

理工学研究科:植

GD

K

0005512835

R

441

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

油脂添加熱分解による高分子の
オリゴマー化に関する研究

2005年8月

大学院理工学研究科

物質科学専攻



植 本 邦 彦

油脂添加熱分解による高分子の オリゴマー化に関する研究

論文要旨

地球の環境保全や生態系の保護および省資源の立場から、生活余剰廃棄物の処理と再生有効利用が関心事となつてすでに10数年が経過している。中でも、プラスチックは、その利便性ゆえに年々需要量の増加とともに廃棄量も増え続けてきた。行政面からの抜本的対応策も打ち出されているが、技術的には多くの諸問題が残されている。将来性を方向づける指針として1993年に旧通産省が掲げた21世紀ビジョンでは、21世紀初頭までに、エネルギー回収を70%以上、マテリアル回収を20%以上との目標が提示されている。

サーマルリサイクルすなわち燃焼あるいは燃料油の回収であれば、最終的には炭酸ガスの発生となり環境にやさしいとは言えない。また、もっとも有効で単純と考えられるマテリアルリサイクルは各種の技術面で最近の進歩は著しいがリサイクルの本流にまではならないとも言われている。

本研究では、従来の熱分解法に代え、高分子に植物性油脂を加えることにより、従来は燃料油を回収するだ

けが目的であった熱分解技術を、機能性のオリゴマー（アスファルト添加剤、相溶化剤、エポキシ希釈剤など）としても回収できる新たな技術として報告し、プラスチックリサイクルの一つの方向性を示す。

第1章では、プラスチックの熱分解を主体に、従来の開発の動向を概説するとともに、本研究の目的と概要を説明した。

第2章では縮合系高分子の一例としてポリカーボネートを選び、これに油脂を添加して熱分解を行い、分解生成物の分子量の変化を測定し解析を行なった。油脂は高い熱安定性を持っているため常圧でも高温処理が可能であり、また熱媒体として働くと同時に生成物の溶媒としても機能し、分解反応を効率的に行えた。分解は300—350℃にて、PC/大豆油混合物を加熱することにより行なったところ、PCは分子量数千のオリゴマーに分解し油中に溶解した。PCの分解は高温での主鎖の切断やトリグリセリドとのエステル交換反応により進行し、油脂から分解生成する水や脂肪酸の影響を大きく受けた。PCにステアリン酸を加えて300—350℃で加熱した結果、PCの分子量が急激に低下して一定となった。ステアリン酸による還元雰囲気とアシドリシスの平衡によって、分解生成オリゴマーは安定化すると考えられる。またステアリン酸の添加量を調節することで、平衡状態におけるオリゴマーの分子量を制御できる可能性を見

出した。

第3章では、縮合系高分子の他の一つとして、PA（ナイロン6）について、ステアリン酸を添加しての熱分解を行った。前章と同様に、分解生成物については主に分子量の測定を行なったが、合わせて FTIR による IR 吸収スペクトルおよび DSC(differential scanning calorimeter)の測定により解析を行なった。その結果、PC 同様 PA もステアリン酸との反応で、速やかに(300℃、5分間で)分解し数千の分子量のオリゴマーを生成した。そしてその分子量は、PC の場合同様ステアリン酸の添加量を増加すると、反比例して低下した。また、PA の分解は、その分子鎖の末端でステアリン酸と反応しアミドを形成して進行した。

第4章では、ABS とポリアミド (Nylon-6・PA) の油脂添加分解において相互に混合した場合の興味ある効果について報告を行う。すなわち、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン (ABS) 共重合体に廃食用油 (大豆油) を溶媒として使用し熱分解を行う際に、ABS 単独では難分解性であるが、分解促進のため各種添加剤を検討する中でポリアミド (以後 PA とのみ記す) 樹脂を混合することによりその分解低分子の収率が向上した。さらに、320℃ から 360℃ の範囲で、分解反応の見掛けの活性化エネルギーは PA の混合比率に応じて PA が多くなるほど減少し ABS 単独では $E_a=61.3 \text{ kcal/mol}$ であ

り、ABS/PA(4/1)では 41.6kcal/mol、ABS/PA(1/1)では 27.3kcal/mol となった。ポリアミド単独の場合には 86.0kcal/mol である。また、340℃における分解速度は ABS/PA(1/1) > ABS/PA(4/1) > PA > ABS の順であった。

すなわち、それぞれ単独の場合に対し混合による低分子化の効果が認められるが、特に ABS に対してその効果は大きい。大豆油は、高分子と反応して生成物の溶解と分解を加速する。

第 5 章は第 2 章から第 4 章までの結果を総括し、結論を導いた。

目次

第 1 章 序論

1 - 1 . 緒言	1
1 - 2 . 廃プラスチックの熱分解の動向	11
1 - 3 . 油脂添加熱分解	15
1 - 4 . 本研究の目的と概要	19
1 - 5 . 参考文献	23

第 2 章 油脂添加熱分解によるポリカーボネートの オリゴマー化

2 - 1 . 緒言	26
2 - 2 . 実験	29
2 - 3 . 結果と考察	31
2 - 4 . 結論	49
2 - 5 . 参考文献	50

第 3 章 ナイロン 6 のステアリン酸添加熱分解

3 - 1 . 緒言	52
3 - 2 . 実験	54
3 - 3 . 結果と考察	56
3 - 4 . 結論	63

3 - 5 . 参 考 文 献	64
第 4 章 ABS と ポ リ ア ミ ド 混 合 物 の 油 脂 添 加 分 解	
4 - 1 . 緒 言	66
4 - 2 . 実 験	69
4 - 3 . 結 果 と 考 察	76
4 - 4 . 結 論	90
4 - 5 . 参 考 文 献	92
第 5 章 結 論	94
本 論 分 に 関 す る 主 要 論 文 お よ び 参 考 論 文	96
APPENDIX	98
謝 辞	109

油脂添加熱分解による高分子の オリゴマー化に関する研究

第 1 章 序 論

1.1 緒 言

従来の工業材料は、低コストと高性能・高機能・耐久性に重点が置かれ、廃棄に伴う地球環境への負担が軽視されがちであった。工業材料の中でも、汎用プラスチック製品およびエンジニアリングプラスチックは、廃棄に伴う環境負担が大きい材料である。プラスチックは堅牢性・耐触性に優れており、合成繊維、合成樹脂、合成ゴムとして多くの製品の材料に使われている。高分子樹脂の生産量は、高分子の高機能化による用途の拡大に伴って年々増加の一途を辿っており、2000 年度には各種高分子樹脂の年間生産量は 1,474 万トンであった。

しかしながら、高分子樹脂が多くの製品の材料として確固たる地位を築き、プラスチック製品が大量に消費されるようになる一方で、廃棄プラスチックによる環境悪化問題が深刻になりつつある。高分子樹脂生産量に対応して、その廃棄量も膨大であるが、同年のプラスチック総排出量は 990 万トンで、この約半分

