

1-4

N₂気流下における紙・フェノール積層板の熱分解挙動解析

(東北大院工) ○古沢正明・吉岡敏明・内田美穂・奥脇昭嗣

TG-MSを用い紙・フェノール積層板の熱分解に伴う重量変化と分解生成物のその場解析を行い、さらに捕集した分解生成物の観点からも分解挙動について検討した。その結果、第一段階(40~280℃、6%)付着水の揮発、樹脂中の未反応フェノール揮発に起因する重量減少、第二段階(~370℃、35%)では基材である紙の熱分解、フェノール樹脂の縮合、主鎖解裂に起因する重量減少、第三段階(~800℃、65%)は樹脂の炭化に起因する重量減少が起こることが明らかとなった。さらに、含有臭素は800℃までの熱分解で約85%が臭化水素、約12%が臭化フェノール類として生成し、残渣中には0.006%残存することが明らかに出来た。

1. 緒言

本年4月から施行された「家電リサイクル法」、加えて「資源有効利用促進法」の施行に伴い電子機器製品のリサイクルが不可欠なものとなっている。今後、更なる廃棄量の増加、リサイクル率の向上が予測され、リサイクル技術の早期確立が求められている。中でもTV、PCの筐体やプリント基板などの部分には、安全性を高めるため難燃性プラスチックが使用されており、難燃剤として臭素系難燃剤が多く使用されている[1]。この臭素系難燃剤は、燃焼時に有害物質を発生することから、通常の焼却処理が困難となっており、再資源化を念頭においた熱分解挙動を明らかにすることは重要である。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-MSを用いて紙・フェノール樹脂積層板の熱分解挙動、さらに難燃剤として含まれる臭素の熱分解挙動を検討した。

2. 実験

試料は、難燃剤としてテトラブロモフェノール A(TBBA)を含む紙・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システムを用い、窒素流通下(50ml/min)50℃~800℃の温度範囲で昇温速度 10℃/min で熱分解した。生成した熱分解物ガスは種々の溶媒トラップを用いて捕集し、IC、GCを用いて定性・定量した。また、TGを用いてHe流通下、試料を白金皿に載せ、昇温速度 10℃/min で40~1000℃まで熱分し、それに伴う重量変化を測定した。さらにキャピラリーをTG炉心出口部からMSへ導入することでTG-MSとし、分解生成物のマススペクトルをその場解析した。

3. 結果と考察

〈試料の重量変化〉 Fig.1に各試料の熱分解におけるTG曲線とDTG曲線を示す。これより紙・フェノール積層板は、40℃から徐々に分解し初め、280℃までの第一段階で6%重量減少し、第二段階で370℃まで38%重量減

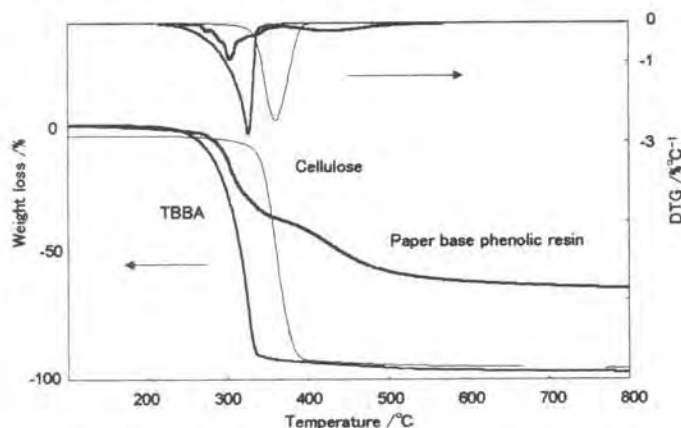


Fig.1 TG and DTG curves of each sample at 10°C/min.

