

フェノール樹脂廃材の再利用

キーワード:フェノール樹脂、廃材、分解可溶化、再生方法、再成形、流動性改善、表面処理

概要

熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂系廃材は、一度加熱して成形した後は熱および溶剤に不融不溶となり、再成形は不可能とされてきました。しかしながら、当該樹脂廃材を粉砕し、少量のフェノールおよび酸を均一に分散させて熱処理すると、廃材粉末の表面層のみを分解可溶化し、その結果として可融化し、さらに再硬化ができることを見出しました。これにより従来不可能とされていた当該樹脂硬化物の再成形ができるようになりました。また本方法で当該樹脂硬化物を再成形したのから従来よりも短時間で焼成可能なガラス状炭素材料が得られることがわかりました。

解説

【背景】

本技術成果は平成4年6月に産業廃棄物である紙・フェノール樹脂銅張積層板廃棄物の利用法について相談を受けたことから始まりました。フェノール樹脂の廃材は現在ほとんど埋立処理されていますが、近年埋立地の確保が難しくなり、加えて地球環境保全の面でも問題になっています。また当該樹脂廃材を排出する企業側でもこの処理費が年々高騰し収益を圧迫しつつあります。そこで当該樹脂廃材の再利用化から検討を始めました。

【これまでの再利用化技術】

フェノール樹脂は代表的な熱硬化性樹脂であり、一度成形し硬化すると再成形は不可能なため、リサイクルして再利用し難い材料と考えられてきました。そこで、当該樹脂廃材は、粉砕して粉体化したものをアスファルトやコンクリートの骨材、あるいは接着性の樹脂等により固形化したブロック類として再利用する案があります。また焼却により生じる熱エネルギーを採熱し、ボイラーや発電の熱源として利用する方法もあります。しかしながらフェノール樹脂を焼却する場合は燃焼温度が高いため炉の損傷が著しく炉の寿命が短くなるという問題が新たに生じます。また廃材を粉砕し、バージンのフェノール

樹脂を加えて流動性を付与して再成形する方法がありますが、この方法は経済ペースでは商品化が困難です。これら再利用法については種々試みられていますが、現在までのところいずれも満足すべき段階に至っておりません。

【硬化物の再生化】

硬化フェノール樹脂は揮発性の酸存在下で大過剰のフェノール中で5～10時間沸騰還流の条件下で加熱すると完全に分解可溶化して液状化します。このことから硬化フェノール樹脂に少量のフェノールおよび酸を加えて均一に加熱するとその表面層のみを部分分解可溶化してBステージ化が可能となること、および可溶化条件を変化させることにより、任意に流動性を改善できることを見出しました。しかしながら流動性を大きくし過ぎると再成形工程で硬化し難くなるため、このような場合にはヘキサミンのような硬化剤を用いる必要があります。表1に充填材のっていないフェノール樹脂硬化物の再生化条件を示します。

表1から分かるように、p-トルエンスルホン酸を添加しない系では再生化のために加熱時間を長くする必要があります。フェノール樹脂の廃材も同様な方法で再生化し、再成形が可能です。写真1は廃材からこのような方法で成形したものです。

【再生フェノール樹脂の炭素化】

充填材を含有しないフェノール樹脂を成形して炭素化したガラス状炭素製品は、黒鉛よりも酸化され難く、化学的に安定で、摺動性に優れているため工業的に重要な材料ですが、焼成に長時間を要し生産効率が悪いという欠点があります。表2は再生したフェノール樹脂を常温から1000℃まで炭素化した結果です。再生フェノール樹脂(処理条件E)はバージン(処理条件F)のものより速く焼成できることがわかります。このことから本技術の応用展開の一つとしてガラス状炭素製品の製造が考えられます。おわりに本技術成果は、技術相談を受けた後、人材育成事業として研修生を受け入れる過程で生ま

れました。出願中および特許査定されたものを以下に示します。

- 1) 特開平 7 - 1 4 4 3 2 4
- 2) 特開平 8 - 2 6 9 2 2 7
- 3) 特開平 8 - 2 6 8 7 5 8
- 4) アメリカ 0 8 / 7 1 9 7 7 4

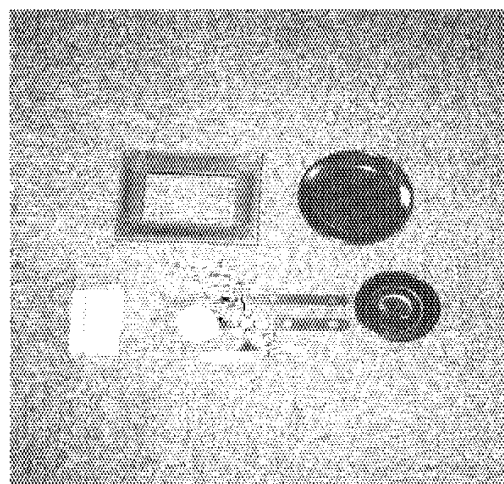


表1 フェノール樹脂単独系の硬化物再生条件

フェノール 添加量 (重量部 ¹⁾)	p-トルエンスルホン酸 添加量 (重量部 ¹⁾)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (分)	流れ性 (%)
1 0	1	1 5 0	3 0	5 4
9 0	9	1 5 0	3 0	1 0 0
1 0	0	1 5 0	7 5	7 4
9 0	0	1 5 0	7 5	1 0 0
4 2 . 8	4 . 2 8	1 8 0	1 5	9 4
4 2 . 8	4 . 2 8	8 0	1 8 0	9 5

1) 硬化フェノール樹脂100重量部に対する添加量

表2 再生フェノール樹脂の炭素化 (1000°C まで)

	A	B	C	D	E	F
焼成時間合計 (時間)	183	183	183	183	48	183
残炭率 (%)	70.0	69.9	66.1	67.7	70.0	70.8
焼成品の密度 (g/cm ³)	1.57	1.57	1.50	1.51	1.51	1.51
焼成収縮率 (%)	16.2~18.0	16.3~18.2	14.8~16.6	16.5~18.1	16.2~18.0	15.8~19.6
焼成品の厚さ (mm)	2.7	2.4	2.6	2.5	2.7	2.5

処理条件: A; 硬化物 9-フェノール 1、B; 同 8-2、C; 同 7-3、D; 同 6-4

E; Aと同じ、F; バージン材 (数字は重量部比、A~Eまで150°C、30分処理)

作成者 材料技術部 環境関連材料グループ 広畑 健 TEL 0725-52-2662
発行日 平成 10 年 1 月 2 9 日