステル樹脂は浴槽、ボート、タンク、モーター等の強化繊維プラスチック (FRP) に幅広く、使われているが再成形できず、リサイクルが困難なため、ほとんどが埋立てられている。熱硬化性ポリエステル樹脂は不飽和ポリエステル (UP) とスチレンを熱硬化させて得る。エステル結合を全て加水分解できれば樹脂原料と、スチレン架橋部をスチレン-フマル酸共重合体 (SFC) という機能性高分子として回収できる筈だが従来、そのような発想の研究はなかった。著者らは強力な加水分解能を有する亜臨界水を用いて、スチレン架橋部の熱分解が始まる 230℃ で反応させることにより、それを実現できるという仮説を提案した。

SFC の分子構造は高機能添加剤に应用されているスチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA) と類似しているため、同様の高機能添加剤に应用できると考えられる。また、SFC は従来の市販高機能添加剤にはないユニークな分子構造を有しているため、新たな高機能添加剤を創出し、それを用いることで革新的な材料、製品を実現できる可能性があるという仮説も提案した。

本研究の主な目的は次の2つである。

- 1) 熱硬化性ポリエステル樹脂を樹脂原料と SFC として高収率で回収する手法を確立すること。その過程で従来、未知であった熱硬化性ポリエステル樹脂の分子構造を明らかにすること。
- 2) 得られた SFC の高機能添加剤としての応用可能性を検証し、新たな高機能添加剤を創出すること。その機能発現機序を明確化し、さらに高機能添加剤の新たなコンセプトを導出し、それらを用いることで革新的な材料、製品を実現する可能性を見出すこと。

### 2. 熱硬化性ポリエステル樹脂樹脂の亜臨界水分解

上記仮説の原理検証を行った結果、230℃ (2.8MPa)、4時間、KOH 共存下で熱分解をほぼ完全に抑制し、熱硬化性ポリエステル樹脂を樹脂原料と SFC に理想的に加水分解することに成功した。初期重量の 96% が再利用可能な成分として反応液中に溶解しており、従来の常識を打破する成果と考えられる。SFC は分子量：30,000 でスチレン/フマル酸 (S/F) 比が 2.2 であった。

そのキーとなる KOH の反応、収率への寄与のメカニズムを検討した。その結果、SFC を得るには SFC のカルボン酸に対して、KOH が 1.9 倍以上のモル比が必要であることがわかった。また実験結果から Oliveux が提唱するように分子構造に起因して、加水分解耐性の異なる 2 種類のエステル結合の存在が示唆された。配合比と SFC の S/F 比から分子構造を検討した結果、グリコールが一つしかないポリエステル鎖 (i) が全体の約 63% と、グリコールが 2 つのポリエステル鎖 (ii) が約 37% であることがわかった。スチレン鎖と併せて熱硬化性ポリエステル樹脂の分子構造を明確化したのは初めての成果である。

その短いポリエステル鎖 (i) にあるエステル結合はスチレン鎖の立体障害と運動の制約から加水分解され難いと考えられる。それを “*hardly-hydrolysable ester bond*”、それ以外を “*easily-hydrolysable ester bond*” と定義した。SFC を得るにはその “*hardly-hydrolysable ester bond*” を分解する必要があり、それに KOH が貢献するという新たな仮説を提案した。KOH は他にも分離回収の効率化、2 次分解の抑制等に貢献していると考えられる。

また、KOH と NaOH の反応条件を最適化した結果、NaOH の方が有利であることがわかり、それが上記、 “*hardly-hydrolysable ester bond*” の分解反応性の違いに起因するという示唆を得た。

浴槽以外の様々な FRP を亜臨界水分解し、得られた SFC を分析した結果、本手法の適用可能性を検証できた。様々な FRP のスチレン鎖の分子構造も初めて明確化できた。

### 3. スチレン-フマル酸共重合体 (SFC) の応用

SFC の応用はジエステル型、アルカリ塩型、ジカルボン酸型について、それぞれ、高機能添加剤への応用可能性を検証した。

まず、ジエステル型は FRP 成形時の収縮を低減する低収縮剤への可能性を検証した。機能発現のためには疎水化が必要で、浴槽から得た SFC を各種アルコールとエステル化した結果、長鎖の 1-オクタノールが UP 樹脂溶解性、収縮制御機能の点でベストであった。そこで 1-オクタノールでエステル化した改質 SFC にスチレンを加えて再生低収縮剤を作製し、評価した。UP 樹脂溶解性は市販低収縮剤よりもはるかに高かった。また、単位重量当りの収縮制御性能は市販低収縮剤に比べて、約 69% も高かった。成形後、体積収縮を補填する空孔は再生低収縮剤では市販低収縮剤に比べ、より微細で数も多く、均一に分散していた。空孔界面の表面積の増大でストレスが分散するため、強度を向上させられる可能性が高い。低収縮剤の付加価値は原材料に比べて約 5~10 倍も高いので、従来にない “高付加価値化リサイクル” の可能性を検証できた。

