

フェノール樹脂廃棄物の熱分解液のエポキシ樹脂化に関する研究

京都市工業試験場 島村哲朗

1. 緒言

フェノール樹脂はその優れた特性により車輛部品等の成形材料，電気・電子部品の積層板，シェルモールド材料等に用いられ，その生産量は1999年で約25万トンに達している<sup>1)</sup>。しかし，現在においてもその廃棄物(年間5万トン以上)の殆どが埋立もしくは焼却処分されており，処理問題が重要視されてきた。フェノール樹脂廃棄物のリサイクル技術については1990年代頃から本格的に検討され始め，骨材等の再利用技術，モノマー等への分解技術が報告されている。最近では，これら樹脂廃棄物の製鉄における高炉還元材料としての有効利用<sup>2)</sup>や，超臨界水によるプラスチック廃棄物の処理技術<sup>3)</sup>についても開発されている。また，1999年6月には「特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)」が公布され，主要家電製品(TV，エアコン，冷蔵庫，洗濯機)の再商品化が製造業者等・市町村に対して義務化されることになった。本格施行の2001年4月を目前にして，これら家電製品・OA機器に用いられているプリント配線基板の多くがフェノール樹脂積層板であるので，その廃棄物のリサイクル技術を早急に確立しなければならない時期にきている。

筆者らは，「フェノール樹脂廃棄物の炭素材料化による高度利用技術」として，紙フェノール樹脂積層板廃棄物の加熱処理により得られた炭素前駆体を用いて，高性能炭素材料等の製造技術等の開発<sup>4)</sup>に取り組んできた(図1)。そして<sup>①</sup>，フェノール樹脂廃棄物全体のリサイクル効率を高めるために，加熱処理時に同時に発生する熱分解液にも注目し，エポキシ樹脂化による熱分解液の有効利用技術およびその用途開発の検討を行った。

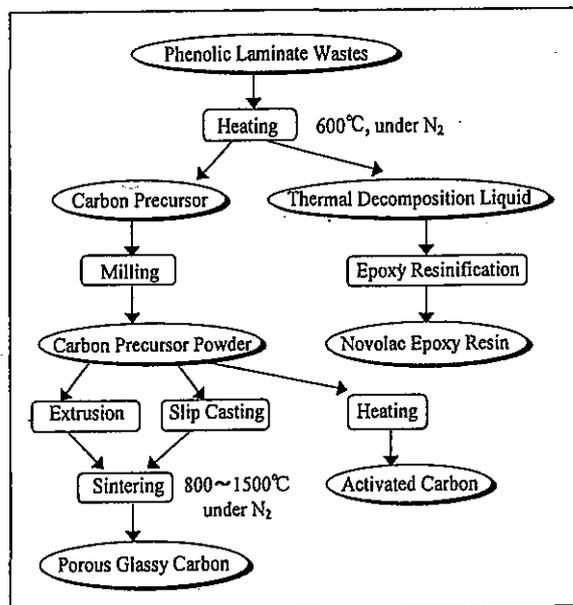


Fig. 1 Flow chart of recycling technology of paper base phenolic laminate wastes.

2. 研究内容

2.1 各種フェノール樹脂材料の熱分解液のエポキシ化の検討<sup>5)</sup>

まず，フェノール樹脂廃棄物の炭素材料化による高度利用技術の開発に取り組むにあたり，廃棄物として排出が考えられる主要なフェノール樹脂材料を加熱処理し，得られた「残さ」の炭素材料としての有用性を検討し，さらに加熱処理時に同

②

時に発生する熱分解液についても、その構造解析やエポキシ化を行い熱分解液のリサイクルの可能性について検討を行った。

試料に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%）、紙フェノール樹脂積層板廃棄物（レゾール型、紙添加量約50wt%）、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%）を窒素雰囲気下、600°Cで2時間加熱処理し、きょう雑物をろ別後、90°C/20mmHgの条件で低沸点分を留去して得られた熱分解液（それぞれA-Ph, P-Ph, W-Phと略）を用いてエポキシ化合物の合成を行い、その硬化物の物性測定を行った。

まず、熱分解液の収率は約10～25wt%であった。各熱分解液の主成分はGC分析、文献に基づき、フェノール、2-メチルフェノール、4-メチルフェノール等、6種類のメチルフェノール誘導体を推定した（図2）。各分解液において、これらメチルフェノール誘導体の占める割合は石綿・木粉フェノール樹脂では90%以上であったが、紙フェノール樹脂では60%程度であった。紙フェノール樹脂の熱分解液のIRおよびGPC測定より、この熱分解液にはカルボニル化合物を含む高分子量化合物の存在が認められた。

