

熱分解可能架橋剤の研究

Research for Potentially Pyrolytic Cross-linker



AT 研究所
岩島智明
Chiaki
Iwashima



AT 研究所
小畑政示
Masami
Kobata

Summary

We have developed a new curable resin system that enables us to remove if it becomes unnecessary even after cured. We have designed to synthesize a cross-linker containing epoxide and tertiary ester moiety. The epoxide is expected to cause cross-linking reaction, and the tertiary ester is to cause pyrolysis. The synthesized epoxy compound showed good curability with carboxylic acids, phenols, amines, and acid anhydrides at around 140 degree C, and cured films started to decompose at around 220 degree C to become soluble to organic solvents. We confirmed carboxylic acid generation from the tertiary ester unit through FT-IR analysis in pyrolysis of the cross-linked structure. Moreover, adhesion before and after pyrolysis of the cross-linked film was greatly changed. Test pieces glued each other by the cured epoxy compound were easily detached after pyrolysis.

要 旨

一旦硬化させた後、不必要となった場合には熱分解により除去可能な架橋システムを開発した。設計した架橋剤は反応部位にエポキシ基を有し、熱分解部位に3級エステル基を有する化合物である。この架橋剤はカルボン酸、フェノール、アミン、酸無水物等のエポキシ硬化剤と140℃以上の加熱により架橋構造を形成する。これら架橋膜は200℃以上の加熱により架橋構造が分解し、溶剤で溶解除去することが可能となる。架橋構造の熱分解メカニズムを解析した結果、3級エステル部位が分解してカルボン酸を生成することを確認した。また、基材への密着性については、分解前後で密着力が大幅に変化することがわかり、分解後には基材を容易に剥離することも確認できた。

1. 緒 言

リサイクルの観点から、自動車車体等に用いられた銅板、パソコン等の電子機器や缶製品等に用いられたアルミニウム系材料、マグネシウム系材料、チタン系材料等の金属材料、自動車外装部品に用いられる樹脂製バンパー等の樹脂系材料について再度原料化して利用することが要望されている。再度原料化したリサイクル製品の品質低下を防止するためには、廃棄された金属材料、樹脂系材料等の再利用対象の廃棄物上に形成された塗膜を除去することが必要である。

従来、金属材料の場合には1000℃以上の火炎処理をして

塗膜のみを炭化しカーボンブラック状にして無害化し、これを粉砕、再溶解して、原料化し製品を成形する方法、塗膜付き樹脂廃材の塗膜除去としては、該廃材の粉砕物を加熱溶解し、液状となった基材の熱可塑性樹脂と固体状の熱硬化性塗膜とを濾過により分離する溶融分離法¹⁾がある。また、キズを入れた塗装面に高速、高圧で射出された砂、プラスチック粒、植物粒等の各種粉体、もしくは水等の液体により衝撃を加えて塗膜を剥離させるブラスト法等も行われている。²⁾しかしながら、これら従来の金属廃材、樹脂廃材等の塗膜除去方法には、いずれも工程が煩雑であり又特別な装置を必要とするという問題があった。

