

塩基性熱水中におけるポリカーボネートの解重合の直接観察

Direct observation of hydrothermal depolymerization of polycarbonate in alkali solution

応用化学専攻 笹井 裕也
SASAI Yuya

緒言

自動車部品、医療器具等に利用されているポリカーボネイト樹脂 (PC) は、国内で年間約 35 万トン生産されている。現在、PC 廃棄物を資源として利用する有効なケミカルリサイクル方法の開発が求められている。これまで超臨界水¹⁾や有機溶媒²⁾を用いた PC の解重合方法が報告されているが、反応条件が過酷であることが問題であった。本研究では、塩基性熱水を用いた方法により、比較的穏やかな条件下で PC をモノマー化でき、解重合を表面反応と仮定し、反応速度を算出した。本研究では、反応中の試料を直接観察することで、表面反応モデルの妥当性を検討した。また、種々の反応条件が反応速度に与える影響を調べた。

1. 実験

図 1 に半連続式反応装置図を示す。内積約 12 mL のステンレス製可視化セルを反応装置として用いた。攪拌子をセル底部の溝に入れ、試料との接触を防ぐため金網を敷いた。直径 1.2 cm、高さ 1.2 cm の PC 丸棒(ARAM)を網の上に静置させ、セルに流路を取り付けた。HPLC ポンプにより流速 3 mL/min で溶媒(1~3 M アンモニア水溶液)を供給した。攪拌速度を 200 rpm に設定し、セル内の溶液を攪拌させた。溶媒を予熱カラムおよびセルのヒーターにより、昇温速度 5 °C/min で設定温度 150~190 °C まで加熱した。セルから流出した反応液は冷却管にて冷却した。また流路内で反応物が析出することを防ぐため、セル出口直後に 0.1 M NaOH 水溶液を流速 1 mL/min で供給した。背圧弁により管内の圧力を 10 MPa 一定に制御し、一定時間ごとに反応液を採取した。反応液は希釈、中

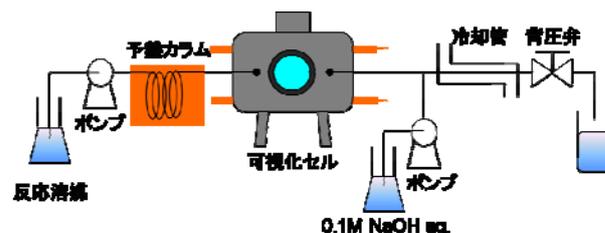


図 1 半連続式反応装置図

和後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によりビスフェノール A(BPA)を、全有機炭素計(TOC 計)により TOC を定量した。また反応中の試料をビデオカメラで記録し、時間毎に試料のサイズを測定した。反応率は(1)式を用いて算出した。

$$\text{反応率}[\%] = (1 - V/V_0) \times 100 = \left[1 - \frac{h}{h_0} \left(\frac{l}{l_0} \right)^2 \right] \times 100 \quad (1)$$

ここで V は試料体積[cm³]、 h は円柱の高さ[cm]、 l は円柱底面の直径[cm]を示す。また下付きの 0 は反応開始時を表す。

2. 結果と考察

図 2 に設定温度 160 °C、3 M アンモニア水溶液を用いた場合の反応率と各収率(炭素基準)の経時変化を示す。昇温中、試料は膨潤し、反応時間 20 min までサイズ測定による反応率は負の値を示した。その後、試料表面から溶解の様子がみられ、反応時間の経過に伴い試料サイズは減少した。TOC 収率と BPA 収率はともに 65 min で 96 % に達し、理論最高収率である 93.8 % に良好に一致した。

試料サイズの経時変化について、(2)式に定義される表面反応モデルを用いて反応速度を求めた。

$$-\frac{dm}{dt} = kS \quad (2)$$

円柱形試料について、(2)式から(3)式を得る。

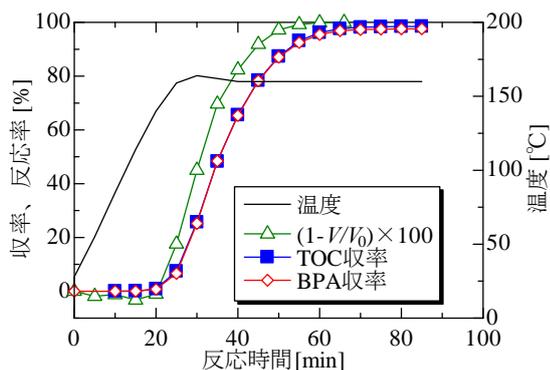


図2 反応率、各収率及び温度の経時変化
(160 °C, 3 M アンモニア水溶液)

