

1-12 液相分解によるテトラブロモビスフェノール A の分解 および脱臭素化反応

産業技術総合研究所、エネルギー利用研究部門、炭化水素循環・利用研究グループ
○加茂 徹、近藤康彦、小寺 洋一、櫛山 暁

【要旨】 家電や電子機器の筐体や基板等に難燃剤として多用されているテトラブロモビスフェノール A (TBBA) をエポキシ樹脂共存下でテトラリン、*t*-デカリン、シクロヘキサノール中で液相分解し、各反応条件下における臭素系難燃剤の反応挙動を検討した。反応温度 300℃において、TBBA およびエポキシ樹脂はテトラリン中では容易に分解したが、*t*-デカリンやシクロヘキサノール中では液体生成物の収率は約 50%、20%程度であった。TBBA の反応では C-C 結合開裂および脱臭素化の 2 つの反応が観測され、その割合は溶媒や共存物質の有無によって大きく影響されることが明らかにされた。

1. 緒言

家電リサイクル法では、金属やガラス等の無機材料の回収・再利用が主な目的であるため、リサイクル率が 50~60%程度と比較的低い値が設定されており、現状では筐体や基板等のプラスチックの大部分は埋め立てあるいは焼却されているに過ぎない。現在、ヨーロッパでは WEEE (Waste Electric and Electronic Equipment) 指令が法制化の段階にあり、ほとんど全ての電気・電子製品を対象に 80%~90%程度の高いサイクル率が課せられようとしている。

当研究グループでは、これまで液相分解法を利用してポリ塩化ビニル(1)、フェノール樹脂等(2)の分解技術を開発しており、この技術を利用して廃家電や廃電子機器から有用な資源を分離・回収し、有害なハロゲンや重金属を除去するための処理システムを構築することを検討している。本研究では、家電・電子機器の基板および難燃剤として広く使用されているエポキシ樹脂および TBBA を対象に、液相分解条件下における反応挙動を検討した。

2. 実験

実験には、アルドリッチ社製のエポキシ樹脂および TBBA を使い、溶剤にはテトラリン、*t*-デカリン、シクロヘキサノールを使用した。反応は TBBA (8g) に溶剤 (50g)、あるいは TBBA (8g) とエポキシ樹脂 (8g) に溶剤 (50g) を加え、容量 200cm³ の電磁攪拌式オートクレーブを用いて反応温度 200℃~440℃、反応圧力 (窒素初期圧) 4.0Mpa、反応時間 60 分の条件下で行った。反応後、気体生成物を蒸留水で洗浄して臭化水素を除去し、気体生成物および臭化水素をガスクロマトグラフおよびイオンクロマトグラフで分析・定量した。オートクレーブから取り出した生成物を減圧下で蒸留し、液体生成物と減圧蒸留残渣に分離した。蒸留における二次的な反応を避けるため、蒸留は反応温度より 50℃低い温度あるいは 330℃のいずれか低い温度で行った。留出した液体生成物に対しては、GC, GC-MS, GC-AED で分析し、臭素化合物の同定・定量を行った。

3. 結果と考察

エポキシ樹脂と TBBA の混合物をテトラリン、*t*-デカリン、シクロヘキサノール中で液相分解した場合の生成物の分布を図 1 に示す。テトラリン中では、液体生成物の収率は反応温度 300℃