また、接着剤分野においても特に異種材料を接合させた

場合にリサイクル困難な接合物を安易に作り上げる可能性があるためリサイクル対応としては問題視されている。特に近年では高い接着強度を有することから熱硬化性接着剤が広く利用されているが、リサイクルを行うにあたり非常に困難を極めている。剥離作業を行うにあたり、熱硬化性接着剤も加熱により若干は軟化するが、その割合は熱可塑性樹脂より大幅に小さく、更に加熱が進むと容易に炭化し焦げ付いてしまう。そのため分離を可能とするその他の接合手法として、ねじやボルトなどの機械的締結法を使用することも一つの手段であるが接着剤等による接合に比べ生産性が低く、また解体にかかるコストも無視できない。近年、特にリサイクルを求められている接着剤の用途としては建築分野では建材用接着剤が挙げられる。主な対象物は石膏ボードと銅板、木質材と樹脂シート、木質材と人工大理石製カウンターや金属製カウンターなど、天井、バス、キッチン等に用いられている一般的な建築材料であり、これらが建築廃材となる場合には、異種材料で構成されているためそれに適したリサイクルが求められている。^{3), 4)} エレクトロニクス分野においては、半導体製造プロセスでのシリコンウエハをポリッシングプレートに固定する工程が挙げられる。加熱したポリッシングプレートに接着剤を塗布しシリコンウエハを押し付け接合し、ポリッシングを行う。ポリッシング後には次工程へ進むため加熱等処理をしてシリコンウエハを剥離させる。このような工程において易剥離性をもつ接着剤が望まれている。また、基板とICチップ間の導通を外部刺激から保護するために用いられているアンダーフィル材料も注目される。ICチップ実装後の導通不良時に不良部分を交換することが必要となるが、一般的なアンダーフィル材料は基体樹脂としてエポキシ樹脂を用いた熱硬化性樹脂であるため容易に除去することができない。そのため、1箇所不良のために多くのICチップが搭載されている基板全体を廃棄しなければならないという問題がある。そこで、不良部分のみを交換できる性能を有したアンダーフィル材料が必要とされてきた。⁵⁾

以上のように、さまざまな分野で不要になった硬化物を容易に除去することが求められていることから、我々は新しいシステムの開発に着手した。図1にシステムの概念図を示す。すなわち、熱分解可能なユニットを有する架橋剤を用いた硬化物を作成し、硬化物が不必要になった場合には

後加熱により架橋構造を熱分解し容易に除去できるものにするというシステムである。このシステムのキーとなる熱分解可能なユニットを有する架橋剤として、我々はTDE001 (Thermal Decomposing Epoxide) (図2) を設計し開発した。TDE001は、反応部位としてエポキシ基を、熱分解部位として第3級エステル基を有する。エポキシ基は、カルボキシル基、フェノール性水酸基、アミノ基、酸無水物基などのさまざまな官能基との反応が期待できる。また、第3級エステル基は200℃前後での分解が期待できる。⁶⁾ そこで我々はTDE001と各種エポキシ硬化剤との熱硬化性、後加熱分解性について評価を行った。

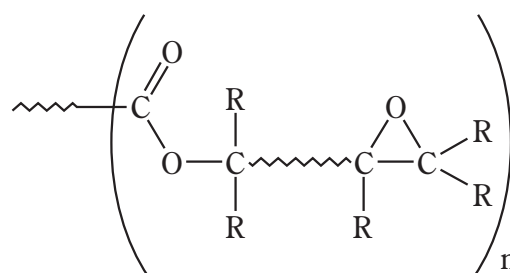


図2 熱分解可能架橋剤 (TDE001)

2. 実験

2.1 試薬

熱分解可能架橋剤としてTDE001を用いた。エポキシ用硬化剤としては、m-キシレンジアミン (mXDA)、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (MHHPA)、酸価を有するアクリル樹脂 (MMA / EA / AAc) および、ノボラックフェノール樹脂 RD-186 (旭有機工業(株)製) を用いた。TDE001との比較エポキシ樹脂として、エピコート828 (EP828) (ジャパンエポキシレジン(株)製) を用いた。硬化触媒としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド (TBAB)、2-エチル-4-イミダゾール (2E4MZ) を用いた。TDE001のエポキシ価は230であり、硬化剤に使用するアクリル樹脂の酸価は60であった。

