

酸化剤の分解効果を利用した解体性接着剤の開発

杉本雅彦*[†], 山本雅昭*

*旭化成ケミカルズ株式会社 大分県大分市大字里 2620 番地
Phone : 097-592-2145

[†] Corresponding address : sugimoto.mk@om.asahi-kasei.co.jp

2011 年 11 月 17 日 受付 2012 年 2 月 9 日 受理

要旨

近年、社会全体のリサイクルニーズの高まりに伴い、解体性接着剤の開発が盛んに行われている。解体性接着剤とは、使用期間後に何らかの処置によって接合部分を分離するものである。代表例として熱膨張性粉体を接着剤に混入したものがあがるが、その解体機構は熱膨張力を利用した物理的なものであるため、強度が高い接着剤の解体は困難と推定される。我々は、樹脂物性の影響を受けがたい解体性接着剤の開発を目指し、酸化剤の熱分解促進効果を利用した解体性接着剤の開発を行っている。これまでの検討の結果、エポキシ樹脂に、酸化剤の一種である過塩素酸アンモニウムを添加した解体性接着剤は、所定温度に加熱することによって、解体することを見出した。熱分析の結果、設計通り、酸化剤が樹脂の熱分解を促進する効果があることを確認した。さらに、酸化剤分解触媒を併用することによって、解体温度を低温側へシフトさせることが可能であることも見出した。今後、酸化剤の種類、酸化剤と酸化剤分解触媒を最適に組み合わせることによって、解体温度の制御が期待できる。

1. 諸言

近年、リサイクル法の制定等により、リサイクルへの関心が高まり、社会全体が取り組む課題として考えられるようになってきた。また、それに併せて異種材料の接着接合物を使用後に容易に解体し、リサイクルするといったニーズも出現してきた。そのため、現在「解体性接着剤」の開発が盛んに行われている。

接着接合部を解体する一般的技術として、熱可塑性接着剤の熱軟化を利用して力学的に剥離させる手法が用いられている。しかし、この方法は加熱状態で解体を行うことが必須であり、安全性に課題がある。また、熱可塑性接着剤は接着強度に限界があるため、比較的強度の低い用途での使用に留まっている。しかしながら、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) に代表されるように、高強度の接合が要求される新素材の実用化が進められており¹⁾、これらの分別・回収が求められている。

そのため、熱硬化型接着剤を用いた解体性接着剤の開発が進められている。代表例として、接着剤に熱膨張性マイクロカプセル等の発泡剤を混入させたものがある^{2), 3)}。これらの接着剤は、加熱または温水浸漬によって発泡剤を膨張させ、接着剤層を解体分離させるものである。しかしながら、その解体機構は発泡剤の膨張力を利用した物理的な解体であるため、解体性が接着剤物性に大きく依存し、接着剤によっては解体が困難な場合もある。

我々は、接着剤物性の影響を受け難い解体性接着剤の開発を目指し、新規に酸化剤による加熱分解促進効果を利用

した解体性接着剤の開発を行っている。

2. 実験方法

2.1 試料

解体性接着剤に用いるベース接着剤は、接着剤の中でも比較的高強度であり、且つ汎用的であるエポキシを選択した。主剤はビスフェノールF型ジグリシジルエーテルを用い、硬化剤には変性脂肪族ポリアミンを主成分とするアミン系硬化剤を用いた。また、主剤と硬化剤の配合は化学的当量とした。解体成分は酸化剤の一種である過塩素酸アンモニウム (粒径 5 μm) (以後APと略記) を用いた。Table 1 にAPの諸特性を示す。(分解開始温度、発熱量はSUS製密封セルを用いたDSC測定による)。

2.2 評価方法

解体性接着剤は、以下の試験項目、試験機を用いて評価

Table 1 Characteristics of AP.