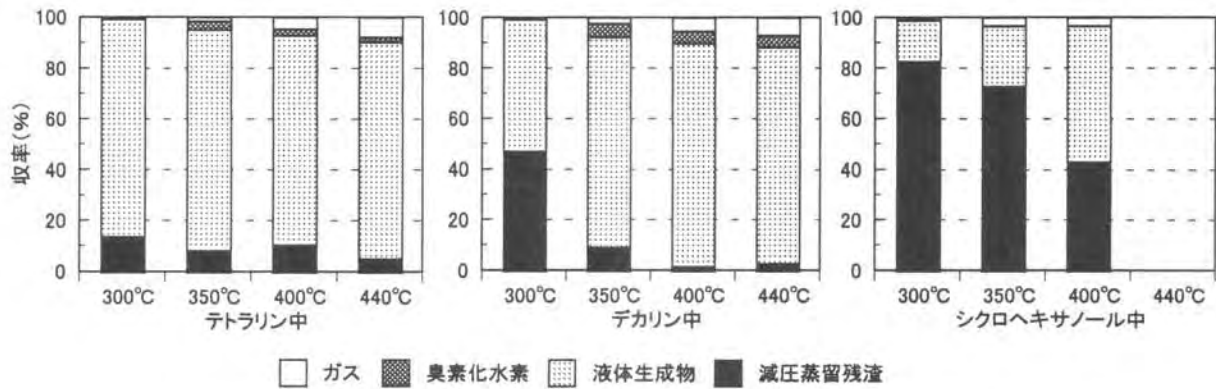


図1 エポキシ樹脂とTBBAの混合物を液相分解した場合の生成物分布

で80%以上であり、大部分のエポキシ樹脂やTBBAは容易に分解した。これに対してt-デカリン中では、反応温度が低い場合に液体生成物の収率は50%程度に過ぎなかった。テトラリンは300℃付近ではt-デカリンと同様に水素供与性を有さないことから、溶媒と基質との相互作用が分解反応に大きな影響を与えていることが示唆された。シクロヘキサノールを溶媒として用いた場合、臭化水素は全く発生せず、液体生成物の収率は300℃で20%程度であった。300℃以上ではシクロヘキサノールは脱水反応によってシクロヘキセンに転換されており、このシクロヘキセンの2次的な付加によって液体生成物の収率が他の溶媒に比べて著しく低いと考えられる。

TBBAを単独、およびエポキシ樹脂共存下で液相分解した場合における気体および液体生成物中の臭素化合物の分布を図2に示す。臭素化合物としては、TBBAのC-C結合が開裂して生成されるフェノールやイソプロピルフェノールの臭素化誘導体と、臭素の脱離および移動によって生成される臭化水素や臭素化された溶剤が観測された。TBBAを単独で反応させた場合、C-C結合の開裂には溶媒種の影響はあまり認められなかったが、脱臭素反応や臭素の移動に対しては溶媒種によって分布が大きく異なり、テトラリン中では臭化水素、デカリン中ではほとんど検出されず、シクロヘキサノール中ではプロモシクロヘキサンが生成した。エポキシ樹脂を共存させた場合、液体生成物中の臭素化合物量が減少し、減圧蒸留残渣へ多くの臭素が移動していることが示唆された。講演では、減圧蒸留残渣の分析結果も加え、液相分解における臭素化合物全体の分布および反応挙動について考察する。

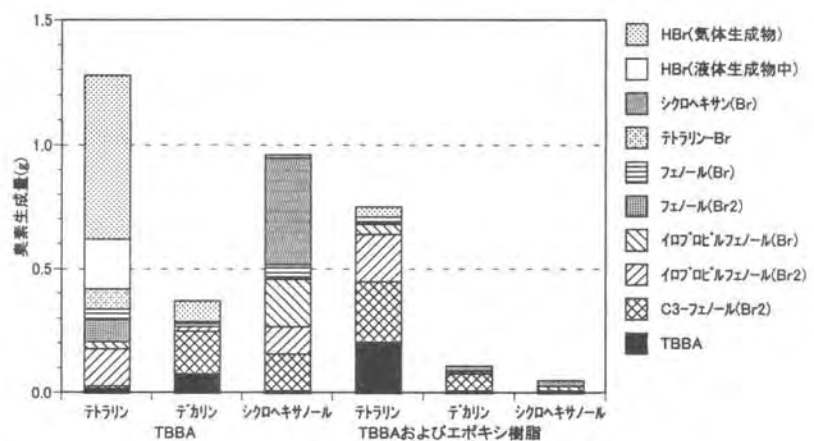


図2 気体および液体生成物中の臭素化合物の分布(300℃)

4. 参考文献

- 1) T.Kamo, Y.Sato Preprint, ACS 214th National Meeting (LasVegas) 42(4) 1014(1997).
- 2) Y.Sato, Y.Kodera, T.Kamo Energy & Fuels, 13,364(1999)