

# TG-MS によるポリ塩化ビニル熱分解挙動の その場解析

よしおかとしあき    あかまてつひろ    うちだ みほ    おくわきあきつく  
○吉岡敏明、赤間鉄宏、内田美穂、奥脇昭嗣（東北大院工・応用化学）

PVC の熱分解挙動を、重要変化に伴う分解生成物を TG-MS を用いてその場解析することにより解析した。その結果、PVC の熱分解は大きく三段階に分けて考えることができ、脱塩化水素は二段階で進むことがわかった。また、脱塩化水素とともにベンゼンもほぼ同時に生成することがわかった。また、各段階における分解の見かけの活性化エネルギーは、第一段階で 163kJ/mol、第二段階で 110~223kJ/mol および第三段階では 248kJ/mol であったことから、各段階における主分解はそれぞれ異なる機構で進むことが示唆された。

## 1. 序

ポリ塩化ビニル (PVC) の熱分解挙動の解析は、廃プラスチックのリサイクルにおいて重要な課題の一つであり、これまで脱塩素挙動の解析<sup>1-3)</sup> や各種分解生成物の定量が行われてきた<sup>4,5)</sup>。しかし、分解のどの時点でどのような化学種が生成するかは詳細に明らかではない。そこで、本研究では、PVC 粉末の熱分解による重量変化と生成物の同定を同時にしかも連続的に行うことができる TG-MS を用いて、PVC の熱分解挙動を検討した。

## 2. 実験

試料には PVC 粉末 (平均重合度  $1000 \pm 40$ 、平均粒径 0.1mm) を用いた。Fig.1 に TG-MS の装置構成を示す。TG を用いて、PVC 粉末 10mg を He100ml/min、昇温速度 0.5 から 40°C/min で 50 から 650°C まで熱分解し、重量変化から見かけの活性化エネルギーを小沢法により解析した。また、分解生成物は、250°C に保持された不活性処理ステンレス製キャピラリカラムを通して MS に導入し連続分析した。

## 3. 結果と考察

Fig.2 に各昇温速度における TG および DTG 曲線を示す。TG および DTG 曲線は昇温速度が大きくなるにつれて高温側にシフトし、400°C 以下において二段階で分解していることが

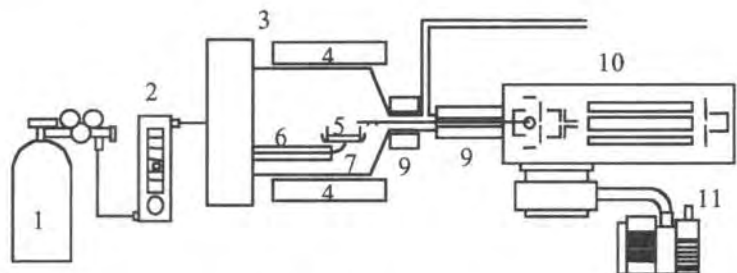


Figure 1. Experimental set up of the simultaneous thermogravimetry - mass spectrometry (TG-MS). [1:helium cylinder, 2:flowmeter, 3:TG, 4:furnace, 5:sample, 6:balance, 7:thermocouple, 8:inactivated capillary, 9:heater, 10:MS, 11:vacuum pump.]

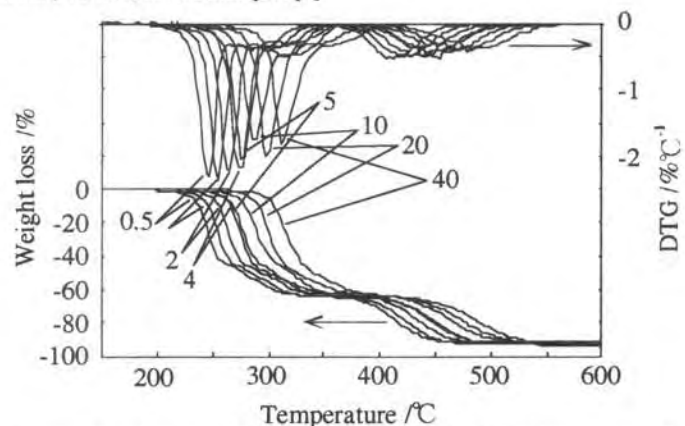


Figure 2. TG and DTG curves of PVC at heating rates of 0.5-40 °C/min.

