

各種プラスチック中に含有する 臭素系難燃剤の迅速抽出

○加茂 徹* (産業技術総合研究所)

赤石直也、呉蓓莉、足立真理子、中込秀樹 (千葉大学)

【要旨】プラスチック中に含まれている臭素系難燃剤を迅速に識別・定量するため、プラスチックを溶媒中でいったん可溶化した後、生成物をマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS)で測定する新しい分析装置の開発を検討した。テトラブロモビスフェノール A(TBBA)やデカブロモジフェニルエーテル(decaBDE)の脱臭素化反応は 300°C以下ではほとんど観測されなかった。デカリン、テトラリン、クレゾール、デカノールを溶媒として用いた場合にエポキシ板は 300°C30 分でほぼ完全に可溶化され、特にクレゾールやデカノール中では固体残渣の発生を低く抑制することができた。

【緒言】 人体中のポリブロモジフェニルエーテル(PBDE)の残留濃度が近年増加していることが報告され、テレビ等の電気電子機器の筐体や基板および家具等に使用されている難燃剤が接触あるいは揮発によってハウスダストに移行することも観測されており、PBDE の暴露経路の解明と環境リスク評価および低減化対策が重要な課題となっている。また、RoHS 指令ではポリブロモジフェニル (PBD)と PBDE の 2 種の臭素系難燃剤が使用禁止されているが、適用除外となっている 10 臭素化体(decaBDE)と数多く存在する他の異性体の基本骨格は同一であるため、従来の分光学的手法で簡易識別することは困難であった。本研究では、各種の溶媒を用いてプラスチックを温和な条件化で分解・可溶化し、臭素系難燃剤を抽出してマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法で定量するための前処理法を開発する。本法を用いると臭素系難燃剤の識別・定量が飛躍的に容易になり、廃プラスチックのマテリアルリサイクルやケミカルリサイクルが促進されると期待できる。

【実験】 現在開発中である臭素系難燃剤の迅速定量分析装置の概要を図 1 に示す。本装置は、試料を極微小反応器を用いて溶媒中でプラスチックを可溶化させた後、生成物を数 10～数 100 ナノメートルのゲルマニウムドットを成長させた単結晶シリコン上に塗布し、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS)を用いて分析するもので、臭素系難燃剤だけでなくこれまで分析することが困難であった難燃剤のオリゴマーやプラスチックの中間生成物等を直接観測できる[1]。

可溶化実験では、約 5 ミリ角に切断したエポキシ樹脂片 20 g を 40 g の各種溶媒中、窒素初期圧 2.0Mpa、反応温度 200～440°C で 30 分間処理した。生成物を 200°C で 60 分間減圧蒸留して液体生成物を回収した後、減圧蒸留残渣をテトラヒドロフラン(THF)で 24 時間以上抽出し、固体残渣と THF 可溶成分に分離した。

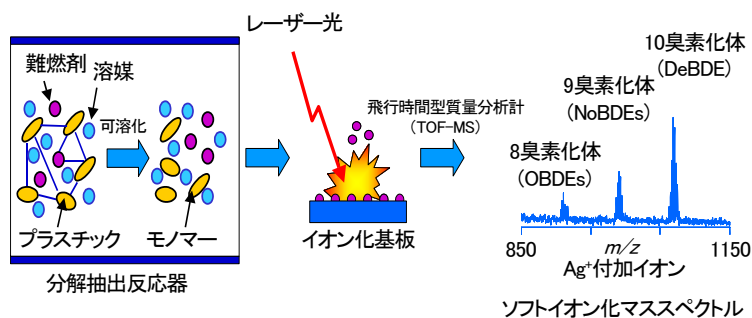


図 1 臭素系難燃剤の迅速定量分析装置の概要

【結果と考察】 テトラブロモビスフェノール A (TBBA)、decaBDE、ポリスチレン (PS)、およびエポキシ板を 10°C/min の昇温速度で 20~600°Cまで加熱した場合の重量変化を図 2 に示す。エポキシ板の熱分解は 320°C 付近から開始され、600°C では初期重量の 63% まで減少して 6% 程度が固体残渣となったと考えられる。エポキシ樹脂の難燃剤として利用されている TBBA はエポキシ基板の分解温度よりわずかに低い 310°C 付近で分解が始まり、350°C で初期重量の 27% まで重量が減少した。TBBA 中の臭素の重量割合はおよそ 60% であり、重量減少は主に脱臭素反応であることが示唆される。