次に、各熱分解液に大過剰のエピクロロヒドリン、NaOH水溶液によるエポキシ化反応を行った。なお、A-Ph, P-Ph, W-Phのエポキシ化合物をそれぞれA-EP, P-EP, W-EPと略した。熱分解液のエポキシ化合物は単官能であるため、汎用液状エポキシ樹脂（エピコート828、油化シェルエポキシ製、EP828と略）にブレンドした樹脂の硬化物について動的粘弾性および接着強度の測定を行った。熱分解液をエポキシ化することにより、その硬化物は熱分解液をそのまま混合した樹脂の硬化物より高い高温弾性率、T<sub>g</sub>を示した。また、ブレンド樹脂でのエポキシ化合物の配合量を増やすと、硬化物の網目鎖の運動性が増加するため、高温弾性率、T<sub>g</sub>は低下した。さらに、エポキシ化合物を汎用液状エポキシ樹脂にブレンドすることによって、その硬化物の引張せん断接着強度を損なわずに、高い剥離接着強度を与えることがわかった（表1）。

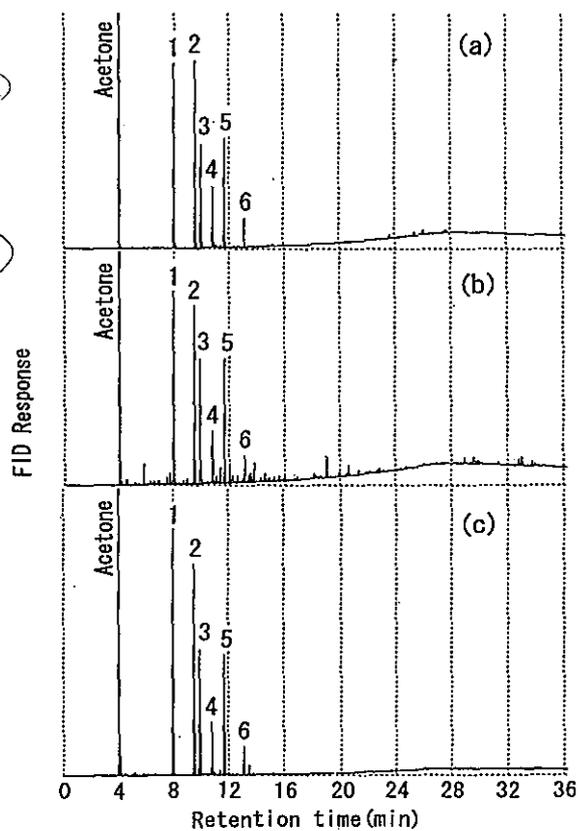


Fig. 2 Gas chromatograms of thermal decomposition liquids prepared from phenolic resin materials. Sample: (a)=A-Ph; (b)=P-Ph; (c)=W-Ph. Peaks: 1=phenol; 2=2-methylphenol; 3=4-methylphenol; 4=2,6-dimethylphenol; 5=2,4-dimethylphenol; 6=2,4,6-trimethylphenol.

Table 1 Adhesive properties of EP828 blended with A-EP, P-EP and W-EP cured with triethylenetetramine (TETA).

Sample (Blend ratio at weight)	Peel strength (N/25mm)	Tensile shear strength (kN/cm)
A-EP/EP828 (1:1)	5.53	2.45
P-EP/EP828 (1:1)	1.24	2.34
W-EP/EP828 (1:1)	4.87	2.45
EP828	0.76	2.53

## 2. 2 紙フェノール樹脂廃棄物の熱分解液のノボラックエポキシ樹脂化<sup>6)</sup>

熱分解液のエポキシ化合物の高性能化（架橋可能な構造等）を図ること、2.1項の3種類の廃フェノール樹脂材料の中で、炭化により高機能な炭素材料が得られること等から、紙フェノール樹脂積層板廃棄物（レソール型、紙添加量約50wt%）について、600°Cで加熱処理して得られた熱分解液を用いてノボラック型エポキシ樹脂の合成を行い、種々の硬化剤による硬化物の物性を検討した。