図.1-1 廃プラスチックの有効利用状況

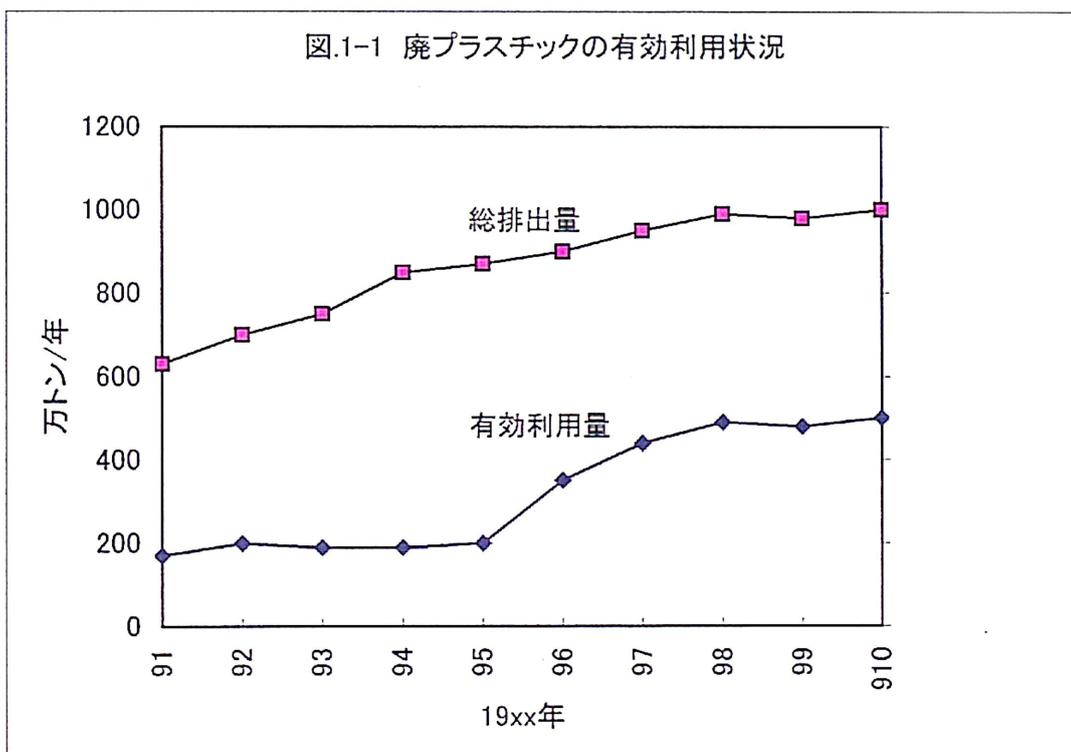


表.1-1 廃プラスチック処理・処分量の内訳

有効利用廃プラ	542万トン	マテリアルリサイクル (再利用)		152万トン	15%
		55%	ケミカルリサイクル(油化・ガス化・高炉原料)		25万トン
	サーマルリサイクル		(固形燃料)	32万トン	3%
			(廃棄物発電)	205万トン	21%
		(熱利用焼却)	127万トン	13%	
未利用廃プラ	449万トン	単純焼却		173万トン	17%
	45%	埋立		276万トン	28%

(45%)は依然として埋立・単純焼却による処理に頼っている。再生利用されているのは全体の約15%に過ぎない。とは言え、このマテリアルリサイクルに加えケミカルリサイクルや固形燃料化、廃棄物発電、熱利用焼却などのサーマルリサイクルを合わせると有効利用されたものは542万トンで対前年比7万トンの増加、有効利用率として55%(対前年比+2.1%)に達し、図.1-1に示すように着実に進展してきている。表.1-1には廃プラスチックの処理・処分量の内訳を一覧した。また、図.1-2、図.1-3に2000年における廃プラスチックの処理状況を分野別、樹脂別に図示した。

プラスチックの優れた特質は軽量・韌性・化学的安定性・改質容易性・高生産性など何れをとっても、使用済み後の処理の立場からはマイナスの要因となる。しかも最近の傾向として、高機能・高性能といったハイテクの時代的要求によって種々の素材改質技術が進展していることから、ますます材質的および製品形態上で多様化がもたらされている。プラスチックリサイクルの手法を整理すると、マテリアルリサイクル(再生利用)、ケミカルリサイクル(モノマー・原料化、油化、ガス化、高炉原料化、コークス炉化学原料化等)に大別される。

しかしながら焼却や燃料油の回収では、最終的には炭酸ガスを発生することになり、温暖化規制および

図.1-2 廃プラ排出量(997万トン/2000年)分野別内訳

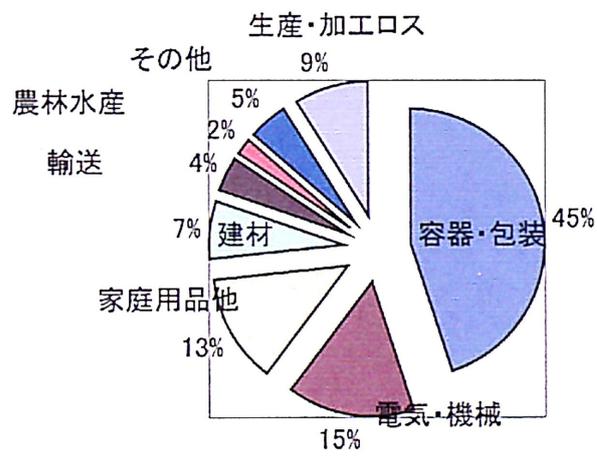
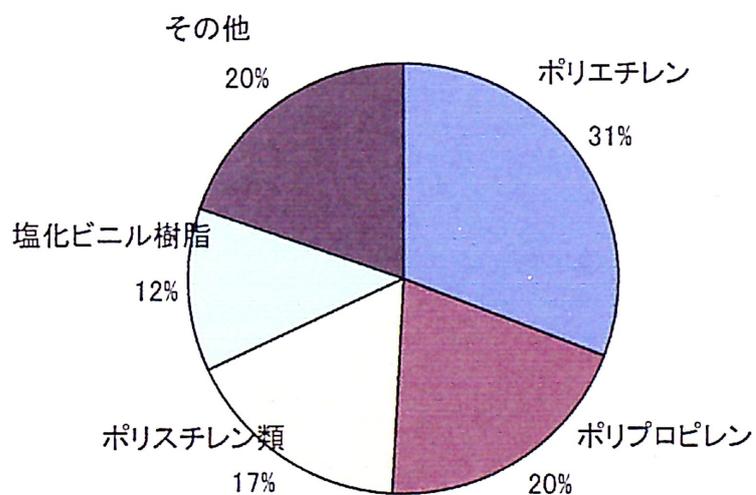


