

臭素化エポキシ樹脂の硝酸による
ケミカルリサイクルの検討

(東工大 工) ○海和晋史, 酒井哲也, 久保内昌敏, 津田 健

1. 緒言

電気・電子用積層板(プリント基板)として広く使用されている臭素化エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂のためリサイクルが難しく、また焼却処理した場合にダイオキシンに類する有害物質の発生が疑われている。しかし、近年の家電リサイクル法や改正リサイクル法の施行に伴い、電気電子機器または機械製品に組み込まれているプリント基板などの熱硬化性樹脂部品の有効利用が重要な課題となっており、そのリサイクル法の確立が強く求められている。

著者らは、これまで、アミン硬化型エポキシ樹脂および主剤中に C-N 結合を含んだ酸無水物型エポキシ樹脂が高濃度、高温度の硝酸によって著しい腐食を受け、これを応用することでエポキシ樹脂のモノマー相当化合物の回収およびその化合物を用いたリサイクル品を成形する手法を報告したり。

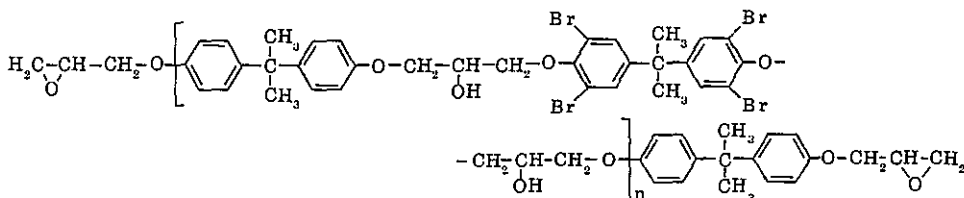
本研究では、臭素系難燃化樹脂として汎用的に使用されている臭素化エポキシ樹脂(テトラブロモビスフェノールA-(以下-TBBPA)型エポキシ樹脂)に着目し、臭素化エポキシ樹脂を硝酸水溶液によって分解し、分解生成物の分析を行うとともに分解挙動を調べた。さらに、この分解生成物を用いて成形したリサイクル品の力学的・熱的特性の評価を行い、これらの考察・評価より、臭素化エポキシ樹脂のケミカルリサイクルの可能性を検討した。

2. 実験

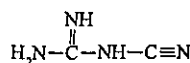
本研究で使用した臭素化エポキシ樹脂は、ジシアンジアミド(DICY)硬化の低臭素化エポキシ樹脂積層板(以下 Low-Br/DICY と略記)である。構造式を Fig. 1 に示す。

Low-Br/DICY の分解方法については、幅 25mm・長さ 60mm・厚さ 1.5mm に切断した板状試験片を単純浸せきに供した。単純浸せきは、70ml の環境液を満たしたガラス製試験管に試験片を 1 個ずつ入れて行い、この試験管を恒温水槽中に静置し分解を行った。環境液は硝酸水溶液を使用し、その初期濃度は 6mol/l で、温度は 80℃ に保った。用いた樹脂の量は環境液 70ml に対して、マトリックス 1g の割合である。

浸せき後の試験片は硝酸水溶液によって徐々に分解され、環境液の色が黄色になるとともに、黄褐色のゲル状残渣物が生成する。残存する樹脂は



(a) Low-brominated epoxy resin



(b) Dicyanodiamide (hardener)

Fig. 1 Chemical structures of resin and hardener.

