

エポキシ樹脂の可溶化に対する溶媒の効果

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】プリント基板を有機溶媒中で可溶化処理して銅や鉛等の重金属を分離・回収すると共に、回収したプラスチックを素材資源あるいはエネルギー資源として再利用するため、テトラリン、*t*-デカリン、メタノール、クレゾールおよびデカノール中、ガラスクロスエポキシ樹脂積層板の可溶化処理を反応温度 250~440℃反応時間 30 分で行った。エポキシ樹脂はテトラリンや *t*-デカリン等の炭化水素系溶媒中では 300℃以上で分解し、液体生成物やテトラヒドロフラン(THF)可溶化成分が生成した。一方、デカノール中では液体生成物はほとんど生成せず、300℃でほぼ完全に(THF)可溶化成分に転換された。

【緒言】テレビや冷蔵庫等の家電 4 品目に対して回収および再資源化の義務を課した家電リサイクル法は施行から約 5 年が経過し、当初目標とした 50~60%のリサイクル率を超えて高い実績を上げている。施行後 5 年目の見直し当たっては、EU における廃電気電子機器指令 (WEEE) を参考にしながら対象品目の拡大とリサイクル率の向上が図られると考えられている。家電のリサイクルでは、現在、銅やガラス等の無機材料を中心に再商品化が進められているが、リサイクル率を更に上げるには筐体や基板等のプラスチックのリサイクルに取り組まなければならない。一部のプラスチックについては、既にマテリアルリサイクルされているが、基板等の熱硬化性樹脂の大部分は埋め立て処理されているに過ぎない。

エポキシ樹脂は年間約 21.5 万トン生産され、基板や封止材に 5.8 万トン、塗料に 5.1 万トン、建材や接着剤に 3.5 万トン使用されている。エポキシ樹脂は硬化の際の収縮が小さく、接着性、耐熱性、耐薬品性が高く電気伝導度が低いため、テレビやパソコン等の電気電子機器の基板や封止剤として広く利用されているが、基板には銅が多く使用されているのでコース炉や高炉で処理することはできない。

本研究では、実際の電気電子製品の基板に使用されているガラスクロスエポキシ樹脂積層板を各種溶媒中で可溶化させ、各反応条件におエポキシ樹脂の挙動を検討した。

【実験】 試料として用いたガラスクロスエポキシ樹脂積層板の元素分析値を表 1 に示す。実験では、約 5 ミリ角に切断したエポキシ樹脂積層板 20 g に 40 g の各種溶媒を加え、体積 300 ml のオートクレーブを用い、窒素初期圧 2.0Mpa、反応温度 200~440℃で 30 分間可溶化処理した。生成物を 200℃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。

