

# アクリル樹脂のモノマーリサイクル における酸素の反応速度への影響

(北大院工) 畑山明人<sup>\*</sup>、辻俊郎、向井紳、増田隆夫

アクリル樹脂 (PMMA) の酸素存在下における熱分解の反応速度への影響を調べた。その結果、酸素の存在によりPMMAのランダム熱分解の活性化エネルギーが大きく下がり、反応速度が速まることがわかった。また、ランダム熱分解の反応速度は酸素濃度に対して直線的に比例することがわかった。空気中でPMMA熱分解を行った結果、熱分解生成成分にはMMAの酸素化合物はほとんど検出されず、MMA回収率は窒素雰囲気の場合と大差がないことがわかった。

## 1、緒言

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は光学的透明度、耐薬品性などのすぐれた性質を呈し、自動車のランプ、看板などに広く用いられている。また、PMMAは熱分解によってモノマーを高収率で得られるため、モノマーリサイクルを行うことが期待できる。PMMAモノマーリサイクルにおいて、実際のプロセスを考えた場合、多少の空気が混入する可能性がある ( 燃焼ガスによって加熱した場合など )。しかし、PMMA熱分解の酸素による影響はほとんど知られていない。そこで、本研究ではPMMA熱分解の酸素による影響を反応機構・反応速度の見地から調べた。

## 2、実験方法

試料：PMMA (Aldrich, Mw=996000)

- ( ) **熱天秤実験** 上記の試料を真空下 120 で一昼夜前処理を行い、水分などの不純物を除去した後、熱天秤によって熱分解をした。雰囲気ガスはアルゴン、または空気使い、流量を 100cc / min と一定にした。昇温速度は 5 ~ 15 / min で行い、重量減少曲線の温度変化から、分解の活性化エネルギー分布を算出した。
- ( ) **熱分解実験** 反応器には石英管を使い、その中に試料を 6 ~ 7 g 入れ、赤外線イメージ炉にて 450、30分間熱分解した。分解生成物は液体窒素にて回収し、ガスクロマトグラフで分析した。生成ガスはほとんど発生しなかったため分析は行わなかった。

## 3、結果・考察

( **反応速度解析** ) アルゴンと空気、それぞれの雰囲気における TG 曲線を Fig.1 に示す。アルゴン雰囲気では 2 段階、空気雰囲気では 1 段階で分解反応が進んでいるように見えるが、一つの TG 曲線だけでは判断できないので DAEM 法<sup>1)</sup> によって活性化エネルギーを密度分布関数として導出し、反応をより細かく調べた。Fig.2 に示す通り、アルゴン雰囲気での熱分解では、2 つの活性化エネルギーのピークが示され、1 つ目のピークはほぼ単分散で約 150 kJ/mol となり、2 つ目のピークは

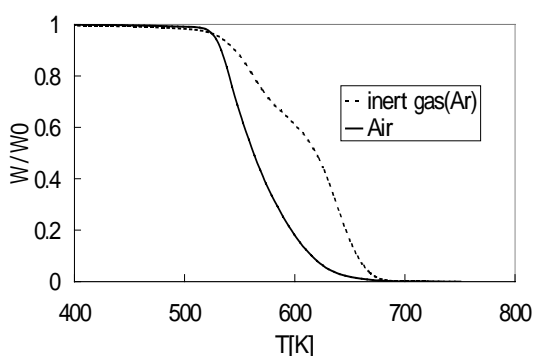


Fig.1 TG曲線

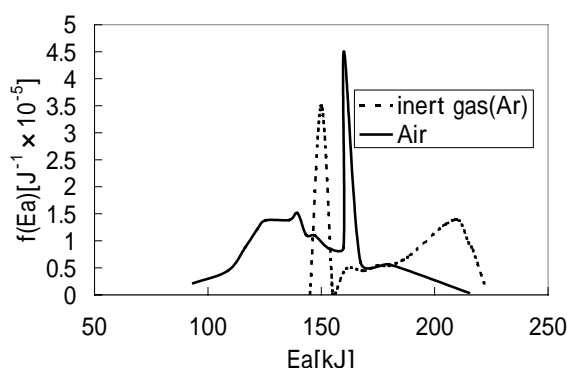


Fig.2 活性化エネルギー密度分布関数

150 ~ 230 kJ/mol と幅広い分布を持つことがわかった。これまでに、PMMA は末端の二重結合から分解が始まる反応と、高分子鎖がランダムに切断されて開始する反応があることが報告されている<sup>2)</sup>。本実験の場合、活性化エネルギーが約 150kJ/mol のピークは末端からの切断に、150 ~ 230 kJ/mol の幅広いピークはランダム切断によるものだと考えられる。

