

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510087

研究課題名(和文) NaOH/グリコールを用いた臭素系難燃剤含有耐衝撃性ポリスチレンの脱臭素処理

研究課題名(英文) Removal of decabromodibenzyl (DDB) from high impact polystyrene (HIPS), using a solution of NaOH in ethylene glycol (EG)

研究代表者

Grause Guido (Grause, Guido)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：60570017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では臭素系難燃剤(デカブロモジフェニルエタン)を含んでいる高衝撃性ポリスチレン(HIPS)がNaOH/エチレングリコールの溶液で脱臭素した。ボールミルを使用して、最高の実験条件(温度190℃、24時間、NaOH濃度0.5M)でHIPSの臭素容量が0.02%(200mg/kg)に減少した。ボールミルを使わずに同じ条件で半分の脱臭素率しか達していないが、両方は拡散に関係のある同じ反応機構で進まれて、約200kJ/molの活性エネルギーを示した。脱臭素した難燃剤は殆どHIPSの架橋結合を起こしたが、生成物はフェノール類を認めた。脱臭素したHIPSの温度安定性は増加し、物質循環の可能性を得る。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research was the debromination of high-impact polystyrene (HIPS) flame retarded with decabromodiphenylethane in NaOH/ethylene glycol solution. Using a ball-mill at the most efficient reaction conditions, 190 degree celsius for 24 h at a NaOH concentration of 0.5 M, resulted in a reduction of the bromine content to 0.02% (200 mg/kg) in the residual HIPS. Although without ball-milling only about the half of the debromination was achieved, the reaction proceeded in both cases by diffusion with an activation energy of about 200 kJ/mol. Even though the most of the flame retardant remained in the HIPS causing cross-linking after debromination, phenols were observed as degradation products of the flame retardant. The debrominated HIPS showed high thermal stability and might be reused by mechanical recycling.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：高衝撃性ポリスチレン デカブロモジフェニルエタン 難燃剤 ボールミル 脱臭素

### 1. 研究開始当初の背景

耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) を始めとしてテレビ、パソコン、冷蔵庫、などのケーシングのために大規模に使用されるプラスチックである。従って、廃電気電子機器 (WEEE) の留分中の主な高分子化合物である。可燃性を低減するために、一般に難燃剤の添加が必要である。現在には金属水酸化物またはリン酸塩に基づいての難燃剤が利用できる場合でも、臭素系難燃剤は依然として頻繁に使用されて、多くの家庭用機器で存在している。

循環系社会においては WEEE のプラスチック留分の有効物質循環修理が願わしい。しかし、調査は臭素系難燃剤が物質循環プラスチック中の汚染物質として家蔵中で戻ることが示されて、物質循環のために臭素系難燃剤を含んでいないプラスチックが望ましい。

### 2. 研究の目的

本研究では臭素系難燃剤によってデカブROMジフェニルエタン (DBDPE) 含有 HIPS が NaOH/エチレングリコール (EG) を使用して脱臭素する可能性を検討した。反応抽出という修理で強アルカリ性の条件を使用して DBDPE を脱臭素して、臭化物イオンと臭素系難燃剤を除いた HIPS を得て、生成物の検討の予定である。フラスコ及びボールミルでの反応はさまざまな温度 (150~190°C)、NaOH 濃度 (0~2M) 調べて、EG 溶液、残っている HIPS、などを適切なクロマトグラフィー法、熱重量分析 (TGA)、走査電子顕微鏡法 (SEM)、などで検討した。

### 3. 研究の方法

(1) 用いた HIPS のサンプルは 13wt% DBDPE を含んで、10wt%臭素含量にした。

(2) フラスコ及びボールミルでは同じ方法で HIPS の脱臭素をした。実験は HIPS 試料の 1g が NaOH/EG 溶液の 50mL を 24 時間で 150~190°C で反応した。溶液の試料 (0.1mL) は定期間隔で採取し、臭化イオンをイオンクロマトグラフィー (IC) によって分析した。

(3) 分析法は EG にとっては臭化イオンを IC で、難燃剤の分解性生物を高性能クロマトグラフィー・質量分析 (HPLC・MS) で分析した。

脱臭素系 HIPS は SEM、<sup>1</sup>H-NMR、FT-IR、元素分析で調べて、温度安定を TGA でしらべた。難燃剤を含んでいる HIPS はテトロヒドロフラン (THF) で溶けて、不溶性難燃剤を遠心分離によって除いて、メタノールで沈殿して、難燃剤抜き HIPS を得た。