テレビの筐体等に広く使用されている PS は 400°C 以上で分解が開始され、450°C 以上でほぼ完全に分解反応が完了した。PS の難燃剤として広く使用されている decaBDE は 390°C 付近で分解が始まり、脱臭素と共にジフェニルエーテル骨格も同時に分解していることが分かる。熱天秤を用いた実験結果から、TBBA の分析では 300°C 以下、deca-BDE の分析では 390°C 以下で可溶化処理しなければならない。

エポキシ板を各種溶媒中 300°C、30 分で処理した場合の生成物分布を図 3 に示す。エポキシ樹脂は、テトラリン等の水素供与性溶媒中 400°C 以上でビスフェノール A を中間生成物として最終的にイソプロピルフェノールやクレゾール類へ分解することが知られている[2]。

クレゾールやデカノール等のアルコール系溶媒を用いた場合、エポキシ樹脂から軽質な液体生成物への転換はほとんど観測されなかったが、固体残渣収率はそれぞれ 12% および 4% と低く、比較的低温

においてもエポキシ樹脂を可溶化でき、臭素系難燃剤を抽出するために適した溶媒と言える。

【まとめ】 プラスチックを分解して臭素系難燃材を抽出するためには、難燃剤自身の分解が無視できる 300°C 以下で処理しなければならない。エポキシ樹脂の可溶化は、炭化水素系溶媒でも可能であるが、クレゾールやデカノール等のアルコール系溶媒を用いた場合、軽質な液体生成物の収率は低い固体残渣の発生が抑制され、分析のための可溶化処理には適していることが明らかにされた。

【参考文献】

- 1) H.Sato, T.Seino, A.Yamamoto, M.Torimura, and H.Tao, CHEMISTRY LETTERS, 34(8), 1178(2005).
- 2) D. Braun, W.von Gentschow, A.P.Rudolf, Poly.Deg.Stab., 74, 25-32(2001).

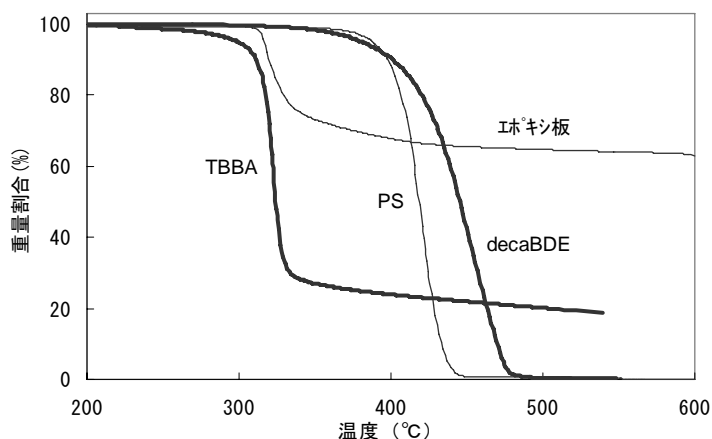


図 2 TBBA および decaDBE の熱分解における重量変化 (10°C/分)

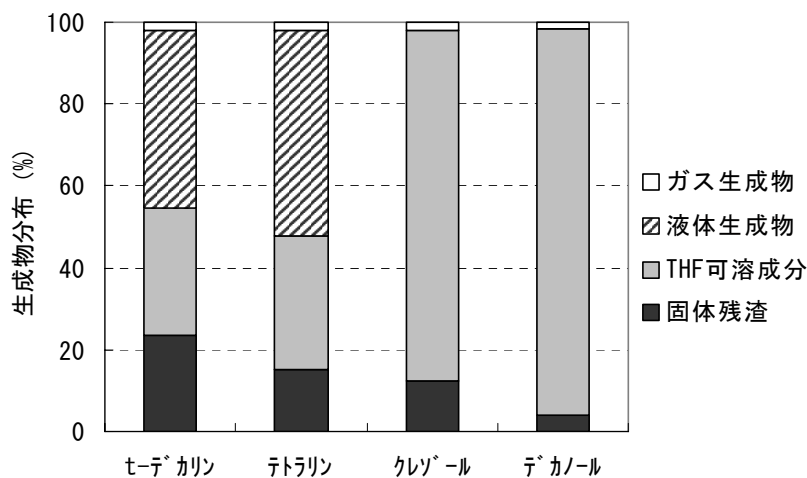


図 3 エポキシ板の可溶化処理における生成物分布 (300°C)