エポキシ樹脂の基礎的なマテリアルリサイクルの一考察

岐阜大学工学部 横井 輝之・三輪 實・武野 明義・佐野 二郎・渡邊 明

A Consideration of Fundamental Material Recycle of Epoxy Resin.

Teruyuki Yokoi, Minoru Miwa, Akiyosi Takeno, Jiro Sano and Akira Watanabe

Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

Abstract: Epoxy resin is a typical thermosetting resin used as a matrix for composites, and generally difficult to recycle. As a first step of material recycle, reprocessed epoxy resin was prepared with ground epoxy resin. We measured the tensile properties of reprocessed epoxy resins with different volume fraction of ground epoxy resin. The breaking strength and breaking strain lowered with increasing the size and the volume fraction of ground resin. The tensile breaking strength and breaking strain increased slightly with the reciprocal of square root of particle size. We discussed the relation between cross-linking density and tensile property of resins, and found an experimental equation representing the results.

(Received 26 July, 2001; Accepted 13 September, 2001)

1. 緒 言

日本でのプラスチックの生産量は、1998年には1400万トンで、この40年間で約140倍に増加した。これに伴い、プラスチックゴミの排出量は、950万トンと増加の一途である。

大量生産、大量消費の現代社会において、特に、石油資源を原料とするプラスチックについて、資源の枯渇問題及び大量に出る廃棄物対策が大きな社会問題である。従来は、主として、埋め立て、焼却処理が行われてきたが、昨今は、埋め立て場所の逼迫、焼却時におけるダイオキシン等の有害ガス発生等の社会問題が顕在化している。

廃プラスチックは、現在、焼却、埋立処理がほとんどである。資源の高度利用のためには、リユース（再使用）、リサイクル（再利用）することである。一般に、廃プラスチックのリサイクル方法としては、マテリアル、ケミカル、フューエル及びエネルギーリサイクルがあるが、まずはマテリアルリサイクルすることが勧められる。この処理方法は、粒状・粉末状にして、再混入する、あるいは他の材料への転用である。しかし、マテリアルリサイクルについての検討はわずかである。

アミン系硬化剤で硬化したエポキシ樹脂が、高濃度高温の硝酸により、著しい分解を起こすことから、ピクリン酸、ピクラミドとして容易に回収されている[1]。この硝酸による液相分解では、窒素酸化物の発生はあるが、ダイオキシンの発生はない。

成形過程において、充てん材として、市販の木粉を用いるよりも、紙基材フェノール樹脂（廃プラスチック）を用いた方が、初期流動性、硬化速度、耐水性、電気絶縁性に優れること、特に、細かい粒子を用いた場合には、曲げ強度、耐衝撃強度、破壊靱性が優れる[2]。

また、ボタン用不飽和ポリエステル樹脂の廃棄物の再利用のために、粉碎して、新しい樹脂に混入すると、混入量が増加するにつれて、曲げ強度は減少するが、粉末にスチレンをグラフト重合すると、強度低下は軽減できたとの報告[3]がある。

以上のように、熱硬化性樹脂のリサイクルについてはほとんど検討されていない。

そこで、本研究では、リサイクルが一般的には困難とされている熱硬化性樹脂の代表例として、エポキシ樹脂のマテリアルリサイクルの第一歩を試みた。すなわち、未使用のエポキシ樹脂を粉碎し、それを種々の割合で混合したリサイクルエポキシ樹脂を作成し、その引張特性を検討した。

2. 実 験

本研究で用いたエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート 828、油化シェルエポキシ）で、硬化剤には、三級アミンの塩（S-Cure 661、化薬アクソ）を用いた。

まず、混入試料の作成のため、エポキシ樹脂液、硬化剤をそれぞれ温度80℃、1時間で減圧脱泡を行い、樹脂100Phrに硬化剤10Phrを混合し、80℃で17時間硬化した（以後、バージンエポキシ樹脂と記す）。得られた樹脂をほぼ1cm角に碎き、超遠心粉碎機（ZM100型、三田村理研工業（株）製）で粉碎し、電磁式ふるい振とう機（AS-200型、三田村理研工業（株）製）で4種類の大きさにふるい分けした（表1）。