### 4. 研究成果

(1) フラスコを使用して、150~190°Cでの

0.5M NaOH/EG 溶液中における反応温度の上昇に伴い脱臭素率は上昇することが図 1 に示す。150°Cでは 2.2%であって、190°Cで 24 時間で 43%になった。190°Cで NaOH を加えない場合、脱臭素は全く進行しなかつて、NaOH 濃度を 1M まであげても殆ど変化しなかつた。

ボールミルを使用して、150~190°Cでの 0.5M NaOH/EG 溶液中に反応温度の上昇に伴い脱臭素率は上昇し、150°Cでは 8%であった。190°Cで NaOH を加えない場合、脱臭素は全く進行しなかつた。NaOH 濃度の上昇に伴い脱臭素率は上昇し、0.5M で 98%に達した。しかし、1M では脱臭素率は 58%となり 0.5M の場合と比べて大きく低下した。

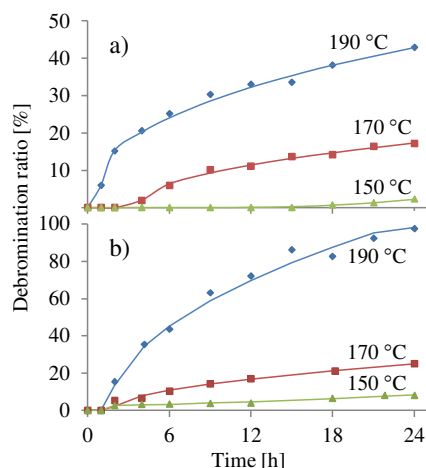


図1 脱臭素率: a)フラスコ、b)ボールミル。

24 時間に 190°Cでボールミルにより脱臭素をした HIPS は 0.02wt% (200mg/kg) の臭素含量を有した。図 2 は反応前及び反応後の資料を示す。HIPS はフラスコにじよって処理のとき初期の球形が変化しなかつた。しかしながら、脱臭素後の粒子は 10wt%の重量損失に小さくなるように出演した。ボールミルにより粉砕は脱臭素後の外観がより明白な効果がわかつた。粒子が変形し、泡のような形状に平坦化された。

図 3 は反応前の資料及びボールミルで脱臭素をした HIPS の FTIR を示す。脂肪族の CH 伸縮振動は 2850 及び 2920cm<sup>-1</sup> で観測されて、芳香族の CH 伸縮振動は 3024、3059、3082cm<sup>-1</sup> で観測された。1743、1802、1869、1940cm<sup>-1</sup> での平面倍音と組み合わせのバンドはモノ置換芳香環の存在を示す。C=C 伸縮振動は 1450、1493cm<sup>-1</sup> に存在した。芳香=CCH 面外変形振動が 694、748cm<sup>-1</sup> を観測された。DBDPE の存在に関連するピークは 1323cm<sup>-1</sup> での芳香族 C=C 伸縮振動及び 1141cm<sup>-1</sup> での非対称面内リングの変形振動しか観測しなかつた。脱臭素反応のともに HIPS に関するピークが変化しないから、HIPS の構造が変わらないことを考えている。しかし、3400cm<sup>-1</sup> の所で広いピークがフェノールの存在を示した。<sup>1</sup>H-NMR 及び <sup>13</sup>C-NMR