また、空気雰囲気の場合も同様に単分散なピークと幅広いピークが示されたが、幅広いピークはアルゴン雰囲気下に比べて低エネルギー側へシフトしている。このことから、酸素によってランダム切断による熱分解反応が促進されていることが考えられる。

次に酸素濃度がランダム熱分解の反応速度に与える影響を調べた。酸素存在下での PMMA 熱分解は、異なった酸素濃度でも同じ反応メカニズムによって進行していることが考えられる。よって酸素濃度によって活性化エネルギーは変化せず、頻度因子のみ酸素濃度の影響を受けることが考えられる。そこで、様々な酸素濃度で TG 曲線を取り、求めた活性化エネルギーを使用し、フィッティングにより各酸素濃度での頻度因子を求めた (fig.3、4)。その結果、PMMA のランダム熱分解の反応速度は酸素濃度に対して直線的に速くなっており、酸素存在下での PMMA 熱分解の反応速度は以下の式で表されることがわかった。

$$\frac{dX}{dt} = 2.5 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + (3.21 \times 10^9 + 7.35 \times 10^{10} \times x_{O_2}) \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)$$

$\left\{ \begin{array}{l} E_1, E_2: \text{活性化エネルギー} \\ T: \text{温度} \end{array} \right.$	R: 気体定数	$E_1 = 160 \text{kJ/mol}$
	$x_{O_2}$ : 酸素分率	$E_2 = 140 \text{kJ/mol}$

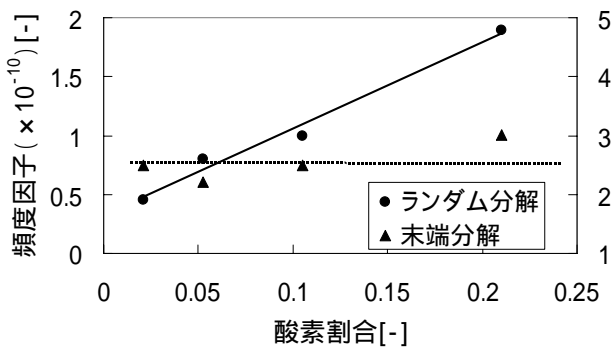


Fig.3 酸素割合に対する頻度因子

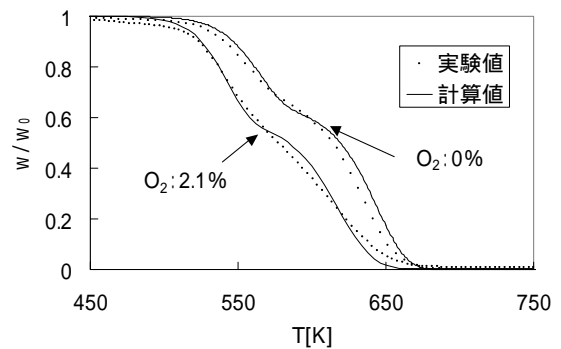


Fig.4 TG曲線フィッティング(酸素割合 2.1%, 0%)

(熱分解実験) 雰囲気ガスによる PMMA 熱分解生成成分を調べるため、熱分解実験を行った。窒素雰囲気中で熱分解を行った場合、生成油のモノマー分率は 97wt% と非常に高い値である。一方、空気雰囲気の場合も 95wt% と高収率でモノマーが回収できた。酸素雰囲気においても生成油成分が大きく変化しない傾向は他の解重合性ポリマーにも見られた。これは酸素ラジカルがランダム熱分解反応に消費され、酸化反応が抑制されるためであると考えられる。

#### 4、結論

PMMA 熱分解は酸素によりランダム分解が促進され、反応速度は酸素濃度に対して直線的に速くなっていくことがわかった。また、空気中で PMMA 熱分解を行った結果、MMA の酸化化合物はほとんど検出されず、MMA 回収率も窒素雰囲気の場合と大差がないことがわかった。

(連絡先) TEL:001-706-6592 e-mail:hatayama@eng.hokudai.ac.jp

(参考文献) 1) Kouichi Miura, Energy & Fuels, 1995, 9, 302-307

2) Kashiwagi et al. Macromolecules 1986, 19, 2160-2168