やがて完全に分解消失し、ガラス繊維のみとなった。

分解生成物の分析を行うため、浸せき開始後所定の時間でゲル状残渣物を回収・乾燥させて固形物を得た。次に環境溶液中に残存する分解生成物を適量の抽出溶媒（メチルイソブチル（MIBK））を用いて抽出した。この溶媒相を炭酸ナトリウム水溶液で中和し、水相の pH が 7 になった後、溶媒相をエバポレータで除去・乾燥させて黄色の粉末状の固形物を得た。簡略化のため、最初に得られたゲル状物質を「Residue」、環境溶液からの抽出物を「Extract」、分解せずに残留している樹脂（マトリックス）を「RESIN」と略記する。

分解生成物の重量を測定するとともに、サイズ排除クロマトグラフィー（以下 SEC）を用いて分子量分布を求めた。また、フーリエ変換型赤外分光分析器（以下 FT-IR）による官能基分析およびガスクロマトグラフ質量分析計（以下 GC-MS）による質量分析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 臭素化エポキシ樹脂の分解挙動

初めに、Low-Br/DICY の分解挙動について述べる。

Fig. 2 は、Low-Br/DICY を 6mol/l 硝酸水溶液に浸せきした場合の分解生成物の収量の経時変化を示している。なお、収量は各々の分解生成物の重量を浸せき前の試験片のマトリックス重量で除して求めた。RESIN は約 200 時間で完全に分解し、最終的にガラス繊維のみとなった。Extract は浸せき開始とともに

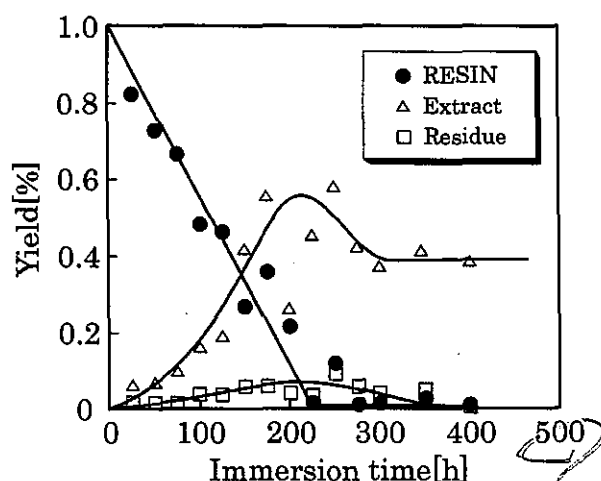


Fig. 2 The yields of products of LBr/DICY

に増加し、約 200 時間で約 60%の収量を示し、一定となっている。一方、Residue は最大でも約 10%であった。

Low-Br/DICY の分解生成物である Residue および Extract に対する SEC による分子量分布の経時変化を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

まず、ゲル状残渣物の Residue に着目すると、分子量分布の幅が広いのが特徴で、浸せき時間の増加とともに分子量分布が高分子領域から低分子領域にシフトし、Log M = 2.6, 2.8, 3.0 の低分子量領域のピークが鋭くなる。Log M = 2.6 に相当する低分子量化合物は、Extract とほぼ同じ分子量をもつ。また、Log M = 2.8, 3.0 に相当する低分子量化合物は、Fig. 1(a)の繰り返し単位 $n=0, 1$ に相当するプレポリマーに近い分子量をもつことから、エポキシ骨格構造を含有する化合物である

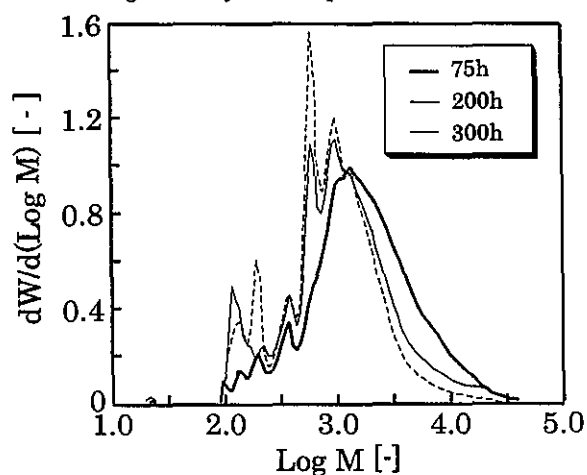


Fig. 3 Changes of molecular weight distribution of "Residue" for Low-Br/DICY by 6mol/l nitric acid.