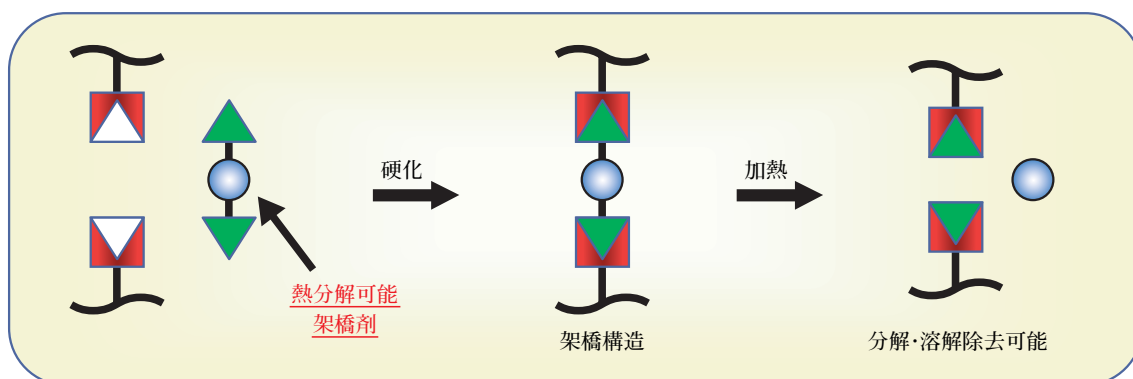


図1 熱分解可能架橋システムの概念図

2.2 評価

2.2.1 酸価を有するアクリル樹脂との硬化性と後加熱分解性の評価

TDE001またはEP828と酸価を有するアクリル樹脂とTBABを混合し硬化性組成物を得た。これをバーコーターにて塗布し、120～180℃で30分間加熱し硬化させた。得られた硬化膜を還流アセトン中に5時間浸漬し不溶分をゲル分率 (%) として測定した。

また、140℃で30分間加熱硬化させた膜を、さらに160～260℃で10分加熱した。その後、アセトンを染み込ませた綿布にて最高往復30回のラビング試験を磨耗試験機で行い、下地が見えるまでに要したラビング往復回数を調べた。

2.2.2 ノボラックフェノール樹脂、mXDA、MHHPAとの硬化性と後加熱分解性の評価

TDE001またはEP828と各種エポキシ用硬化剤 (RD-186、mXDA、MHHPA) をそれぞれ混合し硬化性組成物を得た。これをバーコーターにて塗布し、80～160℃で30分間加熱し硬化させた。得られた硬化膜を室温でアセトン中に12時間浸漬し不溶分をゲル分率 (%) として測定した。

また、140℃で30分間加熱硬化させた膜を、さらに160～260℃で5～10分加熱した。そのうち、室温でアセトン中に12時間浸漬し不溶分をゲル分率 (%) として測定した。

2.2.3 密着力の評価

JIS規格 (JIS K 6850) に準じて、密着力を引っ張りせん断応力の測定により評価した。ブリキ板の端1cm²の面積 (矩形) に、TDE001またはEP828とMHHPAを混合して得られた硬化性組成物を厚さ100μmとなるように塗布したのち、もう1枚のブリキ板を重ねて密着させた。これを、加熱して硬化させたものと、さらに後加熱したものについて、引っ張りせん断応力を引っ張り破断試験機 (オートグラフAGS-20kNG、島津製作所製) で測定した。

2.3 使用機器

硬化膜の熱分解温度の測定は、SSC/5200 (セイコーインスツルメンツ(株)製) を用いて示差熱走査熱量分析 (DSC) により行った。また、熱分解による官能基の変化の観察は、FT/IR-610 (ジャスコエンジニアリング(株)製) を用いて赤外吸光スペクトル分析により行った。

3. 結果と考察

3.1 酸価を有する樹脂との硬化性

エポキシ用硬化剤として酸価を有するアクリル樹脂を用いた場合の、TDE001およびEP828の硬化性を図3に示す。TDE001は、酸価を有するアクリル樹脂に対して、120℃～180℃で30分加熱条件で良好な硬化性を示すことがわかった。また、TDE001は、一般に広く使われているEP828と同等の硬化性を示すことがわかった。

