

23 フェノール樹脂廃棄物のリサイクル化
—フェノール樹脂熱分解により得られたカーボン前駆体の成形に関する研究—

京都市工業試験場 ○寒川喜光・中野達明・北川和男・佐藤昌利・島村哲朗

1. はじめに

現在、プラスチック廃棄物は熱可塑性樹脂において、プラスチック原料、燃料として再生されているが、一方、熱硬化性樹脂は硬化させると加熱しても熔融することがない。また、一般に熱硬化性樹脂は耐溶剤性が高く、多くの溶剤に不溶であるために溶解して用いることもできない。

熱硬化性樹脂の中でもフェノール樹脂はプリント基板や成形体として絶縁部材に利用されており、特にプリント基板はOA機器のサイクル短縮により今後産業廃棄物として大量に生じるものと考えられる。フェノール樹脂の生産量は1993年度で積層板が年間12.6万トンであり、成形材料が5.5万トンであった。廃棄物として生じる割合は積層板では成形時の端材が約10%程度と考えられ、これにプレス・射出成形時の不良および使用済みの製品から生じるものを加えると4万トン程度あるものと考えられる。また、成形材料は成形時に生じるスプル・ランナーが年間0.6トン前後生じているものと考えられ、不良品・使用済みの製品から生じるものを加えると年間2万トン前後と推定されている。上記のことからフェノール樹脂製品の産業廃棄物は年間約6万トンと推定される。上記廃棄物問題に対応するため最近では、これら熱硬化性樹脂をフィラーとして再度熱硬化性樹脂に添加したり、セメント骨材として利用する動きも出てきた。また、固形燃料や活性炭としての利用用途も出てきた¹⁾。フェノール樹脂は加熱することにより、約50%がガラス状カーボンとして得られることから²⁾、多方面での利用が見込まれている。

そこで本研究ではフェノール樹脂を加熱分解して得られるカーボン前駆体を用いてこれを粉末化し、成形・焼成してカーボン焼成体を得る技術について検討を行った。併せて得られた焼成体の物性についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験原料

フェノール樹脂廃棄物としてレゾール型フェノール樹脂を用いて成形された紙フェノール樹脂積層板(紙添加量約50wt%)を用いた。上記フェノール樹脂を窒素中で600℃で加熱し、得られた熱分解残さ(カーボン前駆体)を用いてボールミルにより粉碎し、成形原料とした。成形原料の粒度分布は沈降式粒度分布測定器(島津製作所製)を用いて測定した。

2.2 成形および焼成方法

成形にはプレス機(50トン)を用いて幅14mm×長さ74mmの成形体を186MPaの圧力で成形した。焼成は毎時100℃の昇温速度で1500~2000℃の範囲で窒素雰囲気中で焼成を行った。

3. 結果および考察

3.1 フェノール樹脂のカーボン化機構およびカーボン前駆体の微粉化

原料として用いた紙フェノール樹脂積層板廃棄物の熱分解曲線を図1に示す。なお、測定条件は毎分5℃で窒素雰囲気で行った。図から600℃において約30wt%が熱分解残さとして得られた。

これら廃棄物を加熱炉(東海高熱工業製)を用いて600℃で処理したものを容量8ℓのボールミルでφ35のアルミナボールを用いて24時間粉碎した粉末(粉末A)を図2に示した。図から得られた粉碎粉は異形状であること

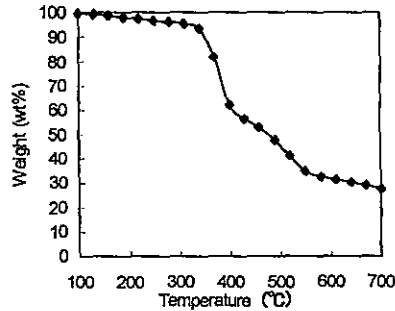
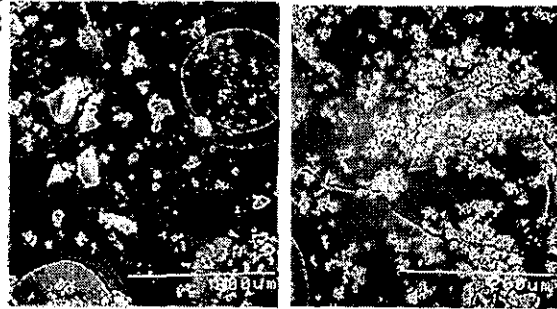


Fig.1 Thermal gravimetric curve of the laminated sheet of phenolic resin.



