

論文

廃フェノール樹脂と雑誌古紙で調製した炭素系パネルの曲げ強度特性

瓦田研介*¹⁾ 中波寛敬*²⁾ 飯田孝彦*¹⁾ 岡山隆之*²⁾ 和久寿男*³⁾ 榎本有宏*⁴⁾

Bending properties of carbonized panels made from waste phenol-formaldehyde resin and magazine paper

Kensuke KAWARADA, Hirotaka NAKANAMI, Takahiko IIDA,
Takayuki OKAYAMA, Toshio WAKU and Arihiro ENOMOTO

Abstract Carbonized panels were prepared from waste phenol-formaldehyde resin and magazine paper by gas phase activation method. The bending properties and specific surface area of these carbonized panels were investigated. The modules of elasticity (MOE) was increased with carbonized treatment for raw panels. However, the MOE and modules of rupture (MOR) were decreased with carbon dioxide gas activation. Thus, decomposition of organic substance including waste phenol-formaldehyde resin through the carbon dioxide activation process influenced the decrease of MOE and MOR. The specific surface area of carbonized panel correlated with the yield of activate treatment, and the ash contents of waste phenol-formaldehyde resin influenced the specific surface area.

Keywords Waste phenol-formaldehyde resin, Waste magazine paper, Carbonized panels, Modules of elasticity, Modules of rupture, Specific surface area

1. はじめに

廃棄物の減量化と循環型の新しい社会システムの構築を目的とした「特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)」が平成13年4月から施行され、主要家電製品(エアコン、テレビ、電気冷蔵庫、電気洗濯機)の効果的なリサイクルと廃棄物の減量化が義務化された。これらの家電製品やIT関連製品の部品として用いられているプリント基板には、フェノール樹脂(Phenol-Formaldehyde Resin, 以後PF樹脂と略す)積層板が使用されている。PF樹脂は熱硬化性樹脂のため、加熱しても溶融せず溶剤に不溶で再利用が難しく、そのリサイクル技術の開発は緒についたばかりである。

一方、新聞古紙や雑誌古紙などの下級古紙は、リサイクルによってパルプ繊維の劣化などを引き起こすことが知られている。特に雑誌古紙は紙質が悪いために製紙原料への再利用は限定的とならざるを得ないのが現状である。そこで筆者らは、これらのリサイクルが難しいとされている廃PF樹脂と雑誌古紙からパネルを作製し、還元雰囲気下で高温処理すると、電磁波シールド性能を付与できることを示した¹⁾。

さらに、廃PF樹脂と雑誌古紙から調製したパネルを還元雰囲気下の加熱処理(炭化処理)後に二酸化炭素を用いた賦活処理を施し、高い吸着性能を有する炭素系パネルを試作した。本研究では、この炭素系パネルの実用を考える

上で必要な曲げ強度特性と比表面積について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

雑誌古紙の本文部分を原料に用い、接着剤などが含まれている背表紙を取り除き、カッティングミル(SM100, リッチェ社製)で破砕した。その際、0.75mmのメッシュサイズのスクリーンを用いて、破砕粒度を一定とした。パネルの結合材には、粉末フェノール樹脂接着剤(スミライトレジ PR-311 住友ベークライト(株)製)を使用した。廃PF樹脂は、住友ベークライト(株)で回収したPF樹脂成形材料を、微粉末に粉砕したものをを用いた。

2.2 パネルの調製方法

粉砕した雑誌古紙試料と廃PF樹脂及びPF樹脂接着剤を秤量した後にグルーミキサーで混合し、180℃のホットプレスで熱圧成形し、140×140mmのパネルを得た。廃PF樹脂を含むパネルでは、廃PF樹脂を40%、PF樹脂接着剤を20%含むようにし、目標密度を0.9g/cm³とした。以後パネル調製時に設定した密度を目標密度とする。なお、雑誌古紙とPF樹脂接着剤から調製したパネルをPFP、廃フェノール樹脂を40%含むパネルをWPFとする。