ここで、4種類の粒子径の混入試料を、それぞれ200粒取り、顕微鏡観察を行った。結果はそれぞれの粒子径の平均値と厚さの平均値の比はほぼ1に近く、混入試料の形状は球状に近いものと思われる。

次に、リサイクル樹脂試験片作成のため、粉碎した微粒子を

表1に示した5段階の体積分率で、新たに上記のエポキシ樹脂に混合し、減圧脱泡を行い、前述と同様に、80℃で17時間硬化した(以後、リサイクルエポキシ樹脂と記す)。このように作成することにより、気泡のない試料を得ることができた。得られたリサイクルエポキシ樹脂の密度は、1.13~1.17g/cm³であり、バージンエポキシ樹脂の密度1.15g/cm³とほとんど変わらず、混入の際に気泡がほとんど入っていないことが確認できた。

作成した試料から、JIS K7113に従って試験片を切り出した。これらの試験片を、ゲージ長50mm、クロスヘッドスピード20mm/minの条件で引張試験(テンシロンUTM-I-2500,オリエンティク(株)製)を行った。得られた引張荷重-変位曲線より試験片のヤング率、引張強度及び引張破壊ひずみを求めた。

3. 実験結果

粉碎した微細粒子の体積分率 ϕ_f とリサイクルエポキシ樹脂の引張強度 σ_c との関係を図1に示す。いずれの大きさの微粒子においても、充てんした粒子の体積分率の増加にともない引張強度は低下する。また、引張強度の低下量は微粒子が大きくなるにつれて大きい。

Nielsen [4] は、マトリックス-充てん材間の界面が完全接着及び非接着の場合について、充てん材粒子の周囲のせん断応力及びポアソン比に基づく影響を無視して、粒子充てん複合材料の引張強度を推定する近似式を提案している。すなわち、完全接着の場合には、複合材料とマトリックスのひずみは同じであると仮定し、複合材料の引張強度 σ_c は次式で与えられる。

$$\sigma_c = (1 - \phi_f^{1/3}) \sigma_m \quad (1)$$

ここで、 σ_m はマトリックスの引張強度、 ϕ_f は充てん材の体積分率である。一方、非接着の場合には、充てん粒子は応力を伝達することができず、全応力はマトリックス成分のみで伝達しなければならない。したがって、複合材料の引張強度はマトリックスの引張強度とマトリックスの体積分率の積に等しく、複合材料の引張強度 σ_c は次式で与えられる。

$$\sigma_c = (1 - \phi_f^{2/3}) \sigma_m \quad (2)$$

式(1)、(2)による計算値を図1に示す。実測値は、いずれの式による計算値よりも大きく、これらの式では表されない。

そこで、次に、エポキシ樹脂の硬化反応の際に、充てん粒子がエポキシ樹脂の橋かけを阻害することが考えられる。そこで、橋かけ密度の異なる試料を作成し、引張強度を検討した。エポキシ樹脂やフェノール樹脂の様に高度に橋かけした樹脂の場合には、次式が成り立つことが知られている [5,6]。

$$\text{Log} G = 7.0 + 293D/M_c \quad (3)$$

ここで、Gはゴム状平坦部におけるせん断弾性率、Dは試料密度、 M_c は橋かけ間の分子量である。

Table 1 Particle size and volume fraction.

Average particle size (mm)	0.207	0.770	1.520
Volume fraction (%)	5	5	5
	10	10	10
	15	15	15
	30	30	30
	40	40	40

Fig. 1 Relation between volume fraction of mixed particle and tensile strength for recycled epoxy resin. Particle size(mm) ●: 0.207, ▲: 0.770, ■: 1.520.:value calculated with eq. (1), - -:value calculated with eq. (2), — :value calculated with eq. (9).

Table 2 Crosslinking density.