熱分解液の主成分はGC-MS分析の結果、フェノール、メチルフェノール、ジメチルフェノール等のフェノール誘導体であり、その他に基材である紙の分解物と考えられる長鎖脂肪酸メチルエステルや長鎖脂肪酸等が含有していた（図3）。これらはエポキシ樹脂化に不要な成分であるが、熱分解液全体の再利用の観点から低沸点の除去以上の分離精製は行わずにノボラックエポキシ化反応の原料として用いることにした。

まず、熱分解液のノボラック化反応を行い、フェノールを50wt%添加した熱分解液のノボラック化合物は、フェノール核数が10程度のノボラックが生成しているが、これらの一部にはフェノールと反応していないヒドロキシメチル（メチロール）基が残存し、その他にフェノール核数が1の単フェノール類、脂肪酸メチルエステル類が混在していた。次に、ノボラック化合物のエポキシ化反応を行い、フェノールを50wt%添加して合成したノボラック型エポキシ樹脂（EPN50と略）の硬化物は、フェノールを添加しないエポキシ樹脂（EPN0と略）に比較してTg、

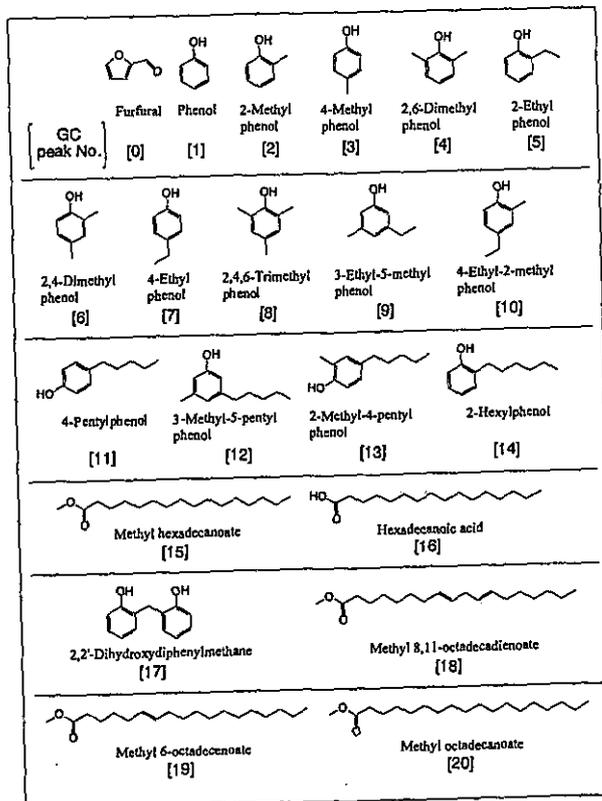


Fig. 3 Chemical structure of major components of thermal decomposition liquids.

高温弾性率，曲げ強度は大きく向上した。特に，EPN50は硬化剤に無水メチルナジック酸を用いた硬化物において，EP828および市販のノボラック型エポキシ樹脂（エピコート154，油化シェルエポキシ製，EP154と略）とほぼ同等の曲げ強度，曲げ弾性率および剥離接着強度を示した（表2）。

Table 2 Physical properties of the cured novolac epoxy resins.

Sample	Curing reagent <sup>1)</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	Bending strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	Bending strain (%)	Peel strength (kN/m)	Tensile shear strength (MPa)	Water absorption (%)
EPN0	TETA	58.1						
	MNA <sup>2)</sup>	67.6	29.7	2.02	2.15	1.30×10 <sup>2</sup>	4.93	0.27
	DDM	90.0	70.8	1.48	5.72	1.55×10 <sup>2</sup>	8.18	0.20
EPN50	TETA	115.6						
	MNA <sup>2)</sup>	111.8	153.2	3.99	4.41	2.93×10 <sup>1</sup>	5.12	0.21
	DDM	142.1	131.2	3.92	3.53			0.23
EP154	MNA <sup>2)</sup>	179.1	165.4	3.83	5.89	1.40×10 <sup>1</sup>	24.2	0.09
EP828	TETA	128.1	140.9	2.92	8.27	3.65×10 <sup>2</sup>	19.2	0.04
	MNA <sup>2)</sup>	153.0	171.8	3.56	6.88	3.65×10 <sup>1</sup>	9.91	0.10

<sup>1)</sup> TETA: Triethylenetetramine, MNA: Methyl nadic anhydride, DDM: *p, p'*-Diaminodiphenylmethane.

