

粉碎によってリサイクルされたエポキシ樹脂硬化物のアルカリ環境下における化学的劣化に関する研究

(東工大 工) ○仙北谷英貴, 白石文洋, 久保内昌敏, 津田 健

1. 緒言

熱硬化性樹脂をリサイクルする方法としては、硬化物を粉碎して未硬化の樹脂に充てんする方法が有力である。ところが、著者らは粉碎した樹脂をエポキシ樹脂に充てんすることにより、耐食性が低下する現象を見出したり、熱硬化性樹脂は耐食性が期待される用途に使用される場合が多く、このような耐食性の低下はリサイクル材の普及の障壁になる可能性がある。

ところでエポキシ樹脂は、硬化剤の種類によってアミン硬化エポキシ樹脂と酸無水物硬化エポキシ樹脂に大別できる。耐食性は硬化剤の種類によって異なり、概略的に言うとアミン硬化タイプは酸に、酸無水物硬化タイプはアルカリに腐食を受けやすい<sup>2)</sup>。そこで、本研究では、アミン硬化エポキシ樹脂を粉碎した粒子と、酸無水物硬化エポキシ樹脂を粉碎した粒子を用意し、これをそれぞれアミン硬化エポキシ樹脂あるいは酸無水物エポキシ樹脂に充てんした4種類の粒子充てん樹脂を成形して、水酸化カリウム水溶液中での腐食挙動を検討した。

2. 実験

本研究で用いたエポキシ樹脂主剤はビスフェノール A 型エポキシ樹脂である。酸無水物硬化剤としてはメチルテトラヒドロ無水フタル酸、アミン硬化剤としては複素環式ジアミン変性物を使用した。これによって得られた、充てん材なしのエポキシ樹脂硬化物をそれぞれ、「酸硬化バージン材」および「アミン硬化バージン材」と呼ぶことにする。

次に、板状に成形されたこれらの材料を約 20mm 角に切り出し、高速回転式衝撃粉碎機で約 1~2 分粉碎した。ふるいによって粒径 1mm 以上の粒子を取り除き、充てん粒子として使用した。酸硬化バージン材を粉碎して得た粒子を「酸フィラー」、アミン硬化バージン材を粉碎して得た粒子を「アミンフィラー」と略す。

酸フィラーおよびアミンフィラーをそれぞれ酸無水物硬化エポキシ樹脂およびアミン硬化エポキシ樹脂に充てんし、4 種類の粒子充てんエポキシ樹脂を得た。以後、粉碎したフィラーを充てんしたエポキシ樹脂を総称して「リサイクル材」と呼ぶ。また、酸フィラーを充てんした酸無水物硬化エポキシ樹脂を「酸フィラー/酸マトリックス材 (Acid/Acid)」、以下同様に「アミンフィラー/酸マトリックス材 (Amine/Acid)」、「酸フィラー/アミンマト

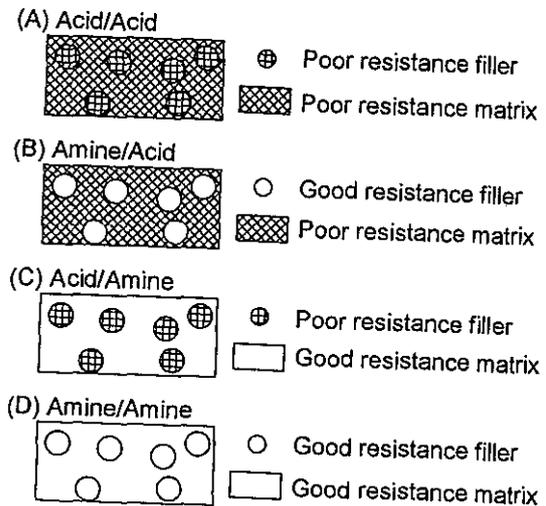


Fig. 1 Schematic illustrations of filler/matrix combinations.

リックス材 (Acid/Amine)」、「アミンフィラー/アミンマトリックス材 (Amine/Amine)」と呼ぶこととする。これらのフィラー/マトリックスの組合せについて、耐アルカリ性の強弱の観点から模式的に示したのがFig. 1である。(粒子の体積含有率は20%とした<sup>1)</sup>。

試験片は最終的に60×25×2 (mm)の短冊形とし、これを環境液が満たされたビーカー中に浸せきした。環境液は80℃、30wt%の水酸化カリウム水溶液を用いた。試験片は浸せき後適時取り出し、試験片表面をイオン交換水で洗浄して室内に1時間放置して重量を測定し、3点曲げ試験を行って曲げ強度を求めた。その値を湿潤重量および湿潤曲げ強度などと呼ぶこととする。また、取り出した試験片を恒量になるまで乾燥させた後に同様に測定した値を乾燥重量および乾燥曲げ強度などと呼ぶこととする。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 酸マトリックス系材料の腐食挙動