Epoxy resin (Phr)	Cure agent (Phr)	Storage modulus (rubberlike region) (10 ⁷ Pa)	Crosslinking density (10 ⁻³ mol/cm ³)
828-100	2.0	1.56	2.45
100	5.0	2.46	3.12
100	10.0	2.51	3.15
100	13.5	2.12	2.90
834-100	1.6	0.81	2.63
100	4.0	1.76	2.70
100	8.1	1.85	2.47

さらに、橋かけ間分子量 M_c と橋かけ密度 ρ との間には次式の関係がある [7]

$$\rho = D/M_c \quad (4)$$

一方、等方性材料では、せん断弾性率 G とヤング率 E との間には次式が成り立つ。

$$E = 2(1 + \nu)G \quad (5)$$

ここで、 ν はポアソン比である。

式(3)~(5)から、ヤング率 E の異なる試料を得れば、橋かけ密度 ρ が異なる試料が得られる。そこで、本実験では、表2に示すように、樹脂(エポコート828及び834)と硬化剤(S-Cure661)の配合比を変えて作成した試料についてゴム状領域のヤング率 E を実測し、橋かけ密度 ρ を求めた。

このようにして得られたエポキシ樹脂の引張強度と橋かけ密度 ρ との関係は図2に示すようである。橋かけ密度 ρ が小さくなるにつれて、引張強度は減少し、任意の橋かけ密度 ρ における引張強度 σ は次式で与えられる。

$$\sigma = \sigma_0 \rho / \rho_0 \quad (6)$$

ここで、 ρ_0 及び σ_0 は、それぞれ本実験におけるバージンエポキシ樹脂の橋かけ密度及びその試料の引張強度である。式(6)による計算値と実測値とはほぼ一致しており、本実験の橋かけ密度内では、エポキシ樹脂の引張強度は式(6)から推定される。

ところで、式(6)は次式のように変形される。

$$\sigma = \sigma_0 (1 - (\rho_0 - \rho) / \rho_0) \quad (7)$$

上式の右辺の項 $(\rho_0 - \rho)$ は橋かけ密度の減少量を表すので、項 $(\rho_0 - \rho) / \rho_0$ は橋かけ密度の減少割合である。

前述したように、微粒子を充てんすることにより、橋かけ密度が阻害されるとすれば、橋かけ密度の減少割合 $(\rho_0 - \rho) / \rho_0$ は、粒子の充てん割合、すなわち、体積分率 ϕ_f と考えられ、次式が成り立つ。

$$\sigma = (1 - \phi_f) \sigma_0 \quad (8)$$

すなわち、粉碎微粒子を充てんしたりサイクルエポキシ樹脂の引張強度 σ_c は次式で与えられる。

$$\sigma_c = (1 - \phi_f) \sigma_m \quad (9)$$

図1に示した実線は式(9)による計算値である。計算値は、一番小さい平均粒子径(0.207mm)を充てんしたりサイクルエポキシ樹脂の引張強度の実測値とはほぼ一致する。しかし、粒子径が大きくなるほど計算値とのずれが大きくなり、この式のみでは引張強度の粒子径の影響を示すことができない。

次に、粉碎粒子の大きさの影響を検討した。図3に混合試料の粒子径と引張強度との関係を示す。粒子径が大きくなるほど引張強度が若干低下する傾向にある。これは、粒子付近の応力場は粒子の大きさとは無関係であるが、一定の応力集中を受ける高分子の体積は粒子の大きさとともに増加し、この体積の中に大きな欠陥を見いだす確率が大きくなる。大きな空隙は小さな空隙よりも外力に弱く、粒子径が大きくなるほど引張強度が低下するためであろう。

ところで、複合材料の引張強度は粒子径と次式の関係がある

Fig. 2 Relation between cross-linking density and mechanical properties for epoxy resin. ●: Breaking strength, ■: Breaking strain, ▲: Young's modulus. —: Value calculate with eq. (6)

Fig. 3 Relation between particle size and tensile strength for recycled epoxy resin. Volume fraction(%) ●:5, ▲:10, ■:15, ◆:30, *:40.

Fig. 4 Relation between reciprocal of square root of mixed particle size and relative tensile strength for recycled epoxy resin. Volume fraction(%) ●:5, ▲:10, ■:15, ◆:30, *:40.

