

## 1. 緒言

我々は熱硬化性樹脂のリサイクルに関する研究の一環として、ポリウレタンフォームのリサイクル技術の開発を行っている。本研究では、フェノール樹脂の靱性向上を目的として、ポリウレタンフォーム製の自動車座席用クッションの廃棄物をフェノール樹脂用改質材として用いた結果について報告する。

## 2. 実験

**2.1 試薬：**ポリウレタンフォーム(以下、PUと略)はポリエーテルタイプのもので、予め1mm程度に粉碎して使用した。37%ホルムアルデヒド水溶液、ヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミン)の微粉末グレード、およびステアリン酸亜鉛は市販品を、木粉は旭有機材工業(株)製のフェノール樹脂用木粉を用いた。

**2.2 PUのフェノールに対する溶解性：**PUはかさ密度が非常に低いため、室温でフェノールに浸せき可能なPUの重量比はフェノールに対して4重量部が限界であった。そこで、攪拌棒、還流冷却器を装備した四ツロフラスコ中に、フェノール100重量部に対してPUを4重量部仕込み、130、140、150、および170℃の各温度で激しく攪拌してフェノールに対するPUの溶解性を経時的に検討した。また、フェノールとPUとの反応性をPUのモデル化合物としてフェニルウレタン(PhU)を用いて検討した。

**2.3 PU変性ノボラックの合成：**フェノールに対するPUの溶解量を増加させるために、予め150℃に加熱したフェノール(P)(100重量部)中に、PUの粉末を攪拌しながら少量ずつ添加し(添加量：5、10、15、あるいは20重量部)、目視レベルですべてのPUがフェノールに溶解したと判断した後、さらに2時間攪拌を続けた。続いて、系内の温度を70℃まで低下させ、シュウ酸1.5重量部を溶解させた37%ホルムアルデヒド水溶液(F)(モル比：F/P=0.8)を滴下した後、1時間穏やかに還流した。その後、さらにシュウ酸1.5重量部を加え1時間還流した後、真空加熱下脱水してPU変性ノボラックを得た。

### 2.4 成形材料の調製および物性測定用試験片(PU変性フェノール樹脂)の作製：

PU変性ノボラック、ヘキサミン(ノボラックに対して12重量部)、ステアリン酸亜鉛(2重量部)、および木粉(100重量部)を熱ロール(100-110℃)を用いて混練し、成形材料を調製した。続いて、この成形材料を高周波予熱した後、トランスファ成形(成形条件：170℃, 100kgf/cm<sup>2</sup>, 10分間)により、荷重たわみ温度、曲げ特性、およびシャルピー衝撃強度測定用の試験片を作製した。また、木粉未添加系の成形材料を作製し、圧縮成形(170℃, 100kgf/cm<sup>2</sup>, 10分間)により、破壊靱性値測定用の試験片を作製した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 フェノールに対するPUの溶解性

表1に種々の攪拌温度および攪拌時間におけるフェノールに対するPUの溶解性、およびフェノール可溶分の平均分子量を示す。フェノール可溶分の平均分子量は攪拌温度の上昇および攪拌時間の増加に伴い増加し、150℃ 1時間ではほぼ一定値となった。また、フェノール不溶分量は攪拌温度の上昇および攪拌時間の増加に伴い減少し、150℃ではほぼ1%以下になった。以上の結果、PU(4重量部)はフェノールに対して150℃で1時間以上攪拌することによりほぼ完全に溶解することがわかった。

Table 1 Solubility of PU in phenol and average molecular weight of phenol solubles

Stirring Temp. (°C)	Stirring time(min)					
	30			60		
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	Amount of insolubles(wt%)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	Amount of insolubles(wt%)
130	750	6300	8.7	930	7700	1.9
140	1000	9300	5.5	1200	16000	1.0
150	1400	13200	1.0	1500	13700	0.7
170	1500	14200	0.4	1500	15100	0.1