2.3 パネルの炭化と賦活処理

炭化処理は、前報¹⁾と同様に昇温速度約1℃/minで

*¹⁾資源環境技術グループ *²⁾東京農工大学農学部

*³⁾東洋インキ製造(株) *⁴⁾(株)リーテック

700, 800 まで昇温して行った。炭化した PFP を CPF, 同様に炭化した WPF を CWPF とする。賦活処理は, 炉心管内径 50mm, 炉長約 750mm のロータリー炉 ((有) マツキ科学製) を用いた。昇温速度 10 /min, 炉内の最高温度を 900, 1000, 1100 とし, 最高温度に到達後二酸化炭素を濃度 100, 60 % (窒素との体積比) で 1 時間賦活処理を実施した。また, 収率は賦活処理前後での試料質量の変化から算出した。賦活した PFP を APF, 賦活した WPF を AWPf とする。

2.4 曲げ試験方法

10 (幅) × 5 (厚さ) × 100 (長さ) mm に鋸断したパネルを前節と同様に炭化・賦活した試料を供試した。JIS K 7203¹⁹⁹⁵ 硬質プラスチックの曲げ試験方法に準拠して, 23±2, 50±5 % RH の雰囲気下にて, 中央集中荷重 (3点支持), クロスヘッドスピード 2mm/min で曲げ試験を行い, 曲げ弾性率(MOE)と曲げ強さ(MOR)を算出した。PFP, WPF の場合は, 試料の厚さが 5mm のため, 支点間距離(スパン)80mm として荷重-たわみ曲線の傾きから MOE を算出した。また, CPF, APF, CWPF, AWPf の場合は試料の厚さが約 3.5mm のためスパンを 64mm とし, 差動トランスを用いて曲げたわみ量を測定した。実験値から予想される引張側最外層中央部分の曲げひずみを(1)式を用いて算出した²⁾。

$$\epsilon = \frac{6hY}{l^2} \quad (1)$$

ここで, ϵ : 曲げひずみ, h : 試験片の厚さ(mm), Y : 曲げたわみ(mm), l : スパン(mm)

なお, 各条件につき 3 個の試験片について実験を行い, 平均値と標準偏差を算出した。

2.5 走査型電子顕微鏡による曲げ試験片の破断面観察

前節で行った曲げ試験片の走査型電子顕微鏡による破断面観察を, 電子線 3 次元表面粗さ解析装置(Multi-SEM ERA-8000/EDAX DX4, (株)エリオニクス製)を用いて行った。真空度は約 2×10^{-6} Torr, 加速電圧を 10kV として, 破断面を観察した。

2.6 比表面積測定

282 メッシュ以下に粉碎・調整した試料を, 前処理 (減圧乾燥) で十分に表面を清浄にした後に, 液体窒素温度 (77K) での窒素吸着量を BELSORP18 Plus-T(日本ベル(株)製)を用いて容量法 (吸着平衡圧力測定) で測定した。比表面積は Belsorp18 Plus-T 用解析ソフト BET-plot (日本ベル(株)製)を用いて算出した。

3. 結果及び考察

3.1 パネルの収率

PFP の調製条件と賦活処理による収率を表 1 に示す。炭化温度が 700 と 800 (密度, 樹脂率はともに 0.9g/cm^3 , 60%)では, 賦活後の収率に大きな影響を与えないことがわかる。また, 炭化温度が 800 で目標密度が 0.7 と 0.9g/cm^3 の場合, 密度が小さいパネルのほうが同じ賦活条件では収率が小さいことがわかる。本研究で用いたガス賦活法では, 賦活の効率的な進行には二酸化炭素と炭素との接触や吸着などが必要である。目標密度が小さいパネルは, 内部に空隙が多く, 二酸化炭素の過剰も多く賦活がより進行したために, 密度による収率の違いが起きたと思われる。