ことが知られている [8] .

$$\sigma_c = \sigma_0 + k d^{(-1/2)} \quad (10)$$

ここで、 σ_c は複合材料の引張強度、 σ_0 は高分子の引張強度、 d は充てん材の粒子径、 k は定数である。

上式は次式のように変形される。

$$\sigma_c / \sigma_m = b_s + k_s d^{(-1/2)} \quad (11)$$

ここで、 σ_c はリサイクルエポキシ樹脂の引張強度、 σ_m はバージンエポキシ樹脂の引張強度、 d は混入試料の粒子径、 k_s 及び b_s は定数である。

図 4 に、リサイクルエポキシ樹脂の引張強度の相対強度 σ_c / σ_m と粒子径 d の $(-1/2)$ 乗との関係を示す。いずれの粉碎粒子の体積分率においても、シリカやガラスビーズをエポキシ樹脂に充てんした複合系 [9] と同様に、相対強度 σ_c / σ_m は $d^{-1/2}$ とほぼ直線的な関係が見られ、さらに、傾きはほぼ同じ値である。

次に、図 4 から得られた定数 b_s と体積分率 ϕ_f の関係を図 5 に示す。体積分率が大きくなるにつれて、定数 b_s はほぼ直線的に小さくなる。すなわち、定数 b_s は次式で与えられる。

$$b_s = b_{s1} + b_{s2} \phi_f \quad (12)$$

ここで、 b_{s1} 、 b_{s2} は定数である。

したがって、粉碎粒子を充てんしたリサイクルエポキシ樹脂の引張強度 σ_c は、式(11)に式(12)を代入することにより、次式で与えられる。

$$\sigma_c = \sigma_m [(b_{s1} + b_{s2} \phi_f) + k_s d^{(-1/2)}] \quad (13)$$

式(13)から得られた計算値を図 6 の実線で示す。なお、本実験では、 $b_{s1}=0.9200$ 、 $b_{s2}=-1.092$ 、 $k_s=0.0408$ である。いずれの粒子径においても、計算値と実測値とはほぼ一致しており、種々の大きさの粒子径を種々の割合で充てんしたリサイクルエポキシ樹脂の引張強度は式(13)から推定される。

ところで、図 6 で明らかなように、いずれの粒子径においても、体積分率が増加するにつれて引張強度はほぼ同じ傾向で減少している。そこで、最小の粒子径 0.207mm を基準にして、大きな粒子径の実測値を横軸に沿って平行移動することにより、粒子径—体積分率換算マスターカーブを得た。その結果を図 7 に示す。図中の、実線は式 (13) の計算値である。本実験の粒子径及び体積分率の範囲内では、実測値とほぼ一致することがわかる。

図 8 は、マスターカーブを得るために必要な体積分率のシフト量を示す。粒子径が大きくなるにつれてシフト量は大きくなる。ところで、式(13)から、マスターカーブを得るために必要なシフト量 $\Delta \phi_f$ は次式で得られる。

$$\Delta \phi_f = k_s (d_a^{(-1/2)} - d_s^{(-1/2)}) / b_{s2} \quad (14)$$

Fig. 5 Relation between volume fraction of mixed particle and constant b_s . — : Value calculate with eq. (12)

Fig. 6 Relation between volume fraction of mixed particle and tensile strength for recycled epoxy resin. Particle size(mm) ●:0.207, ▲:0.770, ■: 1.520. — : Value calculated with eq.(13)

Fig. 7 Tensile strength master curve for recycled epoxy resin, with reference particle size of 0.207mm. Particle size(mm). ●: 0.207, ▲: 0.770, ■: 1.520. — : Value calculated with eq.(13)

ここで、 d_s は基準とする粒子径、 d_a は任意の粒子径である。図8に示したシフト量は、式(14)から得られた計算値である。すなわち、本実験の範囲内では、式(13)、(14)を用いてマスターカーブを得ることが確かめられる。

次に、粉碎粒子の体積分率とリサイクルエポキシ樹脂の引張破壊ひずみとの関係を図9に示す。混入試料の体積分率の増加に伴い引張破壊ひずみは低下する。また、粒子径が大きいほど引張破壊ひずみの低下量が大きい。