図.1-3 廃プラ排出量(997万トン/2000年)樹脂別内訳



コストの観点から実効性に欠け、結局マテリアルリサイクル（再チップ化）のみが有効な手段となる。リサイクル法の施行にもかかわらず、実際には全排出量の20%以下しか再チップ化によるリサイクルが出来ていないのが現状である。原料として再生利用するためには、コストが高くかつ環境負荷の大きい方法で処理を行わなければならないというのが現状である。再生処理で過大なエネルギーを消費するようであれば、リサイクルの目的である「地球環境への負荷の低減」を実現することは難しい。したがって、従来の方法よりも簡易な装置そして簡単な処理のみによってできる省エネルギーリサイクル方法が開発されると、プラスチックリサイクルは今後さらに推進されるであろう。

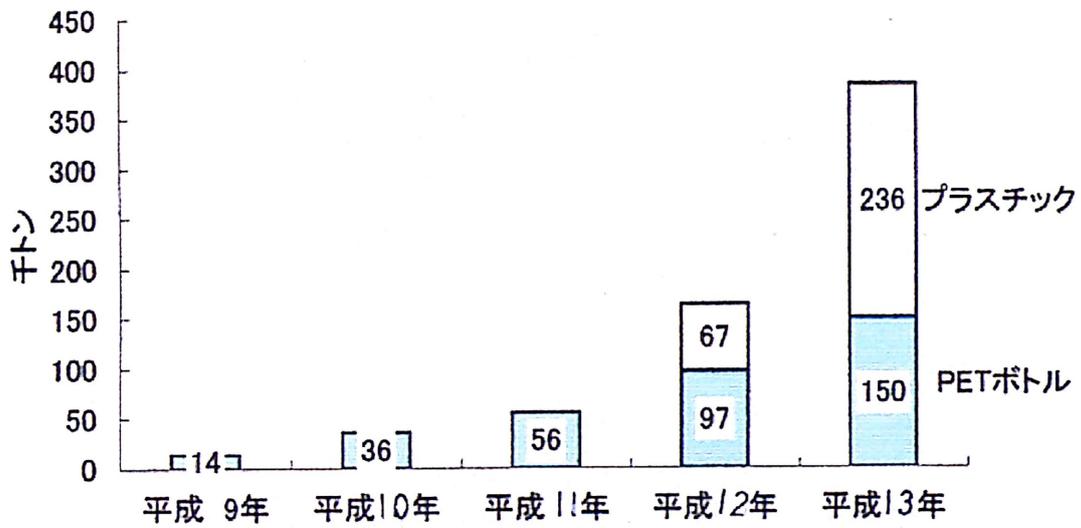
このような中、わが国では基本的な枠組みを定める循環型社会形成推進基本法、廃棄物の適正処理を強化するという目的で、廃棄物処理法を一部改正し、またリサイクル法を改訂し資源有効利用促進法へと刷新した。さらに、個別製品の特性に応じて、効率的かつ実効的なリサイクルを促進するという事で、容器包装リサイクル法が2000年に完全施行されたのを皮切りに、家電リサイクル法、建設資材リサイクル法、食品リサイクル法が施行され2005年1月には自動車リサイクル法の施行の運びとなった。

中でも、容器包装リサイクル法は廃プラスチック

のリサイクル技術開発を促進するのに大きな役割を果たした。例えば、ペットボトル以外のプラスチック製容器包装として大量に分別収集される廃プラスチックは、多種類の樹脂が混ざり、かつ食品付着等による汚れや異物の混入等問題があった。そこで、材料リサイクルに加え、ここ数年間鉄鋼、化学業界、(社)プラスチック処理促進協会と関連業界等が中心となり、積極的な技術開発を実施してきた。その結果、熱分解油化、高炉還元剤としての利用、ガス化による化学工業原料としての利用、コークス炉原料化、セメントキルンでの利用技術などが開発された。図.1-4に示したように、容器包装リサイクル法における市町村レベルでの分別収集は計画を下回っているが、申し込み数は増加傾向にあり、分別収集量、再商品化量ともに増加傾向にあることが理解される。

これらリサイクル技術のうち、ポリマーへのリサイクル(マテリアルリサイクル)とエネルギー回収(サーマルリサイクル)の間に位置付けられるケミカルリサイクルには、モノマーへの還元、化学原料へのリサイクルなど種々の方法がある。マテリアルリサイクルにおける品質面、用途面からくる限界と埋立て、焼却における廃棄物処理費の上昇等のため、このケミカルリサイクルがクローズドループのリサイクルとして大いに注目、期待されている。このような観点から、

図1-4 市町村からの引き取り量推移
(日本容器包装リサイクル協会資料)



リサイクル方法での処理過程に熱分解を利用すべく高分子の熱分解挙動の研究が行われるようになって来た。

従来、各種高分子の分解挙動に関する研究は、高分子の劣化機構の解明と高分子製品の長寿命化を目指して行われてきた。高分子の熱分解特性は主にその化学構造および形態によって決定される。すなわち、構造中の官能基や環状構造、末端基の構造、タクチシティー、分枝や架橋の割合、結晶性および非晶性、分子量分布などの高分子の熱的性質に影響をおよぼすこれらの因子は、熱分解特性にもまた影響を与える。さらに、加熱処理の条件、たとえば雰囲気中の酸素や溶媒の存在などによっても熱分解挙動は異なってくる。

1).2)

たとえば、不活性ガス中での加熱処理では、揮発性フラグメントは速やかに除去されると考えられるが、汎用プラスチックでは、その大半の熱分解挙動はラジカル的な反応機構により、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS) などのビニル型高分子は、末端基もしくは主鎖のランダムな箇所での切断によってラジカルが発生して分解は開始される。その後、ラジカルの生じた箇所からの解重合または分子内および分子間ラジカル移動反応が繰り返され、低分子分解物を生成しながら分解が進行する。

またポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニルなどのハロゲン系ビニル型高分子では、まずHClやHFが次々と脱離しポリエン構造が短時間で形成され、それに引き続いて主鎖の切断が起こる。一方、ポリアミド(PA)やポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)などの縮合系高分子は構造中に芳香環やアミド基を含み熱安定性に優れている。それらの熱分解はおもにエステル基などのヘテロ原子の含まれる箇所で行われる。ヘテロ原子と炭素原子の結合は炭素-炭素結合に比べて弱いことから優先的に切断が生じ、二酸化炭素などの揮発ガスを生成しながら分解が進む。

高分子の熱分解挙動の研究が、その後プラスチックリサイクルと関連して行われるようになって、再資源化・油化を目指すリサイクル方法での処理過程に熱分解を利用する方法も多くなってきている。

