

ふるさわまさあき よしおかとしあき うちだ み ほ おくわきあきつぐ
 (東北大院工) ○古沢正明・吉岡敏明・内田美穂・奥脇昭嗣

熱硬化性樹脂である紙・フェノール樹脂積層板の熱分解に伴う重量変化を TG により解析した。その結果、熱分解は 40~240℃の温度範囲で 6%の重量減少が生じる第一段階、40℃までに 35%が重量減少する第二段階、さらに 650℃までに 60%の重量減少が生じる第三段階で進むことが確認された。また、熱分解の見かけの活性化エネルギーは各段階で異なり、各々 75~151kJ/mol、176kJ/mol、205kJ/mol であった。熱分解生成物を GC-MS により同定した結果、キシレン、フェノール、クレゾール、トリメチルフェノールなど多くの芳香族化合物が確認され、有機臭素化合物であるブロモフェノールの生成も確認された。

1. 緒言

平成 13 年に「家電リサイクル法」(正式名称：特定家庭用機器再商品化法)が施行されることになり、産業廃棄物、家電製品のリサイクル技術の早期確立が求められている。また、パーソナルコンピュータをはじめとした電子機器製品の普及に伴い、基板に使用されている熱硬化性樹脂の処理技術の開発が求められている。処理法によっては有害な芳香族ハロゲン化合物を生成するため、リサイクルを念頭に置いた熱分解挙動を明らかにすることが重要である。

そこで本研究では、基板に使用されている紙・フェノール樹脂積層板の再資源化に着目し、その基礎研究として、TG、GC-MS を用いて紙・フェノール樹脂の熱分解挙動を検討した。

2. 実験

試料は、Fig.1 に示す難燃(Tetrabromobisphenol-A(TBBA))と難燃助剤(三酸化アンチモン)が含まれている紙・フェノール樹脂積層板(FR-1)を用いた。石英ガラス管型反応管を用いて試料を、窒素 200 ml/min 流通下、50℃~800℃まで、昇温速度 10 ℃/min で熱分解した。生成した熱分解生成ガスは脱イオン水トラップ及び氷冷ヘキサントラップで捕集した。その後、脱イオン水中の臭化物イオンをイオンクロマトグラフ(IC)で定量し、ヘキサンで捕集された熱分解生成物は、GC-MS により同定した。

また、He 流通下、試料 15mg を白金皿にのせ、昇温速度 0.5、1.0、2.0、及び 4.0 ℃/min で 40℃~1000℃まで熱分解に伴う重量変化を Thermogravimetry(TG)により測定し、熱分解における見かけの活性化エネルギーを TG 曲線から小沢法により求めた。

3. 結果と考察

Fig.2 に紙・フェノール樹脂積層板の熱分解における TG 曲線と DTG 曲線を示す。これより、熱分解は、3 段階で進行することがわかった。紙・フェノール樹脂の熱分解は、40℃~240℃の温度範囲で 6%が重量減少し、240℃~340℃で 36%が重量減少する。さらに、650℃までに約 60%の重量減少する三段階に分けられ、40%の燃焼残渣が生じた。これは、Simamura ら¹⁾による紙・フェノール樹脂の熱分解は三段階で進行するとする結果と一致している。

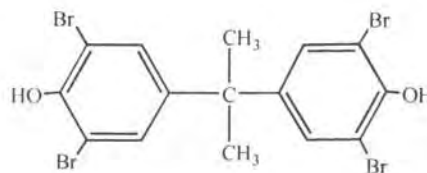


Fig.1 Structure of TBBA

Fig.3にFig.2のTG曲線から小沢法を用いて算出した紙・フェノール樹脂の熱分解における見かけの活性化エネルギーを示す。これから、紙・フェノール樹脂の活性化エネルギーは、第一段階(重量減少>6%)では重量減少率が高くなるにつれ増大し、最大151kJ/molであった。また、第二段階(重量減少>35%)では大きな変化は認められず、ほぼ176kJ/molと一定であり、さらに第三段階(重量減少>60%)ではほぼ205kJ/molであった。以上、三つの段階において活性化エネルギーが異なることから紙・フェノール樹脂の熱分解は三段階で進行すると考えられる。