分子構造の収縮制御機能への影響を把握するため、浴槽以外にモーターと水タンクから得られた SFC を用いた再生低収縮剤の収縮制御性能を評価した。その結果、分子構造と性能は高い相関を示し、分子量、S/F 比、共に低い方が性能は高くなることがわかった。

市販低収縮剤は分子量が約 150,000~250,000 のポリスチレンが一般的に用いられており、分子量が高い方が性能は高いと言われている。再生低収縮剤は逆に分子量が低い方が性能は高く、モーター由来の改質 SFC の分子量は市販低収縮剤の約 1/6 しかないにもかかわらず、性能は約 17% 高かった。それらの結果から、スチレン-ジカルボン酸エステル共重合体という従来にない新たな低収縮剤のコンセプトを導出した。また、実験結果から分子構造を最適化すれば、さらに性能を高くできる示唆が得られた。そのことは空孔をさらに小さく、かつ数多くでき、それにより強度を大幅に向上した革新的な FRP を実現できる可能性を見出した。

次にアルカリ塩型は水溶性添加剤への応用可能性を検証した。分散剤と洗剤ビルダーでは SFC-Na 塩が溶けている反応液をそのまま使用した。分散剤では疎水性顔料のフタロシアニンブルーに対して、市販分散剤よりもかなり高い分散効果を示した。洗剤ビルダーではアルカリ緩衝能は市販洗剤ビルダーの約 6.6 倍も高い値を示した。紙のにじみ防止用の表面サイズ剤では SFC-NH<sub>4</sub> 塩が用いられ、市販表面サイズ剤に対して約 20% 高い性能を示した。それらより SFC アルカリ塩の水溶性添加剤への応用可能性が検証できた。

最後にジカルボン酸型はポリマーアロイ用の相溶化剤への応用可能性を検証した。SFC はスチレン骨格とカルボン酸を有しているため、ポリスチレン系樹脂とポリエステル系樹脂のポリマーアロイの相溶化剤に応用できる可能性があると考えた。フィルムコンデンサ用の PEN が耐熱性の高いシンジオタクチック・ポリスチレン (SPS) とポリマーアロイ化することで耐絶縁性が向上したという特許を基に、同じくフィルムコンデンサ用の PET を SPS とポリマーアロイ化することで

同様に耐絶縁性を向上させられないかと考えた。それが成功すると、従来よりも飛躍的に小さなフィルムコンデンサを創出でき、それは現在、幅広く用いられている AI 電解コンデンサを代替できる可能性がある。それが成功すると電子機器の寿命を大幅に延ばすことにつながる。

SFC と市販相溶化剤を用いて PET/SPS ポリマーアロイ化を検討した結果、SFC が最も相溶化機能は高かった。相溶化機序解明のために SFC の熱的安定性評価を行い、混練後のポリマーアロイ中に SFC が残存していることを DOSY 分析で確認した。それらの結果を基に相溶化機序として、先ず SFC のカルボン酸が PET 末端の OH 基と脱水縮合して一体化する一方、別の部位ではジカルボン酸が段階的に無水化、脱炭酸し、SPS との相溶性が増して、アンカー効果を生み出すことにより相溶化機能を発現するという仮説を提案した。ランダム共重合体が混練中にブロックポリマーに転換していることになり、“*transforming compatibilizing agent*”という相溶化剤の新たなコンセプトを導出した。実験結果から分子構造をさらに最適化すれば、相溶性をさらに向上させられる可能性の示唆が得られ、PET/SPS ポリマーアロイの実現可能性を見出した。

#### 4. 結論

亜臨界水を用いて、アルカリ存在下で様々な FRP の熱硬化性ポリエステル樹脂を理想的に加水分解し、高効率で SFC を機能性高分子として回収する技術を確認した。その過程で従来、未知であった熱硬化性ポリエステルの分子構造を初めて明確化した。それらは今後、熱硬化性ポリエステル樹脂の物性向上に貢献すると期待される。また、加水分解耐性の異なる 2 種類のエステル結合が存在し、SFC を得るには“*hardly-hydrolysable ester bond*”の分解が必要で、それにアルカリが貢献するという仮説を提案した。併せてアルカリの他の寄与も明らかにした。

SFC の高機能添加剤への応用を検討した結果、低収縮剤、水溶性添加剤、PET/SPS ポリマーアロイ用相溶化剤への応用可能性を検証できた。低収縮剤については新たなコンセプト、スチレン-カルボン酸エステル共重合体を提案した。その構造を最適化すれば、収縮制御性能をより高くでき、それを用いることにより強度を大幅に向上した革新的な FRP を創出できる可能性を示した。相溶化剤については“*transforming compatibilizing agent*”という新たなコンセプトを提案し、PET/SPS ポリマーアロイの実現可能性を見出した。それが実現できれば電子機器の長寿命化につながる飛躍的に小さなフィルムコンデンサを創出できる可能性を見出した。また、安価なランダム共重合体を基に高価なブロックポリマーよりも高い相溶化機能を発現させられる可能性が示唆される。

本研究の成果により、従来、リサイクルが困難と考えられていた熱硬化性樹脂のリサイクルの研究が加速し、新たなコンセプトの高機能添加剤の研究が本格化することにより、さらに新たな革新的な製品に応用展開されることが期待される。