次にフェノール可溶分のIR分析を行った。図1にPUおよび150℃、1時間攪拌後のフェノール可溶分のIRスペクトルを示す。その結果、PUのウレタン結合の吸収(1726 $\text{cm}^{-1}$ )がフェノール可溶分には消失し、1700 $\text{cm}^{-1}$ へシフトしていることからPUのウレタン結合がフェノール性水酸基と反応したことが示唆される。そこで、PUとフェノールとの反応を確かめるために、PUのモデル化合物としてPhU<sub>1</sub>を用い、過剰量のフェノールと150℃で2時間反応させた。反応物をNMR、IR、およびマススペクトルにより分析した結果、式(1)の反応が進行し、化合物2(M/e=213)が生成することがわかった。

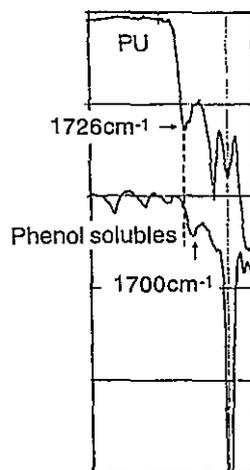
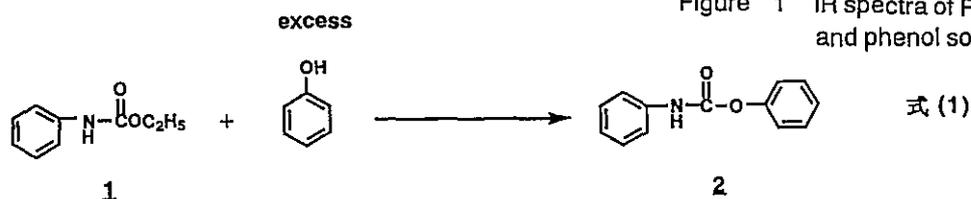


Figure 1 IR spectra of PU and phenol solubles



### 3.2 PU変性ノボラックの諸物性

PU変性ノボラックの諸物性を表2に示す。その結果、PU含量が増加するに従ってTg、平均分子量、および熔融粘度が上昇した。これはノボラック中に分子量が大きいPU成分が組み込まれたためと考えられる。また、TgおよびMnがPU含量が10重量部を越えると若干低下したのは、PU変性ノボラックの熔融粘度が高いため、系中の未反応フェノールを完全に除去しきれなかったためと考えられる。次に、PUおよびPU変性ノボラックのIRスペクトルを図2に示す。その結果、図1同様に、PU変性ノボラックにはPUのウレタン結合の吸収( $1726\text{cm}^{-1}$ )が消失し、PU含量が増加するに従って $1702\text{cm}^{-1}$ の吸収が大きくなった。この事からも、PUはノボラックと反応していることが示唆される。

Table 2 Properties of novolac modified with PU

	Content of PU (phr)	Tg (°C)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\eta$ at 150°C (poise)
Novolac modified with PU	5	61 <sup>a)</sup>	780	3600	$9.62 \times 10$
	10	64 <sup>a)</sup>	840	5300	$2.61 \times 10^2$
	15	60 <sup>a)</sup>	760	5500	$5.25 \times 10^2$
	20	58 <sup>a)</sup>	750	5900	$1.22 \times 10^3$
Novolac		51 <sup>a)</sup>	560	1600	$5.88 \times 10$
PU		-31 <sup>b)</sup>			

a) measured by DSC    b) measured by DMA

### 3.3 硬化物物性

#### 3.3.1 耐熱性

PU変性フェノール樹脂の荷重たわみ温度を図3に示す。その結果、PU含量が10重量部まではPU含量が増加するに従ってPU変性フェノール樹脂の耐熱性が向上した。これはPU中の解離したウレタン結合がフェノール性水酸基と反応し架橋手として働き、結果として架橋密度の上昇をもたらしたためと考えられる。しかし、PU含量が10重量部を越えると、PUに由来するポリエーテル成分により耐熱性は低下した。