Nielson [4] は、マトリックス-充てん材間の界面が完全接着及び非接着の場合について、充てん材粒子の周囲のせん断応力及びポアソン比に基づく影響を無視して、引張破壊ひずみを推定する近似式を提案している。すなわち、完全接着の場合には、複合材料とマトリックスのひずみは同じであると仮定し、複合材料の引張破壊ひずみ ε_c は次式で与えられる。

$$\varepsilon_c = (1 - \phi_f^{1/3}) \varepsilon_m \quad (15)$$

ここで、 ε_c 複合材料のひずみ、 ε_m はマトリックスのひずみ、 ϕ_f は充てん材の体積分率である。一方、非接着の場合[10]には、充てん粒子は応力を伝達することができず、全応力はマトリックス成分のみで伝達しなければならない。従って、複合材料の引張破壊ひずみはマトリックスの引張破壊ひずみとマトリックスの体積分率の積に等しく、複合材料の引張破壊ひずみ ε_c は次式で与えられる。

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m (1 - 1.105 \phi_f^{1/3}) \quad (16)$$

図9に、式(15)、(16)による計算値を示すが、計算値は実測値の約1/2であり、これらの式では表せないことがわかる。

そこで、引張強度の場合と同様に、硬化反応時に、充てんした粉碎粒子がエポキシ樹脂の橋かけを阻害すると考え、橋かけ密度が異なる試料の引張破壊ひずみを求めた。その結果を前述の図2に示す。橋かけ密度が小さくなるにつれて、引張破壊ひずみは減少し、その減少傾向は引張強度と同様である。

ところで、本実験に用いたエポキシ樹脂のような脆性材料では、近似的に破壊ひずみは引張強度とヤング率の比で与えられる。後述するように、本実験で用いたリサイクルエポキシ樹脂のヤング率は、バージンエポキシ樹脂のヤング率とほぼ同じであり、混入する粒子の体積分率や粒子径にほとんど依存しないので、引張強度の場合と同様な式が成り立つと仮定される。すなわち、粉碎粒子を充てんしたリサイクルエポキシ樹脂の引張破壊ひずみ ε_c は次式で与えられる。

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m [(b_{\varepsilon 1} + b_{\varepsilon 2} \phi_f) + k_{\varepsilon} d^{(1/2)}] \quad (17)$$

ここで、 ε_m はマトリックスのひずみ、 ϕ_f は充てん材の体積分率、 d は混入試料の粒子径、 k_{ε} 、 $b_{\varepsilon 1}$ 、 $b_{\varepsilon 2}$ は定数である。

式(17)から得られた計算値を図9の実線で示す。本実験では、 $b_{\varepsilon 1} = 0.9223$ 、 $b_{\varepsilon 2} = -1.092$ 、 $k_{\varepsilon} = 0.0364$ である。いずれの粒子

Fig. 8 Shifted volume fraction as a function of mixed particle size. ● : Tensile strength. ■ : Breaking strain. — : Value calculated with eq.(14)

Fig. 9 Relation between volume fraction of mixed particle and tensile breaking strain for recycled epoxy resin. Particle size(mm) ●: 0.207, ▲: 0.770, ■: 1.520. : Value calculated with eq.(15), - - : value calculated with eq.(16), — : Value calculated with eq.(17).

Fig. 10 Tensile breaking strain master curve for recycled epoxy resin, with reference particle size of 0.207mm. Particle size(mm). ●: 0.207, ▲: 0.770, ■: 1.520. — : Value calculated with eq. (17).

径においても、計算値と実測値はほぼ一致する。これにより、リサイクルエポキシ樹脂の引張破壊ひずみは式(17)によって表すことができる。

ところで、図9より、いずれの粒子径においても、粒子径が増加するにつれて、ほぼ同じ傾向で減少している。そこで、引張強度の場合と同様に、最小の粒子径 0.207mm を基準にして、大きな粒子径の実測値を横軸に沿って平行移動することにより、粒子径—体積分率換算のマスターカーブを得た。その結果を図10に示す。計算値とほぼ一致することがわかる。なお、シフト量(図8)は、引張強度の場合と同様に求めた。引張破壊ひずみの場合のシフト量は若干少ないが、リサイクルエポキシ樹脂は近似的に弾性体として、式(17)が成立すると仮定したが、実際には完全な弾性体ではないため、このような差が生じたと思われる。