1.2 廃プラスチックの熱分解油化の動向

混合廃プラ(PVCを除く、一般的にはPE,PP,PS,PETなど)を熱分解してオイルに戻す技術は、基本的には次の三つがある。

- (1) 無酸素中 650—800℃近くの高温で単純に熱分解する方法。この場合、液状成分が50%前後と低い。

- (2) 400℃前後で熱分解後、350℃前後の触媒層中に通す接触熱分解。この場合、熱分解工程で生成する重質油がさらに分解、軽質油となるため、液状成分は80%前後と高くなる。
- (3) 100—400kgf/cm²の高圧水素中で300—500℃で行う多様な原料を対象とできる水添法。

表.1-2に灯油などの燃料源を製造する熱分解油化の国内における過去10年の動向を一覧する^{3)・13)}。

このように多岐にわたる技術が発表されている一方、実用化の観点からは経済性の面で、なかなか厳しい状況である。すなわち、プラスチック油化の現実を少し考えてみると、以下のような状況が見えてくるであろう。

実際のプロセスではどのように行なわれるかと言えば、廃プラスチックを加熱溶融した状態で触媒と共に、または単独で分解炉に投入する。熱エネルギーが供給されるために、分解が進行して気体が発生しこの気体を冷却液化することにより分離する。そして、必要なより重質な油を取り出すことになる。そのようにして燃料油として回収がなされても、よりリサイクルループが小さいマテリアルリサイクルを行うこととの比較では総合的環境負荷としてはよほど大きなものである。

表.1-2 わが国の熱分解油化技術の動向

	企業等	規模他	プラスチック種	技術の特徴等
1	フジリサイクル 1993年	5000t/y 相生工場	PE,PP,PS	2段式接触(ゼオライト触媒)熱分解法、390/310℃ ガソリン、軽油、灯油、収率80-90%
2	日本理化学研究所1993年	ドイツ	混合廃プラ	油状成分、収率73%
3	東北大学		PE	超臨界水、374℃、22.4MPa、1-3hr、油状成分
4	マツダ	2kg/h	自動車シュレッダーダストなど	2段熱分解、金属触媒、400/300℃、 ガソリン、灯油、ステレン
5	カンネツ	25-50kg/h	PE,PP,PS	高周波誘導加熱、ゼオライト触媒、250-500℃、 燃料油、収率90%
6	層世館油 1996年	8000t/y 新潟	混合廃プラ	分解溜出型反应器
7	札幌プラスチックリサイクル (東芝) 1996年	札幌	混合廃プラ	加圧分解、400-500℃、10気E、燃料油、収率93%
8	ジャパンエナジー 2004年	1500t/y 水島	混合廃プラ	ナフサへのリサイクル

なぜなら、ポリエチレンを熱分解することを想定すると、水素の量が絶対的に不足である。すなわち、分解油は不飽和炭化水素、あるいは芳香族炭化水素からなり、発がん性の恐れからはガソリンへの利用では、芳香族炭化水素は逆行している。

また、ポリエチレン、ポリプロピレンのような油化が容易なプラスチックから得られる燃料油の場合でも、石油から作られる燃料油と比較すると市場性で問題がある。

このように考えた場合、プラスチック油化が成立する条件とは如何なものであろうか。まず、熱力学的な検討が必要であろう。次に、原料がどのような状態を満たすべきか検討する必要がある。

熱力学的検討とは、まず、油化に必要な供給すべきエネルギー量と輸送等で必要なエネルギー量の和と、燃料として発現されるエネルギー量との収支を取る。そしてこれを、「廃プラスチックの直接燃焼」から廃プラスチックの輸送エネルギーを差し引いたエネルギー量と比較することになる。輸送だけで言えば、廃プラスチックのバルク輸送よりは、油化で得られた燃料油の方が有利であろう。要するに、エネルギー収支の比較と、加えて当然のことながらコストの比較が必要である。油化プロセスを採用した場合、油化に必要なエネルギーを差し引く必要からトータルの発熱

量が減少することが避けられない。したがって、得られる燃料油の売却によってコストが見合うということであれば、資本主義的判断から、その油化プロセスは成立する。言い換えれば、油化プロセスはエネルギー効率を高め環境負荷を低減するためになされるという技術ではなく、単に商業的に有利であれば行うといった種類の技術であろう。

総合的に考えても、単純に輸送コストの点で他の手段との優位性が顕著であるといった特殊事情、あるいは特別な政治的事情、などが無い限り成立の可能性が少ないであろう。

1.3 油脂添加熱分解

高分子の熱分解技術が、廃棄高分子のケミカルリサイクル、サーマルリサイクルとして再資源化・油化処理に応用されるようになって以降、反応条件を改良して低分子成分の高収率や処理の高効率化を目指した技術が開発されている。例えば、PEやPSのようなオレフィン系高分子では、主鎖の開裂を促進させるために触媒を用いた接触分解法^{14),15)}、オハイオ大学¹⁶⁾¹⁷⁾による銅触媒を用い400℃で廃HDPEを分解する方法や水素供与能を持った溶剤中で熱分解させることで、開裂によって生じた過剰ラジカルを安定させながら分解する方法^{18),19)}などが報告されている。一

方、PA, PET, PC のような縮合系高分子では、グリコリシス、メタノリシスおよびアミノリシスなどの反応熱分解により高い収率でモノマーや原料成分を回収する方法^{20) - 23)}が報告されている。さらに、PA(Nylon-6)では、加熱水蒸気と酸性触媒としての硫酸を加えて分解しカプロラクタムととして実際に回収している方法²⁴⁾、加圧下(75-200psi.)加熱水蒸気(300-350°C)により効率よく分解する方法^{25) - 27)}、有機・無機の酸^{28) - 31)}あるいはルイス酸³²⁾等による分解、有機溶媒中で苛性ソーダ水溶液を用いる加水分解法^{33) - 35)}が報告されている。Nylon6,6, Nylon6をアンモノリシスにより分解する方法³⁶⁾も提案されている。

PETの分解では、接触分解³⁷⁾、あるいは超臨界流体中での分解³⁸⁾によってモノマーや原料成分を回収する方法が報告されている。

本研究では、高分子を効率よく分解する方法の一つとして高分子を液相(溶剤)中で分解する方法を検討した。高分子の熱分解を液相中で行うことの利点には、(1)高分子単独での熱分解と異なり、溶剤の熱媒体としての作用から系内が均一に保たれ、温度制御が容易となり、(2)高分子の熱分解により生成する不安定ラジカルが溶剤からの水素供与によって速やかに安定化されることで、高分子ラジカル同士の再結

合を防ぐことができる、ことが指摘される。

そこで、本研究では高分子熱分解の溶剤として、高い熱安定性をもつ油脂に着目した。油脂を用いることで常圧下であっても高温処理（300-400℃）が可能となることや、油脂が高分子に対する熱媒体として作用し、全体が均一に加熱されることで分解反応が効率良く進行すると考えられる。

植物油は、乾性油として塗料や、また食用として広く用いられている。一般に通常の有機溶媒に比べ長鎖脂肪酸油の沸点は高くまた安定である。したがって熱媒体や、揚げ物用油として利用されている。食用加工油については、すでにリサイクルシステムが確立しており、有効に再利用されている。