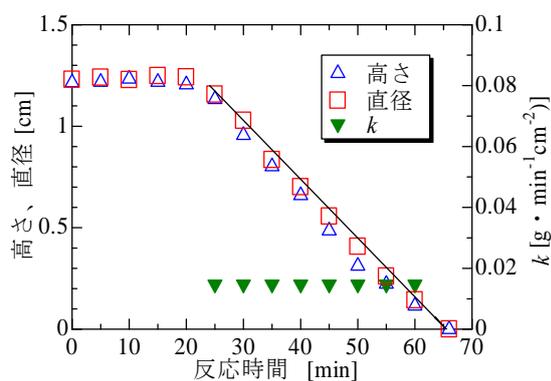


図3 各時間の試料サイズと k
(160 °C, 3 M アンモニア水溶液)

$$k = \rho \frac{h \frac{dl}{dt} + \frac{dh}{dt}}{l + 2h} \quad (3)$$

ここで、 m は試料質量[g]、 t は反応時間[min]、 k はみかけの速度定数[g \cdot min $^{-1}$ cm $^{-2}$]、 S は試料表面積[cm 2]、 ρ は試料密度[g \cdot cm $^{-3}$]を示す。

図3に、図2の実験で得られた各時間の試料の各長さとして速度定数を算出できなかった。25 min以降で各長さのプロットは直線となり、速度定数はほぼ一定であった。

図4に(3)式を用いて算出した速度定数 k についてのアレニウスプロットを示す。畠山によるデータ³⁾と本研究の活性化エネルギーは、それぞれ39.2と63.9 kJ \cdot mol $^{-1}$ である。

反応速度におけるアンモニア濃度依存性を検討した。設定温度150 °Cにおいて、1、2、3 M アンモニア水溶液を用いた場合、完全に分解するのに

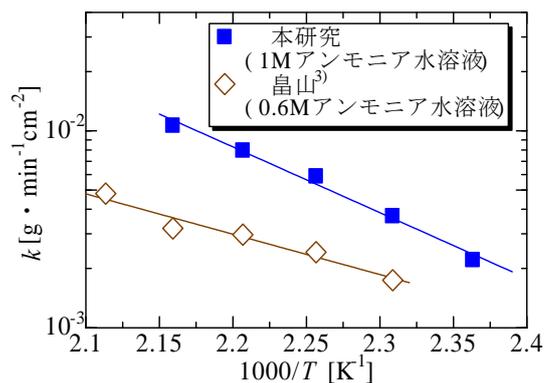


図4 アレニウスプロット

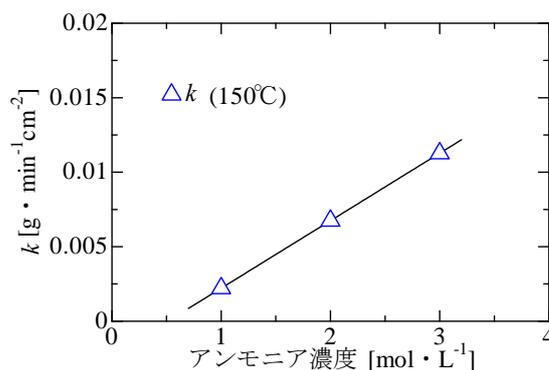


図5 k vs. アンモニア濃度 (150 °C)

要した時間はそれぞれ440、110、88 minであり、アンモニア濃度に伴い反応速度は大きくなった。図5に150 °Cにおけるみかけの速度定数 k vs. アンモニア濃度を示す。畠山による報告³⁾と同様に、速度定数はアンモニア濃度と比例関係であった。

3. 結言

反応中の試料の観察と、サイズ測定により、アンモニア熱水中におけるPCの解重合の反応速度は表面反応モデルで記述でき、反応速度は試料表面積とアンモニア濃度に比例した。これは半連続反応装置を用いた畠山の結果³⁾と一致した。

4. 引用文献

- 1) H. Tagaya et al., *Polym. Deg. Stab.*, 64, 289-292 (1999)
- 2) H. Jie et al., *Polym. Deg. Stab.*, 91, 2307-2314 (2006)
- 3) K. Hatakeyama et al., *Proc. of ICMA 2009*, Singapore, July (2009)