次に、粉碎粒子の体積分率 ϕ_f とリサイクルエポキシ樹脂のヤング率 E_c との関係を図11に示す。ヤング率は体積分率あるいは粒子径に依らず、ほぼ一定である。

バージンエポキシ樹脂について、橋かけ密度 ρ とヤング率 E との関係を前述の図2に示す。本実験の範囲では、ヤング率は橋かけ密度に依存せず、ほぼ一定であることから、図11に示す結果が得られたと思われる。一般に、複合材料のヤング率は、充てん材のヤング率とマトリックスのヤング率のみに依存する。また、ヤング率は、初期の引張挙動であるので、混入試料による応力集中の影響を受けないものと思われる。本実験では、充てん材(混入試料)、マトリックスともにエポキシ樹脂を用いているため、作成されたリサイクルエポキシ樹脂のヤング率は、バージンエポキシ樹脂のヤング率とほぼ同じ値になったと考えられる。

ところで、使用済みのFRPが大量に廃棄されつつある。ほとんどが埋立処理されているが、近い将来、リサイクル技術が進み、FRPの強化繊維とマトリックス樹脂とが分離され、強化繊維やマトリックス樹脂がリサイクルされると思われる。本実験の結果は、その際の貴重なデータとして参照されることが望まれる。

4. 結 論

一般に、リサイクルが困難な熱硬化性樹脂の代表例として、エポキシ樹脂を用いて、マテリアルリサイクルを試みた。すなわち、マテリアルリサイクルの第一歩として、未使用の劣化していないエポキシ樹脂の粉碎粒子をエポキシ樹脂中に混入して、リサイクルエポキシ樹脂を作成し、その引張特性を検討した結果以下のことがわかった。

混入試料の体積分率、粒子径が増加するにつれて引張強度、引張破壊ひずみは低下した。それらの傾向を表す実験式が得られ、引張強度 σ_c 、破壊ひずみ ε_c はそれぞれ次式で与えられた。

$$\sigma_c = \sigma_m [(b_{s1} + b_{s2}\phi_f) + k_s d^{(-1/2)}]$$

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m [(b_{e1} + b_{e2}\phi_f) + k_e d^{(-1/2)}]$$

Fig.11 Relation between volume fraction of mixed particle and Young's modulus for recycled epoxy resin. Particle size(mm). ●: 0.207, ▲: 0.770, ■: 1.520

ここで、 σ_c はリサイクルエポキシ樹脂の引張強度、 σ_m はバージンエポキシ樹脂の引張強度、 ε_c はリサイクルエポキシ樹脂の引張破壊ひずみ、 ε_m はバージンエポキシ樹脂の引張破壊ひずみ、 ϕ_f は混入試料の体積分率、 d は混入試料の粒子径、 k_s 、 k_e 、 b_{s1} 、 b_{s2} 、 b_{e1} 、 b_{e2} は定数である。

また、ヤング率は、混入試料の体積分率、粒子径に関係なく、ほぼ一定で、バージンエポキシ樹脂とほとんど同じ値であった。

本稿は、工業材料(2000年3月1日発行、第48巻、第3号、P34～38)を加筆したものである。

文 献

- 1) H. Yamamoto, M. Kubota, T. Tuda : *JSMS COMPOSITES*-28, 71 (1999).
- 2) A. Matsumoto, *Kogyo Zairyo*, **45**, No.8, 75 (1997).
- 3) H. Kubota and O.Itoh, *Wakayama-kougyougijyutsu Center*, **1996**, 7 (1997).
- 4) L. E. Nielsen, *J. Appl. Polyp. Sci.*, **10**, 97 (1966)
- 5) M. Sinpo and K. Ochi ; *Koubunshi Ronbunshu*, **31**, 125 (1974)
- 6) V. B. Gupta and C. Brahatheeswaran , *Polymer*, **32**, 1875 (1991)
- 7) A. S. Kenyon and L. E. Nielsen, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A-3**, 275 (1969).
- 8) K. Satoh, *Jyutenkoubunsi-no-Buttusei*, Rikoushuppansya, Tokyo, P.134 (1978).
- 9) M. Tamura, N. Kawamura and H. Houjyo, *Plastics*, **26**, 38 (1975).
- 10) T. L. Smith, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 113 (1959).