表 1-3 に油脂の熱的性質を示す。油脂から分解生成する不飽和脂肪酸は室温で液体であることが多く、加熱すると 250℃ 以上で徐々に分解する。300℃ 付近では β -シス形脱離を起こし遊離脂肪酸とオレフィンを生成し、その生成したカルボン酸によりさらに分解が促進される³⁹⁾。さらに、350℃ 付近に加熱されると、脱水し酸無水物となりさらに脱炭酸化しアルデヒド、ケトンやオレフィンを生成する^{40), 41)}。そして、そのオレフィンの重合が確認されている。

特に熱分解は、酸触媒で促進される。またこれらの反応で生成するラジカル、パーオキシド、不飽和

表.1-3 油脂を熱分解の熱媒体として使った場合の特徴

温度	室温	150℃	250℃	300℃	400℃
飽和脂肪酸	*****				
ステアリン酸	融点			沸点(分解;水放出)	
不飽和脂肪酸	*****				
リノール酸エステル				沸点(分解;水放出)	
			重合による沸点上昇 還元雰囲気 分子量—2000		
常圧で使用できる範囲*****					
油脂の特徴	常圧で高温まで安定		320℃以上で殆ど的高分子が分解 (縮合系高分子は低温から分解)		
	高温で高分子の溶解性大				
	還元作用、水の放出				

結合により、フラグメントの結合による高分子化が起こる。この結果、沸点が上昇し、酸化分解により油内を還元雰囲気にする。また系内の温度をさらに上昇させると、分解により酸が発生し加速的な分解を起こす場合がある。

このように、油脂を高分子に添加して分解を行うと、1)高温まで使える熱媒体として 2)可溶化溶媒として 3)還元雰囲気による安定化剤として 4)発生水分および酸による触媒的反応の促進剤として、等何れかの効果が期待できる。

1.4 本研究の目的と概要

本研究では、油脂中での高分子の熱分解について、第2,3各章で縮合系高分子(PCおよびPA)への応用を検討した。PCを油脂中で加熱することで油脂の加熱で生じる水や酸あるいはパーオキシドラジカルの影響を受けて分解することが予想され、効果的な分解が期待された。また、ステアリン酸を添加してPCおよびPAの分解を行い、推定される付加反応について検討を行なった。

第4章では廃プラスチックの油脂添加分解の一環として、ABSとポリアミド(Nylon6)を混合して分解させた場合の効果について速度論的な検討を行なった。

油脂は高い熱安定性をもつため常圧下でも高温処理（300—400℃）が可能であり、また熱媒体として有効であると共に低分子の溶剤としての性質を持つ。したがって、PC/大豆油混合物の場合、300—350℃に加熱した結果、PCは分子量数千のオリゴマーに分解し油中に溶解した。PCの分解は高温における主鎖の切断やトリグリセリドとのエステル交換反応により進行し、油脂から分解して生成する水や脂肪酸の影響を大きく受けた。

PCにステアリン酸を添加して300—350℃で加熱すると、PCの分子量が急激に低下し、一定となった。ステアリン酸による還元雰囲気とアシドリシスの平衡によって、生成オリゴマーは安定化すると考えられる。また、ステアリン酸の添加比率を大きくすると、それに対応してPCの分子量は小さくなった。すなわち、ステアリン酸の添加量を調節することにより、平衡状態における分子量を制御できる可能性が見出された。

一方の縮合系高分子であるPA(Nylon6)とステアリン酸の混合物をステアリン酸の比率を変えて300℃で加熱すると、前述PCの場合と同様に、ステアリン酸の比率に対応して分子量が小さくなった。この分子量は、ステアリン酸が反応してできるオリゴマーの両末端にステアリン酸が結合したと仮定して量

論的に推算される予想分子量と一致している。ただし、ステアリン酸の比率が PC に対して 0.025mol 以下の場合には分子量はこの推算値よりは低下しており、ステアリン酸の触媒作用が量論的な反応より勝っている領域として理解された。

PC および PA に対するステアリン酸の効果によって、高分子から選択的に分子量を制御したオリゴマーが生成できることがわかった。

つぎに、第 4 章の研究の概要を示す。アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン (ABS) 共重合体に廃食用油 (大豆油) を添加して熱分解を行う際にポリアミド (Nylon6、以後 PA と略称) を混合することにより分解反応が促進された。320℃ から 360℃ の範囲で、分解反応の見かけの活性化エネルギーは PA の混合比率に応じて PA が多くなるほど減少し ABS 単独では $E_a = 61.3 \text{ kcal/mol}$ 、ABS/PA=4/1 では 41.6 kcal/mol 、ABS/PA=1/1 では 27.3 kcal/mol となった。PA 単独の場合 86.0 kcal/mol である。また、340℃ における分解速度は $\text{ABS/PA}(1/1) > \text{ABS/PA}(4/1) > \text{PA} > \text{ABS}$ の順であった。すなわち、それぞれ単独の場合に対し混合による低分子化の効果が認められるが、ABS に対して特にその効果は大きい。大豆油は、高分子と反応して溶解性と分解を加速する。

すなわち、難分解性の ABS 樹脂と PA 樹脂を混合

して、適切な分解条件を選ぶことにより、効果的な分解油化およびオリゴマー化を行うことが出来る。

1.5 参考文献

- 1) L.Reich and S.S.Stivala, "*Elements of Polymer Degradation*(ポリマーの分解)" 岡村誠三、山岡仁史、辻孝三共訳、化学同人、京都、p.5 (1974)
- 2) 柘植新、武内次夫、"高分子の熱分解ガスクロマトグラフィ"、化学同人、京都、p.10 (1977)
- 3) 廃プラスチック再生処理装置公開説明資料 (1992)
- 4) 包装技術、7月、42 (1993)
- 5) JETI, 7月、118 (1993)
- 6) カンネット技術資料
- 7) 産廃タイムズ、1月21日 (1994)
- 8) 日邦産業パンフレット *Voice'93*, 7月31日 (1993)
- 9) 化学経済、6月、73 (1993)
- 10) MPI, 3月、22 (1993)
- 11) 高分子加工、22, 11 (1993)
- 12) 電線総合技術センター会員報、18 (1993)
- 13) 村田勝英、化学工学、61, 510 (1997)
- 14) G.Luo, T.Suto, S.Yasu, and .Kato, *Polym. Degrad. Stab.*, 70, 97 (2000)
- 15) 佐藤芳樹、環境と資源、9(2), 117 (2000)
- 16) Ohio University 技術資料、"*Liquefaction and Depolymerization of PE*", 1月31日 (1994)
- 17) U.S. Patent 5,315,055, (1994)
- 18) M.Swistek, N.B.Ismail, and D.Nicole, *Polymer*

