

# 1-3

## ポリ塩化ビニリデンの熱分解挙動

(東北大院工) 今井将吾・吉岡敏明・内田美穂・赤間鉄宏・奥脇昭嗣

PVDC の窒素雰囲気における分解生成物を詳細に定性し、種々の生成物を同定できた。定量分析結果から、HClが 72.2%、有機塩素化合物が 0.5%で、残渣は 26.5%となり全塩素分の 2.0%を含むことが分かった。

また、従来 PVDC の分解は 500℃までしか分析されなかったが、TG-MSを用いて 800℃まで分解することにより、塩化水素は 550℃付近にも小さなピークを持つことが分かった。

### 1. 緒言

ポリ塩化ビニリデン(PVDC)は、年間生産量がプラスチック全体の 0.5%と少ないものの、主に使い捨ての食品包装用のラップフィルムとして用いられているため、プラスチック全体の塩素廃棄量の 30%を占めている。その他プラスチックの化学リサイクル過程において脱塩素処理は必要不可欠であるが、熱分解過程での脱塩化水素挙動は詳細に明らかにされていない。本研究では、不活性雰囲気下で 800℃まで熱分解し、生成物の挙動を詳細に分析した。

### 2. 実験

石英製管型反応器を用いて、粉末状の PVDC ホモポリマー100mg を N<sub>2</sub> 流通下、10℃/min で 800℃まで熱分解し、塩化水素を水、有機化合物を種々のトラップで捕集し、生成物を GC、IC で定性・定量した。分解残留物については、50%NaOH 水溶液中、酸素圧 5MPa、250℃、8hr、オートクレーブ中で完全に湿式分解し残留塩素分を定量した。

また、TG を用いて 試料 10mg を He 流通下、10℃/min で 800℃まで熱分解した。その際、分解生成物を直接 MS に導入して重量変化に伴う熱分解生成物をその場測定した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に分解捕集液の GC-MS 測定結果を示す。PVC とは異なり炭化水素は同定されず、有機塩素化合物のみが同定された。ピークが顕著であったのは、脱塩化水素により生成した共役ポリエンの環化による 1,3,5-トリクロロベンゼンと 1,3,6,8-テトラクロロナフタレンであり、GC-ECD 測定の結果では、解重合により生成する 1,1-ジクロロエチレンのピークも顕著であった。これらは既往の研究<sup>1)</sup>と一致したが、本研究では塩素数、位置の異なる塩化ベンゼン類を主とした 7 種の有機塩素化合物が新たに同定された。

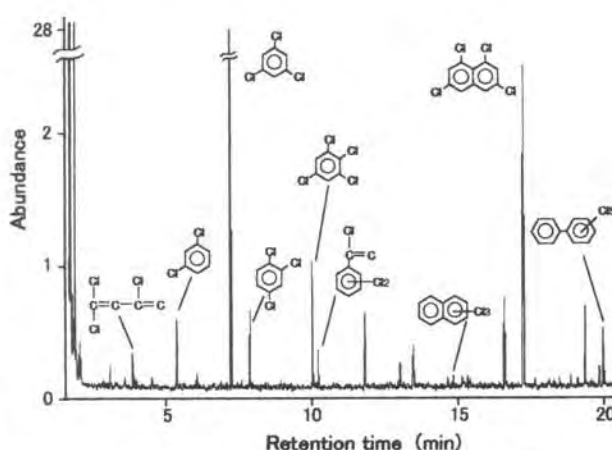


Fig.1 GC-MS chromatogram of Products in thermal degradation

Table に分解生成物の定量分析結果を重量、塩素収支で示す。塩化水素の生成率が 96.0Cl%であるのに対し、有機塩素化合物の塩素量は 0.6Cl%であった。よって、重量減少はほとんどが脱塩化

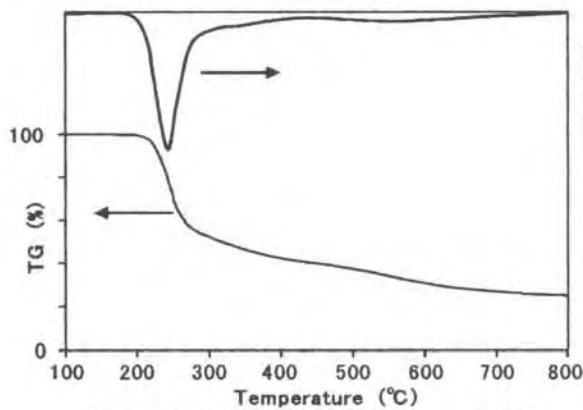
水素によることが分かった。また、800°Cの高温まで熱分解しても、残渣中には2.0Cl%の塩素分が残留した。