Powder A
Ball mill:24hr

Powder B
Ball mill:24hr +
Planetary ball mill: 2hr

Fig. 2 SEM Photographs of the carbon precursor powder.
Treatment temperature: 600 °C

200 μm

がわかる。また、平均粒度は約 $12\mu\text{m}$ で $5\mu\text{m}$ 以下の微粉末も約37%含まれることもわかった。粉末Aをさらに 500ml の遊星ボールミルで $\phi 20$, $\phi 10$ のアルミナボールを用いて1時間粉碎し、さらに $\phi 5$ のアルミナボールで1時間粉碎した粉末(粉末B)を図2に示した。図から得られた粉末は粉末Aと同様に異形状粉末であるものの、平均粒径は約 $2\mu\text{m}$ と粉末Aに対して1/6程度であった。

3. 2カーボン前駆体のプレス成形焼成体におけるノボラック型フェノール樹脂の添加効果

3. 1項で得られたカーボン前駆体(粉末A)にノボラック型フェノール樹脂(BRP-5417, 昭和高分子)0~20wt%添加し、これにポリビニルアルコール(PVA)2.5重量部を添加し、プレス成形を行い、 1500°C で焼成を行った。図3に曲げ強度に及ぼすフェノール樹脂添加量の影響を示した。なお、試験速度は毎分0.5mmとし、支点間距離は50mmとした。

曲げ強度は粉末A, Bとも、フェノール樹脂添加量が増加するにつれ、上昇した。しかしながら本焼成条件では、フェノール樹脂の添加量が30wt%を越えると成形体に添加したフェノール樹脂の加熱分解の際に生じたと考えられる膨れが見られた。次に、図4に焼成温度 1500°C における粉末Aおよび粉末B焼成体破面のSEM観察の結果を示した。図からフェノール樹脂の添加量が多くなるほどガラス状カーボン化したフェノール樹脂が粉末を取り巻いていることが確認された。このことが焼成体の物性向上に寄与しているものと考えられる。しかしながら、いずれの系も連続気孔を有しており、見かけ密度が $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 前後であることから、気孔率は30%程度であると考えられる。

次に、電気特性を図5に示した。図から、フェノール樹脂の添加量が増加するにつれて、表面固有抵抗値及び体積固有抵抗値ともに小さくなることがわかった。上記のことから、添加したフェノール樹脂量を増加させることで、焼成時にカーボン前駆体粉体間をフェノール樹脂がガラス状カーボン化したものが内在することで抵抗値が小さくなったものと考えられる。また、この傾向は粉末Bにおいても同様であった。

3. 3カーボン前駆体のプレス成形焼成体におけるフェノール樹脂廃棄物の処理温度の影響

3. 1項で得られたカーボン前駆体(粉末A)を 600°C ~ 1500°C まで加熱しこれを成形材料として用いた際の焼成体の物性に対する処理温度の影響を検討した。各処理温度で得られたカーボン前駆体(粉末A)にPVA 2.5重量部を添加した後、プレス成形を行い、乾燥の後、 1500°C の条件で焼成を行った。焼成に伴う収縮率及び、得られた焼成体を3点曲げ試験方法により曲げ強度の比較を行った結果を図6に示す。収縮率及び曲げ強度とも処理温度が高くなるにつれ低下することが認められた。

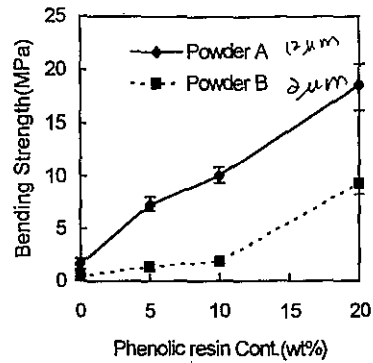


Fig. 3 Effect of the phenolic resin content on bending strength of the sintered test pieces.

Treatment Temp.: 600°C ; Sintering Temp.: 1500°C

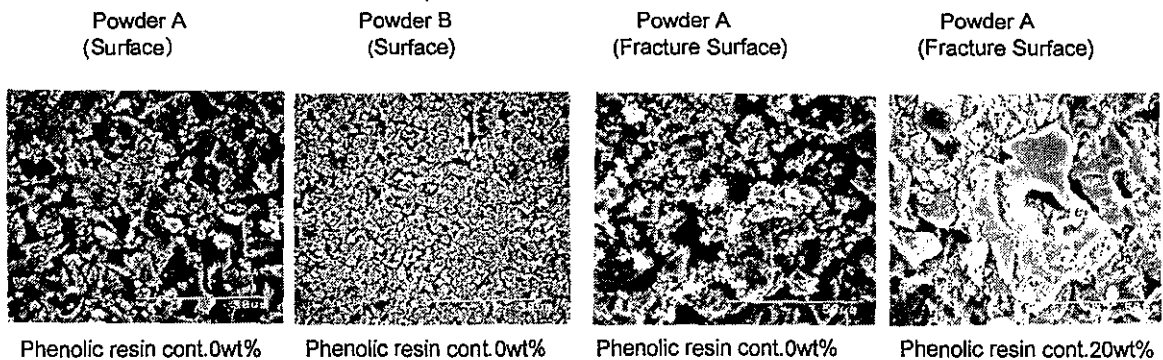


Fig. 4 SEM photographs of the sintered test pieces.