- Recycling*, **3**, 67 (1997/98)
- 19) S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Saito, and
S. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2065 (1990)
- 20) 三宅 彰、 *Petrotech*, **20**, 942 (1997)
- 21) L. C. Hu, A. Oku, and E. Yamada, *Polymer*, **39**, 3841
(1998)
- 22) A. Oku, S. Tanaka, and S. Hata, *Polymer*, **41**, 6749
(2000)
- 23) 佐藤 芳樹、 *化学工学*、 **54**, 1350 (2001)
- 24) *Chemical Week*, 7月 27日 (1994)
- 25) J. H. Bonfield, R. C. Hecker, O. E. Snider, and B. G.
Apostle, U.S. Patent 3,182,055 (1965)
- 26) S. D. Lazarus, I. C. Twilley, and O. E. Snider
U.S. Patent 3,317,519 (1967)
- 27) M. Braun, A. B. Levy, and .Sifniades, *Polym. Plast.
Technol. Eng.*, 1993; **38(3)**; 471
- 28) C. D. Meyers, U.S. Patent 2,407,896 (1967)
- 29) H. V. Datye, *Indian Fibre Textile Res.*, 1991; **16(1)**;
46
- 30) N. Chaupart, G. Serpe, and J. Verdu,
Polymer, 1998; **39(6-7)**; 1375
- 31) P. Bajai and N. D. Sharma, "Reuse of Polymer and
Fibre Waste" in *Manufactured Fibre Technology*,
V. B. Gupta and V. K. Kathari (Eds.), Chapman & Hal

- , New York, 1997, p615
- 32) R. J. McKinney, U.S. Patent 5,395,974 (1995)
- 33) J. T. Craig, U.S. Patent 3,223,731 (1965)
- 34) M. B. Polk, L. LeBooeaf, M. Shah, C. Y. Won, X. Hu, and
Ding, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 1999; 38(3); 459
- 35) A. R. Mikherjee and D. K. Goel, *J. Appl. Polym. Sci.*,
1978; 22(2); 361
- 36) R. J. McKinney, U.S. Patent 5,302,756 (1994)
- 37) S. J. Chiua and W. H. Cheng, *Polym. Degrad. Stab.*,
63, 407 (1999)
- 38) 阿尻雅文、佐藤修、町田勝彦、齊藤功夫、新井邦
夫, *化学工学論文集*, 23, 505 (1997)
- 39) British Patent 1,321,981 (1973)
- 40) D. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1515 (1952)
- 41) E. Peytral, *Bull. Soc. Chim.*, 31.113 (1922)

第 2 章 油脂添加熱分解によるポリカーボネートのオリゴマー化

2.1 緒言

高分子の熱分解特性は主にその化学構造および形態によって決定される。すなわち、構造中の官能基や環状構造、末端基の構造、タクチシチー、分枝や架橋の割合、結晶性あるいは非晶性、分子量分布など、これら高分子の熱的性質に影響をおよぼす因子は、熱分解特性にも大きな影響を与える。さらに、加熱を行なう条件、例えば雰囲気中の酸素や溶媒の有無によっても熱分解の挙動は異なる。1),2)

高分子の熱分解は現実化する廃棄プラスチックによる環境問題に関連して、プラスチックのケミカルリサイクルの過程において再資源化・油化処理に應用されている。例えば、ポリスチレンやポリエチレンのようなオレフィン系高分子では、主鎖のラジカル開裂を促進させるために触媒を用いた接触分解方法^{3),4)}や、水素供与能をもった溶剤中で熱分解させることにより開裂によって生じたラジカルを安定させながら低分子化する方法^{5),6)}などが報告されている。一方、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)などの縮合系高分子についてはグリコリシス、メタノリシスおよびア

ミノリシスなどの反応熱分解によって高い収率でモノマーや原料を回収する方法が、おもに報告されている⁷⁾⁻¹⁰⁾。またポリエチレンテレフタレートの分解については、接触分解¹¹⁾や超臨界流体中での分解¹²⁾によって、モノマーや原料成分を得る方法も研究されている。

中でも高分子を効率よく分解する方法の多くは、高分子を液相(溶媒)中で熱分解する方法である。高分子の熱分解を溶媒中で行うことの利点は(1)高分子のみの熱分解では系内の温度制御も困難で系内温度も不均一となるが、溶媒中では高分子や分解生成物の溶媒への溶解および攪拌によって系の温度が均一化し温度制御も容易となる。(2)高分子の熱分解により生成する不安定ラジカルが溶剤からの水素供与によって安定化され、高分子ラジカルどうしの再結合を防ぐことができる。したがって、重質の残渣も減少し分解生成物も高収率となる、といったことが挙げられる。

高い熱安定性をもち、かつ分解生成物の溶解性の良い溶媒が選択できれば、その攪拌効果や不安定ラジカルの抑制作用によって、新しい高分子の熱分解方法が開発されることが期待できる。そこで筆者らは高分子熱分解に用いる溶媒として、高い熱安定性をもつ油脂に着目した。油脂を用いることにより、

(1) 常圧下であっても、高分子の高温(300—400℃)処理が可能、(2)油脂/高分子混合物において、油脂が熱媒体として作用し均一な温度で加熱される、などの利点が生じる。これまでに筆者らは植物性油脂を溶媒に選択し、アクリロニトリル—ブタジエーン—スチレン(ABS)共重合体¹³⁾やポリスチレン¹⁴⁾、繊維強化プラスチック(FRP)¹⁵⁾についてそれらの油脂添加熱分解を行ってきた。その結果、300—350℃の条件で熱分解を行うことにより、低分子の分解物と同時に高収率でオリゴマーが生成することを見出した。またそれらのポリマー/油脂分解混合物は、各々の特性を活かして合成アスファルト添加剤としての利用や、石油系燃料と混合して燃料としての利用、が検討され、プラスチックリサイクルとしての可能性が見出された。

本研究では、油脂中での高分子の熱分解方法について、縮合系高分子としてポリカーボネートを選択し検討を行なった。PCを油脂中で加熱することで、熱だけでなく油脂の加熱で生じる水や酸そしてパーオキシドラジカルなどの影響を受けて分解することも予想され、より効果的な分解が期待できる。熱分解の結果について、分解物の分子量測定を主として解析を行なったので、以下報告を行なう。

2.2 実験

2.2.1 試料

PCは三菱エンジニアリングプラスチック(株)製「ユーピロン S-2000」($M_w = 4.2 \times 10^4$, $M_n = 1.7 \times 10^4$, $M_w / M_n = 2.4$)のペレット状のものをそのままを使用した。大豆油は日華油脂(株)製「大豆白紋油」を用いた。また、モデル油脂成分として、ステアリン酸は和光純薬工業(株)製を、トリステアリンは東京化成工業(株)製を未処理のままを使用した。