少する。更に 800°Cまで約 65%の重量減少をする三段階で進行し、約 35%の分解残渣を生じる。DTG 曲線において 270°C、300°C、および 430°Cの 3つのピークが観測されたことから紙・フェノール積層板の熱分解は三段階で進行することが確認できた[2]。TBBA では、190°C~350°Cまでに 91%、更に 1000°Cまでに 97%重量減少する二段階で進行することが明らかになった。一方、cellulose は 40°Cから分解が始まり第二段階が始まる 260°Cまでに 5%、1000°Cまでに 96%の重量減少をすることが明らかとなった。

〈分解生成物の生成挙動〉 Fig.2 に TG-MS を用い、紙・フェノール積層板の熱分解生成物をもその場解析したマススペクトルの温度変化を示す。また、同様に TBBA 及び Cellulose について熱分解生成物をもその場解析した。これより、紙・フェノール積層板の第一段階では、樹脂に付着した水 (m/z 18)の揮発、及び樹脂中の未反応フェノール(m/z 94)の揮発に起因する重量減少が確認できた。第二段階では、基材である紙

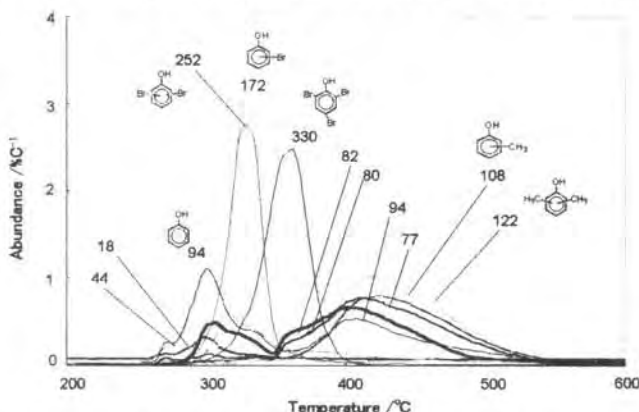


Fig.2 Mass monitoring of the molecular ion peaks of the major products during the thermal degradation of paper base phenolic laminate at 10°C/min.

の熱分解、またフェノール樹脂の縮合反応により水、二酸化炭素が生成する。さらに、主鎖解裂によりフェノール、臭化フェノール類に起因する重量減少が起こると考えられる。一方、臭化水素(m/z 80,82)については、他分解生成物からのフラグメントイオンの影響を受けているが、380°C付近の m/z 80, 82のピーク肩だけが他のフラグメントイオンの影響を受けておらず、この温度域が臭化水素の生成温度と考えられる。加えて、TBBA の TG-MS 測定において 300°C~700°Cで臭化水素の生成が確認されており、同様に紙・フェノール積層板においても 800°C付近まで臭化水素は生成するものと考えられる。一方、370°Cから始まる第三段階では、炭化に伴いフェノール誘導体やアルキル芳香族化合物の生成に起因する重量減少が起こると考えられる。分解生成物のその場解析の観点からも紙・フェノール積層板の熱分解は三段階で進行することを明らかにした。

〈臭素のマスバランス〉各温度(400°C、600°C、800°C)で紙・フェノール積層板を熱分解し、生成する臭素化合物を捕集定量し、含有臭素量に対して脱臭素率を求めた結果を示す。これより 800°Cまで熱分解することで含有臭素は臭化水素として約 85%、臭化フェノール類として約 12%回収でき、800°Cまで熱分解することで残渣中には 0.006%しか臭素が残存しないことが確認できた。また、臭化水素は 800°Cまで生成し続けることも明らかに出来た。

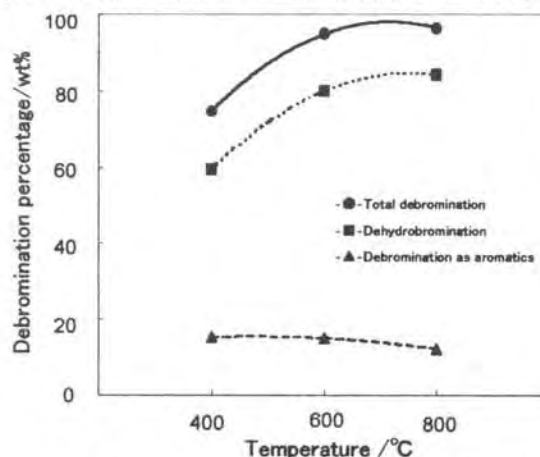


Fig.3 Debromination percentage in paper base phenolic laminate at each temperature.

参考文献

[1]N.Menad, B.Bjökman, E.Allain, *Resour. Cnserv. Recycl.*, **24**,65(1998).

[2]T.,shimamura, K. Kitagawa, *Proceedings of the 1st ISFR*,153-156(1999).