

フェノール樹脂廃棄物のリサイクル化
—フェノール樹脂分解物のエポキシ樹脂合成に関する研究—
(京都市工試) ○島村哲朗・寒川喜光・北川和男・佐藤昌利・中野達明

1. 緒言

フェノール樹脂はその優れた電気絶縁性・耐熱性・機械的性質より、電気・電子部品や積層板等に広く用いられている。しかし、硬化した樹脂は不溶不融のため、その廃棄物の再利用は難しく、埋め立て・焼却処分されているのが現状である。そこで本研究では、フェノール樹脂廃棄物を加熱処理した際に生じる分解液が樹脂化可能な構造を有するという推察から、この分解液を用いてエポキシ化合物の合成を行い、その硬化物の物性を測定することにより、フェノール樹脂廃棄物の樹脂としての再資源化について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験原料

フェノール樹脂分解液(以下分解液と略す)は、石綿・フェノール樹脂原料(ノボラック型、石綿添加量約30wt%)、~~分解液をA-Phと略す~~、紙・フェノール樹脂廃棄物(レゾール型、紙添加量約50wt%)、~~分解液をP-Phと略す~~及び木粉・フェノール樹脂廃棄物(ノボラック型、木粉添加量約55wt%)、~~分解液をW-Phと略す~~の3種により以下の方法にて得た。各樹脂を加熱炉(東海高熱工業製)を用いて、窒素雰囲気下600°Cで処理し、その際の空冷トラップ液を90°C/20mmHgの条件下にて低沸点分の除去したものを分解液とした。各分解液の構造解析はFT-IR(パーキンエルマー製1760X, 分解能4cm⁻¹, KRS5塗布), GC(島津製作所製GC-15A, CBP1カラム50m, カラム温度80~240°C, 昇温速度6°C/min., キャリヤーガスHe, FID検出器)により行った。

A-Ph (石綿) P-Ph (紙) W-Ph (木粉)

2.2 分解液のエポキシ化

各分解液と大過剰のエピクロロヒドリンを反応器に入れ、攪拌させながら40%NaOH水溶液をゆっくり滴下させ、滴下終了後、還流下で1時間攪拌を続けた。反応終了後、生成した塩を吸引ろ別し、水洗後、減圧下で未反応のエピクロロヒドリンを除去しエポキシ化合物を得た。エポキシ化合物はFT-IR, 粘度(東京計器製B型粘度計, HM型ローター使用)の測定を行った。

2.3 硬化物の作製

樹脂としては、2.2で合成したエポキシ化合物(A-Phのエポキシ化合物をA-EP, P-Phのエポキシ化合物をP-EP, W-Phのエポキシ化合物をW-EPと略す)をビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポコート828, 油化シェルエポキシ製, EP828と略す)に1/1(A-EP/EP828, P-EP/EP828, W-EP/EP828)及び2/1, 1/2, 1/3(A-EP/EP828)の重量比で配合したブレンド試料を用いた。また比較として、A-PhとEP828を1/1の重量比で配合したブレンド試料(A-Ph/EP828)を樹脂として用いた。硬化剤は、当量のトリエチレンテトラミン(TETA)を用いて、注型後、常温で一昼夜放置し、100°C3時間で後硬化させた。硬化物の動的粘弾性を強制振動型粘弾性測定装置(レオロジ製DVE-3, 引張モード, 昇温速度2°C/min., 測定温度-100~200°C, 測定周波数10Hz)を用いて測定した。さらに硬化物の剥離接着強度(JIS K6854に準拠)を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 フェノール樹脂分解液の構造

石綿・フェノール樹脂原料、紙・フェノール樹脂廃棄物及び木粉・フェノール樹脂廃棄物の分解液の収率はそれぞれ約10wt%、約25wt%及び約20wt%であった。各分解液のGCデータ及び各成分の構造¹⁾を表1に、さらにFT-IRスペクトルを図1に示す。表1からA-Ph、W-Phはフェノール誘導体が9割以上占めているが、P-Phでは6割程度であった。又、各成分の割合においては大きな違いは見られなかった。図1からP-Phのスペ

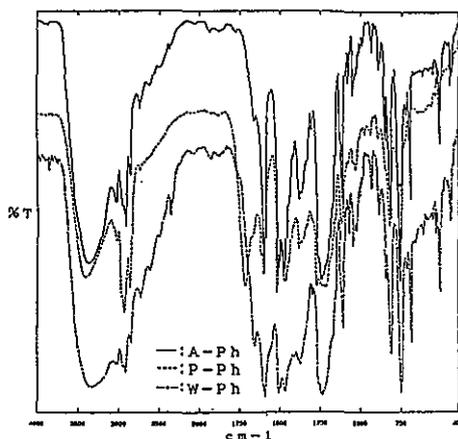


Fig. 1 IR spectra of the thermal decomposition solution of phenolic resins.