Characteristic	
Composition	NH ₄ ClO ₄
Molecular weight	117.49
Specific gravity	1.95
Decomposition temperature	317[°C]
Heat value	4530[J/g]

した。

- (1) ガラス転移点の測定：動的粘弾性測定装置 (DMS) (試験片：10mm*50mm*1 mm, 昇温速度：2°C/min, 測定温度範囲：常温~200°C)
- (2) 接着強度 (引張せん断) 測定：引張試験機 (被着体：SUS, 引張速度：5 mm/min,)
- (3) 熱分解温度測定：示差熱重量測定装置 (TG-DTA) (昇温速度：15°C/min, 測定温度範囲：常温~500°C)
- (4) 熱分解時発生ガス測定：熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) (加熱条件：280°C, 30min)

3. 結果及び考察

3.1 解体性評価

3.1.1 加熱温度の検討

ベース接着剤 (AP無添加) と、ベース接着剤にAPを10wt%添加した解体性接着剤を用いて、それぞれ引張せん断試験片を作成し、260°Cから360°Cまで10°C刻みで加熱温度を変更し、各温度における解体性を確認した。加熱時間は試験片が所定温度に達してから30分とした。解体性は試験片を加熱炉に吊り下げ、加熱後30分後に試験片が外れた場合のみを解体と定義した。Table 2 に各接着剤の各加熱温度における解体性を示す。

ベース接着剤は340°Cの加熱により解体したのに対し、解体性接着剤 (AP10wt%添加) は280°Cの加熱により解体し、解体温度に60°Cの差があることが認められた。このことからAPは加熱によって接着剤の分解を促進する効果があることが分かった。

Table 2 Dismantling behavior of each heating temperature.

Heating temperature	Base adhesive	Dismantlable adhesive
260[°C]	Not dismantling	Not dismantling
280[°C]	Not dismantling	dismantling
320[°C]	Not dismantling	dismantling
340[°C]	dismantling	dismantling

3.1.2 解体成分添加量の検討

次に、AP添加量と、引張せん断強度と加熱解体性の関係について検討を行った。Figure 1 にAP添加量と引張せん断強度の関係を示す。

初期の接着強度について、AP添加量が3wt%まではベース接着剤同等の引張せん断強度を保持し、AP添加量が3wt%を超えると引張せん断強度が低下する傾向が認められ、AP添加量が10wt%の時は、ベース接着剤の60%にも満たない引張せん断強度となった。これはAPと接着剤の濡れ性が影響していると考えられる。APと接着剤の接着力は接着剤同士の接着力と比較した場合弱く、APの添加量が増加すると接着剤との接触表面積が増加するため、破壊時にこの部分に応力が集中し、強度が低下するものと考えられる。

また、加熱解体性については、加熱温度を280°Cとし、30分間加熱し、解体の有無を確認した。AP添加量3wt%以上では解体が確認されたが、3wt%未満では解体せず、強度が残存していることが認められた。このことから、接着剤の接着力維持と加熱解体性におけるAP添加量はトレードオフの関係にあり、最適添加量が存在することが分かった。そこで、以降の実験ではAP添加量は3wt%で行うこととした。

次にベース接着剤と解体性接着剤の加熱前後の接着部表面形状についてFigure 2 に示す。

ベース接着剤の加熱後接着部は、若干銜色に変色しているものの、大きな変化は認められなかった。一方、解体性接着剤の加熱後接着部は、接着剤が黒色に変色し、炭化していることが確認された。このことから、APが接着剤の分解を促進していることが確認された。

3.1.3 解体性接着剤物性の確認

ガラス転移点を測定することは物質の物性を比較するために有用な手段である。ベース接着剤とAP添加量を3wt%と固定した解体性接着剤のガラス転移点を測定すると、両者の物性の同異が判断できる。そこで、DMSを用いて両者ガラス転移点を測定したところ、ベース接着剤が

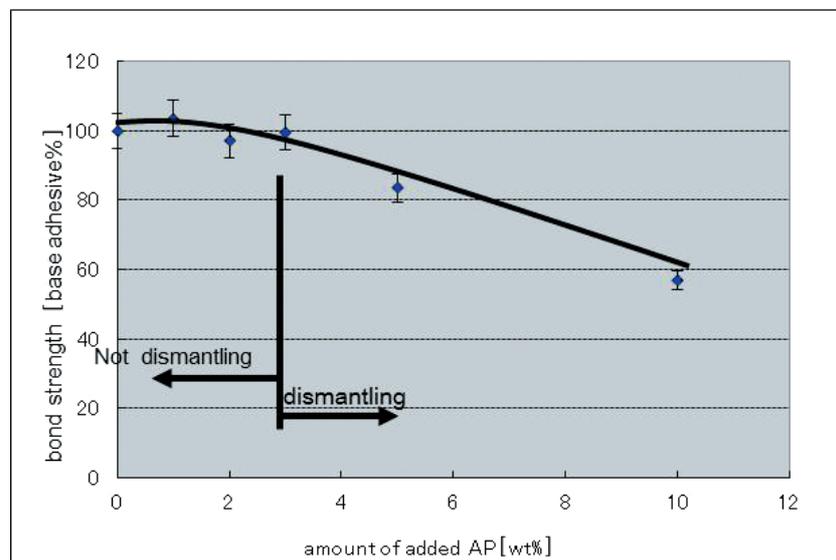


Figure 1 Relationship between initial bond strength and amount of added AP.