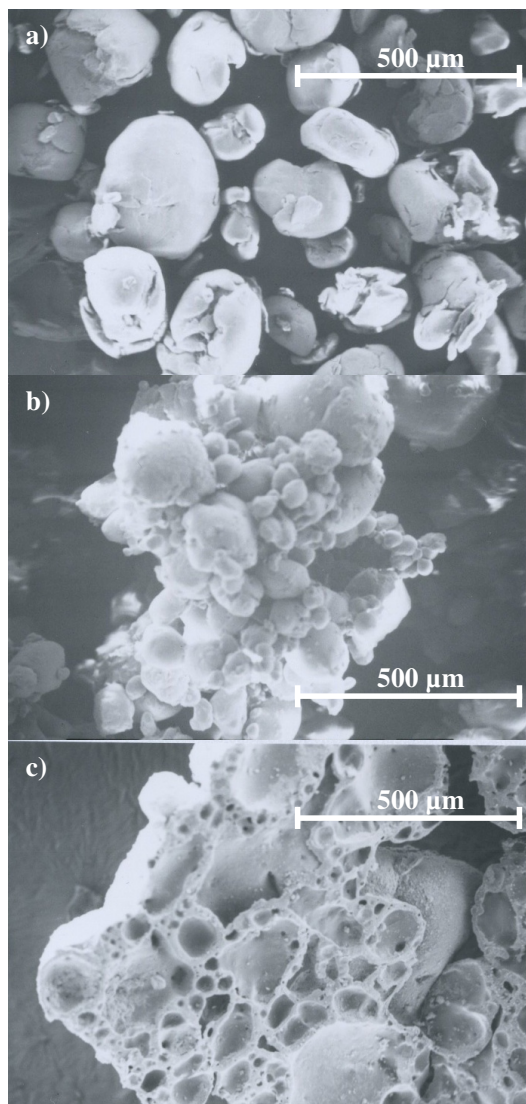


図2 HIPSのSEM写真: a)反応前のHIPS粉末、b)フラスコによって190°Cで脱臭素をしたHIPS、c)ボールミルによって190°Cで脱臭素をしたHIPS。

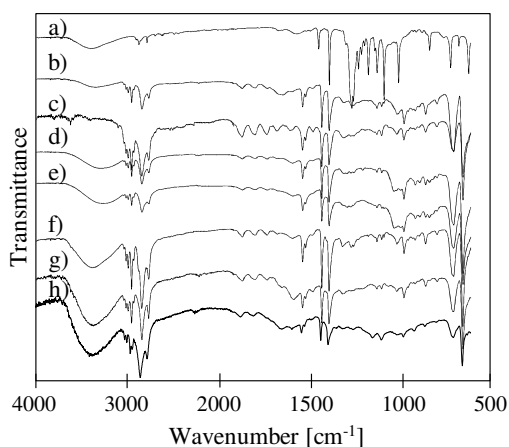


図3 反応前の資料及びボールミルでの脱臭素のHIPSのFTIR: a)DBDPE、b)反応前のHIPS、c)難燃剤を除いたHIPS、d)HIPS 3時間の反応、e)HIPS 6時間の反応、f)HIPS 24時間の反応、g)可溶性の脱臭素HIPS、h)不溶性の脱臭素HIPS。

も特徴的な変化を示していなかった。

ガスクロマトグラフィーでのEG分析で難燃剤の生成物が認められていないので、性生物は300°C以下で揮発しないことがわかった。HPLC-MSでEG溶液を分析して、様々なジフェニルエタン・ジヒドロフェナントレン・フェナントレン構造の臭素基・ヒドロキシ基につけている生成物を特定した。臭素化物イオンに加えて、微小な部分が臭素系有機性生物としてEG溶液に溶けていた。

(2) DBDPEを含んでいるHIPSがNaOH/EG溶液を使用して脱臭素されたとき、活性化エネルギー、頻度因子、反応次数及びという反応動力のパラメータが決定された。この目的のためには、EG溶液中の臭化物イオン濃度が様々な反応時間と温度で同定されて、22運動モデルに装着した。それぞれのフラスコとボールミルのため、反応動力のパラメータが計算されて、拡散に関するモデルとして三次元拡散が認められ(表1)、球状粒子に対応する(図2)。ボールミルにとって時々一次元拡散も認められたことは泡のような形状に対応した。

表1 脱臭素反応次数: べき法則 (P2/3、P4)、位相境界制御された反応-請負球 (R3)、二次反応 (F2)、三次反応 (F3)、アブラミ-エロフェーエフ (A3、A4)、一次元拡散 (D1)、二次元拡散 (D2)、三次元拡散-Jander (D3)、三次元拡散-Ginstling-Brounshtein (D4)

