

# PMMA の熱分解における PVC の影響

( 北大院・工 ) ( 学 ) 安部里美、( 学 ) 海老名卓、( 学 ) 菅原敏晃、( 正 ) 辻俊郎\*

## 1. 緒言

PMMA (ポリメタクリル酸メチル) は透明度が高く、耐候性に優れ、加工・着色が容易なことから、店の看板や照明器具のカバーなどに広く利用されている。また PMMA は、加熱により解重合し、高収率でモノマーが得られる性質を有するため、モノマーへのリサイクルが望まれ、多くの研究が行われている。リサイクル過程では、異種プラスチックの混入が避けられず、それによるモノマー収率の低下や、異種モノマー混入による製品の質の低下が問題になることが予想される。そこで、本研究では、PMMA に、特に混入時の影響が大きいと思われる PVC (ポリ塩化ビニル) を混合して熱分解し、生成物中の MMA モノマー濃度や収率に対して、PVC 分解生成物が及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

### 2-1. 昇温熱分解

市販の PMMA シートを粉砕したものに、PVC (数平均重合度 1410) を 10 wt% 混合した試料を調製した。熱天秤を用いて、この混合試料約 10 mg の昇温熱分解を行った。アルゴン雰囲気下、昇温速度 10 / min で重量変化を測定し、この変化を時間微分して DTG 曲線を求めた。また、PVC より発生する HCl を定量するため、出口ガスを 1000 cm<sup>3</sup> のウォータートラップに通過させて HCl を捕集し、その pH を連続的に測定した。

### 2-2. 等温熱分解

昇温熱分解と同じ混合試料を、温度 400 一定で、30 min 熱分解を行った。熱分解装置の略図を図 1 に示す。装置は流動層と反応管からなり、流動層は空気で川砂を流動させ、赤外線ヒーターで温度を一定に保つように制御された。反応管には内径 7 mm の石英管を用いた。流動層内が所定温度に到達してから、混合試料約 1 g を充てんした反応管を層内に差し込み、熱分解を開始させた。反応生成ガスは、氷水で冷却し凝縮させ、MMA モノマーを含む分解油として回収し、ガスクロマトグラムにより成分を分析した。

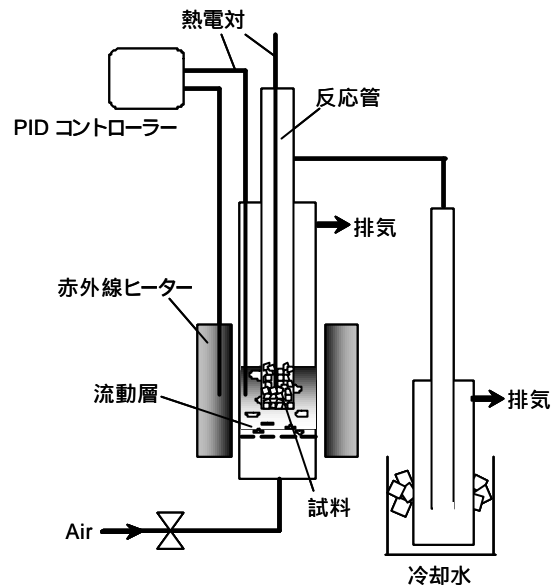


図1 等温熱分解装置図

## 3. 結果・考察

### 3-1. 昇温熱分解

PMMA、PVC および混合試料の DTG 曲線を図 2 に示す。PMMA、PVC の分解についてはこれまでに様々な研究が報告されており、PMMA の DTG 曲線における 270 ~ 310 のピークはポリマー鎖末端の二重結合部分からの分解、330 ~ 400 のピークはポリマー鎖のランダム切断からの分解によるものである。また、PVC の DTG 曲線における 270 ~ 340 のピークは脱塩化水素反応、400 ~ 500 のピークはポリエンの分解によるものである。

PMMA と PMMA-PVC 混合試料の DTG 曲線の比較から、PVC を混合したことにより、PMMA 分解反応が高温側へシフトしたことが、またポリマー鎖末端からの分解が抑制されたことがわかる。しかし、出口ガスを捕集したウォータートラップの pH 値の測定 (図 3) より、HCl の放出はこのポリマー鎖末端からの分解温度域でのみ起こっており、PVC 構造中の HCl 量基準で 96.4 wt% の HCl の放出が観測された。よって、PVC からの脱 HCl によりポリマー鎖末端からの分解が抑制されたことで、PMMA 分解反応全体が高温側へシフトしたと考えられる。