クトルには、A-Ph、W-Phのスペクトルでは認められない1709 cm⁻¹の吸収があった。この付近の吸収はカルボニル結合を有する化合物に認められるものであり、以上の結果からP-PhにはA-Ph、P-Phと比較して表1に示すフェノール誘導体以外の化合物が、少なくとも20%以上生成しており、これらはレゾールの熱分解により生じたものと考えられる。

Table 1 GC data of the thermal decomposition solution of phenolic resins.

Peak No.	A-Ph		P-Ph		W-Ph	
	t _R /min	CONC/%	t _R /min	CONC/%	t _R /min	CONC/%
1	7.969	24.28	7.949	16.34	7.985	29.68
2	9.521	26.22	9.493	14.85	9.53	25.35
3	9.929	14.05	9.906	11.84	9.943	15.49
4	10.806	6.99	10.787	4.20	10.806	4.90
5	11.692	15.75	11.664	10.84	11.702	14.95
6	13.138	3.43	13.123	2.27	13.14	2.69
Total		90.72		60.35		93.06

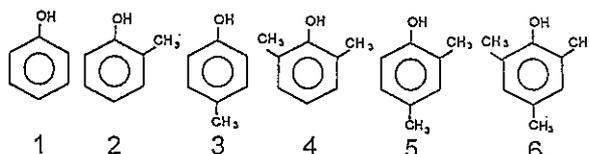
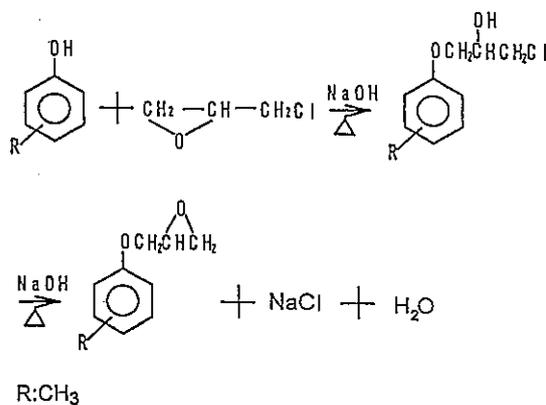


Fig. 2 IR spectra of the reaction products of the thermal decomposition solution of phenolic resins with epichlorohydrin.



Scheme 1

3.2 分解液のエポキシ化合物

エポキシ化の反応機構を Scheme 1 に示す。図2は、各分解液のエポキシ化合物のFT-IRスペクトルを示したものである。図2を図1と比較すると3300~3500 cm⁻¹の-OH基の吸収が減少し、916 cm⁻¹のエポキシ環の吸収が認められた。

また、エポキシ化合物の粘度はA-EPが0.68 Pa·s、P-EPが0.84 Pa·sであるのに対し、W-EPが4.7 Pa·sであった。これは、本粉から生成する熱分解物の高沸点分が残存しているためと考えられる。

3.3 硬化物の物性

3.3.1 フェノール樹脂分解液のエポキシ化の効果

図3は、A-EP/EP828硬化物、A-Ph/EP828硬化物及びEP828硬化物の動的粘弾性を示したものである。EP828硬化物に比べてA-EP/EP828、A-Ph/EP828硬化物は高温弾性率、T_gとも低下している。これは、EP828硬化物が樹脂と硬化剤が網目状に架橋しているのに対し、A-EP/EP828硬化物ではA-EPとTETAは反応しているが、A-EPはモノエポキシ化合物であるので架橋には寄与しない。つまり、反応生成物にペンダント状に付加した、EP828硬化物より網目鎖が荒い構造をとっていると思われる。また、A-Ph/EP828硬化物では、エポキシ化されていないA-Phが一種の可塑剤として樹脂中に相溶しているため、A-EP/EP828硬化物より、さらに低い高温弾性率、T_gを示しているものと考えられる。

3.3.2 原料の違いによる硬化物に及ぼす影響

図4はA-EP/EP828硬化物、P-EP/EP828硬化物、W-EP/EP828硬化物及びEP828硬化物の動的粘弾性を示したものである。図4から、各硬化物のT_gがW-EP/EP828 > A-EP/EP828 > P-EP/EP828の順で減少した。これは、表1の各分

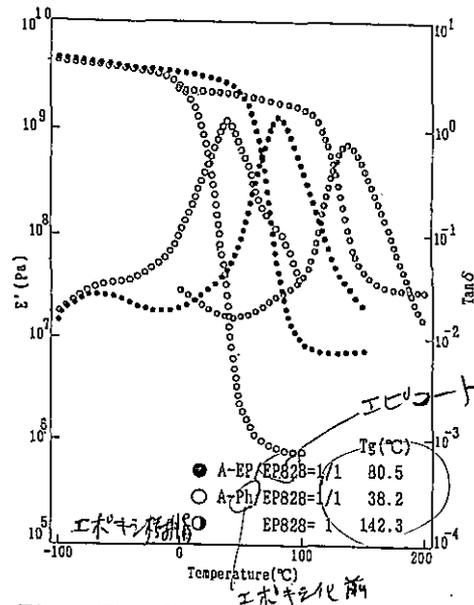


Fig. 3 The effect of epoxidisation of the thermal decomposition solution on dynamic mechanical properties of cured resins.