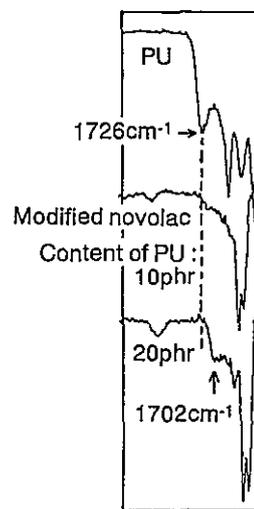


Figure 2 IR spectra of PU and novolac modified with PU

### 3.3.2 機械的性質

図4にPU変性フェノール樹脂の曲げ強度および曲げ弾性率の結果を示す。PU含量が増加するに従って、曲げ弾性率はほぼ一定値を保ち、曲げ強度が向上した。また、曲げ最大たわみ量も向上した。すなわち、PU変性フェノール樹脂は未変性フェノール樹脂と比べて粘り強い成形品を与えることがわかった。これは分子量の大きなPUに由来する成分がノボラックと化学的に反応し、PU含量が増加するに従ってPU変性ノボラックの分子量が増加したことに起因すると考えられる。次に、充填材未添加系の成形材料から作製した成形品を用いてPU変性フェノール樹脂の破壊靱性値を臨界応力拡大係数( $K_{Ic}$ )により検討した。その結果を図5に示す。破壊靱性値はPU含量が増加するに従って向上し、PU含量が10重量部の系で未変性フェノール樹脂の約1.5倍の値となり、PU変性による靱性向上が認められた。そこで、この強靱化のメカニズムを明確にするために、硬化物の動的粘弾性挙動の検討および破断面の形態観察を行った。その結果、PU変性フェノール樹脂に相分離構造に由来すると思われる低温側の緩和が認められないこと、破断面の形態が連続相であることから、均一・相溶構造におけるクラック先端での塑性変形による応力緩和に由来する強靱化メカニズムが考えられる。

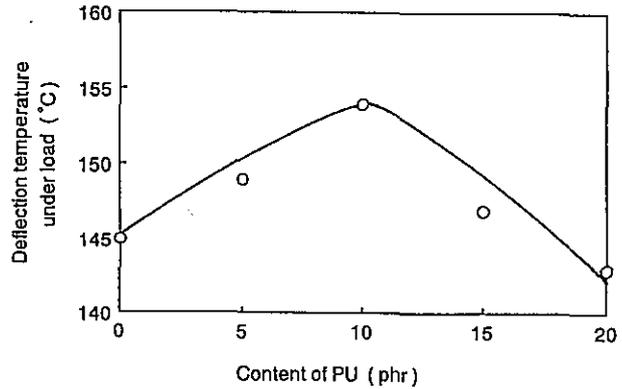


Figure 3 Deflection temperature under load of phenolic resin modified with PU

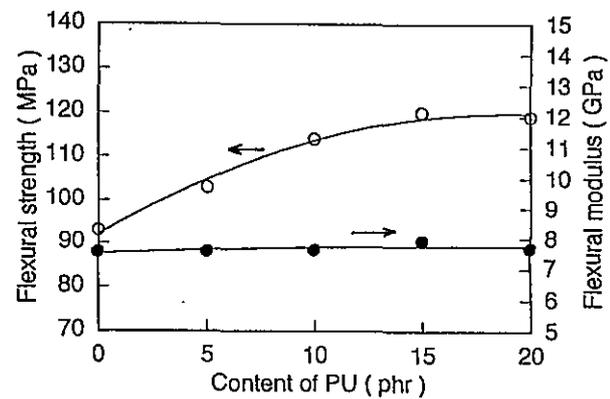


Figure 4 Flexural properties of phenolic resin modified with PU

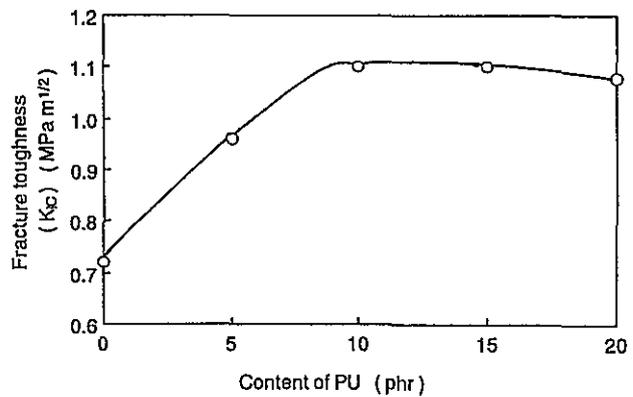


Figure 5 Fracture toughness of phenolic resin modified with PU