2.2.2 加熱処理

ポリマー/油脂成分混合物の加熱には Fig.2-1 のような、DTA装置の加熱部を改造した加熱炉を用いた。PCと大豆油やモデル油脂成分試料(総じて油脂と称す)との混合比を変えて、混合物を作成した。PC(1.00—2.50g)と油脂(0.02—1.50g)を混合した試験管(16.5x105mm)を炉内に設置して常圧下で加熱した。試験管内温度は日置電機(株)製熱電対型温度計3412により測定した。加熱温度は290—350℃の間で設定し、室温から10—15分で設定温度に到達するように昇温させた。設定温度到達後は、その温度で一定に保った。加熱時間については、設定温度に到達した時を0(s)として、その温度を保持した時間を加熱時間として所定の時間、加熱処理を行なった。

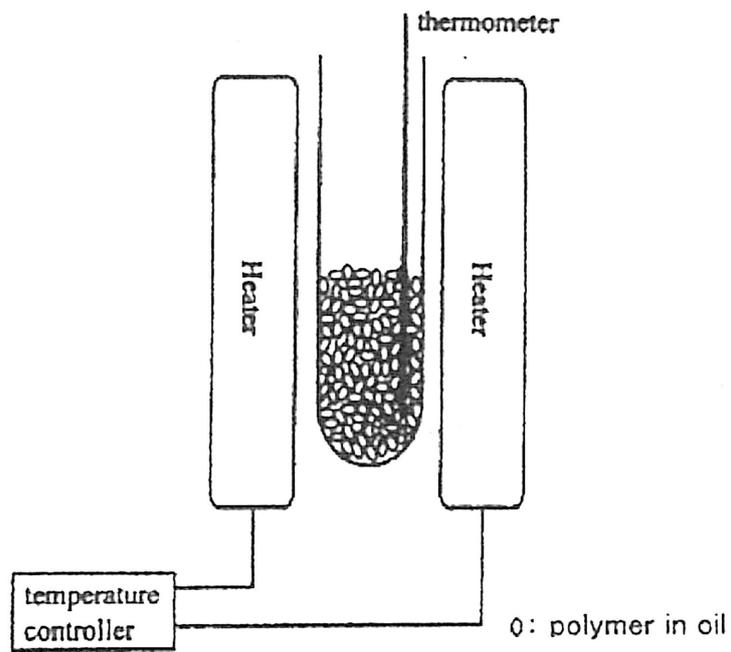


Fig.2-1 Heating equipment for Polycarbonate with oil

2.2.3 測定

加熱処理後のポリマー/油脂混合物の分子量分布を GPC(Gel Permeation Chromatography, 東ソー(株)製 HPLC-8020)を用いて測定した。溶離液にはテトラヒドロフラン(THF)を用いて、流速は 1.0ml/min.とした。カラムは東ソー(株)製 TSK gel GMH_{HR}-M(内径 7.8mmx30cm)を使用し、カラムおよび検出器温度は 40℃とした。分子量算出に関しては、ポリスチレン標準試料(東ソー(株)製)を使った検量線を用いた。加熱後のポリマー/油脂混合物の構造変化を調査するため、IR測定を行なった。測定には Perkin Elmer Inc.製 1760X-FTIR(Fourier Transform Infrared)Spectrometryを使用した。

2.3 結果と考察

2.3.1 PC/大豆油混合物の熱分解

PCの熱分解について大豆油添加効果を調べる前に、同様の条件でPCのみの分解実験を行った。300℃以下の処理温度では外見および分子量の変化は少ないが、350℃では少量のガスを放出しながら分解し、黒色となり一部 THF 不溶物を含む。1時間の分解で分子量は 20%程度低下した。

一方、PC/大豆油混合物(重量比 2:1)を炉内で昇温させると、まず 220℃前後で PC は融液となって試験管下部に沈み、下相の PC と上相の大豆油の 2 相に分かれた。しかしこのとき、PC は若干膨潤していた。PC と大豆油の溶解性パラメータの値はともに 10 前後と近い値であることから、それらはある程度の相互作用をもつと思われる。加熱時間の経過とともに PC の分解が進み、低分子化された PC 成分は速やかに油中に溶解していくことが認められた。

290℃を超えると、PC 相表面から気泡の発生が微量ながら観測された。気泡の発生量は加熱温度の上昇に伴い増加していった。McNeill らは、PC の熱分解過程において、カーボネート結合の開裂によって脱炭酸が起こることを報告している¹⁶⁾。すなわち PC から発生した気泡は二酸化炭素であると考えられる。

290—350℃の間で 20℃ごとに設定温度を変えて、1 時間加熱した PC/大豆油混合物(重量比 2:1)の GPC 溶出曲線を Fig.2-2 に示す。ただし、昇温過程における分解生成物の分子量におよぼす影響は殆ど無視できるものであった。

加熱温度が高くなると PC 分解物の分子量分布は、より低分子量側へとシフトする。加熱温度が 330℃より低い場合は、モノマーの分子量に相当する個所のピーク面積は僅かであり、ポリマー、オリゴマー成分の

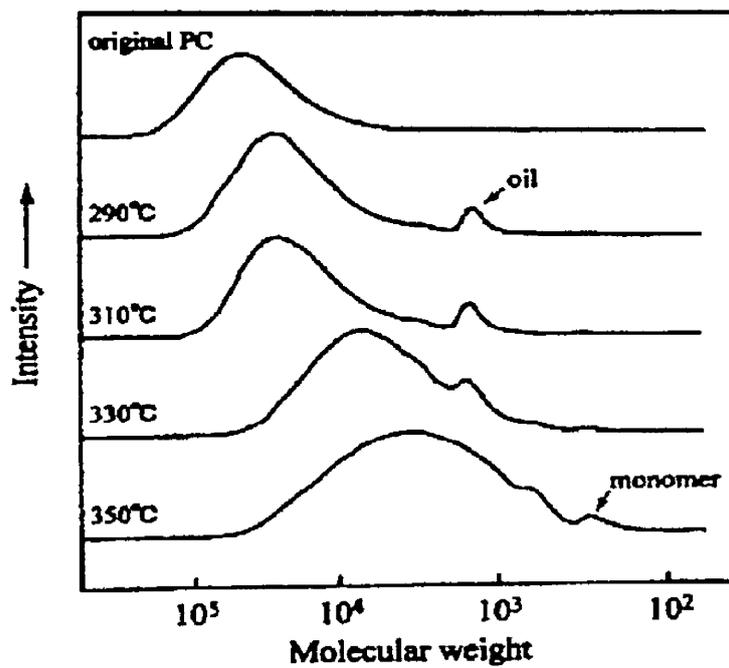


Fig.2-2 GPC curves of PC thermally degraded in bean oil for 1 hr at different temperature