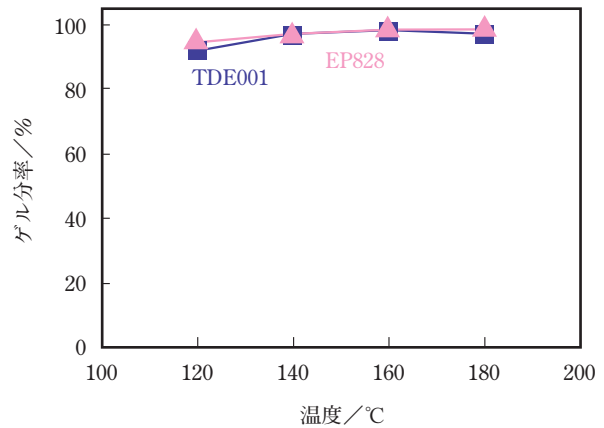


図3 酸価を有するアクリル樹脂とエポキシ化合物の硬化性 (加熱時間30分)

3.2 ノボラックフェノール樹脂との硬化性

エポキシ用硬化剤としてノボラックフェノール樹脂RD-186を用いた場合の、TDE001およびEP828の硬化性を図4に示す。TDE001は、ノボラックフェノール樹脂に対して、EP828に比べて若干硬化性が低いものの、30分間加熱では140℃以上、10分間加熱では160℃以上でEP828と同等の良好な硬化性を示した。

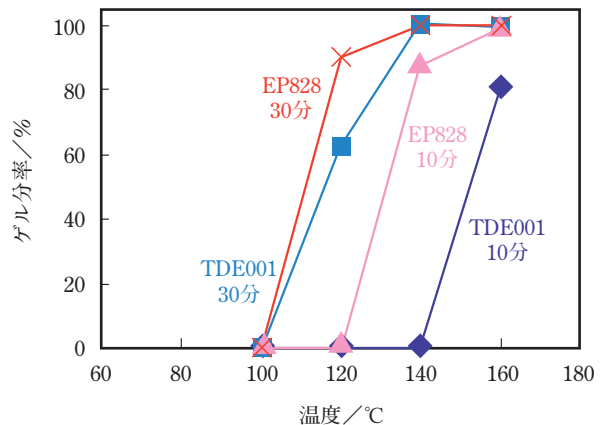


図4 ノボラックフェノール樹脂とエポキシ化合物の硬化性

3.3 アミンとの硬化性

エポキシ用硬化剤としてmXDAを用いた場合の、TDE001およびEP828の硬化性を図5に示す。TDE001は、mXDAに対しては、EP828に比べて硬化開始温度がかなり高いことがわかった。しかし、140～160℃以上ではEP828と同等の良好な硬化性を示した。

3.4 酸無水物との硬化性

エポキシ用硬化剤としてMHHPAを用いた場合の、TDE001およびEP828の硬化性を図6に示す。TDE001は、MHHPAに対して、EP828に比べて若干硬化性が低いものの、30分間加熱では140℃以上、10分間加熱では160℃以上でEP828と同等の良好な硬化性を示した。