表 1 PFPの調製条件と賦活後の収率

炭化温度 ()	目標密度 (g/cm ³)	樹脂率 (%)	賦活温度 ()	CO ₂ 濃度 (%)	収率 (%)
700	0.9	60	900	60	88.4
			900	100	86.2
			1000	60	80.1
			1000	100	76.5
			1100	60	64.3
			1100	100	56.8
800	0.9	40	900	60	84.9
			900	100	81.4
			1000	60	71.0
			1000	100	69.5
			1100	60	60.4
			1100	100	50.0
800	0.9	60	900	60	90.0
			900	100	87.4
			1000	60	69.5
			1000	100	77.7
			1100	60	61.0
			1100	100	52.4
800	0.7	60	900	60	86.6
			900	100	83.0
			1000	60	73.0
			1000	100	68.7
			1100	60	60.9
			1100	100	49.7

一方, WPF の賦活処理による収率を表 2 に示す。PFP にくらべて同じ賦活条件でも WPF は収率が小さい。これは, 添加した廃 PF 樹脂に含まれている低分子量の有機物や不純物が, 炭化・賦活処理中に優先的に熱分解を起こしたためと思われる。

表 2 WPFの賦活後の収率

炭化温度 ()	賦活温度 ()	CO ₂ 濃度 (%)	収率 (%)
800	900	60	75.0
	900	100	69.0
	1000	60	51.1
	1000	100	46.6
	1100	60	45.8
	1100	100	29.9

3.2 曲げ特性

PF, CPF, APF パネルの曲げ応力 ひずみ曲線図の例を図1に、曲げ試験から算出した MOE(曲げ弾性率)と MOR(曲げ強さ)を表3に示す。PFP に比べ、炭化処理を行った CPF では、曲線の傾きから MOE が大きくなっ

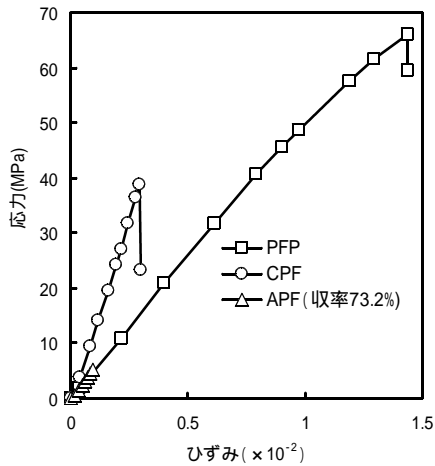


図1 PFPの炭化、賦活による応力-ひずみ曲線の変化 (密度0.9g/cm³, 樹脂率40%)

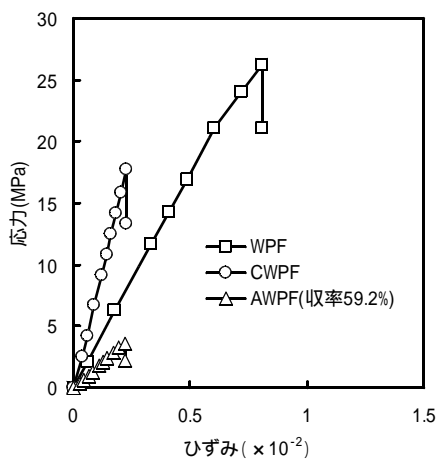


図2 WPFの炭化、賦活による応力-ひずみ曲線の変化 (密度0.9g/cm³, 廃PF樹脂40%)

ていることがわかる。また、同時に破壊ひずみが小さくなっている。炭化処理では、雑誌古紙に含まれているセルロースの側鎖や水酸基などの官能基が熱分解し、脂肪族鎖状構造を持つ炭素が増加する。また、廃PF樹脂やPF樹脂接着剤などの芳香族成分は、加熱により縮合多環芳香族構造に成長し炭素化する³⁾。このような炭素材料は一般的に高い弾性率を示すことが知られており⁴⁾、本研究のPFPも炭化により有機材料が有する粘弾性的性質である「粘り強さ」が徐々に失われ、炭素材料自身が