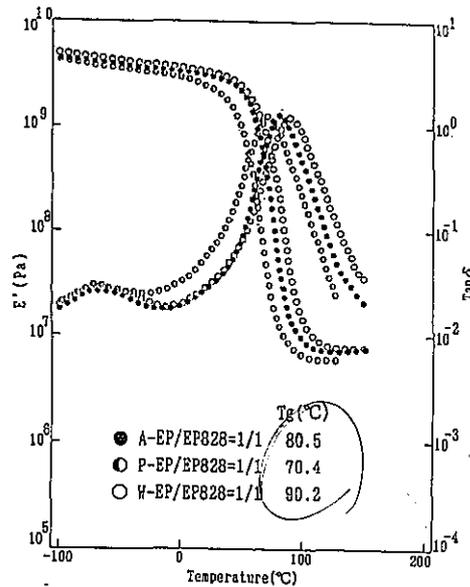


Fig.4 Dynamic mechanical properties of the cured EP828 bred with A-EP, P-EP and W-EP.

解液におけるフェノール誘導体濃度に反比例している。即ち、硬化反応を阻害するフェノール誘導体以外の化合物が増加することによりT_gが減少すると考えられる。

3.3.3 エポキシ化合物の配合比の違いによる硬化物の物性の比較

A-EPとEP828の配合比を変えたA-EP/EP828硬化物の動的粘弾性を図5に示した。図5から、A-EPの配合比が増加するにしたがって高温弾性率、T_gが低下し、Tanδのピークの高さは上昇した。これは、A-EPが増加すると架橋に寄与しないセグメントが増加し、橋かけ間分子量が増加するためと考えられる。また、A-Phの主成分は表1の構造であるので、A-Phのエポキシ化合物であるA-EPの増加に伴い、メチル基が多く導入され、網目鎖の運動性が増加するためと考えられる。

次に、EP828硬化物とA-EP/EP828:1/1硬化物について剥離接着強度の測定を行った。その結果は、それぞれ0.7N/25mm, 5.3N/25mmであり、A-EP/EP828硬化物はEP828硬化物の約7.5倍高い強度を示した。A-EP/EP828硬化物はEP828硬化物よりT_gが約60°C低く、より常温に近い値であり、硬化物のT_gが剥離試験温度に近づいた時に剥離強度の極大値が現れることから²⁾、この結果が得られたと考えられる。

4. まとめ

フェノール樹脂廃棄物の熱分解液の主成分はフェノール誘導体であり、分解液から合成したエポキシ化合物は、単官能であるので単独では硬化しなかった。しかし他のエポキシ樹脂とブレンドすることにより常温での高い剥離強度を示した。今後、硬化物の引っ張りせん断強度の測定による、接着性の検討を行い、又、分解液からノボラックタイプのエポキシ樹脂の合成についても検討を行う。

- 1) M. Blazso and T. Toth, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 10, 41-50 (1986).
- 2) 新保正樹, 越智光一, 日本化学会誌, 1974, (10), 2006 (1974).

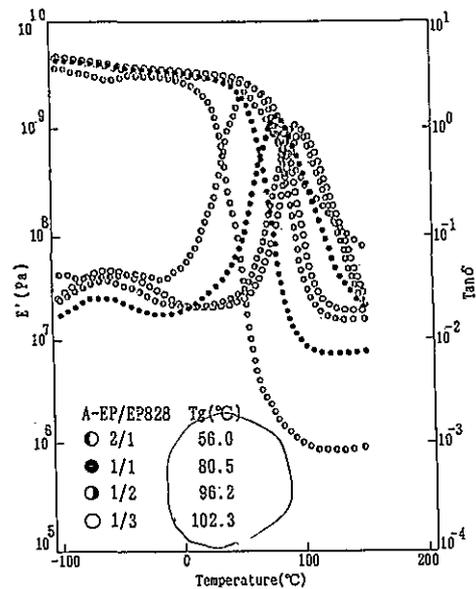


Fig.5 Dynamic mechanical properties of the cured resins at the various weight ratio (A-EP/EP828).