

# 1-9 臭素系難燃剤含有 ABS 樹脂の熱分解挙動及び分解油精製

(岡山大・工) ○(学)村井一也・(他)M. Brebu・(正)Md. Azhar Uddin・  
(正)武藤明德・(正)阪田祐作\*

## 1. 緒言

我々は塩化ビニルを含む一般廃プラスチックの熱分解油の脱塩素精製について報告してきたが<sup>1)</sup>、この廃プラスチック中に TV やパソコンモニターの筐体材料等に用いられている臭素含有プラスチック、更には ABS 樹脂のような窒素含有プラスチックが混入した場合の影響と分解油の脱臭素精製について新たに検討する必要がある。

以前に<sup>2)</sup>臭素化難燃剤(変性エポキシ系)を添加した難燃性 ABS 樹脂のみの熱分解油化の結果を報告したが、今回はそれにポリプロピレン及びポリエチレンを混合して難燃性 ABS 樹脂の割合を低くした場合での熱分解油化を行ない、これらの分解物収支および、分解油中に含まれている有機窒素・臭素化合物の定量と定性をした結果を報告する。更にこれらの化合物を油中から除去するため、精製材を用いた時の脱臭素・脱窒素について比較・検討を行なった。また熱分解油化する際、TGA から得られた熱分解挙動についても報告する。

## 2. 実験方法

本研究では試料として、ABS-Br(臭素化変性エポキシ系難燃剤含有 ABS 樹脂【Br:9.59wt%, N:4.62wt%】)のペレット(直方体型;粒形約 3mm)と市販のポリプロピレン(PP)及びポリエチレン(HDPE)のペレットを使用した。分解油精製材として戸田工業(株)製の酸化鉄-炭素複合材( $Fe_3O_4$ -Carbon)と水酸化鉄( $\alpha$ -FeOOH)を使用した<sup>3)</sup>。

Fig 1 に本研究で使用した実験装置の概略を示した。枝付熱分解油化反応器に試料を 10 g(PP[または HDPE]/ABS-Br=8/2)仕込み、系内を予め窒素で置換した後、反応器を室温から 450°C まで 5°C/min で昇温し、プラスチックの熱分解油化を行なった。この装置は半回分式で、反応器から留出してくる分解油はメスシリンダーに、ガス生成物はテフロンバッグにそれぞれ捕集した。またガス中に含まれている無機成分は Water Trap に吸収させた。精製材は気相接触(VPC)で使

分解油の組成分析は FID-GC(柳本 G-6800)及び GC-AED(HP G2350A)を使用した。GC-MS(HP 5973MSD)により油中に含まれている窒素・臭素化合物の定性を行なった。

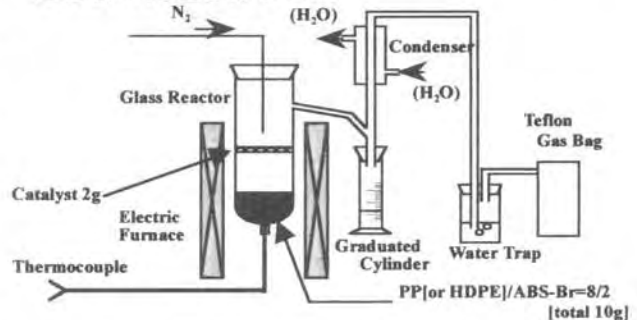


Fig 1. Experimental setup

## 3. 結果及び考察

### 3.1. TGA による ABS-Br の熱分解挙動

Fig 2 に TGA による ABS-Br の熱分解曲線を示した。

Fig 2 では ABS-Br と比較するため、ABS ペレットを使用した。ABS の分解は 400°C 以上から本格的に起こるのに対し、ABS-Br の分解は 350°C 付近から始まった。その途中、400°C 付近では分解が緩やかになり、その後は ABS と同様な分解挙動を示した。このことは 400°C 以降の分解は ABS と類似の分解であるが、350°C 付近から 400°C 付近までの分解はそれとは別の物質からきていたことが示唆される。実際 ABS-Br を熱分解油化した時の様子を見ると、350°C 付近から反応器内に黄色の蒸気が発生し始め、400°C を過ぎてから分

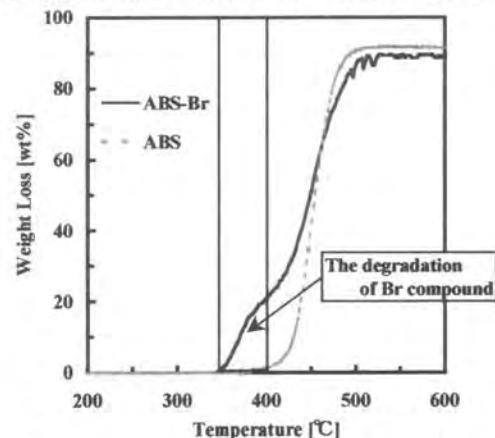


Fig 1. TGA curve for ABS-Br, ABS at a heating rate of 2°C/min

解液が留出し始めた。更に 350°C 付近の蒸気が冷え固まってできた Wax が臭素化合物の塊であったことから、これは ABS 樹脂に添加されている難燃剤成分の分解であると言える。

### 3.2. ABS-Br に PP を混合した時の熱分解油化

Fig 3, 4 にそれぞれの精製材量を 0 g → 2 g → 8 g と増やした場合において、分解生成物(液, ガス, 残渣など)への臭素・窒素の分配および、液中の有機臭素・窒素含有量の変化を示した。

