

ポリカーボネートの水蒸気分解速度について

(北大院・工) (正)辻俊郎*, (学)菅原敏晃

1. 緒言

ポリカーボネートの分解については、これまで熱分解以外にも多くの研究が行われており、液相中でのアルコールによる分解^{1,2}、超臨界水中での分解^{3,4}、水蒸気による分解^{5,6}など、数多く報告されている。これらの研究から、熱分解と比較してカーボネートが、アルコールや水との反応性が良く、ビスフェノール A やフェノールなどの収率が高いので、モノマーリサイクルへの応用が期待されている。そのなかで、水蒸気による分解は常圧に近い圧力で反応し、大量のリサイクルの用途には適しているが、分解速度が遅いため、モノマーリサイクルには収率が低くて不利と考えられている。しかし、炭酸エステルと水蒸気との反応の方が熱分解よりも反応性が高いにも関わらず、分解速度が遅いのは、熱分解が伝熱によってポリマー内全体で起こるのに対し、水蒸気のポリマー内（高温では熔融液滴状態）への拡散が非常に遅いため、水蒸気との反応はポリマー表面でしか起こらないためと考えられる。これに対し溶媒中や超臨界水中での分解では、ポリマーは溶媒中に均一に分散するため、低温度でも分解速度が高く、モノマーの収率が高くなると考えることができる。本研究では、ポリカーボネートと水蒸気との反応速度を検討するために、水蒸気流通型の熱天秤を作成し、様々な条件下で分解速度を測定し、比較を行った。

2. 実験

ポリマーの熱分解速度の測定には、熱天秤が非常に便利だが、構造上雰囲気ガスに水蒸気を用いることが難しく、水蒸気によるポリマーの分解速度を測定した例⁶は非常に少ない。本研究では、ULVAC 製 TG3000 熱天秤を改造して水蒸気分解速度の測定を行った。この天秤の試料セルの部分は図 1 のような構造をしている。通常ガス導入パイプから、種々のガスを導入できるようになっているが、この部分は冷却されていて水蒸気は送れない。そこで、ここから細いステンレスチューブを通して水を送り、セルの下のガス導入部で水蒸気を発生させた。構造上水蒸気が下の天秤部に逆流しないように少量の窒素を流すため、水蒸気濃度は 100% にはならないが、ほぼ 90% の濃度で大気圧下の実験を行った。

ポリカーボネート試料には市販の直径約 2.5mm 長さ 3.5mm のペレット（住友ダウ、カリバー 200）を 1/2 から 1/4 にスライスしたものをを用いた。スライスした試料を直径 5.7mm の円筒状アルミニウムセルに入れ、それを熱天秤の熱電対先端のホルダーにセットした。実験は最初窒素雰囲気下で室温から 250 まで昇温し、ここで水蒸気を発生させ、約 5 分間流量を安定化させた後、10 /min で分解温度まで昇温した。またアルミニウムセル内に珪砂、オリビン砂、川砂、ドロマイトなどの粒子を約 1mm の厚さに敷き詰め、その上にスライスした試料を乗せて水蒸気分解する実験も行った。

3. 実験結果と考察

図 2 に温度と重量減少量から求めた未分解率 (1-X) との関係を示した。ここで窒素中 1/2P は 1/2 にスライスしたペレットの窒素中の熱分解の TA 曲線である。熱分解ではペレット

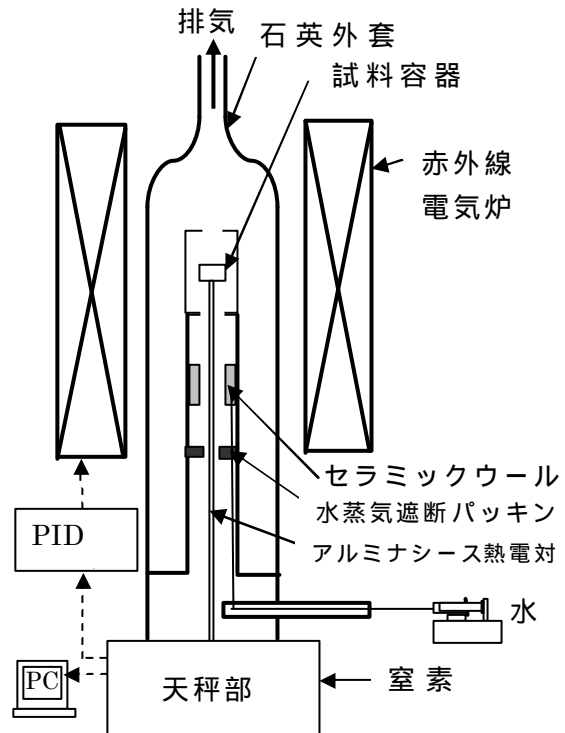


図 1 改造熱天秤概略図

の重量を変えても TA 曲線は殆ど変化しない。しかし、水蒸気分解の場合はペレットを 1/2, 1/4 とスライスしてサイズを小さくすると、相対的に表面積が大きくなり、分解速度が増加して、分解温度が低くなった。ペレット 1 個の場合 (1P) は相対的に表面積が少ないため、水蒸気分解 TA 曲線は殆ど熱分解のものに近かった。1/4P x 2 は、1/4 にスライスしたものを、少し離して 2 個並べた場合の結果で、トータル重量は 1/2P の場合と同じであるが、表面積が約 1.6 倍になるため、分解温度は非常に低く、水蒸気分解反応が熱分解開始温度以下で終了するため、熱分解で生ずる炭素残渣が非常に少なかった。