<sup>2)</sup> Accelerated with DMP-30 1.5 phr.

### 3. 結 言

紙フェノール樹脂積層板廃棄物からは炭化により高機能炭素材料(例えば高性能活性炭)が得られ，既に電気二重層キャパシター用電極材料として実用化され，さらに成形することにより三次元形状を有するアモルファス炭素材料，固体活性炭等の材料開発も行った。一方，加熱処理時に同時に発生する熱分解液についても，ノボラックエポキシ樹脂化と共に，最初から黒褐色という特徴を活かして現在，高性能舗装用材料への用途開発に取り組んでおり，実用化に向けての研究を行っている。

謝辞 本研究の遂行にあたり，多大なご指導・ご助言を頂きました関西大学工学部越智光一教授，(社)大阪工研協会福田明德氏，ならびに大阪市立工業研究所長谷川喜一氏・松本明博氏・大塚恵子氏に心より御礼申し上げます。そして，本研究を行うにあたり，数多くのご協力をして頂きました皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献 1) 日本プラスチック工業連盟，プラスチックス，51 (6)，59 (2000). 2) 大垣陽二，第8回ポリマー材料フォーラム講演要旨集，137-140 (1999). 3) 大信正紀，鈴木明，表面技術，51，11-15 (2000). 4) 例えば，中野達明，北川和男，第26回炭素材料学会年会要旨集，328-329 (1999). 5) 島村哲朗，寒川喜光，北川和男，中野達明，佐藤昌利，熱硬化性樹脂，16，83-189 (1995). 6) 島村哲朗，北川和男，中野達明，ネットワークポリマー，21，70-76 (2000).

1. 緒言

近年、電子機器の小型・軽量・高機能化は、急速に発達しており、図1に示すように、半導体は集積度が増大し、多ピン化、ファインピッチ化が急速に進んでいる。半導体以外の電子部品も同様であり、これら電子部品を受けるプリント配線板には、小形・軽量・高密度配線化の要求がより一層高まっている。

このような要求に対応するため、当社では1996年に全層IVH(Interstitial Via Hole)構造を有する樹脂多層プリント配線板ALIVH<sup>1),2)</sup>(Any Layer IVH structure Multi-layer Printed Wiring Board)を量産化し、携帯電話に採用され、超軽量化へ導くなど大きく貢献してきた。

また、ALIVHは、携帯電話以外の分野への用途にも急速に広がりつつあり、その特長を生かしながら、さらにファイン化して、CSP実装対応、半導体ベアチップ実装用としても開発・量産化している。

以下、高密度実装用プリント配線板ALIVHの製品概要と信頼性、開発動向と今後の課題について述べる。

	1990	1995	2000
半導体	10MHz/100ピン	100MHz/400ピン	1GHz/1000ピン
半導体の実装形態	QFP 	多ピン化 狭ピッチ化 CSP 	MCM 
構造	半導体ベアチップ ワイボンディング 基板	ワイボンディング はんだボール 基板	ワイボンディング フラップチップ実装 基板

図1. 半導体の推移

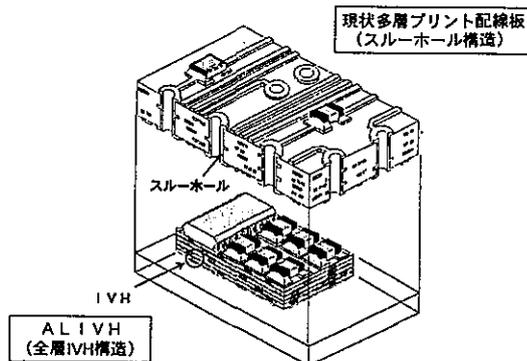


図2. 多層基板構造の比較

2. 本論

2.1 ALIVH

(従来多層構造との比較)

従来の多層プリント配線板は、図2に示すように層間を電氣的に接続するためにスルーホール(一般的にドリル加工後銅めっきされた貫通穴)が必要である。しかしながら、電子機器の高機能化に伴う回路規模の増大により、スルーホール数が増加し、プリント配線板の有効面積の減少をもたらし、さらに、スルーホールの上に直接部品を実装することができないため、部品実装ランドとは別な場所にスルーホールを設けなければならない、これも有効面積減少に繋がっていた。これらのことが、プリント配線板の小型化、設計の合理化や高速回路