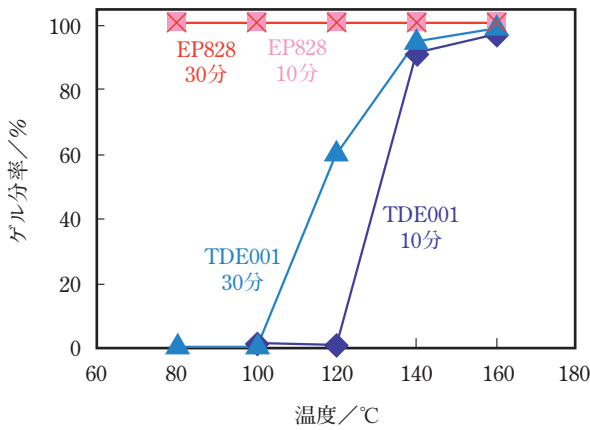


図5 m-キシレンジアミン (mXDA) とエポキシ化合物の硬化性

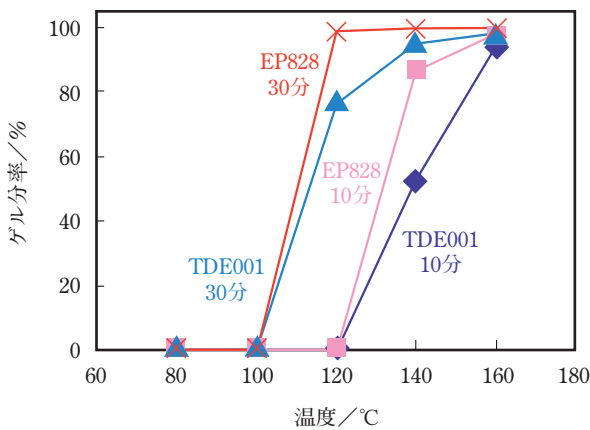


図6 メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (MHPA) とエポキシ化合物の硬化性

3.5 後加熱分解性

TDE001とMHPAからなる硬化性組成物を140℃で30分間加熱して得られた硬化膜について示差熱走査熱量分析 (DSC) を行い、高温加熱が及ぼす影響について調べた。結果を図7に示す。215℃前後から生じる吸熱ピークから、硬化膜は215℃付近から分解すると推測された。

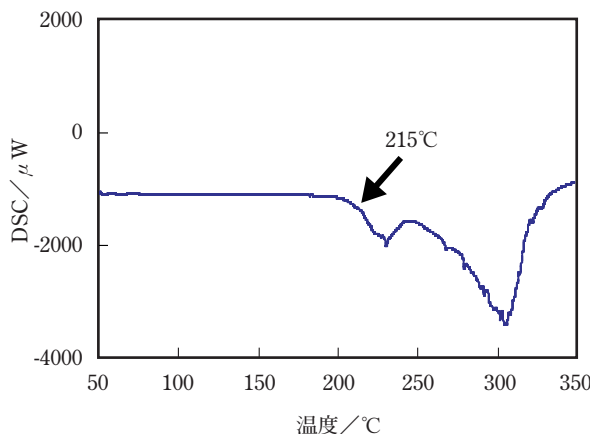


図7 硬化塗膜の示差熱走査熱量分析 (DSC) チャート

次に、TDE001と酸価を有するアクリル樹脂からなる硬化性組成物を140℃で30分間加熱して得られた膜の後加熱分解性を耐ラビング性試験で評価した。結果を図8に示す。その結果、200℃で10分加熱後に大幅に耐ラビング性が低下し、220℃加熱後には非常に簡単に硬化膜を除去することが可能であることが判明した。これは215℃前後から分解が開始する挙動を示す上記DSC分析の結果を支持するものと考えられる。

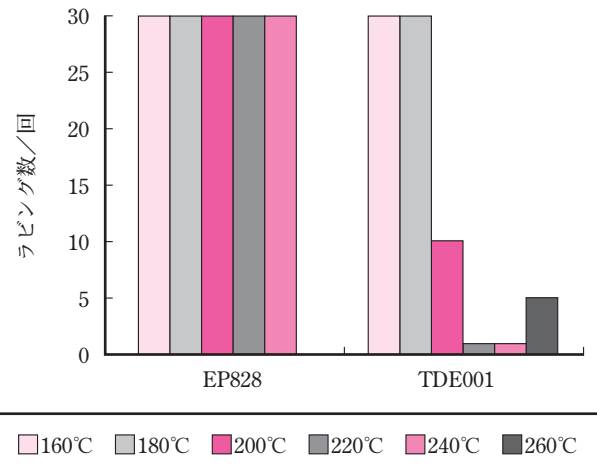


図8 酸価を有するアクリル樹脂とエポキシ化合物の分解除去性 (加熱時間30分)