球形の固体粒子表面での反応が律速で、反応が進むとともに粒径が小さくなる反応は、Shrinking unreacted particle モデルとして知られており、次式で表すことができる⁷。

$$t/\tau = 1 - (1-X)^{1/3} \quad : \text{Constant}$$

ポリカーボネートの水蒸気分解初期は、溶融ポリマーの粘度が高く、セル内でほぼ半球の液滴の形をしており、この式が適応できる。等温で分解し、反応率 X と時間の関係を求めたところ、X=0.8 位まで、上式の関係と良く一致した。

図 3 は砂の層の上に 1/2 ペレットを置いて分解させた場合の結果である。砂を用いない場合よりも分解温度が低くなっており、砂の粒子表面にポリマーが流れて付着して水蒸気の流路ができ、反応表面積が増大して分解速度が速くなったと考えることができる。またオリビン砂は珪砂や川砂と比較すると、非常に低い温度で分解しており、これはオリビン砂に含まれる MgO などの鉱物質による触媒作用⁸によるものと考えられる。ポリマーは高温では溶融して凝集するが、砂と混ぜると、凝集を防ぎ、反応表面積が増大する。このような考えから、流動層を用いてポリカーボネートの水蒸気分解を行った実験結果を、本会のポスターセッションで示した。反応生成物についても、そちらを参照されたい。

参考文献

- 1) A. Oku et al. Polymer, 41,(2000)6749-6753
- 2) 佐藤芳樹, 化学と工業, 54(12),364(1999)
- 3) 岡島いづみ他, 化学工学論文集 28,553(2002)
- 4) H. Tagaya et al., Polymer Degradation and Stability 64,(1999)289-292
- 5) T. Yoshioka et al., Chemistry Letters Vol.34,No.3(2005)282
- 6) T. Masuda et al., Polymer Degradation and Stability 58,(1999)315-320
- 7) O. Levenspiel, "Reaction Engineering"
- 8) G. Grause et al., ISFR2007 proceedings(2007)129-136

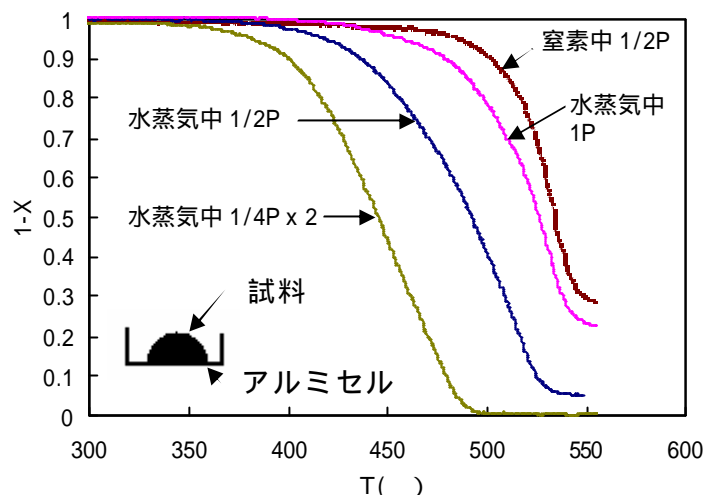


図 2 ポリマーのサイズによる、ポリカーボネートの水蒸気分解速度の変化

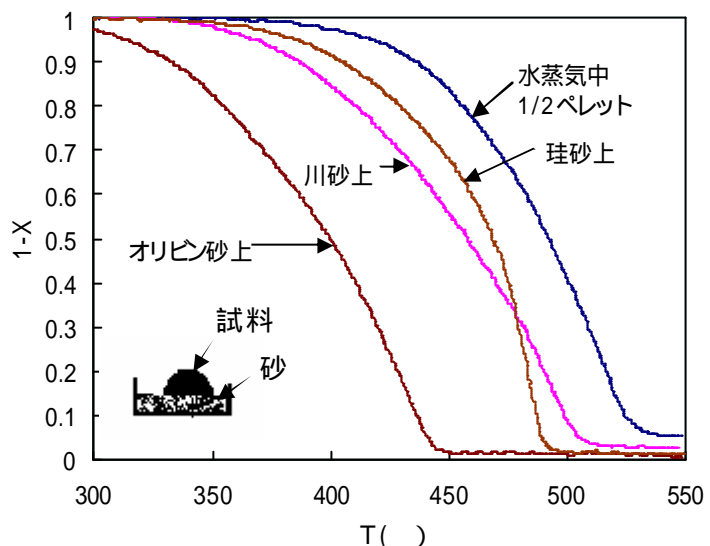


図 3 珪砂、川砂、オリビン砂上での、ポリカーボネートの水蒸気分解速度の変化