

M-4-1 プリント基板用ノンハロゲン系エポキシ樹脂の崩壊法の試み

(神奈川大学理学研究科化学専攻) 西山 伊織 (Nishiyama Iori)

(神奈川大学理学研究科) 大石 不二夫

(日立化成工業株式会社) 柴田 勝司

(日立化成工業株式会社) 福澤 寿代

1) 目的 今後、多くの電化製品のリサイクルが、特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)などにより義務づけられることは必須である。多くの電子機器に使われているプリント基板のリサイクルが今、急務である。プリント基板は、ガラス布に浸漬させたエポキシ樹脂を硬化させることで、ガラス布と銅箔の他、種々の部材との強固な接着を可能にしている。熱硬化性であるエポキシ樹脂のリサイクルは非常に困難であるが、耐熱性、絶縁性を要求される材料として、社会的なニーズが非常に高い。共同研究者の柴田らは、ハロゲン系エポキシ樹脂を分解することで、部材間の接着を解き、ハロゲン系エポキシ樹脂のリサイクルの可能性を報告¹⁾している。しかしながら、焼却時のダイオキシン発生防止のため、臭素を含まぬノンハロゲン化が進んでいる社会的背景がありながら、ノンハロゲン系エポキシ樹脂を対象としたリサイクル技術の研究は進んでいない。本研究は、プリント基板に用いられ、急速に需要が伸びているノンハロゲン系エポキシ樹脂について、モデル化合物を対象に、常圧下における薬剤を用いた崩壊法の確立とその分解生成物の同定、さらに分解機構を推察し、ノンハロゲン系エポキシ樹脂の新しいリサイクル技術を築くための基礎研究である。

2) 方法 プリント基板用ノンハロゲン系エポキシ樹脂のモデル化合物を選定後、合成し、崩壊法に使用する薬剤を選択。モデル化合物の分解生成物の構造解析は、計算化学実験によるモデル化合物の分解シミュレーションと平行して行った。

3) 結果 3.1) モデル化合物 モデル化合物はノンハロゲン系エポキシ樹脂の主鎖の切断を目的に 1,3-diphenoxy-2-propanol(DPP)を選定し、合成した(Fig.1)。ノンハロゲン系エポキシ樹脂は主鎖と架橋部からなる三次元網目状構造であり、その構造の大半を主鎖が占めている。ノンハロゲン系エポキシ樹脂を分解するには主鎖構造の分解が有効である。

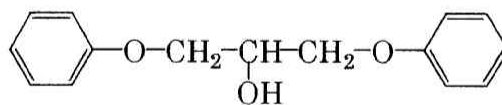


Fig.1 Chemical structure of the model compound (DPP).

3.2) 崩壊法に使用する薬剤の選択 崩壊法は、分解生成物を溶解するための溶媒と分解反応の開始剤を必要とする。溶媒は、エポキシ樹脂の溶解が期待できる、アミド系溶媒の中でも比較的沸点(202 °C)の高い *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)を選定し、140°Cで4時間、DPPの分解を試み、開始剤のスクリーニングテストを行った。DPPの分解生成物は、グラジエント高速液体クロマトグラフィー(G-HPLC)で確認した。開始剤は、アルカリによる分解が期待される水酸化物、エポキシ樹脂の架橋剤に使われるアミド、エポキシ樹脂の主鎖を合成する触媒に使用されるアルコキシド、強い還元性を持つ水素化物、その他、臭化物、塩化物、金属(単体粉末)、塩類から選定した。その結果、アルコキシドが、DPPの分解に有効な開始剤であることが確認された。エポキシ樹脂の主鎖を合成するために必要な触媒であるカリウムメトキシド(CH_3OK)を開始剤に使用することにより、主鎖合成の逆反応が生じたと推察される。また、DPPの分解が4時間までに頭打ちすることから、開始剤と、DPPの反応による分解が考えられた。

3.3) 崩壊法に使用する開始剤濃度 DPP の分解は、開始剤との反応により、進行すると考えられた。そこで、DPP 分解率(%)の開始剤濃度の依存性を調べ、効率的な DPP の分解条件を探った(Fig.2)。その結果、DPP 1 mol に対し、開始剤(CH₃OK)を 2 mol 添加した場合、8 時間後に DPP の分解率が 93.5%まで向上した。DPP に対する開始剤濃度を上げることにより DPP 分解率が向上することがわかった。DPP と開始剤の化学反応による、DPP の分解が生ずることを確認した。