同様に、エポキシ用硬化剤としてノボラックフェノール樹脂RD-186、mXDA、MHPAを用いた場合の硬化膜の後加熱分解性を評価した。これらの系については、後加熱分解性はゲル分率にて評価した。結果を図9および図10に示す。後加熱を5分間行う条件では、ノボラックフェノール樹脂の場合には220℃、mXDA、MHPAでは240℃の後加熱温度でゲル分率がほとんどなくなり、溶剤で容易に除去可能になることがわかった。また、後加熱を10分間行う条件では、ノボラックフェノール樹脂、MHPAの場合には後加熱

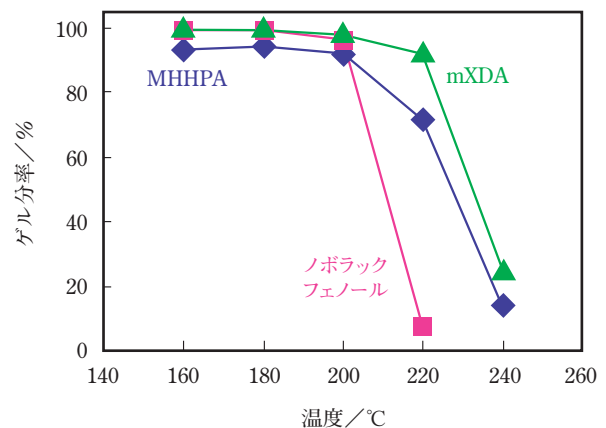


図9 5分加熱後の分解除去性

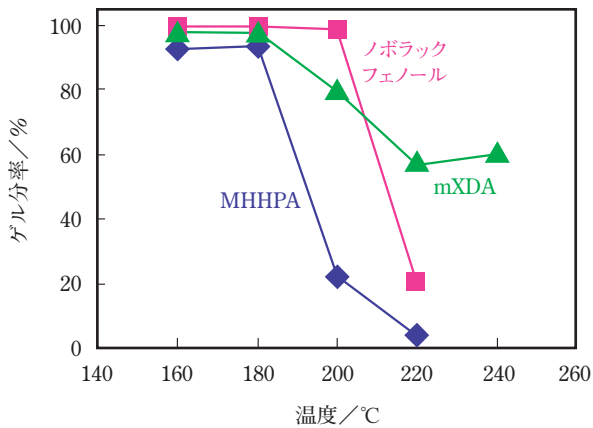


図10 10分加熱後の分解除去性

220°Cでゲル分率がほとんどなくなるのに対し、mXDAの場合には50%程度のゲル分率を示すことがわかった。この原因の詳細は不明であるが、未反応基として残存しているアミンが高温加熱中に何らかの架橋反応を生じた結果と推測している。

以上の結果より、TDE001とエポキシ用硬化剤である酸価を有するアクリル樹脂またはノボラックフェノール樹脂またはMHHPAからなる組成物は、加熱により良好に硬化し、さらに後加熱処理することにより容易に除去できることがわかった。また、エポキシ用硬化剤としてmXDAを用いた場合も、加熱により良好に硬化し、また適切な後処理条件を選定すれば容易に塗膜を除去することが可能となることがわかった。

3.6 分解メカニズムの推定

赤外吸光スペクトル分析により、分解メカニズムの推定を行った。TDE001とMHHPAからなる組成物を140°Cで30分間加熱することにより得られた膜と、それをさらに220°Cで10分間加熱した膜の赤外吸光スペクトルを図11に示す。初期の膜で認められる 1715cm^{-1} のエステル $\text{C}=\text{O}$ に起因するピークが後加熱後には低波数側 (1680cm^{-1}) に移動している。この 1680cm^{-1} のピークはカルボン酸 $\text{C}=\text{O}$ に起因したピークと考えられる。すなわち、高温後加熱は、TDE001に由来する3級エステル基のカルボン酸への分解を引き起こし、その結果、硬化物の架橋構造を分解するものと考えられる。

