

7 フェノール樹脂廃棄物のリサイクル  
—フェノール樹脂熱分解液のノボラックエポキシ化—  
京都市工業試験場 ○島村哲朗, 寒川喜光, 北川和男  
中野達明, 佐藤昌利

### 1. 緒言

フェノール樹脂は電気特性, 耐熱性, 機械的性質に優れた80年以上の実績を持つ熱硬化性樹脂であり, 現在においても電気機器・車両部品の成形材料, 積層板, 鋳型材料, 絶縁材料など多岐にわたり用いられている。一方, その廃棄物のリサイクルはバージン材料への充填材, コンクリート骨材, 活性炭などとしての再利用が行われているが, 熱可塑性樹脂のように順調には進んでいないのが現状である。我々はフェノール樹脂廃棄物の高度利用技術として, 紙フェノール樹脂積層板廃棄物を加熱分解処理して得られたカーボン前駆体からカーボン焼成体, プラスチック複合材料等を得る技術について検討してきた<sup>1)</sup>。そして, 加熱分解処理した時に同時に発生する分解液のエポキシ樹脂化についても検討を行ってきた。その結果, 熱分解液の主成分はフェノールおよびメチルフェノール誘導体であり, カルボニル化合物を含む高分子量化合物が含有していることがわかった。そして, これらの分解液をそのままエポキシ化させた結果, 得られたエポキシ化合物は単官能のため樹脂としては利用できないことがわかった<sup>2)</sup>。そこで, 本研究では分解液を樹脂原料として再利用することを目的として, 分解液からノボラック型エポキシ化合物の合成を試み, その硬化物の物性の測定を行った。

### 2. 実験

#### 2. 1 実験原料

フェノール樹脂廃棄物として用いたのは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%)であり, これを加熱炉にて窒素雰囲気下600°Cの条件で熱処理を行い, その際の空冷トラップ液を90°C/20mmHgにて低沸点分を除去して得られた分解液(分解液と略す)を実験原料として用いた。GC-MS(カラム温度40-280°C, 昇温速度6°C, カラムHP-5MS)にて分解液の組成分析を行った。

#### 2. 2 分解液のノボラック化反応

分解液, ホルマリン, フェノール(0または50wt%添加)を反応器に入れ, 酸触媒を加えて, 攪拌させながら徐々に加熱した。1. 5時間還流反応させた後, 液温150°Cにて常圧蒸留, さらに液温160°C/45mmHgにて溜出物がなくなるまで減圧蒸留を行った。次に, ノボラック化合物中の未反応フェノール類を除去するためにエバポレーターを用いて浴温130°C, 減圧度160mmHgに保ち, 温水を少しずつ注入しながら半日ほど継続的に蒸留を行い, 精製したノボラック化合物(フェノールを0または50wt%添加したものをそれぞれPFR0, PFR50と略す)を得た。各PFRのGPC測定(カラム温度40°C, RI検出器, 溶媒THF, 標準試料ポリスチレン)を行った。

#### 2. 3 ノボラック化合物のエポキシ化

PFR0, 50のエポキシ化反応は以下の通り行った。PFR0, 50を大過剰のエピクロヒドリン (ECHと略す) に溶かして反応器に入れ、この溶液が還流するまで加熱撹拌した。30分間還流撹拌させた後、40% NaOH水溶液を1.5時間かけて滴下させ、滴下終了後、さらに30分間加熱撹拌を続けた。この間、反応により生成する水およびNaOH水溶液の水の除去を行った。反応終了後、反応液は生成した塩を除去し、エバポレーターを用いて未反応のECHの除去を行い、ノボラック型エポキシ化合物 (フェノールを0または5.0 wt%添加したものをそれぞれEPN0, EPN50と略す) を得た。EPN0, 50のエポキシ当量 (過塩素酸-臭化テトラエチルアンモニウム法)、粘度 (B型粘度計, HM型ローター, 20°C)、およびFT-IR (分解能4 cm<sup>-1</sup>, KR S 5板塗布) の測定を行った。

#### 2.4 ノボラック型エポキシ化合物の硬化

EPN0, 50に硬化剤としてトリエチレンテトラミン (TETAと略す)、無水メチルナジック酸 (MNAと略す) およびジアミノジフェニルメタン (DDMと略す) を用いて硬化物を作製した。また、比較試料として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と略す) およびビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート828 (油化シェルエポキシ製, EP828と略す) を用いて同様に硬化物を作製した。各硬化剤の添加量および硬化条件を表1に示した。得られた各硬化物の動的粘弾性測定 (ねじりモード, 昇温速度2°C/min, 周波数10 Hz) を行った。また、3点曲げ強度 (JIS K7203に準拠)、剥離接着強度 (JIS K6854に準拠)、引張せん断接着強度 (JIS K6850に準拠) および吸水率 (JIS K7209に準拠) の測定を行った。