と考えられる。これにより、Residue は、硝酸による分解を受け最終的には低分子量の化合物となる、分解初期の重合体の混合物であることが推測される。次に、Extract をみると、 $\text{Log } M = 2.6$ 付近に鋭いピークを一つ有しており、分子量分布は時間に対してほとんど変化を示さなかった。これにより、浸せき時間によらず、一定の分子量をもつ Extract が樹脂溶解液から得られることがわかった。

3.2 抽出物 (Extract) の分析

次に、臭素化エポキシ樹脂を硝酸によって分解し、得られた溶解液から抽出した Extract の分析を行った。

Fig. 5 は、浸せき約 100 時間後に得られた Extract の GC-MS による質量スペクトルを示している。FT-IR により Extract はニトロ基および芳香族エーテルを保持していることから、Fig. 5 の a に示すスペクトルは、2, 4, 6-トリニトロフェノール (以下 TNP) および TNP 類似化合物に相当する。また、Extract の ^{13}C -NMR スペクトルを分析した結果、Extract は TNP 以外に TBBPA 骨格構造をもつ化合物を含有していることがわかった。これにより Fig. 5 の b に示すスペクトルは、TBBPA 類似化合物に相当する。Fig. 6 に、予想される TBBPA 類似化合物の構造式を示す。

以上により、Extract は TNP, TNP 類似化合物および TBBPA 類似化合物を含有して

いることがわかった。既報²⁾で示したアミン硬化エポキシ樹脂 (ジアミノジフェニルメタン硬化ビスフェノールF型エポキシ樹脂) の GFRP から得られる Extract が幅広い分子量分布をもつモノマーおよびダイマー相当化合物の複雑な混合物に対して、本研究で得られる Extract は比較的単純な構造をもつ化合物といえる。

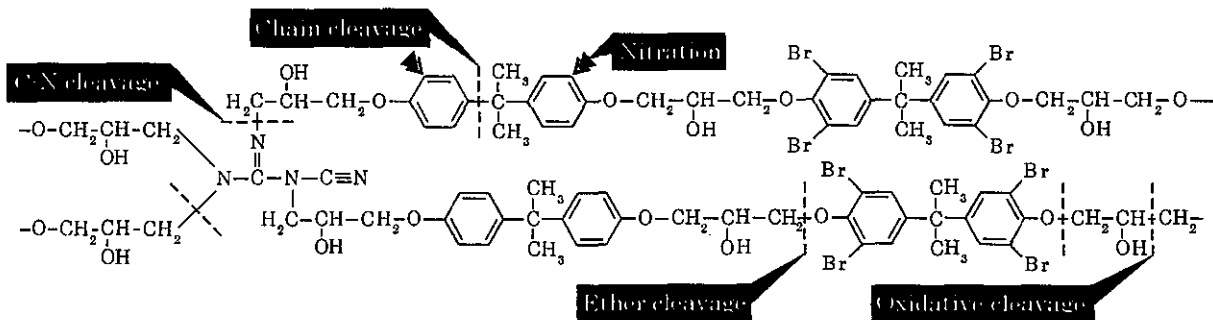


Fig. 7 Decomposition mechanism of Low-Br/DIYC in nitric acid.

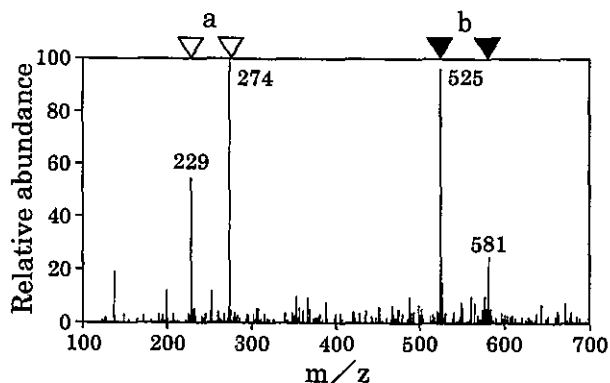


Fig. 5 Mass spectrum of "Extract" for LBr/DIYC.

