

ポリクロロプレンの熱分解における脱塩素挙動の解析

(東北大学大学院環境科学研究科) ○亀田知人・渡辺陽介・吉岡敏明*

熱重量測定により、ポリクロロペン (PCP) の熱分解に伴う重量減少が四段階で起こることを見出した。各段階の見かけの活性化エネルギーは、第一段階で 70~90 kJ/mol、第二段階で 120~180 kJ/mol、第三段階で 250~340 kJ/mol、第四段階で 290~300 kJ/mol であった。また、MS による分解生成物のその場測定を行い、第一段階では塩化水素が、第二段階では塩化水素、クロロブタジエンのモノマー及びその二量体、ベンゼン類が、第三及び第四段階ではナフタレンなどの多環化合物を含む芳香族成分が主に生成することがわかった。また、PCP を等温熱分解した結果、500 °C で最も脱塩化水素率が高かった。

【緒言】

合成ゴムは年間約 150 万トン生産され、工業用製品、ベルト、タイヤなど幅広い分野で使用されている。しかし、その再生利用率は約 30 % に留まっており、プラスチックと同様に再資源化についての社会的要求が高まっている。その再資源化の方法の一つとして、熱分解による化学原料化及び燃料化が検討されているが、合成ゴムの一部は塩素を含有しており、熱分解の際の塩酸生成による装置腐食や再生品への塩素の残留が問題となるため、脱塩素処理が必要である。代表的な含塩素系ゴム クロロプレングムの原料であるポリクロロペン (PCP) は、Fig.1 に示すように、ポリ塩化ビニル (PVC) と類似した構造を持つ。しかし、PCP は二重結合上に塩素原子が存在するため、PVC と比べ脱塩素処理が困難であることが予想される。本研究では、含塩素系ゴムの再資源化のための脱塩素技術の開発を目的とした基礎研究として、TG-DTA 及び TG-MS を用いた PCP の熱分解における脱塩素挙動の解析を行った。また、PCP を等温で熱分解し、PCP からの脱塩化水素を検討した。

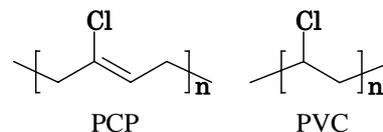


Fig.1 The structures of PCP and PVC.

【実験】

実験に用いた PCP の元素組成は、各々、C : 54.0 wt%、H : 5.8 wt%、Cl : 39.8 wt% である。

1. PCPの熱分解挙動の解析

TG-DTA により、PCP 粉末 (粒径 1 mm) 7 mg を、He 流通下 (40 ml/min)、昇温速度 5-100 °C/min で 50 から 900 °C まで熱分解し、重量変化から分解の見かけの活性化エネルギーを算出した。また分解生成物は、270 °C に保持したステンレス製キャピラリーカラムを通して MS に導入し、連続的にその場測定した。

2. PCPの等温熱分解

PCP 粉末 30 mg を、He 流通下 (40 ml/min)、電気炉を用いて 350 ~ 600 °C で等温熱分解した。各時間で発生した塩化水素を氷冷空トラップ及び NaOH 溶液で捕集し、溶液中の塩化物イオンをイオンクロマトグラフィーで定量した。また、70 分後の熱分解残渣の重量を求め、さらに残渣について元素分析を行った。

【結果と考察】

1. PCPの熱分解挙動の解析

Fig.2 に、5 °C/min での PCP の TG 曲線及び MS により測定した分解生成物の選択イオンスペクトルを示す。TG 曲線より PCP の重量減少は、150 ~ 290 °C の第一段階 (重量減少率 0 ~ 8 %)、290 ~ 380 °C の第二段階 (重量減少率 8 ~ 44 %)、380 ~ 420 °C の第三段階 (重量減少率 44 ~ 52 %)、420 ~ 480 °C の第四段階 (重量減少率 52 ~ 64 %) の四段階で起こることがわかった。また、この重量減少は、発熱反応を伴うことがわかった。重量減少率を基準とした各分解段階の見かけの活性化エネルギーを、各昇温速度での TG 曲線から求めた結果、第一段階で 70 ~ 90 kJ/mol、第二段階で 120 ~ 180 kJ/mol、第三段階で 250 ~ 340 kJ/mol、第四段階で 290 ~ 300 kJ/mol となり、第三段階が最も高かった。分解