Table1 Curing condition and Tg of cured epoxy compounds

Sample	Curing reagent	Curing reagent content (phr)	Tg <sup>1)</sup> (°C)
EPN 0	TETA <sup>2)</sup>	6.3	58.1
	MNA <sup>3)</sup>	46	67.6
	DDM <sup>4)</sup>	12.8	90.0
EPN50	TETA	9.6	115.6
	MNA	70.3	111.8
	DDM	19.6	142.1
EP154	MNA	100	179.1
EP828	TETA	13	128.0
	MNA	100	153.0

1) By DMA.

2) r.t./12h+100°C/3h+150°C/3h.

3) 90°C/2h+120°C/12h+200°C/10h.

Accelerated with DMP-30 1.5 phr.

4) 100°C/2h+150°C/3h+180°C/3h.

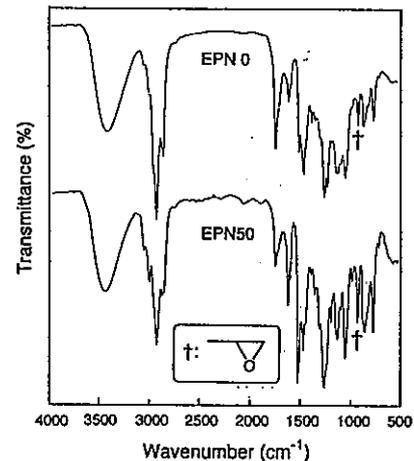


Fig.1 IR spectra of EPN0 and EPN50.

† mark: epoxy ring.

Table2 Physical properties of epoxy compounds

Sample	EPN 0	EPN 50
Color	Dark brown	
Epoxy equivalent (g/eq)	389	253
$\bar{M}_n$ <sup>1)</sup>	450	670
$\bar{M}_w$ <sup>1)</sup>	880	1610
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.29	2.40
Viscosity (Pa·s)	19.5	114

1) By GPC.

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 分解液の構造

分解液の主成分はGC-MS測定の結果、フェノール、2-メチルフェノール、4-メチルフェノール、2,4-メチルフェノール等のフェノール誘導体であると考えられ、その他に脂肪酸エステルや脂肪酸が含まれており、これらは廃棄物の基材である紙のセルロース成分からの分解物であると考えられた。

#### 3. 2 分解液のノボラック型エポキシ化合物

EPN0,50のFT-IRスペクトルを図1に、エポキシ当量、平均分子量、および粘度を表2にそれぞれ示した。図1から $915\text{ cm}^{-1}$ 付近のエポキシ環の吸収(図中の+印部分)が現れ、エポキシ化反応は進行していると考えられた。しかし、EPN0,50のエポキシ当量の値はそれぞれ389,253であり、化合物中のエポキシ基濃度が低い結果となった。これはEPN0,50のFT-IRスペクトルでOH基の吸収が減少していないこととも一致し、PFR0,50がそのフェノール核部分にメチル、エチルなどのアルキル基が置換されており、これらがエポキシ化反応において立体障害となってエポキシ基の導入を阻害しているものと考えられた。

#### 3. 3 EPN50硬化物の動的粘弾性

EPN50のTETA, MNAおよびDDM硬化物の動的粘弾性挙動をそれぞれ図2, 3, 4にそれぞれ示し、各硬化物のTgは表1に示した。まず、フェノールを添加したEPN50各硬化物のTgは、添加していないEPN0硬化物より約50℃高くなった。これは分解液にフェノールを添加することにより、ノボラック化合物中に官能基で置換されていないフェノール核が多く存在することになり、エポキシ基導入がEPN0より多く行われたからと考えられた。次に、EPN50各硬化物はおよそ100℃以下で急激にG'が低下した。このことはEP