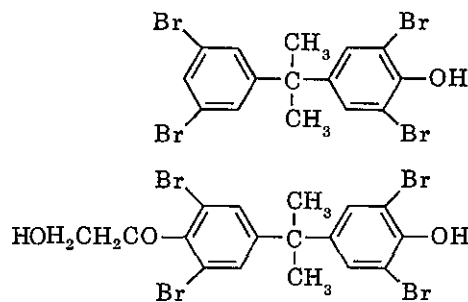


Fig. 6 Chemical structures of TBBPA analogue to be expected.

分解生成物を考慮すると、硝酸による臭素化エポキシ樹脂の分解反応は Fig. 7 に示すように、芳香環へのニトロ化、架橋部の C-N 結合の開裂、ヒドロキシ基の酸化開裂、エーテル結合の開裂、主鎖中央部の開裂などが競合的に起こって進行することが推測される。

3.3 リサイクル品の作製とその評価

TBBPA 類似化合物は TBBPA 骨格を保持しているため、臭素化エポキシ樹脂の原料または難燃剤としての工業的価値は高い。したがって、TBBPA 類似化合物を含有する Extract の付加価値を検討するため、Extract を 20wt% まで未硬化樹脂に混合させたリサイクル樹脂を注型法にて作製し、その熱的・機械的評価を行った。

Fig. 8 にリサイクル品の DSC による熱分析の結果を示す。Extract 含有率が増大するにつれ、リサイクル成形品のガラス転移温度が増大することがわかる。また、リサイクル成形品の機械的強度を測定したところ、曲げ強度は Extract 含有率に対して緩やかな減少傾向を示したが、曲げ弾性率は増大し、バージン材以上の弾性率を保持できることがわかった。これらより、Extract はリサイクル成形品の機械的特性の一部を上げるとともに、耐熱性を向上させることが示された。

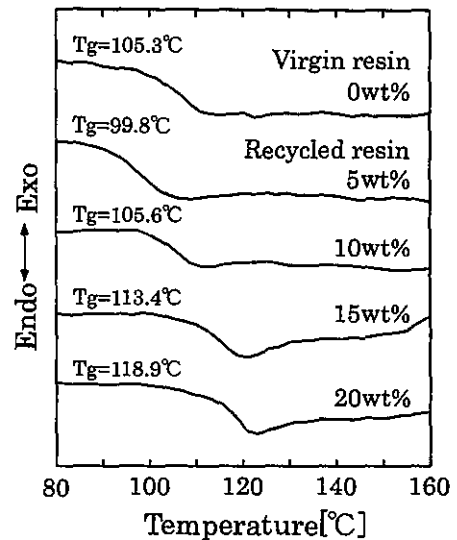


Fig. 8 DSC scans of recycled resins (mixed with Bisphenol F type epoxy resin).

4. 結言

臭素化エポキシ樹脂を硝酸によって分解した溶解液から得られる抽出物 (Extract) は、TBBPA 類似化合物を含有するため付加価値が高い。抽出物の有効利用法を見出すため、この抽出物を一定量含有させたリサイクル樹脂を作製したところ、耐熱性・耐燃性・曲げ弾性率の向上が見られた。

臭素化エポキシ樹脂の分解条件を適度に設定し、抽出物中の TBBPA 類似化合物の含有量をより多く増大することができれば、抽出物の難燃剤としての利用または積層板からの臭素の全回収が見込まれる。本研究は、このような一連の流れを見越した、臭素化エポキシ樹脂に対するケミカルリサイクル手法の可能性を示している。

5. 謝辞

本研究に当たり、大日本インキ化学工業(株)より試料及び分析の便宜をいただいた。記して感謝する。

6. 参考文献

- 1) 久保内他, ネットワークポリマー, 25, pp.146-152 (2004)
- 2) W. Dang, *et al.*, Polymer, 46, pp.1905-1912 (2005)