Fig 3 より、精製材を 2 g 以上用いたものは油中臭素化合物の含有量が 0 ppm(検出限界以下)となり、深度脱臭素が可能であることを確認できた。また精製材量を増やしたことで Wax への分配はより減少しており、分解油以外の分解生成物でも脱臭素が見られた。今回用いた精製材は共に脱臭素能を有していると言え、前の報告<sup>2), 3)</sup>より、ABS-Br の割合を低くしたことで油中の脱臭素が容易になったと考えられる。

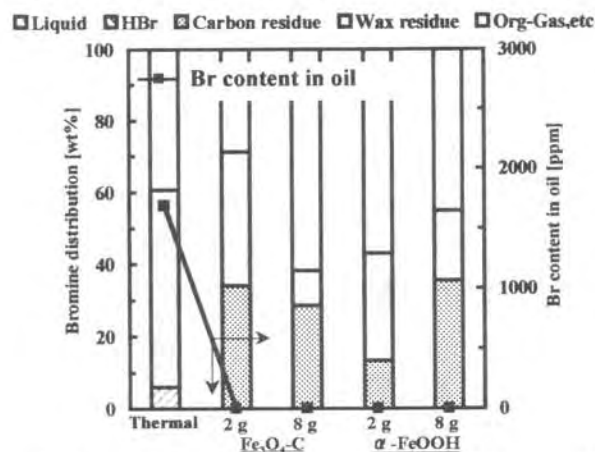


Fig 3. Bromine distribution for thermal and catalytic degradation of PP/ABS-Br=8/2 [total 10g] at 450°C in VPC

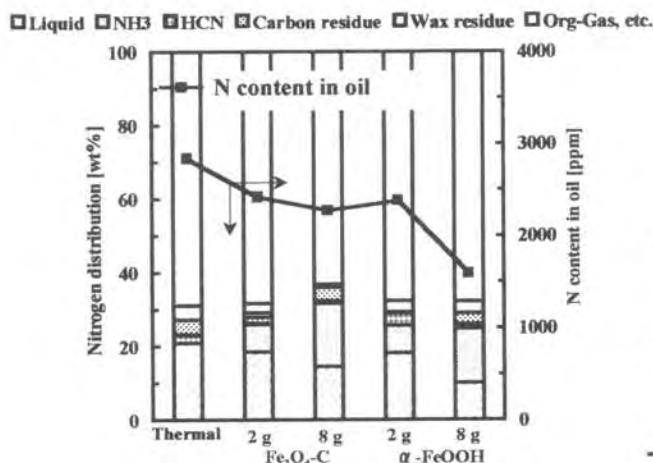


Fig 4. Nitrogen distribution for thermal and catalytic degradation of PP/ABS-Br=8/2 [total 10g] at 450°C in VPC

一方 Fig 4 より、精製材を用いると油中窒素化合物の含有量は減少しており、 $\alpha$ -FeOOH を 8 g 用いたものは 40% 以上もの減少が見られた。この減少と同時に HCN の量は減少し、新たに  $\text{NH}_3$  の発生が確認できた。これらの精製材は、油中の脱窒素は深度とまでは至らないが、ABS 樹脂からくる窒素化合物をより扱い易い  $\text{NH}_3$  に変換できる能力を有している。

### 3.3. ABS-Br に HDPE を混合した時の熱分解油化

Fig 5 は HDPE を混合した場合における窒素化合物の分配及び、油中の含有量を示したものである。精製材を用いると油中窒素化合物は減少し、この中で  $\alpha$ -FeOOH を 8 g 用いた場合は 60% 近くの油中窒素化合物の減少が見られた。更に  $\text{NH}_3$  の発生とその量の増加及び、HCN の減少も PP を混合した場合と同様な傾向であった。

以上から、PP と HDPE のどちらを混合してもそれほど大きな変化は見られなかった。しかし今回用いた精製材は鉄系であるため、その活性による CN 基の  $\text{NH}_3$  への変換が確認できた。この変換は分解油の脱窒素を行なう上で、重要な因子である。

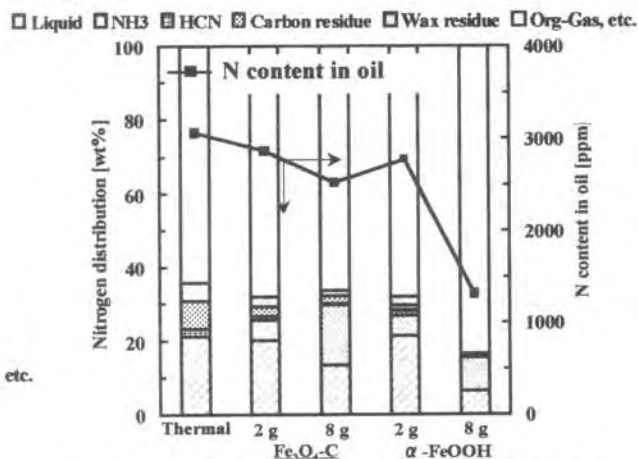


Fig 5. Nitrogen distribution for thermal and catalytic degradation of HDPE/ABS-Br=8/2 [total 10g] at 450°C in VPC

### 参考文献

- 1) 白神義隆他, 日本化学会第 74 回春季年会予稿集 II, p.1152(1998), 同志社大学
- 2) 村井他, 化工学会第 66 年会研究発表講演要旨集, R120(2001), 広島大学
- 3) M.Brebu *etal*, Energy & Fuels, **14**(4) 920- 928 (2000)

Tel: 086-251-8081 Fax: 086-251-8082

E-mail: yssakata@cc.okayama-u.ac.jp