Fig.4に石英ガラス管型反応管を用い、ヘキサントラップで熱分解生成物を捕集し、GC-MSで測定した結果を示す。熱分解生成物としてトルエン、キシレン、フェノール、ジメチルベンゼンやクレゾール等30種類以上の芳香族化合物の他、プロモフェノール類が確認され、熱分解生成ガスを脱イオン水トラップで臭化物イオンとして捕集した結果、収率は樹脂の含有臭素理論量の45%であった。また、樹脂に含まれる難燃剤の臭素分は、難燃剤としての三酸化アンチモンと熱分解の過程で三臭化アンチモンを生成することが確認されている²⁾。本研究で用いた紙・フェノール樹脂も同様に三酸化アンチモンを含んでいるため、熱分解生成物として臭化水素や三臭化アンチモンとしての揮発分が捕集されたと考えられる。また、固体燃焼残渣中の臭素含有量が0.4~0.8%であったことから、樹脂中の臭素分は臭化水素や三臭化アンチモンの他、有機臭素化合物として生成したと考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、試料を提供して頂いたソニー(株)横浜リサーチセンターの野口勉氏に感謝致します。

参考文献

- 1) T. Shimamura, K. Kitagawa, in: Proceeding of The 1st International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics, 153-156(1999). 2) H.Sato, K.Kondo, S.Tsuge, H.Ohtani, and N.Sato, Polym.Degrad.Stab.,62,41-48,(1998).

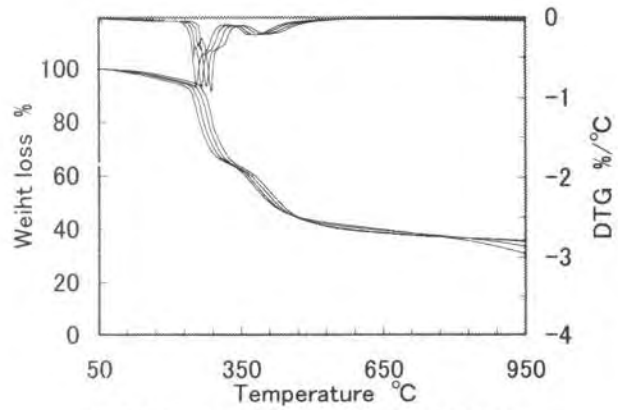


Fig. 2 TG and DTG curves of paper base phenol resin at different heating rates.

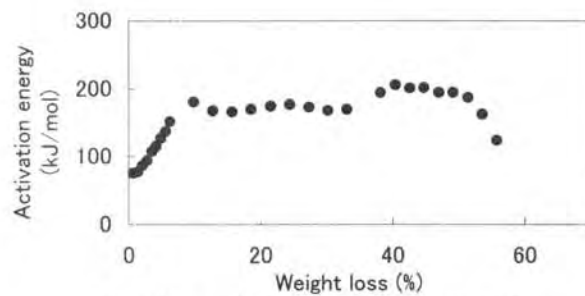


Fig. 3 Computed activation energies at weight loss for degradation of paper base phenol resin.

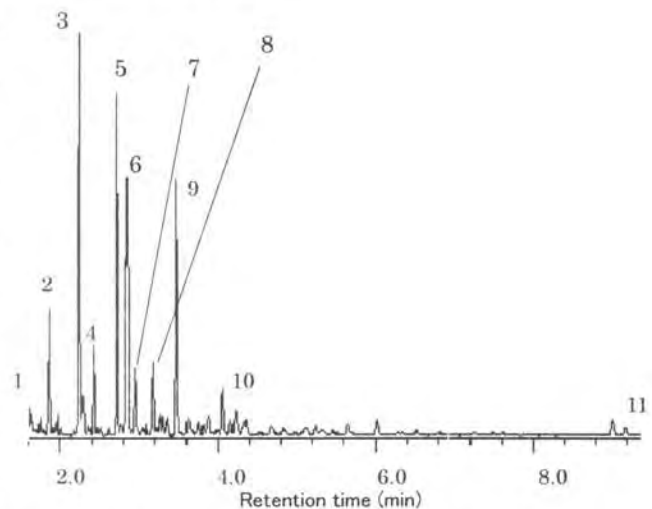


Fig.4 Gas chromatogram for the degradation products evolved from paper base phenol resin collected on the hexane trap. [1:toluene 2:m-xylene 3:phenol 4:trimethylbenzene 5:o-cresol 6:p-cresol 7:bromophenol 8:dimethylphenol 9:xylene 10:trimethylphenol 11:xanthene]