Treatment temperature: 600°C ; Sintering temperature: 1500°C

50 μm

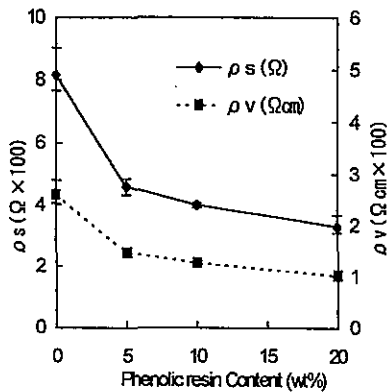


Fig. 5-1 Effect of the phenolic resin content on electrical resistivity of the sintered test pieces of powder A.
Treatment temperature: 600°C
Sintering temperature: 1500°C

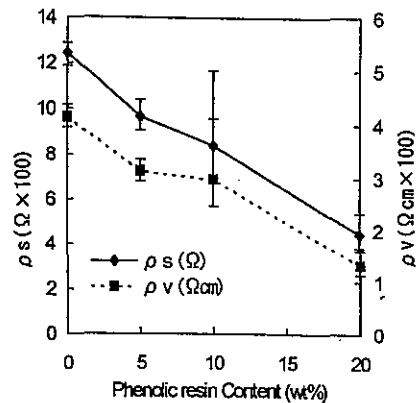


Fig. 5-2 Effect of the phenolic resin content on electrical resistivity of the sintered test pieces of powder B.
Treatment temperature: 600°C
Sintering temperature: 1500°C

次に電気特性を図7に示した。図から処理温度が1000°Cにおいて体積固有抵抗値及び表面固有抵抗値が最も大きくなった。この傾向はフェノール樹脂を20wt%添加した系においても同様の結果を示した。

上記の結果から、処理温度600°Cでは完全なカーボン化が進行しておらず、1500°C以上での焼成工程において脱水素反応とともに、カーボン化が進行し、寸法収縮を生じたものと考えられ、このことから、線収縮率及び、曲げ強度ともに大きくなり、電気抵抗値は小さくなったものと考えられる。これに対して、処理温度が1000°Cを越えた場合、粉末のカーボン化が進行し、これら粉末を用いて焼成してもほとんど収縮しないことから、曲げ強度は低下し、電気抵抗率は高くなったものと考えられる。

3. 4 カーボン前駆体のプレス成形焼成体における焼成温度の影響

3. 1項で得られたカーボン前駆体(粉末A)を600°Cで加熱処理し、プレス成形し、1500°C~2000°Cで焼成した焼成体の焼成温度に対する電気抵抗値への影響について検討を行った。焼成温度による曲げ強度並びに収縮率への影響について図8並びに図9に示した。フェノール樹脂の添加量に関わらず、焼成温度が高くなるに従い収縮率は増大する傾向がみられた。また、曲げ強度に関してもほとんどの系において焼成温度が高くなるに従い強度が高くなる傾向がみられた。次に電気抵抗値(体積固有抵抗値)に対する焼成温度の影響を図10に示した。フェノール樹脂の添加量が増加するに従い電気抵抗値は低くなり、焼成温度が高くなるにつれ、電気抵抗値が低下する傾向がみられた。以上のことから本実験における焼成温度範囲において焼成温度が高くなるにつれ、電気抵抗値の低下及び、強度の向上が認められた。最後に3. 1項から3. 3項で得られた焼成体の物性値を市販されているガラス状カーボン焼成体と比較した³⁾。結果を表1に示した。本実験により得られた焼成体は表1から市販のガラス状カーボンと比較するとやや物性値は劣るものの、実使用の面では問題のないものと考えられる。

4. まとめ

紙フェノール樹脂廃棄物を600°C~1500°Cで加熱処理したカーボン前駆体粉末をプレス成形し、1500°C~2000°Cで焼成することにより以下のことが明らかになった。

1) カーボン前駆体粉末にフェノール樹脂の添加量が増加するに従い焼成体の強度が高くなり、電気抵抗値は低くなることが明らかになった。2) カーボン前駆体の処理温度が600°Cよりも高くなると焼成体の強度は低くなり、電気抵抗値は高くなること明らかになった。3) プレス成形体の焼成温度が1500°C~2000°Cの範囲において、焼成温度が高くなるに従い、収縮率、曲げ強度は向上し、電気抵抗値は低下する傾向を示した。以上の結果から、紙フェノール樹脂廃棄物から得られたカーボン焼成体は市販のガラス状カーボンと比較して、各物性値は劣るものの、カーボン多孔体焼成体としての利用に関しては問題のないものと考えられる。