まず、耐アルカリ性の低い酸硬化エポキシ樹脂をマトリックスとする材料について述べる。

水酸化カリウム水溶液に浸せきした酸硬化バージン材、酸フィラー/酸マトリックス材、アミンフィラー/酸マトリックス材についての外観を観察したところ、酸硬化バージン材では厚さが次第に小さくなったが、外観的な変化は観察されなかった。酸フィラー/酸マトリックス材では、厚さが小さくなるとともに試験表面が粗くなってくる様相が観察された。アミンフィラー/酸マトリックス材では、厚さが小さくなり、表面は酸フィラー材よりもさらに粗くなっていた。

Fig. 2は、それぞれの材料についての湿潤重量の経時変化を示したものである。どの材料においても重量は減少傾向にある。酸硬化バージン材および酸フィラー/酸マトリックス材では時間に対してほぼ同じ直線で減少しているが、アミンフィラー/酸マトリックス材では500時間を過ぎたあたりから急激に重量が減少している。乾燥重量についてもほぼ同様の傾向を示した。

Fig. 3は、湿潤曲げ強度保持率(=浸せき後の曲げ強度/浸せき前の曲げ強度)の経時変化を示したものである。浸せき後の曲げ強度を測定する際、試験片の寸法は取り出し後の値を用いた。図より酸硬化バージン材では、本実験の範囲においては強度がほとんど低下していない。一方、リサイクル材では浸せき直後から強度が大きく低下している。特に、アミンフィラー/酸マトリックス材で強度の低下が著しい。

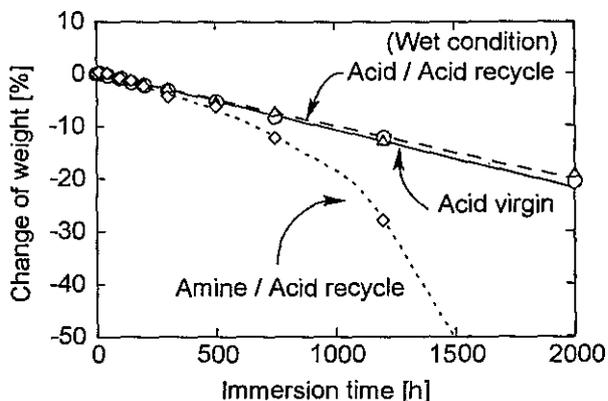


Fig. 2 Weight change of "Acid" matrix materials.

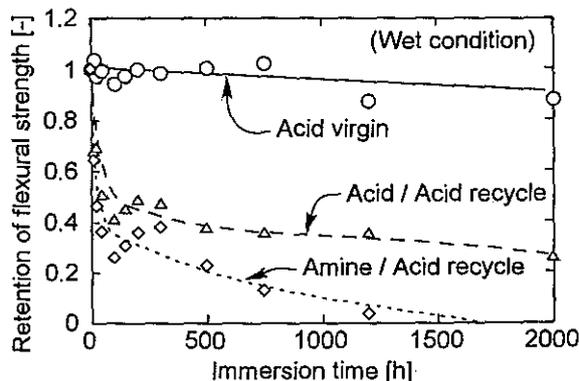


Fig. 3 Retention of flexural strength of "Acid" matrix materials. Specimen sizes were measured after immersion.

環境液の材料内部への浸入を確認するため、試験片断面の X 線元素分析 (EDS) を行ってカリウム元素の検出を試みた。その結果、酸硬化バージン材では材料内にカリウム元素は全く検出されなかった。酸フィラー/酸マトリックス材では、表面近傍の酸フィラーの界面にカリウム元素が検出された。アミンフィラー/酸マトリックス材では、材料内部においても粒子界面にカリウム元素が検出され、500 時間程度では材料中央にまで到達していた。

以上のことから、酸硬化バージン材は、単純に表面からの樹脂の溶出による寸法変化によって腐食が進行していることがわかる。また、酸フィラー/酸マトリックス材では、材料表面近傍の酸フィラーの界面に環境液が浸入し、試験片表面が粗くなることで応力集中が起き、これが原因となって強度が大きく低下していると考えられる。一方、耐アルカリ性の高い材料を充てんしたアミンフィラー/酸マトリックス材は耐食性が最も低く、水酸化カリウムがアミンフィラー界面を経由して材料内部にまで浸入し、大きな重量減少と著しい強度低下を引き起こしていることがわかる。

### 3.2 アミンマトリックス系材料の腐食挙動

次に、耐アルカリ性の高いアミン硬化エポキシ樹脂をマトリックスとする材料について述べる。

水酸化カリウム水溶液に浸せきしたアミン硬化バージン材、酸フィラー/アミンマトリックス材、アミンフィラー/アミンマトリックス材についての外観を観察したところ、アミン硬化バージン材およびアミンフィラー/アミンマトリックス材ではほとんど外観変化が観察されなかった。一方、酸フィラー/アミンマトリックス材では、試験片表面にある酸フィラーが溶解し、表面が粗くなっている様相が観察された。

Fig. 4は、3種類の材料の湿潤重量を浸せき時間に対してプロットしたものである。いずれの材料においても浸せき直後に微増しているが、その後ほぼ一定になっている。材料の種類の違いの影響は小さい。