Figure 2 Adhesive interface states before and after heating.

107.4°C, 解体性接着剤が113.0°Cとなり, 各接着剤の物性に大きな違いがないことが確認された。

3.1.4 加熱時間の検討

次に加熱温度を280°Cに固定し, 加熱時間と解体性の関係について検討を行った。Figure 3 に加熱時間と残存強度の関係を示す。

ベース接着剤は, 加熱開始から徐々に強度が低下し, 加熱後20分で初期接着強度の約70%の接着強度となった。一方, AP添加系接着剤は, 加熱時間10分まではベース接着剤と同等の挙動が見られたが, 加熱時間15分から急激な強度低下が見られ, 加熱時間20分で解体することが確認された。

3.2 熱分析評価

3.2.1 分解生成物の検討

熱分解GC-MSは本来高分子を熱分解し, 分解生成物をGC

-MSで同定分析することによって元の高分子の成分, 組成, 構造などが推定できる分析手法である。³⁾しかし, 既知物質であれば, 接着剤の切断部分を推定できる。そこで熱分解GC-MSを用いて, AP添加系の加熱解体機構の推定を行った。Figure 4 に熱分解GC-MSによる加熱時の接着剤分解生成ガスについて示す。

ベース接着剤と解体性接着剤 (AP添加) の分解ガス成分に違いは認められず, 主剤由来成分 (ビスフェノールF) が主であった。一方, 分解ガス量は, ベース接着剤に比べ解体性接着剤の方が大幅に増加することが確認された。通常, 高分子が熱分解する場合, 結合力が脆弱である部位から分解が進行する。本実験で使用したエポキシ樹脂骨格内ではエーテル結合が相当する。エーテル結合は酸による開裂が知られている。一方, APの熱分解では硝酸や塩酸が中間生成物として得られることが知られている。これらのことからAPの熱分解生成物の一部である酸が主剤骨格中に存在する結合部位の中で最も結合力が弱いエーテル結合の切断を促進し接着剤が解体するものと考えられる。さらに, 分解ガス量の違いは, 分解の促進度合いを示唆していることから, 解体性接着剤はベース接着剤と比較して分解速度が速いことが分かる。Figure 5 に推測される分解メカニズムを示す。

3.2.2 接着剤の熱分析評価

TG-DTAは, 雰囲気温度変化に伴う試料の熱の出入りとともに, 重量変化も測定する手法である。(複雑な分解をする高分子に用いられる一般的熱分析手法であり, 試料の変化を温度とともに追う方法である。) この方法で熱分解が急速に激しくなる温度を求めれば熱分解の容易さの基準として用いることができる。^{3), 4)}ベース接着剤と解体性接着剤の熱分解挙動について測定を行った。昇温速度は15°C/min, 測定温度範囲は常温~500°C, 測定雰囲気は空気とした。Figure 6 にTG-DTAによるベース接着剤, AP添加系接着剤の熱分析挙動について示す。