生成物の選択イオンスペクトルは、第一段階で主に塩化水素 ($m/z = 36$) が検出されたことを示している。第二段階では、塩化水素の検出強度は急激に増加し、また 2-クロロ 1,3-ブタジエンのモノマー (88) 及びその二量体 (176) が検出された。同時にベンゼン (77) や、アルキル置換ベンゼンのフラグメントイオンとして特徴的なトロピリウムイオン (91) 及びナフタレン (128) の検出が認められた。第三段階以降、塩化水素、2-クロロ 1,3-ブタジエンのモノマー及びその二量体の検出強度は減少し、一方、第四段階で、ベンゼン、トロピリウムイオン及びナフタレンが顕著に検出された。

以上の結果より、PCP を熱分解すると、各段階で脱塩化水素反応が起き、特に第二段階でより顕著であることがわかった。また、第二段階では脱塩化水素を伴う PCP 炭素鎖の開裂によってモノマー類が生成し、それらの付加環化反応によりその二量体及びベンゼン類が生成したと考えられる。第三段階で活性化エネルギーが最も高かったが、これは脱塩化水素後の残渣が不飽和化及び芳香族構造によって安定化しているためと考えられる。第四段階でこの残渣の分解が進むことにより、ナフタレンなどの多環化合物を含む芳香族成分の生成がより顕著になったと考えられる。

2. PCPの等温熱分解

Fig.3 に、PCP を各温度で等温熱分解した場合の脱塩化水素率の経時変化を示す。各温度で、時間と共に脱塩化水素率は上昇した。脱塩化水素率がほぼ一定となる時間は温度が高いほど速くなるものの、その後大きな変化は認められず一定となった。70 分での脱塩化水素率は、350 ~ 500 °C で約 80 %、特に 500 °C で 83 % と最も高い値を示した。しかし、550 及び 600 °C の脱塩化水素率は低く、600 °C で 71 % と最も低い値を示した。500 °C と 600 °C の熱分解残渣に含まれる塩素の量は、PCP 中の総塩素量に対して約 1 % でほぼ同じであったことから、550 及び 600 °C では、塩素は分解生成物中により多く残留することがわかった。これは、脱塩化水素反応と有機塩素化合物の生成が併発するためであり、特に分解温度が 500 °C 以上では PCP 粒子表面のチャー化速度が増すため、生成したチャー層によって内部の分解生成物が滞留し、粒子内で二次反応を起こし易くなるためと考えられる。

【結論】

PVC の場合、260 °C 以上で脱塩化水素率はほぼ 100 % に達する¹⁾のに対し、PCP の最大の脱塩化水素率は、より高温の 500 °C で約 80 % 程度であった。PVC に比べ、PCP 中の塩素を塩化水素として回収するのは難しいことがわかった。PCP では、二重結合上の炭素と塩素原子の C-Cl 結合の開裂のために高温での熱分解が必要であるが、そのため脱塩化水素反応と同時に有機塩素化合物の生成も併発するためである。

【参考文献】

1) T.Yoshioka, N.Saitoh, A.Okuwaki, *Chem. Lett.*, **34**, 70 (2005).

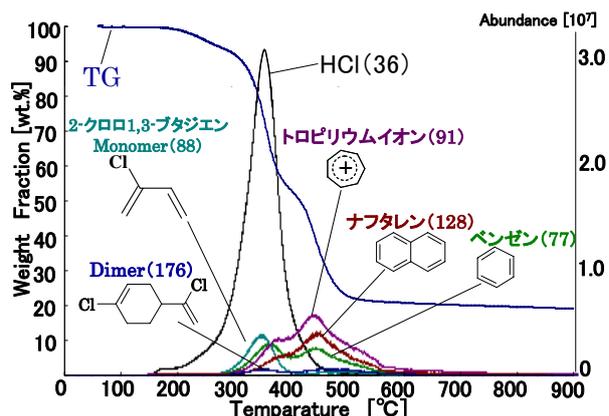


Fig.2 TG curve and selected ion chromatogram of the products in the thermal degradation of PCP at 5 °C/min.

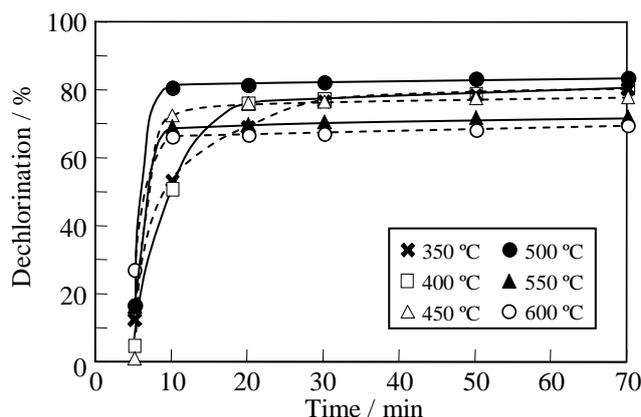


Fig.3 Variation in the degree of dechlorination of PCP with time.