

プラスチック・炭素材・水素供与性溶媒系の熱分解過程における化学的相互作用

二村 森 (資環研)

プラスチック・炭素材・テトラリン混合系の熱重量分析過程で生成するガス状生成物の定量分析を行い、3者間の化学的相互作用について検討した。熱硬化性フェノール樹脂に活性炭やテトラリンを添加すると、CO₂の生成量が減少し、COとメタンの生成量が増加した。各ガスの生成温度領域も変化したことから、活性炭は熱硬化性フェノール樹脂の分子内水素移動を促進し、テトラリンは自身の水素を供与することによりCO₂の生成が抑制されたものと考えられる。

1. 序

近年、演者は難燃性プラスチックの水素化分解油化に関する研究を進めてきたが、廃プラスチックの実用的な水素化分解系を構築するためには、混合プラスチック系の分解特性や、プラスチックと炭素材・水素供与性溶媒との化学的相互作用に関する知見を簡便に得ることが必要となる。そこで水素供与性溶媒や炭素材触媒が混合プラスチックの分解特性に与える影響を熱重量分析により評価したところ、両者の添加効果がオートクレーブを用いた水素化分解実験の結果と良好な相関関係を示すことが明らかとなった¹⁾。今回は、プラスチックの熱分解過程で生成するガス状生成物の分布に及ぼす炭素材と水素供与性溶媒の添加効果について検討したので、報告する。

2. 実験

反応基質のプラスチックとしては、熱硬化性フェノール樹脂 (TSP)、熱可塑性フェノール樹脂 (TPP)、エポキシ樹脂 (EPO)、ABS樹脂 (ABS)、尿素樹脂 (URA) を用いた。各樹脂のキャラクタリゼーションを行うため、それぞれの ¹H (500 MHz) および ¹³C (125.7 MHz) NMR スペクトル (溶媒: DMSO-d₆) を JNM-LA500 により測定した。水素供与性溶媒として用いたテトラリンは市販特級品を常法により精製して用いた。触媒として使用した活性炭 (AC)、カーボンブラック (CB)、グラファイト (GRP)、メソカーボンマイクロビーズ (MC)、フラーレン含有スス (FS) 等は 6 mmHg、80°C で 2 時間脱気乾燥したものを用いた。上記樹脂類、水素供与性溶媒、炭素材の化学的相互作用に関するデータを取得する目的で、熱重量分析 (Shimadzu TGA 51) を行った。あらかじめ乳鉢上で所定量のプラスチック、溶媒、炭素材を混練して調製した試料を熱重量分析に供した。500 ml/min の窒素を 3 時間流して脱酸素した後、50 ml/min の窒素を流しながら、20 K/min の速度で昇温して試料の重量減少をモニターした。生成ガスは TGA 51 の下流で 100 ml のマグナムシリンジにて採取し、FID と TCD を備えた GC (Shimadzu GC-9A, Porapak Q + N, Molecular Sieve 13X) により、CO、CO₂、N₂O、メタン、エタン、エチレン、アセチレンの同時定量分析を行った。校正は上記物質を ~ 250 ppm 程度含む標準ガスを用いて行った。サンプリングに要する時間差を考慮して、反応温度-ガス生成曲線を求め、炭素材やテトラリンの添加効果を比較検討した。テトラリンの反応生成物は GC (Shimadzu GC-17A, FID, DB-1) で行った。

3. 結果と考察

図1に **TSP** の TG プロファイルに及ぼすテトラリンと **AC 1** の添加効果を示す¹⁾。それぞれの試料の分解過程で生成した CO_2 と CO の生成挙動を図2に示す。

TSP 単独の場合、 CO_2 は 708、954 K で発生量のピークを持つ二山分布を示した。 CO は 839、1008 K でピークを与えた。1173 K までの CO_2 と CO の生成比はほぼ 10:1 であった。これに対して **TSP - AC 1** 混合試料（重量混合比 10:1）では CO_2 生成のピーク位置に変化がないものの、総生成量が **TSP** 単独の場合に比べて 1/13 に減少した。 CO については **TSP** 単独の場合よりも低