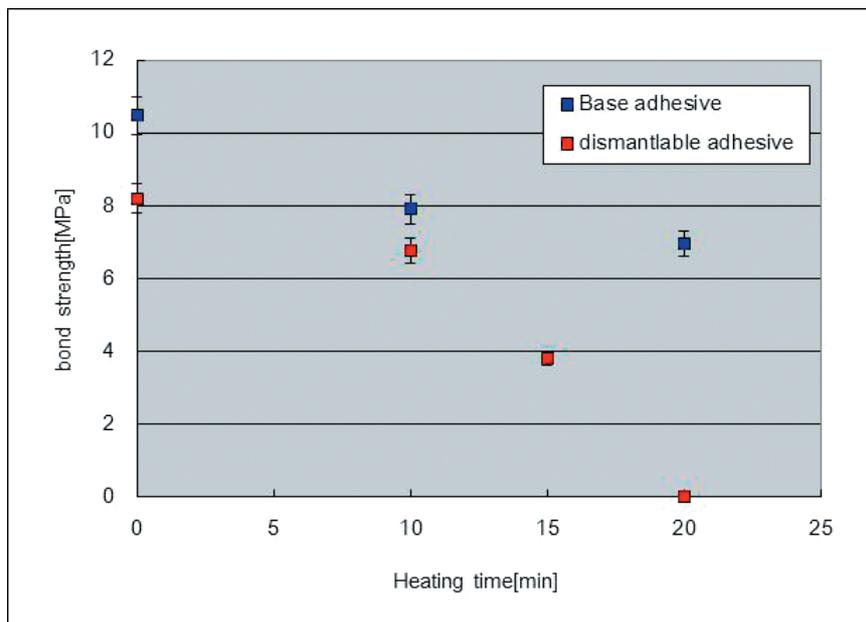


Figure 3 Relationship between heating time and bond strength.

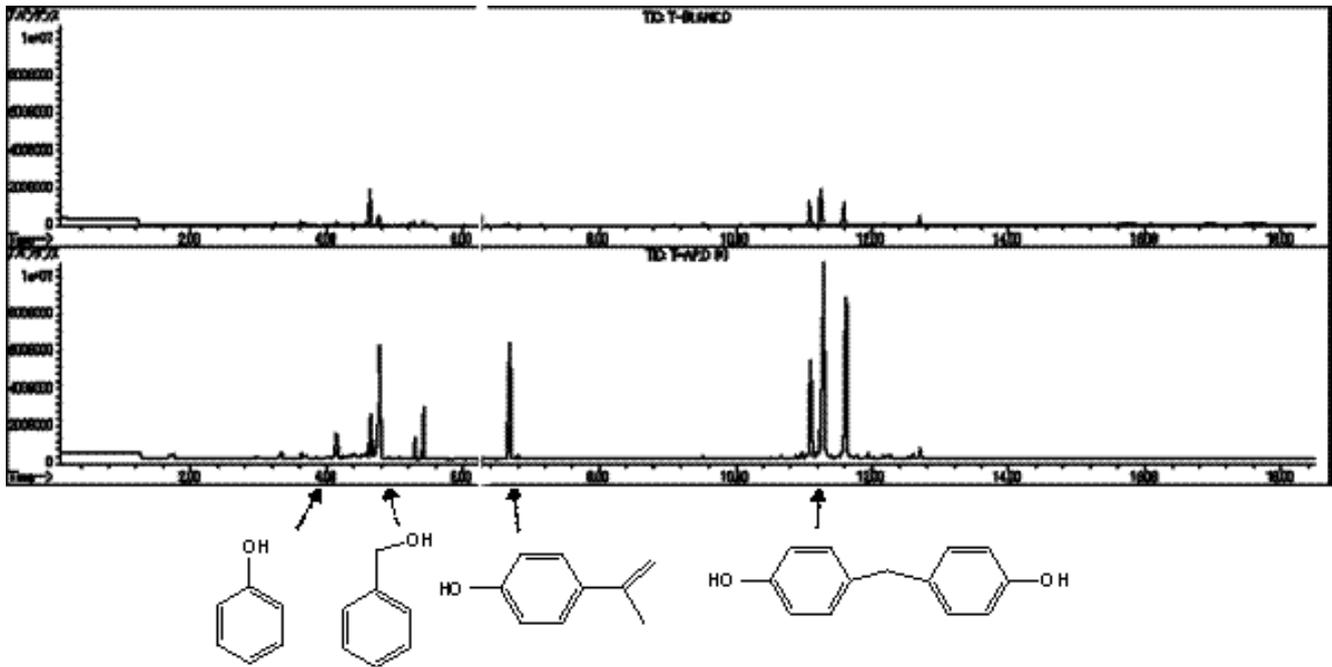


Figure 4 Decomposition gas of adhesive during the heating by pyrolysis GC-MS.