本来持つ「硬くてろい」性質に近づいたと思われる。

CPFを賦活したAPFでは、MOEはCPFにくらべ低下し、MORと破壊ひずみも小さくなる。特に、MOEにくらべMORのほうが低下した割合が大きい。

表3 パネルの曲げ特性

試料名	目標密度 (g/cm ³)	樹脂率(%)	MOE(GPa)	標準偏差	MOR(MPa)	標準偏差
PFP	0.9	40	6.6	0.06	81.5	5.78
CPF	0.9	40	12.3	0.94	38.1	5.57
APF	0.9	40	6.5	0.16	5.7	0.72
PFP	0.9	60	4.1	0.26	47.6	2.06
CPF	0.9	60	11.3	1.61	28.9	0.87
APF	0.9	60	-	-	-	-
PFP	0.7	60	3.5	0.12	32.2	2.64
CPF	0.7	60	9.5	0.09	22.9	1.11
APF	0.7	60	8.1	0.25	8.9	0.93
WPF	0.9	-	3.3	0.10	26.6	1.16
CWPF	0.9	-	7.9	0.07	17.6	0.94
AWPF	0.9	-	2.2	0.46	3.3	0.38

次に、WPFの応力-ひずみ曲線図を図2に示す。炭化処理でMOEが向上し、破壊ひずみが減少するが、賦活でさらにMOEとMORが低下する。WPFは、表2に示したように、廃フェノール樹脂を含有するため賦活による収率がPFPにくらべ小さい。したがって、収率の低下にともないパネル内部の凝集力が失われるために、賦活処理でMOEが低下すると思われる。

3.3 曲げ試験片の破断面形状

走査型電子顕微鏡によって曲げ試験片の破断面を観察した結果を図3~5に示す。PFPの破断面は、繊維が引きちぎられたようなセルロース系材料に特有の破壊形態をしている(図3)。ところが、CPFやAPFでは繊維の絡み合いや引きちぎれなどなく、ガラスのような平滑な破断面である(図4,5)。図5ではAWPFの表面に多くの凹凸や大きな窪みなどが発生していることがわかる(図中の矢印)。曲げ試験では、一般的に最外層の引張り側の欠点が応力集中となり破壊へと進行する。賦活処



図3 PFPの破断面(×25)

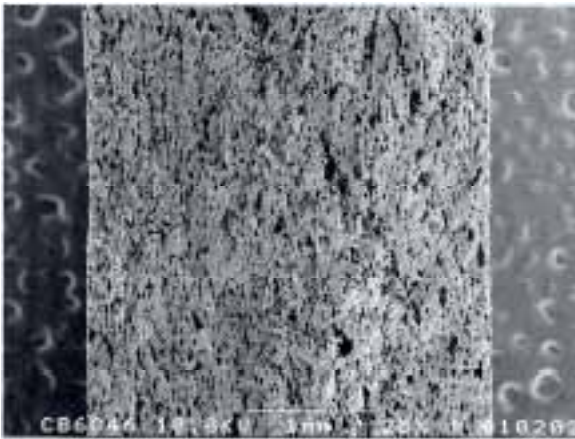


図4 APFの破断面(×25)

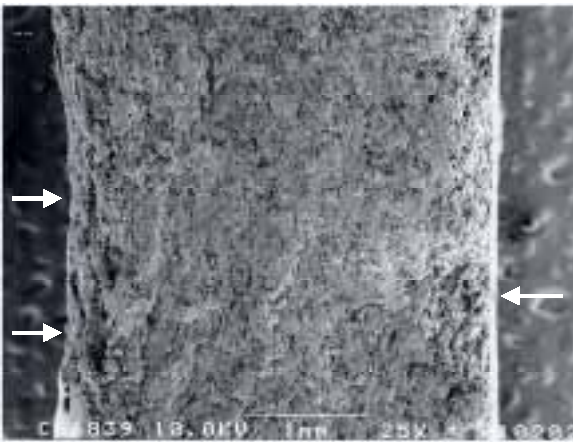


図5 AWPFの破断面(×25)

