

## 溶媒を用いた廃ポリカーボネート樹脂の熱分解 The pyrolysis of polycarbonate waste with solvents

○鈴木 伸 (千葉大学) 大嶋 祐史 ザーザーライン 足立 眞理子  
内山 茂久 (国立保健医療科学院) 中込 秀樹 (千葉大学)

Shin Suzuki, Yuji Oshima, Zar Zar Hlaing, Mariko Adachi and Hideki Nakagome, Chiba University  
Shigehisa Uchiyama, National Institute of Public Health (NIPH)

The pyrolysis of waste polycarbonate resin using various solvents was studied. In the simple pyrolysis of resin of waste polycarbonate, the liquid product yield was 62wt%. However, in the pyrolysis using sodium hydroxide as a catalyst and propylene glycol as a solvent, the liquid product yield was 82wt%. Furthermore, in the pyrolysis using p-cresol and propylene glycol as solvents, the liquid product yield was 82wt% and was obtained in the lower temperature zone.

*Key Words:* Waste plastics, Pyrolysis, Oil recovery, and Polycarbonate

### 1. 背景

ポリカーボネート樹脂 (PC) は機械的性質, 耐候性, 透明性などを備えた工業用プラスチックとして幅広く使用されている。熱可塑性樹脂であるが, 主鎖に炭酸エステル結合を持つため単純な熱分解では, 残渣が多く生成することからリサイクルが難しいプラスチックである。PC は使用される用途に合わせた強化材, 添加物等が配合されているため, さらにリサイクルが困難であり, 最終的には埋め立てまたは焼却処分されているのが現状である。

PC の分解に関する研究では, モノマーまで転換する研究が行われている[1-3]。しかし, 高圧下や大量の溶剤を必要とすることなど, 安全性やコストの問題が発生する。本研究は, PC 廃棄物から温和な条件下で熱分解油化によるリサイクル法の確立を目指す。PC は芳香族炭化水素, エステル, ケトン類には膨潤ないし溶解することから, 有機溶媒を用いた熱分解による液体生成物収率の向上を検討した。

### 2. 実験

試料は実際に使用されている強化ガラスフィラー30%配合の PC (SPC) の廃棄物を使用する。実験のフロー図を Fig.1 に示す。反応器に試料を充填し窒素置換後, 電気管状炉で加熱する。温度条件は昇温速度 5°C/min, 反応器外側温度を 500°Cまで昇温させ, その後 10 分保持する。加熱によって発生したガスは冷却管で冷却し, 液体生成物は分液ロートに溜められ, ガス生成物はガスバッグで回収した。

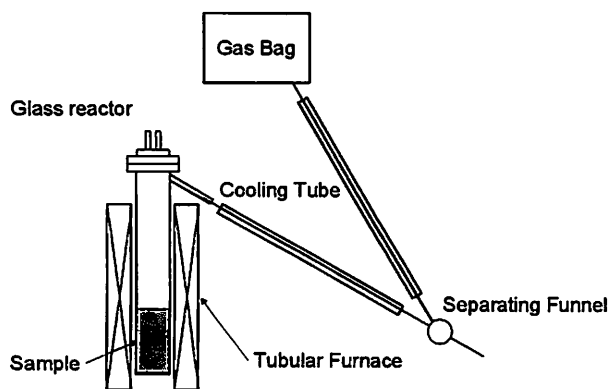


Fig.1 Experimental flow

また, 液体生成物を GC/MS (HEWLETT PACKARD 製 5890 SERIES2) を用いて分析した。試料の重量から残渣と液体生成物の重量を引き, ガスとその他の収率とした。実験は, 試料 50g, 溶媒 50g, 触媒として水酸化ナトリウム (NaOH) を 0.2g 用いて行い, 混合溶媒についてはそれぞれ溶媒 25g を用いて行った。各種溶媒を単体で熱分解実験を行い, その生成物収率から SPC の生成物収率を推計する。さらに, ガラスフィラー30%を残渣量とし, 油化対象である SPC の PC 部位の熱分解生成物収率を導いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 生成物収率

各種溶媒を用いた熱分解の生成物収率を Fig.2 に示す。溶媒を用いない単純な熱分解では, 液体生成物収率が 62% であった。エポキシ樹脂の可溶化に有効であると報告されている木質タールに含まれるクレゾールを用いた場合[4], 液体生成物収率が 66% であった。最も液体生成物収率が高かったのは, プロピレングリコール (PG) を用いた場合で, 約 83% であった。また, p-クレゾール (p-Cre) とエチレングリコール (EG) またはプロピレングリコールを用いた場合, それぞれの液体生成物収率の平均値を示すのではなく, それぞれの液体生成物収率よりやや高くなった。

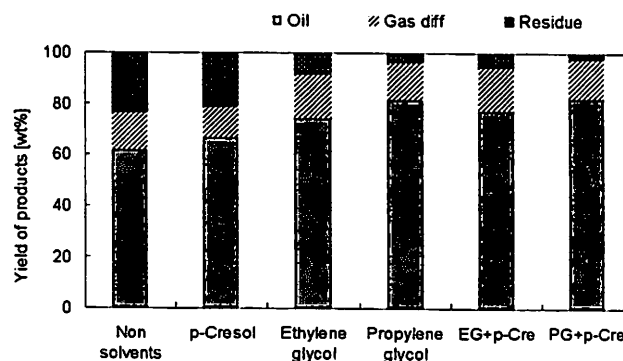


Fig.2 The product yield of pyrolysis with various solvents.  
(non solvent: SPC only)

#### 3.2 液体生成物回収

温度変化における液体生成物の累積回収量を Fig.3 に示す。PC の熱分解温度域は, 約 480°C であるのに対し, どの溶媒を用いた場合でも, 溶媒量である 50g 以上をその温度