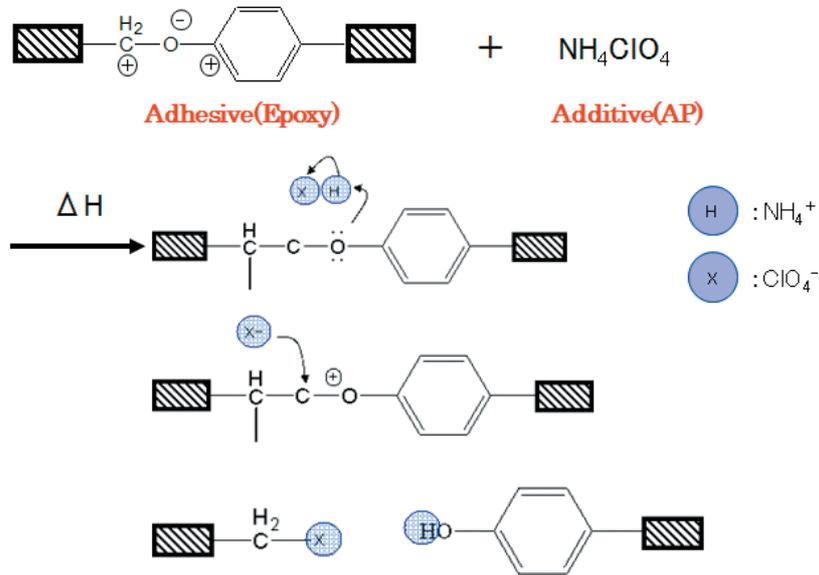


Figure 5 Decomposition mechanism of the dismantlable adhesive.

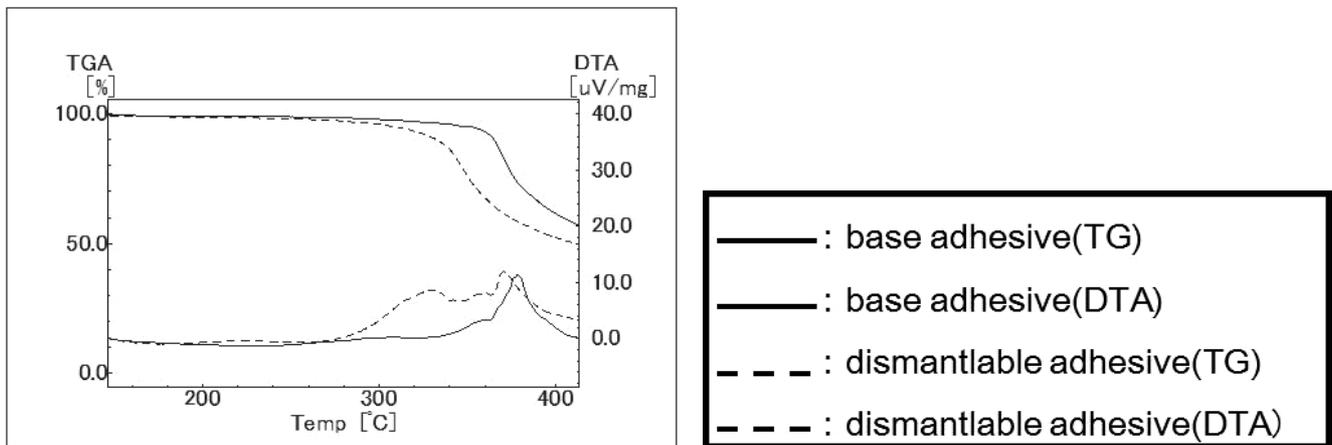
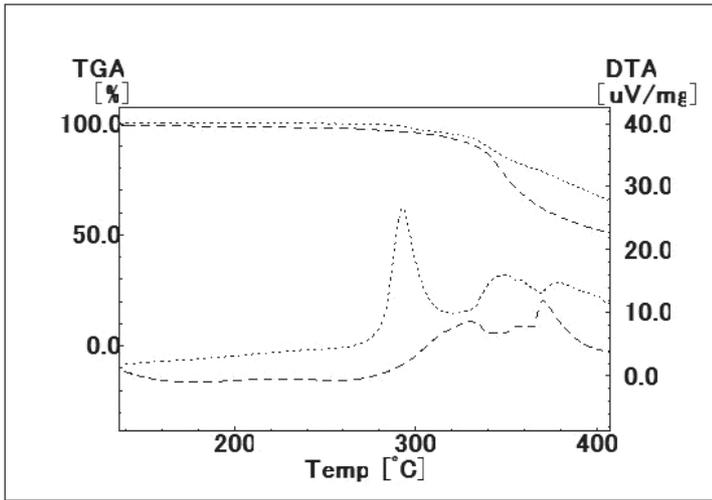


Figure 6 Thermal decomposition behavior of base adhesive and dismantlable adhesive by TG-DTA.