Flask			
Temperature [°C]	NaOH concentration [mol L <sup>-1</sup> ]	Kinetic model <sup>a</sup>	Regression coefficient <i>r</i> [-lg(t - <i>r</i> <sup>2</sup> )]
150	0.5	A3 (A4, P4)	5.58
170	0.5	D3 (D4, D2)	2.28
190	0	-	-
190	0.1	D3 (D4, D2)	2.19
190	0.25	D3 (F3, D4)	1.82
190	0.5	D3 (D4, D2)	2.14
190	1.0	D3 (D4, D2)	2.72
190	2.0	D1 (P2/3, F2)	2.32
Ball mill			
Temperature [°C]	NaOH concentration [mol L <sup>-1</sup> ]	Kinetic model <sup>a</sup>	Regression coefficient <i>r</i> [-lg(t - <i>r</i> <sup>2</sup> )]
150	0.5	P4 (A4, A3)	1.81
170	0.5	D1 (D2, D4)	2.62
190	0	-	-
190	0.1	D3 (D4, D2)	2.21
190	0.25	F3 (D3, D4)	2.24
190	0.5	D1 (R3, P2/3)	1.62
190	1.0	F3 (D3, D4)	1.67

<sup>a</sup> in parentheses: the second and third best fits

両方のプロセスでのほぼ同じ活性化エネルギーが発見された: ボールミル用で207kJ/molとフラスコ用で201kJ/mol。それで処理方法は飯能機構に影響を及ぼさなかったことは明らかである。頻度因子はフラスコの  $1.2 \times 10^{18} \text{min}^{-1}$  からボールミルの  $1.5 \times 10^{20} \text{min}^{-1}$  に100倍で上昇されて、ボールミル用でNaOH/EG溶液及び難燃剤を有するポリマーでの接触が脱臭素化の進行が向上された。

(3) TGA 測定では難燃剤の存在は HIPS の熱安定性を減らしたことがわかった (図 4)。難燃剤を含んでいる HIPS (HIPS-DBDPE) と難燃剤を除いた HIPS (extracted HIPS) の両方は 2wt% の残渣物を残した。脱臭素後の HIPS (debrominated HIPS) の熱安定性は有意に高まった。開始温度 (5wt% 重量損失) は HIPS-DBDPE の 344°C から脱臭素後の HIPS の 392°C まで上げて、難燃剤を除いた HIPS (371°C) より熱安定性が高かった。HIPS-DBDPE の分解は差動熱重量曲線 (DTG) で二つの最大値を進行し、低音側の最大値が難燃剤の分解を示し、高温側の最大値が難燃剤の枯渇後の HIPS の分解を示す。脱臭素処理後では低音側の最大値が無くなって、高温側の最大値にのみ同じ温度 (HIPS-DBDPE は 429°C、脱臭素後の HIPS は 431°C) で残した。難燃剤を除いた HIPS の最大値 (415°C) はわずかに低かった。HIPS-DBDPE に対して脱臭素その HIPS は 8.4wt% の残渣を残した。脱臭素の HIPS から抽出された HIPS はよりもわずかに低い熱安定性を示した。また、抽出された脱臭素化 HIPS からの残渣物が 17wt% に増加した。難燃剤の熱分解からの生成物は架橋剤として使用して、熱安定性を増大させ、熱分解中に炭化させた可能性である。

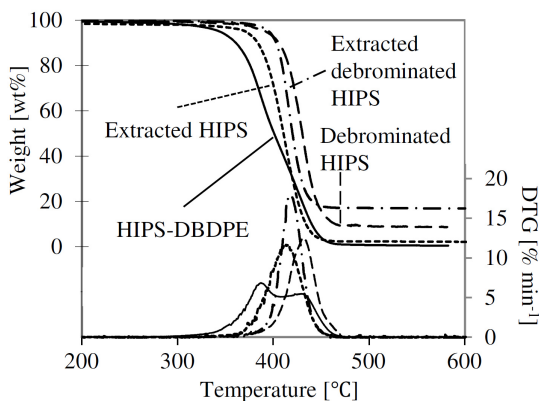


図4 反応前及び反応後のHIPS類のTGA。

(4) EG 溶液を HPLC-MS によって分析すると、様々の臭素系有機物を発見した。臭素基はヒドロキシル基または水素基に対して交換された。図 5 は反応スキームを示す。脱臭素系ジフェニルエタン類②が見つげなかったが、ジフェノールエタン構造で臭化水素が脱離して脱臭素系ジフェノールエテン類③が得られた ( $C_{14}H_9Br_3O_2$ ,  $m/z=446$ ;  $C_{14}H_8Br_4O_2$ ,  $m/z=524$ ;  $C_{14}H_7Br_5O_2$ ,  $m/z=602$ ;  $C_{14}H_6Br_6O_2$ ,  $m/z=680$ )。また、フェナントレン④は閉環することにより得られた ( $C_{14}H_8Br_2O$ ,  $m/z=350$ ;  $C_{14}H_8Br_2O_2$ ,  $m/z=366$ )。ジフェノールエテンは二量化に行き、テトラフェニルブテン⑤が得られた ( $C_{28}H_{18}Br_6O_2$ ,  $m/z=860$ ;  $C_{28}H_{19}Br_5O_{14}$ ,  $m/z=974$ ;  $C_{28}H_{18}Br_6O_{14}$ ,  $m/z=1052$ )。臭化水素の脱離でジフェナントレン⑥が得られた ( $C_{28}H_{13}Br_5O$ ,  $m/z=760$ ;  $C_{28}H_{12}Br_6O$ ,