Fig.2 下部に昇温速度 10°C/min の重量変化を示す。重量減少は 170°C で始まり、800°C まで徐々に続いた。また、Fig.2 上部の DTG から、240°C でその速度が最大となることが確認され、550°C 付近にも小さなピークが新たに観測された。

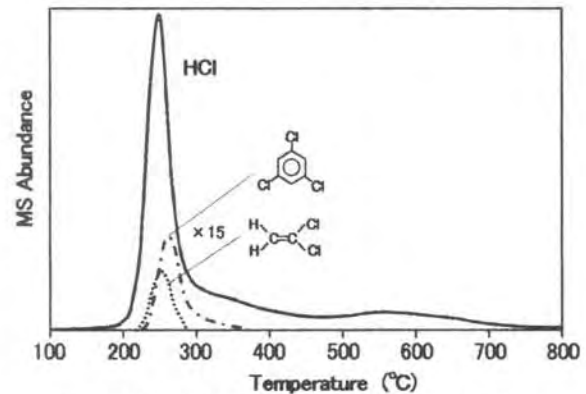
Fig.3 に塩化水素と 1,3,5-トリクロロベンゼン、及び 1,1-ジクロロエチレンのその場測定の結果を示す。塩化水素は、800°C の高温まで生成し続け、重量変化と同様に 550°C 付近にも小さなピークを持った。一方、1,3,5-トリクロロベンゼンと 1,1-ジクロロエチレンは重なって 1 つのピークとして現れ 200~350°C の低温側で生成した。これらのことから、PVDC の分解が見かけ上 2 段階で進行することが明瞭に示された。

**Table Weight and Chlorine balance of products at 10°C/min**

	Wt (%)	Cl (%)
HCl	72.2	96.3
Residue	26.5	2.0
1,1-dichloroethylene	0.2	0.3
1,3,5-trichlorobenzene	0.2	0.2
Other products	0.1	0.1
Total	99.2	98.9



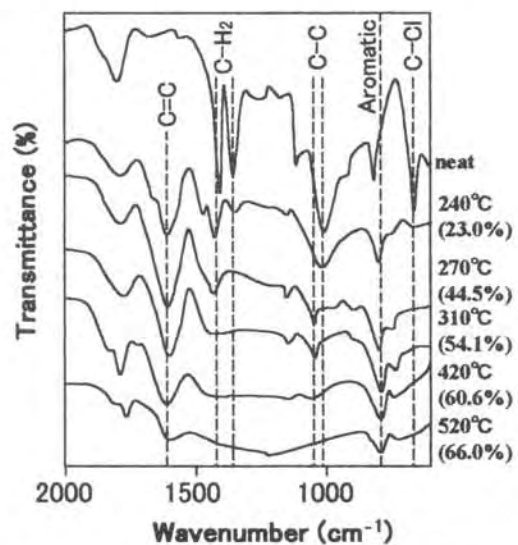
**Fig.2 TG and DTG curves of PVDC at 10°C/min under He**



**Fig.3 Selected ion chromatogram: HCl, 1,3,5-trichlorobenzene, 1,1-dichloroethylene**

Fig.4 に分解率の異なる試料の FT-IR スペクトルを示す。270°C までは C-C 伸縮振動に対し、C=C 伸縮振動のピーク高さが増加した。それ以上では、芳香環 C-H 面外変角振動に対し、C=C 伸縮振動のピーク高さが減少した。

よって、240°C 付近のピークは、主に主鎖の脱塩化水素によるものであり、線形ポリエンが発達しながら、その環化によりトリクロロベンゼン等の環状化合物が生成することを示す。さらに、550°C 付近のピークはポリエン間の反応により、芳香環構造を発達させながら、脱塩化水素が進行することを示すものと考えられる。



**Fig.4 FT-IR spectra of degraded PVDC**

**参考文献**

[1] A. Ballistreri et al., *Polymer*, **22**, 131, (1981)