Table 3 Relationship between the addition amount of catalyst and dismantling temperature.

Adhesive	Composition [wt%]			Heating Temperature [°C]		
	AP	FeSi	Ferrocene	260	270	280
100	5	—	—	Not dismantling	Not dismantling	dismantling
100	—	5	—	Not dismantling	Not dismantling	Not dismantling
100	5	5	—	Not dismantling	Not dismantling	dismantling
100	5	10	—	Not dismantling	dismantling	Not dismantling
100	—	—	5	Not dismantling	Not dismantling	Not dismantling
100	5	—	5	Not dismantling	Not dismantling	dismantling
100	5	—	10	Not dismantling	dismantling	Not dismantling



- - -: addition AP(TG)
 - · - · -: addition AP(DTA)
 ······: addition AP, Ferrosilicone (TG)
 - - - - -: addition AP, Ferrosilicone (DTA)

Figure 7 Thermal decomposition behavior by TG-DTA.

Table 4 Conclusion of this study.

	Base adhesive	Dismantlable adhesive
Tg [°C] @DMS	107.4	113.0
General adhesive	Shear bond strength [MPa]	10.3
	Dismantling temperature [°C]	340
	Strength after heating at 280°C [MPa]	1.0
Heat resistance adhesive	Shear bond strength [MPa]	20.4
	Strength after heating at 280 °C [MPa]	19.6

ベース接着剤は分解開始温度が 337°C であるのに対し、解体性接着剤では分解開始温度が 278°C となり、実際の解体温度と、相関があることが分かった。AP を添加することによって重量減少、分解開始温度ともに低温側へシフトしている。また、分解発熱量についても増加することが確認された。これは AP 自身が発熱分解し、その分解熱によって周囲の接着剤の分解が促進されているためである。このことから、解体性接着剤は (1) AP の分解熱による接着剤分解促進、(2) AP 分解生成物の一部である酸が接着剤脆弱部位であるエーテル結合部分を攻撃し、切断させることによる分解促進、の複合効果によって分解が行われているものと考えられる。

3.3 解体温度低温化の検討

解体温度の低温化を目指し、AP の分解触媒について検討を行った。ケイ素鉄、フェロセン等は AP の分解温度を低下させることが知られている³⁾。これらを AP とともに接着剤に添加して、解体温度低温化を試みた。Table 3 に AP 分解触媒添加量と解体温度の関係を示す。

ベース接着剤に分解触媒のみを添加した系では 280°C 30 分の加熱で解体は認められなかった。また、ケイ素鉄、フェロセンを接着剤に AP と同量添加した系については 280°C では解体したが、解体温度の低下の効果は認められなかった。一方、ケイ素鉄、フェロセン添加量を AP 添加量の 2 倍量とした系では 270°C 30 分の加熱で解体することが確認された。また、ケイ素鉄添加系について TG-DTA 測定を行ったところ (Figure 7)、ケイ素鉄添加系は分解開始