次に、混合試料にさらに HCl 吸収剤として CaO を加えて熱分解を行った。HCl と CaO の反応は次式を仮定し、理論反応量の 2 倍重量の CaO を混合した。



CaO の吸収により、pH 値から求めた HCl の放出は 57.1 wt% となった。DTG 曲線より、HCl を吸収することで、PMMA 分解反応の高温側へのシフト幅が狭くなったことがわかる。すなわち、系内の HCl 濃度を下げることによって、PMMA 分解反応への影響を緩和できる。

### 3 - 2 . 等温熱分解

得られた分解油のガスクロマトグラフを図 4 に示す。図中の MMA 濃度とは分解油重量に対する油中の MMA 重量割合を、MMA 収率とは原料の PMMA 重量に対する油中の MMA 重量割合と定義した。混合試料の分解油を PMMA のみの分解油と比較すると、MMA 濃度、収率が低下し、様々な不純物が生成していることがわかる。

次に、昇温熱分解の場合と同様に CaO を加えて熱分解を行った。CaO は理論反応量の 2 倍、5 倍重量混合した。図 4 より、CaO を加えることで不純物が減少し、MMA 濃度、収率が改善することが示された。

### 4 . 結言

昇温、等温いずれの熱分解においても示されたように、PVC 分解で発生する HCl は PMMA の分解反応に影響を及ぼす。

PVC から発生した HCl により、PMMA は不規則な分解を起こし、MMA モノマー以外の不純物を生成する。また、熱分解油中の不純物には PVC そのものの分解生成物、例えばベンゼンや、少量ではあるが有機塩素化合物なども含まれる。しかし、CaO など HCl を吸収するものを加えて熱分解を行うと、その影響を緩和できる。

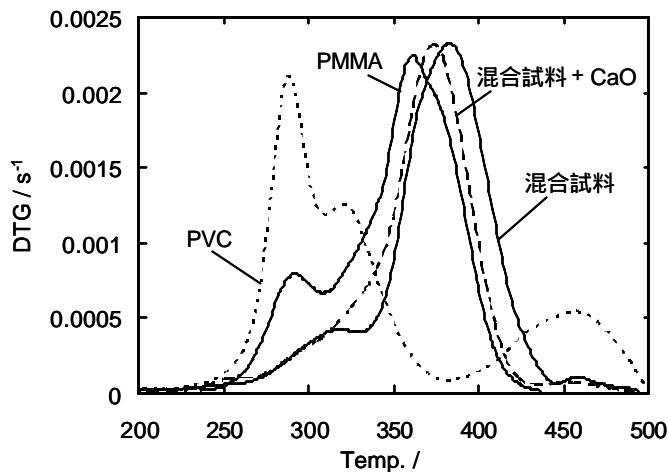


図 2 PMMA、PVC、混合試料、および CaO を加えた混合試料の DTG 曲線

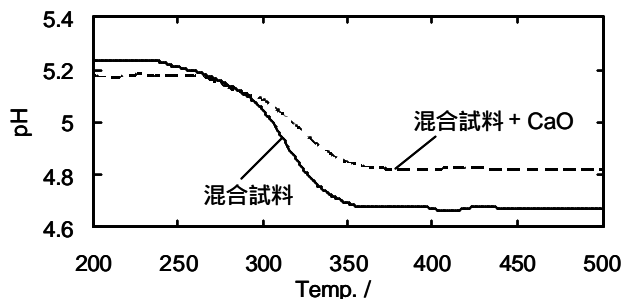


図 3 混合試料、および CaO を加えた混合試料の pH 変化

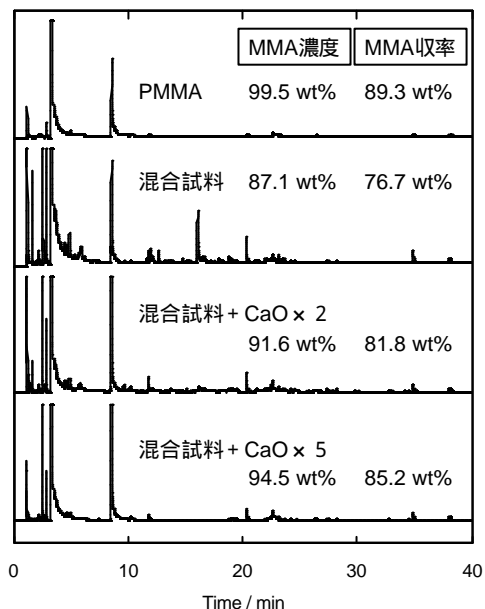


図 4 PMMA、混合試料、および CaO を加えた混合試料のガスクロマトグラフ