温側から生成が認められるようになり、総生成量は **TSP** 単独の場合に比べて逆に 1.4 倍まで増加した。**TSP**-テトラリン-**AC 1** 混合系では、 CO_2 生成量のピークが 678、842 K と **TSP** 単独の場合よりも低温側にシフトし、総生成量でも **TSP** 単独の場合の値の 65% に減少した。 CO の生成についてはピークが 862 K まで低温側にシフトして、総生成量では **TSP** 単独の場合の 1.9 倍に増加した。テトラリンや **AC 1** を添加することで、**TSP** からの CO_2 生成反応が抑制され、相対的に CO の選択率が高くなった。**TSP** の分解生成物中、脂肪族炭化水素としてはメタンが主に得られ、 C_2 炭化水素は微量生成するにとどまった。

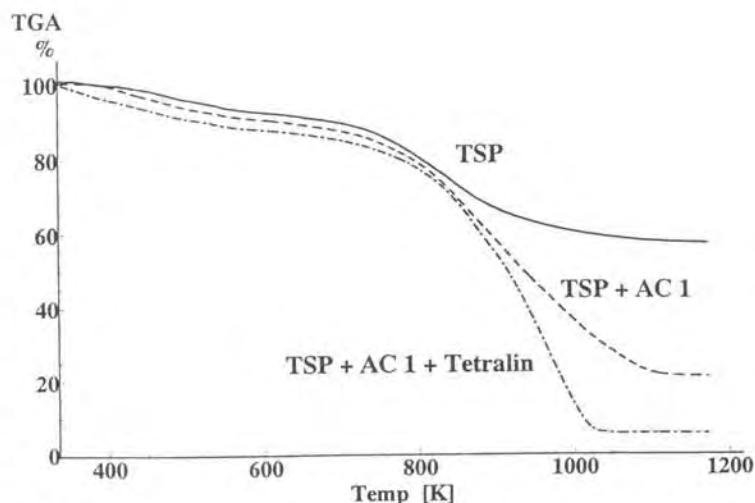


図1 **TSP** の TG プロファイルに及ぼすテトラリンと **AC 1** の添加効果

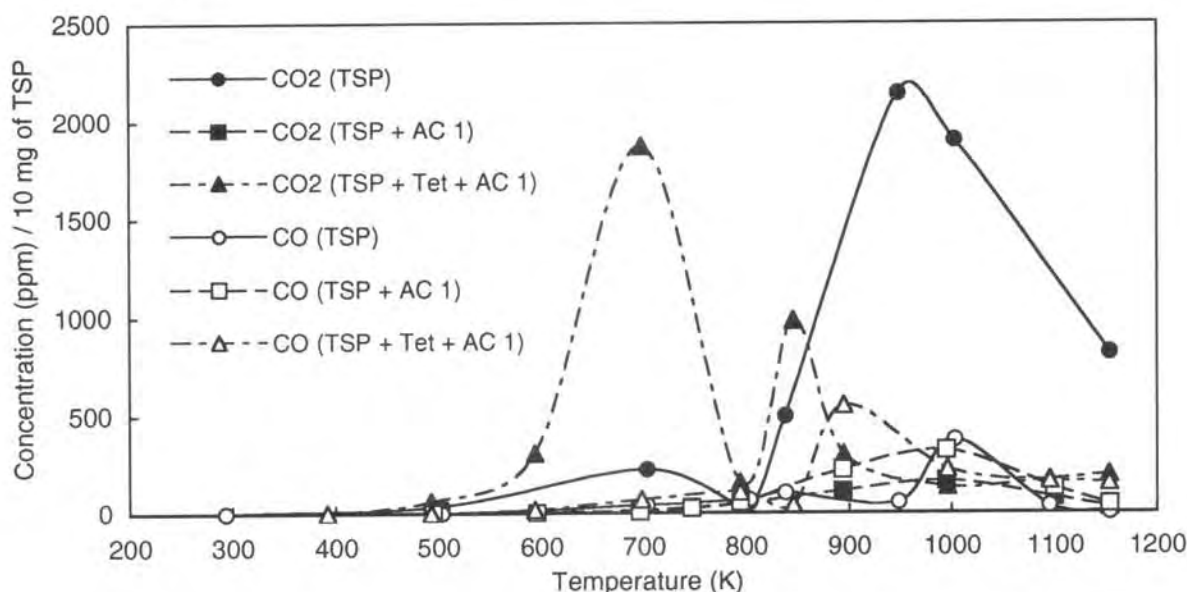


図2 **TSP** の熱分解における CO_2 と CO の生成挙動に及ぼす添加物の効果

文献

1) 二ヶ村 森、第8回日本エネルギー学会講演要旨集、吹田、pp. 111-114 (1999).