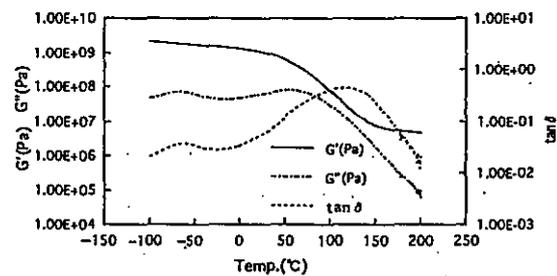


Fig.2 DMA analysis of EPN50/TETA

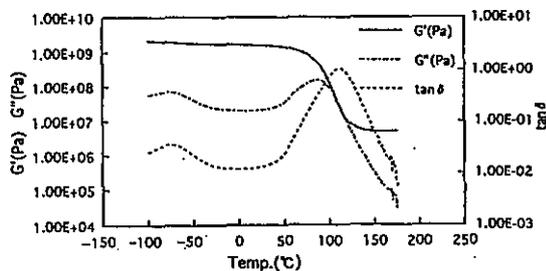


Fig.3 DMA analysis of EPN50/MNA

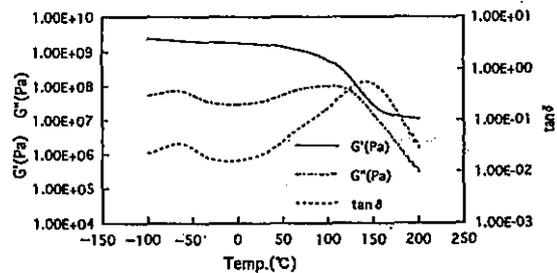


Fig.4 DMA analysis of EPN50/DDM

N50がそのフェノール核部分にメチル、エチル基などの側鎖を多く持ったエポキシ化合物であり、これがEP154硬化物に比べて網目鎖の荒い構造を形成しているためと考え

られた。さらにノボラックエポキシ化していない化合物、紙のセルロース成分の分解物であると思われる高分子量化合物が硬化物の可塑性に寄与しているためと考えられた。また、EPN50硬化物のTgはTETA, MNA硬化物がほぼ同じ値を示し、DDM硬化物が一番高くなった。これはDDMが熱による分子鎖の運動が困難なベンゼン核構造を持った化合物であり、またエポキシ環と反応し易い直線的な骨格構造であることがTg上昇の要因になったと考えられた。

### 3. 4 EPN0, 50硬化物の機械的物性

EPN0, 50硬化物の剥離接着強度, 引張せん断接着強度, 3点曲げ試験および吸水率の測定結果を表3, 4, 5にそれぞれ示した。分解液にフェノールを添加することにより, 市販のノボラックエポキシ樹脂と比べて曲げ強度はほぼ同等の値を示したが, 接着強度は低く, 吸水率は高い値を示した。

Table4 Bending properties of cured epoxy compounds

Sample	Curing reagent	Bending strength (N/mm <sup>2</sup> )	Bending strain (%)
EPN 0	MNA <sup>1)</sup>	29.7	2.15
	DDM	70.8	5.72
EPN50	MNA	153.2	4.41
	DDM	131.2	3.53
EP154	MNA	165.4	5.89
EP828	TETA	140.9	8.27
	MNA	171.8	6.88

1) Accelerated with DMP-30 1.5phr.

### 4. 結論

紙フェノール樹脂廃棄物から得られる熱分解液のノボラックエポキシ化を検討した結果,

分解液にフェノールを添加して合成したエポキシ化合物の硬化物はフェノールを添加しないエポキシ化合物に比較してTg, 高温弾性率, 曲げ強度は大きく向上した。

### 参考文献

1) 寒川喜光 他: 熱硬化性樹脂, 16 (4), 190 (1995).

2) 島村哲朗 他: 熱硬化性樹脂, 16 (4), 183 (1995).

付記: 本研究は中小企業庁より平成7年度技術開発研究費補助金(広域共同研究)を受けて行ったものである。

Table3 Adhesive properties of cured epoxy compounds

Sample	Curing reagent	Peel strength <sup>1)</sup> (kN/m)	Tensile shear strength <sup>2)</sup> (N/mm <sup>2</sup> )
EPN 0	MNA <sup>3)</sup>	$1.30 \times 10^{-2}$	4.93
	DDM	$1.55 \times 10^{-2}$	8.18
EPN50	MNA	$2.93 \times 10^{-1}$	5.12
EP154	MNA	$1.40 \times 10^{-1}$	24.2
EP828	TETA	$3.65 \times 10^{-2}$	19.2
	MNA	$3.65 \times 10^{-1}$	9.91

1) Test method: T-peel.

2) Test specimen: glass base epoxy resin laminate.

3) Accelerated with DMP-30 1.5phr.

Table5 Water absorption of cured epoxy compounds

Sample	Curing reagent	Water absorption <sup>1)</sup> (%)
EPN 0	MNA <sup>2)</sup>	0.27
	DDM	0.20
EPN50	MNA	0.21
	DDM	0.23
EP154	MNA	0.09
EP828	TETA	0.04
	MNA	0.10

1) 20°C, 24h.

2) Accelerated with DMP-30 1.5phr.