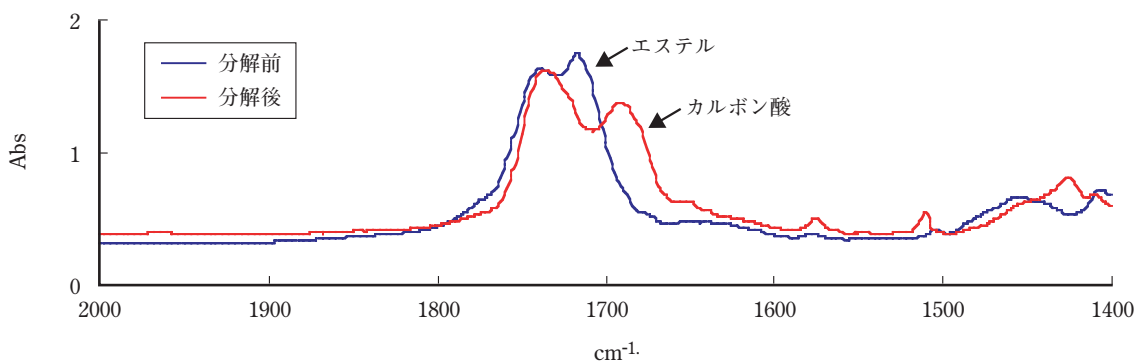


図11 分解前後のFT-IRスペクトル

3.7 密着力

加熱硬化したものとそれをさらに後加熱後したものの密着力を図12に示す。加熱硬化物の密着力はTDE001、EP828いずれを用いた場合とも7.5MPa程度であった。この密着物を220°C10分間後加熱すると、TDE001を用いた場合にはEP828を用いた場合と異なり密着力が大幅に低下することがわかった。これは、TDE001を用いた場合には高温後加熱することにより硬化物の架橋構造が分解したため密着力が大幅に低下したものと考えている。また、剥がした基板に付着した分解物はアセトンへ浸漬することにより容易に溶解除去が可能であった。

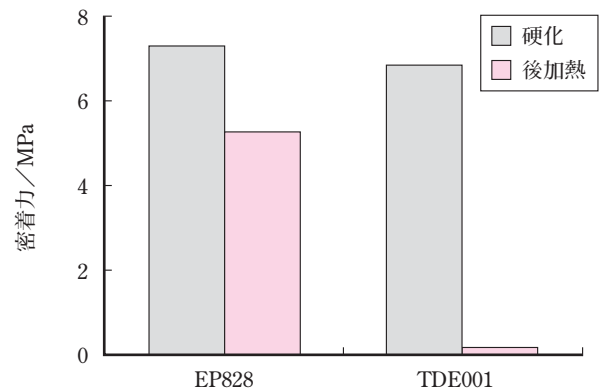


図12 硬化膜の密着力

次に、後加熱による硬化物の外観的な変化を見やすくするためにブリキをガラスに替えて簡易的な密着力の評価を行った。結果を図13に写真で示す。2枚のガラス板の間へTDE001とMHHPAからなる硬化性組成物を注入し、140°Cで30分間加熱硬化させた。硬化物で硬く接着した2枚のガラス板は手で分離しようと試みても分離は不可能であった。その後、220°Cで10分の後加熱を行うと、硬化物内部に気泡の発生が見られ、全体的に白濁したような状態を示した。この状態になると密着力がほとんどなくなるため2枚のガラス板の手による分離は非常に容易であり、また、アセトンへ浸漬すると分解物は30秒程度で完全に溶解した。