Fig. 5は、3種類の材料の乾燥曲げ強度保持率の経時変化を示したものである。アミン硬化エポキシ樹脂はイオン交換水中に浸せきした場合にも、約40%程度湿潤曲げ強度が低下する。しかし、これは乾燥によってほぼ完全に回復することから、水の浸入による可逆的な変化であると考えられる。そこで、ここでは水の影響を除去するため、乾燥曲げ強度の保持率をプロットした。図より、アミン硬化バージン材とアミンフィラー/アミンマトリッ

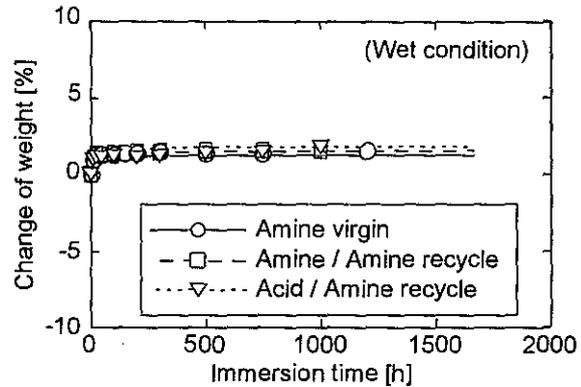


Fig. 4 Weight change of "Amine" matrix materials.

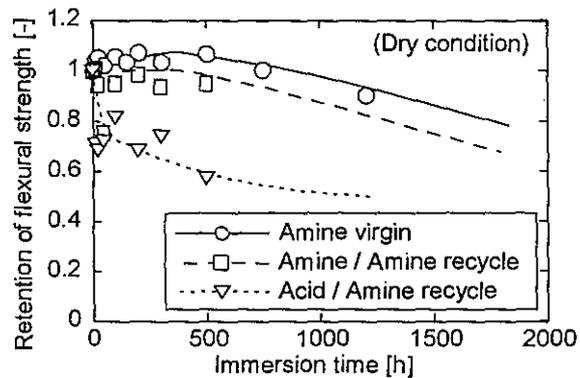


Fig. 5 Retention of flexural strength of dried "Amine" matrix materials.

クス材では、ほぼ一定値を保ちながら緩やかに減少していることがわかる。一方、酸フィラー/アミンマトリックス材では、浸せき直後に乾燥曲げ強度が急激に減少している。

各種材料のEDS分析を行ってカリウム元素の検出を試みたところ、アミン硬化バージョン材およびアミンフィラー/アミンマトリックス材では、試験片表面のごく近傍（500時間浸せきで約50~100 $\mu$ m）にのみカリウム元素が検出された。一方、酸フィラー/アミンマトリックス材では、酸フィラー界面にカリウム元素が検出され、浸せき開始後約300時間において、すでに試験片中央に達していることがわかった。内在する酸フィラーの界面において溶解が起こっており、500時間以降の試験片ではマトリックスとの間に空隙が生じていた。

以上のことから、アミン硬化バージョン材およびアミンフィラー/アミンマトリックス材では、表面のごく近傍に水酸化カリウム水溶液が侵入しているが、強度の低下は主として水の浸入による可逆的な変化であり、乾燥することによってほぼ浸せき前の強度もどることが明らかになった。一方、耐アルカリ性の低い酸フィラーを充てんした酸フィラー/アミンマトリックス材では、水酸化カリウムが酸フィラー界面を經由して材料内部に浸入し、その後酸フィラーの表面を溶解しながら腐食が進行することが明らかになった。

本研究で得られた結果をTable 1にまとめた。

#### 4. 結論

酸無水物およびアミン硬化エポキシ樹脂の粉砕フィラーを充てんした材料の腐食挙動を検討したところ、基本的に耐食性は粒子充てんによって低下した。粒子充てんリサイクル材料は粒子界面の存在により腐食の進行が速くなるため、その耐化学環境性には注意を要する。

#### 5. 参考文献

- 1) 白石他, 46th FRP CON-EX 2001 講演会, 講演要旨集, pp.113-114 (2001)
- 2) 津田他, 日本海水学会誌, Vol. 52, No. 1, pp.14-21 (1998)

Table 1 Summary of corrosion behaviors of the materials tested in this study.

フィラー	マトリックス	腐食形態	1000時間後 曲げ強度保持率		微視的腐食機構
			湿潤	乾燥	
—	酸	表面から徐々に溶出, 腐食後の表面は滑らか	0.8	0.9	材料内部には環境液の浸入が見られない
酸	酸	表面から溶出, 腐食後はわずかに粗くなる	0.3	0.3	表面近傍の粒子界面に環境液が浸入
アミン	酸	表面から溶出, 腐食後は粗くなる	0.1	0.1	界面を經由して内部にまで環境液が浸入
—	アミン	外観変化なし	0.6	1.0	表面近傍にわずかに環境液が浸入
酸	アミン	表面近傍の粒子が溶解	0.6	0.5	界面を經由して内部に環境液が浸入, 粒子は溶解
アミン	アミン	外観変化なし	0.6	0.9	表面近傍にわずかに環境液が浸入