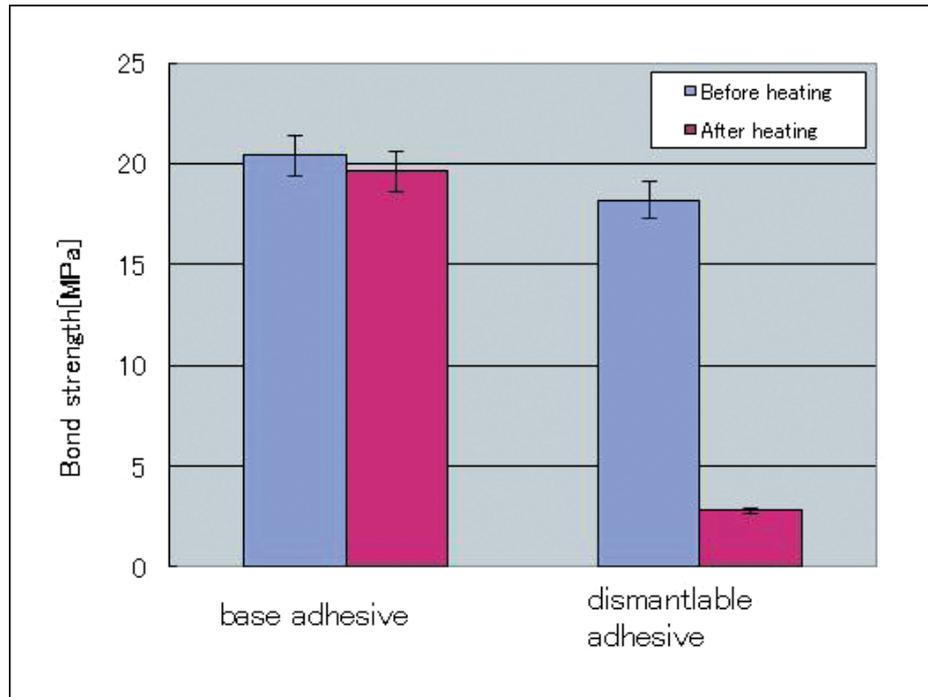


Figure 8 Relationship of adhesive strength between base adhesive (heat-resistant adhesive) and dismantlable adhesive.

温度が低温側にシフトし、さらに分解発熱量も増加していることが確認された。

これらのことからAP分解触媒の選定や、配合量の調整により、解体温度を制御できる可能性が認められた。

3.4 耐熱接着剤への応用

次に、耐熱性接着剤における解体性について検討を行った。用いた接着剤はアミン系の耐熱性エポキシ接着剤である。Figure 8 に耐熱性接着剤におけるベース接着剤とAP添加系接着剤の接着強度の関係を示す。

加熱温度 280°C、加熱時間 30 分としたところ、AP添加系においても解体は実現しなかった。しかし、ベース接着剤の加熱後接着強度がほとんど低下していないのに対し、AP添加系は約 10% と大幅に強度を低下することが可能であることが確認された。これらのことから加熱時間の延長、AP添加量の最適化、酸化剤分解触媒の添加によって解体性を持たせることが十分期待できる。

4. 結論

以上の結果を Table 4 に示す。

- (1) APは自己分解の際、分解熱による樹脂の分解促進する作用及び、分解生成物による樹脂脆弱部（エーテル

結合）の開裂反応による分解促進の複合効果がある。

- (2) APと分解触媒を組み合わせることによって、AP単体で添加するよりも解体温度を低温化することが可能である。
 (3) APを添加することによる大きな樹脂の物性変化はない。
 (4) 酸化剤添加量の最適化もしくは酸化剤と分解触媒の最適組み合わせによって解体温度を制御できる可能性がある。

参考文献

- 1) NEDO, Research and development of lightweight carbon fiber reinforced composite automotive (2007)
- 2) N. Uto, ECO INDUSTRY, 11, 32-38 (2006)(in Japanese)
- 3) C. Sato, Materials Science and Technology of Japan (Mater. Sci. Tech. Jpn.), 41, 17-21 (2004)(in Japanese)
- 4) H. Kanbe, Heat resistance of polymers (1970)
- 5) H. Kanbe and T. Ozawa, Thermal analysis (1975)
- 6) S. Yoshinaga, Kogyo Kayaku (Sci. Tech. Energetic Materials), 51, 366-371 (1990) (in Japanese)

Development of dismantlable adhesives which utilized the decomposition acceleration effect of oxidizer

Masahiko Sugimoto^{*†} and Masaaki Yamamoto^{*}

A development of a dismantlable adhesive is becoming active in proportion as a social needs for recycling of resources increase. The dismantlable adhesive enables to separate a bonded part after the period of use with some kind of treatments. In order to realize the dismantlable adhesives that is hard to be affected with a characteristic of resin, we develop a new dismantlable adhesive which utilize the decomposition acceleration effect of oxidizer. We discovered that a dismantlable adhesive which is added an ammonium perchlorate into epoxy resin was dismantled easily by heating to a predetermined temperature. As a result of thermal analysis, we confirmed that an oxidant effect promote a thermal decomposition of the resin. In addition, we discovered that it is possible to lower the dismantle temperature by combining with an oxidizer decomposition catalyst.

Keywords : dismantlable adhesive, recycle, epoxy resin, oxidizer

^{*}ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION2620, Oaza-Sato, Oita-Shi, Oita 870-0392, Japan

[†]Corresponding address : sugimoto.mk@om.asahi-kasei.co.jp