理で、パネル表面から細孔の発達と劣化が同時に起き、その際に表面に発生した凹凸や窪みなどの欠点が応力集中点となったために、AWPFのMORが低下したと考えられる。また、AWPFで発生した凹凸は、廃PF樹脂を含まないパネルには発生していないことから、凹凸の発生原因は廃PF樹脂に含まれている有機物などが選択的に熱分解を起こした結果と思われる。

3.4 炭素系パネルのBET比表面積

APF, AWPFのBET比表面積と収率の関係を図6に示

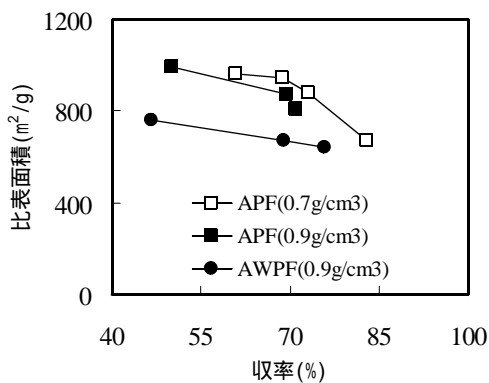


図6 パネルの収率と比表面積の関係

す。APFは密度により比表面積が異なっており、密度が小さいほうが比表面積は大きい傾向がある。これは密度が小さいほどパネル内の空隙が多く、賦活ガスの透過量も大きく賦活がより進んだためと思われる。一方AWPFはAPFにくらべて収率とは関係なく比表面積が小さい。これは、廃PF樹脂に含まれる灰分(4.2%)が影響しているものと思われる。

4.まとめ

リサイクルが難しいとされている廃PF樹脂と雑誌古紙から吸着性能を有する炭素系パネルを試作し、その曲げ特性と比表面積について検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) PFPやWPFを炭化すると、MOEが増加するが破壊ひずみが小さくなる。これは、有機材料が有する粘弾性的性質である「粘り強さ」が徐々に失われ、炭素材料自身が本来持つ「硬くてもろい」性質に近づいた結果と思われる。

(2) APFはMOEが6.5～8.1GPa、MORが5.7～8.9MPaであったが、廃PF樹脂を含むAWPFはMOEが2.2GPa、MORが3.3MPaに低下した。試験片の断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、AWPFの表面に凹凸や大きな窪みが発生していた。この凹凸が応力集中点となったためにAWPFのMORが低下したと思われる。また、この現象は廃PF樹脂を含まないパネルでは発生していないことから、凹凸の原因は廃PF樹脂に含まれる有機物が賦活処理で選択的に分解した結果と思われる。

(3) 廃PF樹脂を含むパネルで約650～750m²/g、廃PF樹脂を含まないパネルでは約670～990m²/gの比表面積を有していた。これは、一般の活性炭と同様に細孔構造が発達しており、高い吸着性能が期待できる。

謝辞 SEM観察に関して、東京都立産業技術研究所生産技術部表面技術グループの水元和成氏に感謝いたします。また、本研究事業の実施にご協力いただいた東京都産業労働局商工部の島田勝廣氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 中波寛敬, 岡山隆之, 富永洋司: 第10回廃棄物学会研究発表講演論文集, 455-457 (1999).
- 2) 松藤 剛, 伏谷賢美, 他4名: 日本接着学会誌, 32(9), 329-339 (1996).
- 3) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫: 新版活性炭 基礎と応用, 2-8, 講談社 (1998).
- 4) 岡部敏弘編: 木質系多孔質炭素材料 ウッドセラミックス, 87, 内田老鶴圃 (1996).

(原稿受付 平成13年7月26日)