以下で回収することができた。単体の溶媒を用いた場合には、p-クレゾールが液体生成物の累積回収量が 50g に達する温度が約 280°C と最も低かった。エチレングリコールとプロピレングリコールは 350°C から 400°C の温度域において回収量が上昇した。この結果より、[p-クレゾール]と[エチレングリコール、プロピレングリコール]では分解機構が異なることが考えられ、前者は PC の熱分解温度域の低温化に影響し、後者は分解促進に影響があると考えられる。

また、混合溶媒においても p-クレゾールを用いた場合、PC の熱分解温度域の低温化に効果があった。これは、混合溶媒であっても溶媒の PC の分解に対する影響が、独立したものであると考えられる。

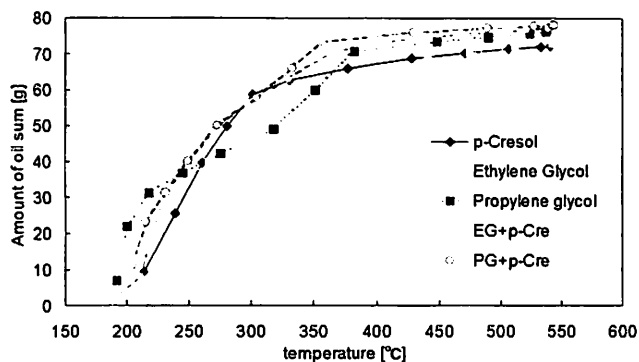


Fig.3 The amount of accumulation recoveries of the liquid product of pyrolysis with various solvents

### 3.3 分解機構と循環溶媒

プロピレングリコールと p-クレゾールを用いた熱分解におけるそれぞれの液体生成物の GC/MS による定性分析の結果から、分解機構と液体生成物の循環溶媒利用の可能性を Fig.4 に示す。プロピレングリコールを用いた場合、約 200°C で、プロピレンカーボネートが生成されていた。これは、奥氏らの論文にある[2,3]エチレングリコールやグリセ

リンに類似するものであった。p-クレゾールを用いた場合、di-p-tolyl carbonate が生成され、その後温度の上昇に伴い、フェノール類が生成された。プロピレングリコールを用いた場合とは、異なる分解機構を示した。

この結果から、選択的のプロピレンカーボネートを回収することが可能であれば、それを加水分解することでプロピレングリコールが得られる。また、ビスフェノール A 由来である PC を熱分解することで Fig.4 に示すように、最終的には、クレゾールを含むフェノール類が得られる。これは、プロピレングリコールと p-クレゾールとの混合溶媒を用いた熱分解により、生成された液体生成物の循環溶媒としての利用の可能性を示唆される。

### 4. まとめ

本研究では、溶媒を用いた廃ポリカーボネート樹脂の熱分解を行った。

- (1) ポリカーボネート樹脂の熱分解には、プロピレングリコールが有効であった。
- (2) P-クレゾールを用いた場合、生成物収率に影響は少ないが、低温域で液体生成物の回収ができた。
- (3) プロピレングリコールと p-クレゾールの混合溶媒を用いた場合、得られた液体生成物の循環溶媒利用の可能性が示唆された。

### 5. 参考文献

- [1] Y. Sato, Y. Kondo, K. Tsujita, Noboru Kawai, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89, Pages 317-326
- [2] A. Oku, S. Tanaka, S. Hata, *Polymer*, 2000, 41, Pages 6749-6753
- [3] K. Hidaka, Y. Iwakawa, T. Maoka, F. Tanimoto and A. Oku, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2009, Pages 6-10
- [4] 赤石直也, 呉蓓莉, 足立真理子, 中込秀樹, 加茂徹, 安田肇, *日本エネルギー学会大会講演要旨集*, 16, 2007, Pages 328-329

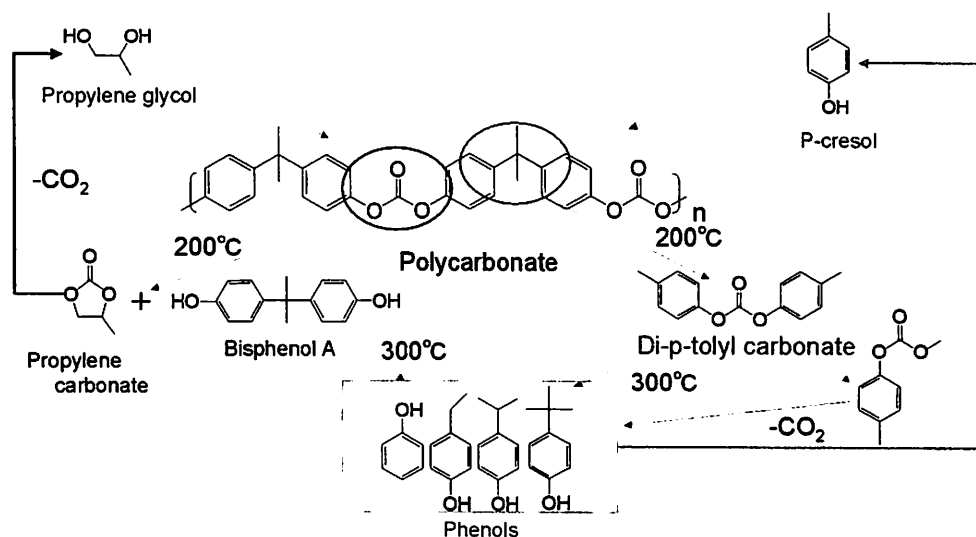


Fig.4 Suggested decomposition mechanism of polycarbonate