分かる。これは、TG 曲線に示すようにでは分解率が 41~45%で変局点を持ち、PVC の熱分解は、分解率 45%以下、45~65%と 65%以上の三つの領域で顕著な重量減少を示すことから分かる。各段階における見かけの活性化エネルギーは、第一段階では 163kJ/mol であり、どの分解率においてもほぼ一定であった。しかし、第二段階においては最大で 223kJ/mol で分解率が高くなるにつれて 110kJ/mol まで徐々に低下した。また、第三段階では 248kJ/mol とほぼ一定の値であった。

650℃まで熱分解した結果、分解生成物の MS によるその場解析によって HCl 以外に約 30 種類の有機化合物が検出され、特に HCl ( $m/z=36$ )、ベンゼン (78)、トルエン (92)、スチレン (104)、キシレンまたはエチルベンゼン (106)、インデン (116)、インダン (118)、プロピルベンゼンまたはエチルメチルベンゼン (120) とナフレン (142) が顕著だった。

また、有機塩素化合物の生成は極微量であったため、本 TG-MS システムでは検出できなかった。Fig.3 に 4℃/min の時の TG-MS による PVC 分解生成物の選択イオンスペクトルを示す。HCl の生成は 220℃で開始し、約 370℃でほぼ終了した。また、280℃と 320℃の二つの領域に生成ピークが認められた。これは、脱塩化水素が二段階で進むことを明瞭に示す。

第一段階では脱塩化水素が主反応であるが、ベンゼンも同時に生成し、第二段階ではほとんど認められなかった。これは、Bockhorn<sup>6)</sup> や Blazso<sup>7)</sup> らが脱塩化水素とほぼ同じ領域でベンゼンが生成するとした結果を支持する。第一段階と第二段階の境界部では少量のナフタレンが生成し、第三段階ではベンゼンやナフタレン以外の芳香族炭化水素が主として生成した。

以上の結果より、PVC の熱分解は、第一段階と第二段階では脱塩化水素と同時にポリエーレン鎖が生成し、特に第一段階では同時にこのポリエーレン鎖が環化開裂しベンゼンを遊離する。一方、第二段階では生成したポリエーレンの環化が進むがほとんど開裂せず、第三段階において第一段階と第二段階で生成したポリエーレン鎖の非共役部が開裂すると考えられる。

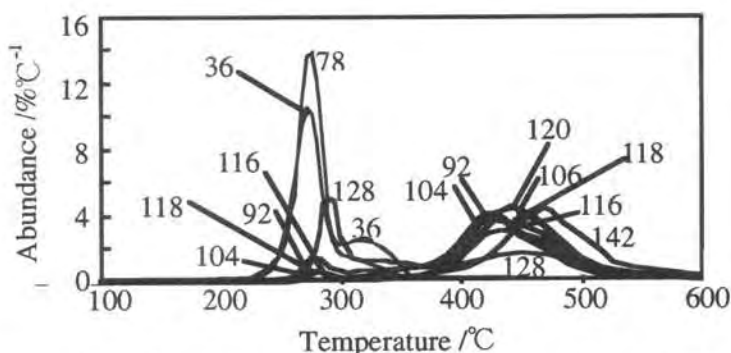


Figure 3. Selected Ion Chromatogram of the major products in the thermal degradation of PVC at 4 °C/min. [36:hydrogen chloride, 78:benzene, 92:toluene, 104:styrene, 106:xylylene or ethylbenzene, 116:indene, 118:indan, 120:propylbenzene or ethylmethylbenzene, 128:naphthalene, 142:methylnaphthalene.]

## 参考文献

1. R. Knumann and H. Bockhorn, *Comb. Sci. Tech.*, **101**, 285 (1994).
2. C. H. Wu, C. Y. Chang, J. L. Hor, S. M. Shih, L. W. Chen and F. W. Chang, *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 644 (1994).
3. R. Miranda, J. Yang, C. Roy, and C. Vasile, *Polym. Deg. Stab.*, **64**, 127 (1999).
4. I. C. McNeill and L. Memetea, *Polym. Degrad. Stab.*, **45**, 9 (1994).
5. I. C. McNeill, L. Memetea, and W. J. Cole, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 181 (1995).
6. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, P. Jakobstroer, and M. Kraus, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 97 (1999).
7. M. Blazso, and E. Jakab, *ibid.*, **49**, 125 (1999).