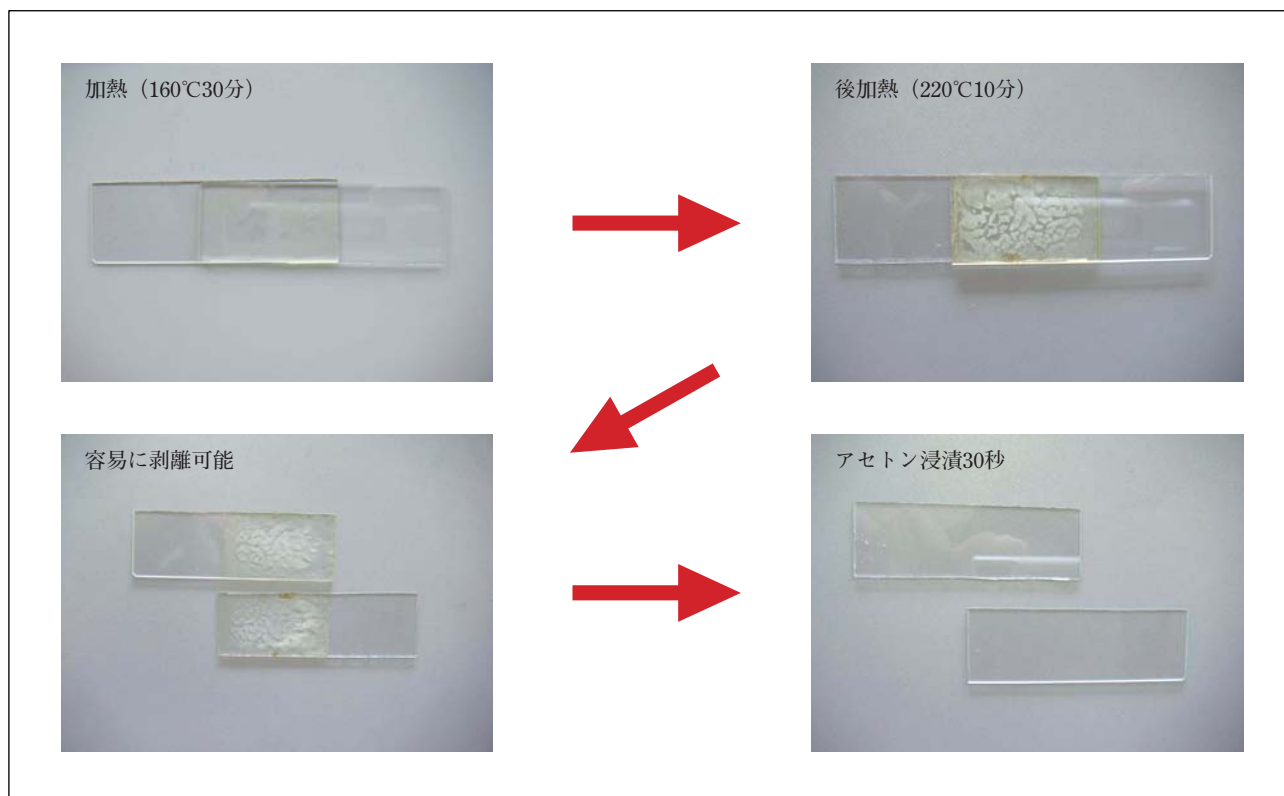


図13 密着性と易剥離性写真

4. 結論

エポキシ基と3級エステル基の両方を有する架橋剤 TDE001は、さまざまなエポキシ用硬化剤と良好に硬化し、かつ、良好な後加熱分解性を示した。

この架橋剤は、硬化後に不必要となった場合に容易に分解除去できる硬化性組成物の材料として期待される。

5. 参考文献

- 1) 特開平9-11237 (スズキ株式会社)
- 2) 特開2003-200349 (ソニー株式会社)
- 3) 環境省、建設省、通産省、厚生省：公布資料 (2000)
- 4) 石川：日本機械学会講習会, 01-86, p.9-12 (2001)
- 5) 藤本尊三：JETI, 51(9), 80 (2003)
- 6) H. Okamura, M. Shirai et al.: J. Polym. Sci. Polm. Chem. Ed, 40, 3055 (2002)