基板ホルダー
エッチレジスト
レジスト

文献

- 1) 長栄博敏：熱硬化性樹脂，15，88（1994）
- 2) 船引恭平，中村昌之，釣谷雅明：熱硬化性樹脂，2，220（1981）
- 3) 山田恵彦，カーボン材料応用技術，日刊工業新聞社（1992）

Table 1 Comparative data of the test pieces (powder A, treatment temp. 600°C) and glassy carbon.

Characteristic	Test piece	Glassy carbon
Apparent density(g/cm ³)	1.04-1.09	1.28-1.55
Bending strength(Mpa)	1.6-23.6	19.6-196
Electrical resistivity (Ω cm × 100)	0.9-2.6	0.1-2.0

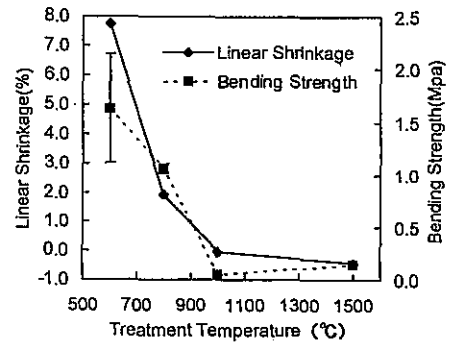


Fig.6 Effect of treatment temperature on bending strength and shrinkage of the sintered test pieces of powder A. Phenolic resin cont.:0wt%;Sintering Temp.:1500°C

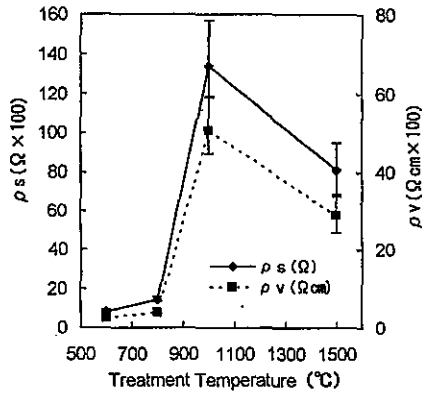


Fig. 7 Effect of treatment temperature on electrical resistivity of the sintered test pieces. Phenolic resin cont.:0wt%, Sintering temp.:1500°C

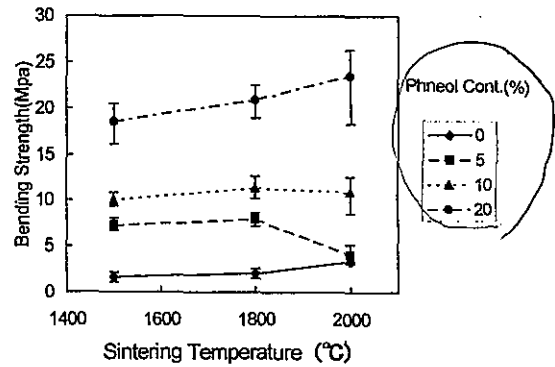


Fig.8 Effect of sintering temperature on bending strength of the sintered test pieces of powder A. Treatment temp.:600°C

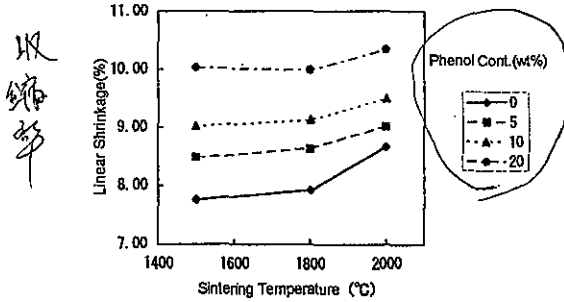


Fig. 9 Effect of sintering temperature on linear shrinkage of the sintered test pieces of powder A. Treatment temp.:600°C

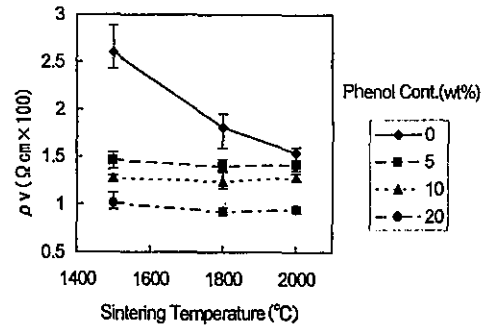


Fig. 10 Effect of sintering temperature on electrical resistivity of the sintered test pieces of powder A. Treatment temp.:600°C