$m/z=838$ )。

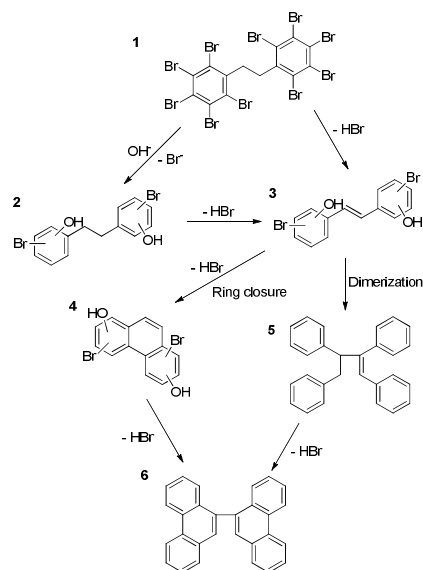


図5 デカブロモジフェニルエタン①構造の変化: のナプロモヒドロキシルジフェニルエタン②、のナプロモジフェニルエテン③、フェナントレン④、テトラフェニルブタン⑤、ピフェナントレン⑥。

(5) NaOH/EG を利用して 190°C での DBDPE を含有する HIPS の脱臭素化は高い脱臭素化率となった。具体的にはボールミルがポリマーマトリクスから臭素を除去するため適切で温和な方法であることがわかった。修理後の HIPS は NMR、FTIR、色、などによって変化の兆候を示さなかった。TGA によって HIPS が優れた熱安定性をゆうすることが明らかになった。EG 溶液の HPLC-MS 分析は臭素の大半がヒドロキシル基によって置換されて、部分的に水素によって置換されたことを示した。閉環によりフェナントレン及び 9,10-ジヒドロフェナントレンの構造が脱臭素反応の生成物として形成した。TGA によってわかった脱臭素した HIPS の分解中に高い残渣形成及び FTIR スペクトルで示したヒドロキシル振動は DBDPE の骨格がポリマーマトリクスに結合され、HIPS を離れていないことを示唆している。

DBDPE を除去した HIPS はマテリアルリサイクルに適しているかもしれない。EG 溶液の GC 分析は難燃剤分析生成物が揮発しにくい挙動を示した。これは蒸留によって精製している EG を採取する可能性がある。臭素は EG 溶液で離れた NaBr から回収される可能性がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

〔学会発表〕（計 4 件）

① Guido Grause, Hisatoshi Tanaka, Thallada Bhaskar, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Novel process for the removal of bromine from styrene polymers containing brominated flame retardants, Proceedings of 2013 International Symposium on Environmental Science and Technology, Dalian, Liaoning Province, China [2013.6.6].

② Guido Grause, Hisatoshi Tanaka, Thallada Bhaskar, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Removal of Brominated Flame-Retardants from High-Impact Polystyrene by Extraction in an Alkaline Organic Medium, The 12th Expert Meeting on Solid Waste Management in Asia and Pacific Islands (12th SWAPI), Tokyo, Japan [2013.2.27].

③ Guido Grause, Hisatoshi Tanaka, Tomohito Kameda, Toshiaki Yoshioka, Thallada Bhaskar, Removal of brominated flame-retardants from high-impact polystyrene by extraction in an alkaline organic medium, Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM'12), Seoul, Korea [2012.8.27].

④ H. Tanaka, G. Grause, T. Kameda, T. Yoshioka, Debromination of high impact polystyrene containing decabromodiphenyl ethane, 6th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR2011), Toledo, Spain [2011.10.6].

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

グラウゼ ギド (GRAUSE, Guido)

東北大学・大学院環境科学研究科・准教授

研究者番号：60570017