表 1 ガラスクロスエポキシ樹脂積層板の元素分析値

	C	H	N	diff	Ash	Br ^{注)}
エポキシ樹脂積層板	58.8	6.1	1.3	33.8	60.0	4.6

注) ガラスクロスを含んだ全体重量に対しての臭素の含有量

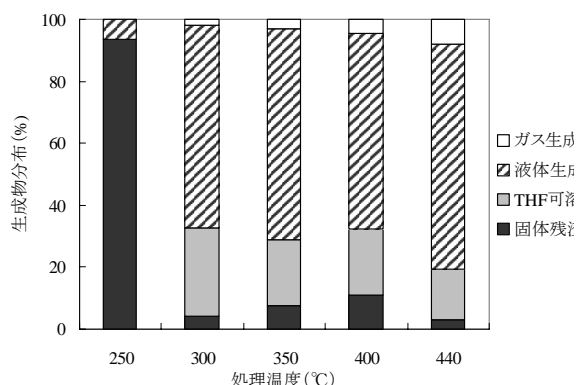


図1 テトラリン中でのエポキシ樹脂の可溶化

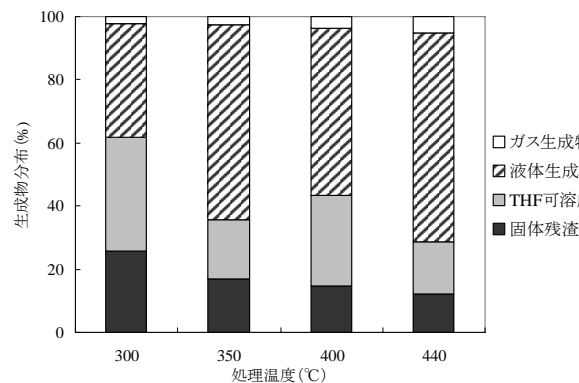


図2 デカリン中でのエポキシ樹脂の可溶化

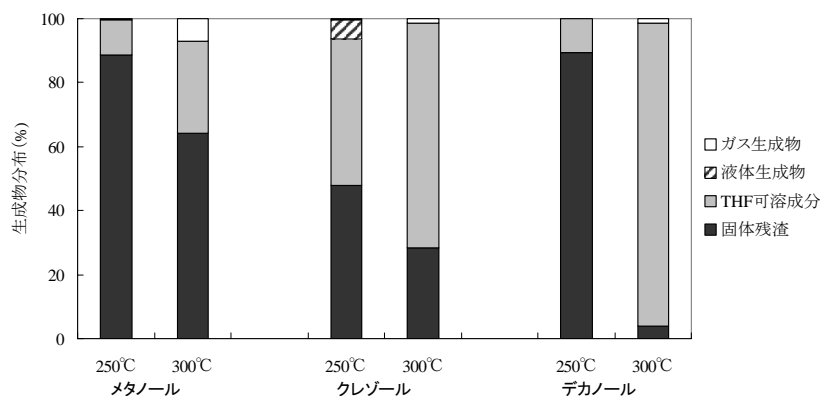


図3 各種アルコール系溶媒中でのエポキシ樹脂の可溶化

【結果と考察】 エポキシ樹脂をテトラリン中で可溶化処理した場合の生成物分布の温度変化を図1に示す。300°C以上の処理温度では、エポキシ樹脂は液体生成物やTHF可溶成分に分解され、固体残渣成分の収率は10%以下であった。反応温度が高くなるに従ってガス生成物の収率はわずかに増加したが、液体生成物、THF可溶成分および固体残渣の収率に顕著な変化は観測されず、また反応後の溶媒中にナフタレンもほとんど検出されなかった。エポキシ樹脂をテトラリン溶媒中400°C以上で熱分解すると、ビスフェノールAを経てイソプロピルフェノールやクレゾール類が生成することが報告されている [1]。すなわち、エポキシ樹脂からクレゾール類への分解反応には溶媒からの水素の供与が重要であるが、オリゴマー程度に分解する可溶化処理では溶媒からの水素供与はあまり重要ではなく、テトラリンはエポキシ樹脂と親和性が高い溶媒として働いていると考えられる。これに対してt-デカリンを溶媒として用いた場合、固体残渣の収率は反応温度が低くなるに従って増加し、温和な条件下でのエポキシ樹脂の可溶化に飽和炭化水素化合物は適していないことが示唆された (図2)。

アルコール系溶媒を用いた場合、エポキシ樹脂からの生成物分布は反応温度や溶媒種によって大きく依存し、300°Cでデカノールを用いた場合にはエポキシ樹脂から液体生成物はほとんど生成しないが、ほぼ完全にTHF可溶成分に転換させることができた (図3)。

【まとめ】 ガラスクロスエポキシ樹脂積層板を300°C程度の温和な条件下で可溶化させるには、溶媒としてテトラリンやデカノールが有効である。テトラリンを用いた場合には比較的多くの液体生成物が得られたが、デカノールを用いた場合にはエポキシ樹脂の大部分は重質なTHF可溶成分に転換された。

【参考文献】 1) D. Braun, W.von Gentzkow, A.P.Rudolf, Poly.Deg.Stab., 74, 25-32(2001).