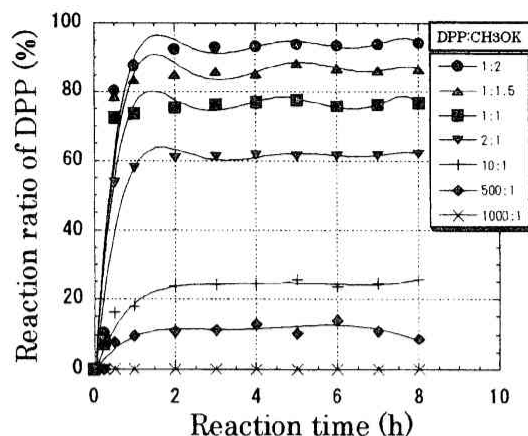


Fig.2 Changes in the reaction ratio of DPP with reaction time.

3.4) DPP 分解物の構造解析 3.4.1) 計算化学実験

計算化学実験は、半経験的分子軌道(MO)法プログラムとして MOPAC を用いた。開始剤である CH₃OK が解離したと仮定し、計算条件は、PM3、チャージを-1 とした。DPP とメキシイオンが反応する系での、反応初期と反応後の安定構造を求め、この安定構造から遷移状態の探索を行った。得られた遷移構造を元に、極限的反応座標(Intrinsic Reaction Coordinate ; IRC)計算により、反応初期と反応後の安定構造を結びつけ、反応機構を導いた。その結果、メキシイオンは DPP のヒドロキシル基に接近後、DPP のエーテル結合を切断し、フェノキシイオンを生成する反応経路が得られた。このことから、DPP の分解は、メキシイオンの置換反応により生ずることが示唆された。

3.4.2) DPP 分解物の構造解析 DPP 分解物の ¹H, ¹³C NMR の高積算測定(積算回数: ¹H;800 ¹³C;107000)の結果、NMP や DPP に帰属されるピークの他に、新しいピークを確認した(Fig.3)。そこで、計算化学実験で得られた予想分解物を参考に、市販品である試薬、1-methoxy-2-propanol (和光特級)、1-phenoxy-2-propanol (和光一級)と phenyl glycidyl ether(和光一級)を ¹H, ¹³C NMR 測定し、DPP 分解物と推察するピークと比較、検討した。その結果、1-methoxy-2-propanol と DPP 分解物のメキシ基に由来する化学シフトが重なった。これは、DPP 分解物中にメキシ基が存在することを意味する。このことから、計算化学実験で得られた見解と同様、DPP の分解は開始剤であるメキシイオンとの置換反応により、生ずる知見が得られた。

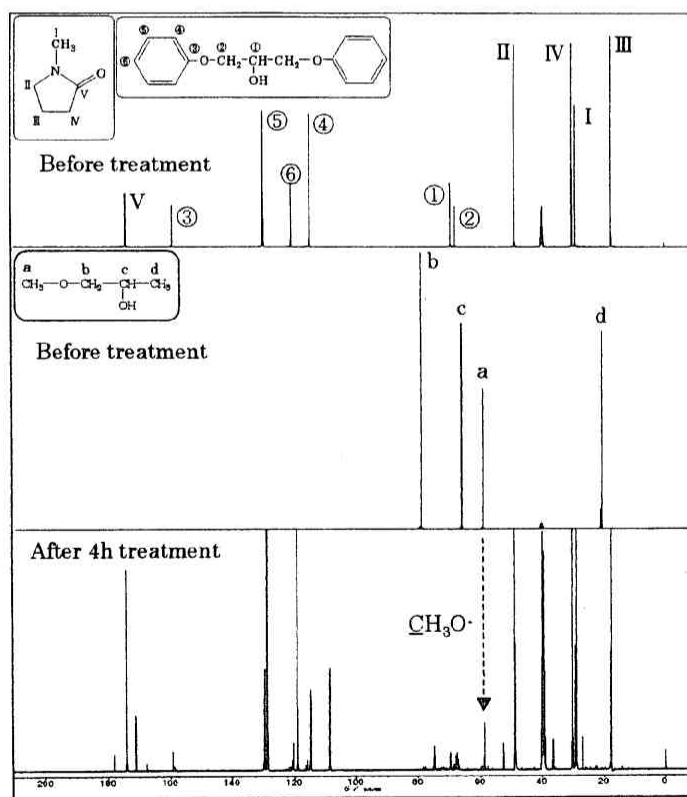


Fig.3 ¹³C NMR spectra of decomposition products.