みが分解生成している。またこの図で注目されることは、加熱温度が 330℃を超えると PC は著しく低分子化していることである。つまり PC の分解には、温度が重要な要素となっているといえる。Abbas の毛細管押し出しの結果によれば¹⁷⁾、PC 分子鎖の切断には機械的外力よりも熱が重要な要素となること、また熱による切断は分子鎖の中程で起こっており、かつ分子鎖長が長いほど切断が起こりやすいことを報告している。

以上から、PC/大豆油系の 330℃以上の高温における PC 分解は次のように考えられる。まず、330℃以上の温度域では、大豆油が PC に対しての膨潤性の熱媒体として働くことで、PC 鎖は激しい熱運動を起こし高分子鎖の中程において切断が起こる。さらに加熱されることで大豆油から脂肪酸が分解生成し、その酸とのアシドリシス(カルボン酸とカーボネート基間のエステル交換反応)によっても PC 鎖が分解されると推定した。大豆油の主成分であるトリグリセリドは 330℃以上で熱分解し、長鎖脂肪酸が生成することは、エステル化合物が一般に 300℃以上で熱分解しカルボン酸を分解生成する¹⁸⁾ことから支持される。このことを IR スペクトルから検討した。

Fig.2-3 に 320—350℃で温度を変えて加熱処理した大豆油の IR スペクトルを示す。加熱温度が 330℃

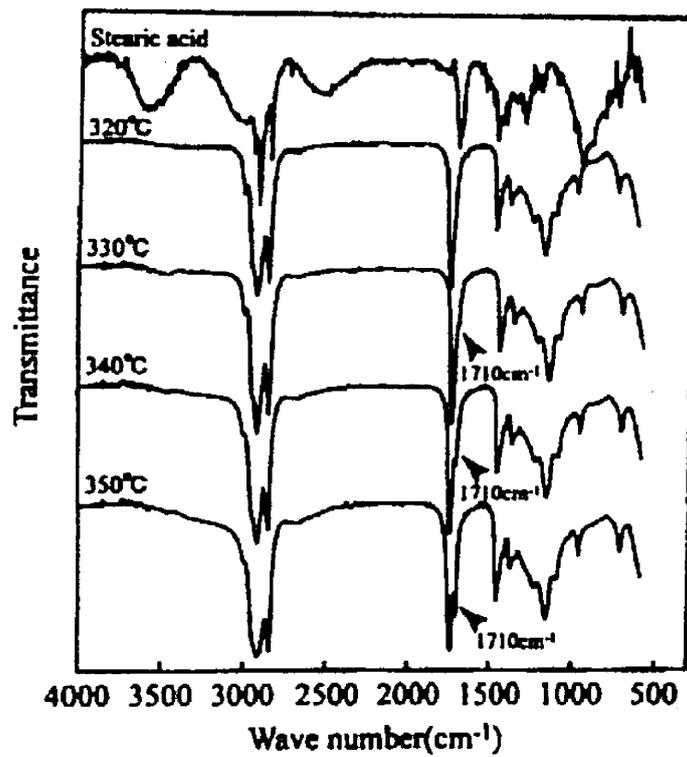


Fig.2-3 IR spectra of bean oil heat treated at different temperature

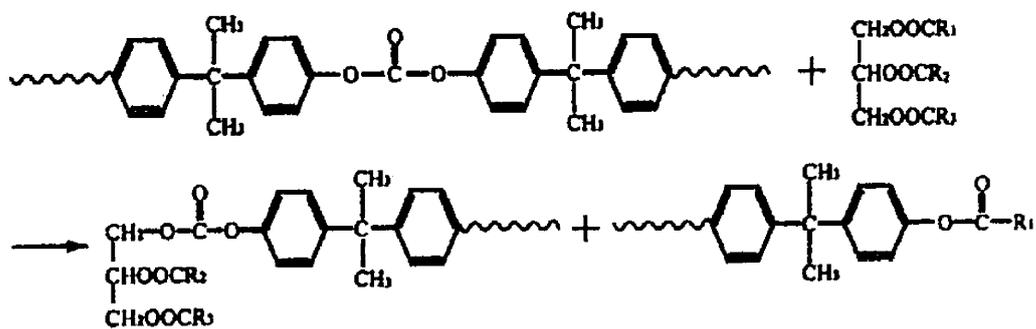
以上の大豆油では $1,710\text{cm}^{-1}$ に新たな吸収が出現し、加熱温度が高くなるに従って、ピーク強度が増加している。これは 330°C 以上でトリグリセリドから分解生成した長鎖脂肪酸の $\text{C}=\text{O}$ 結合の伸縮振動であり、この脂肪酸が PC 鎖を切断しているのであろう。

2.3.2 モデル油脂成分による PC の熱分解

PC の大豆油中での主な熱分解過程については、PC のカーボネート基と大豆油のトリグリセリドの解離交換反応と仮定して推測した反応機構を Scheme.1 に示す。

この反応が進行するとき、PC が大豆油に膨潤(溶解)することは重要である。これにより、トリグリセリドと PC が直接に均一反応することが可能になる。トリグリセリドによりカーボネート基の部分で分子鎖が切断されて、そこに長鎖アルキル基やトリグリセリドが交換結合することは可能である¹⁹⁾。この結果、油脂成分が末端に付加または分子内に油脂成分を取り込んだ構造となることで PC オリゴマーの油への溶解性がさらに増す。

Fig.2-2 の GPC 溶出曲線から、分解オリゴマーの分子量が一定ではなく、トリグリセリドによる分子鎖切断はランダム分解であることを示している。このような交換反応は、通常酸や金属触媒によって促進され



Scheme 1. Transesterification between PC and triglyceride.

る²⁰⁾。一方無触媒下で分解反応を促進させるためには300℃以上の温度が必要となる。より高い処理温度になるほど、分解反応は進むが、そのような高温状態においては不飽和脂肪酸の分解生成などといった油脂成分の変化が起こるようになる。そこで高温状態での大豆油のPC分解に及ぼす影響について、油脂成分のモデル物質とPCを混合して加熱を行なうことで分解メカニズムを検討した。

Fig.2-4にトリステアリン/PCとステアリン酸/PCの両混合物を350℃で加熱処理したときのPC成分の分子量変化を示す。通常、不飽和脂肪酸を含む油脂はその不飽和部において酸化され、パーオキシドやヒドロパーオキシドなどのラジカルを形成する。発生したパーオキシドラジカルなどは、油脂単体では自己の酸化反応を引き起こす^{21),22)}。PC/大豆油混合物の加熱処理後のGPC曲線には添加油脂量が少なかったこともあり、そのような重合体の生成を示す高分子量のピークは確認されなかった。このことは、発生したラジカルがPC鎖を切断し、トリグリセリドがその末端に結合している可能性を示している。そこで、トリグリセリドでも、飽和脂肪酸であるステアリン酸のみによって構成され、炭素-炭素間に二重結合をもたないトリステアリンを用いて、PCと混合し加熱した。その結果をFig:2-4に示した。パーオキシドラジカ

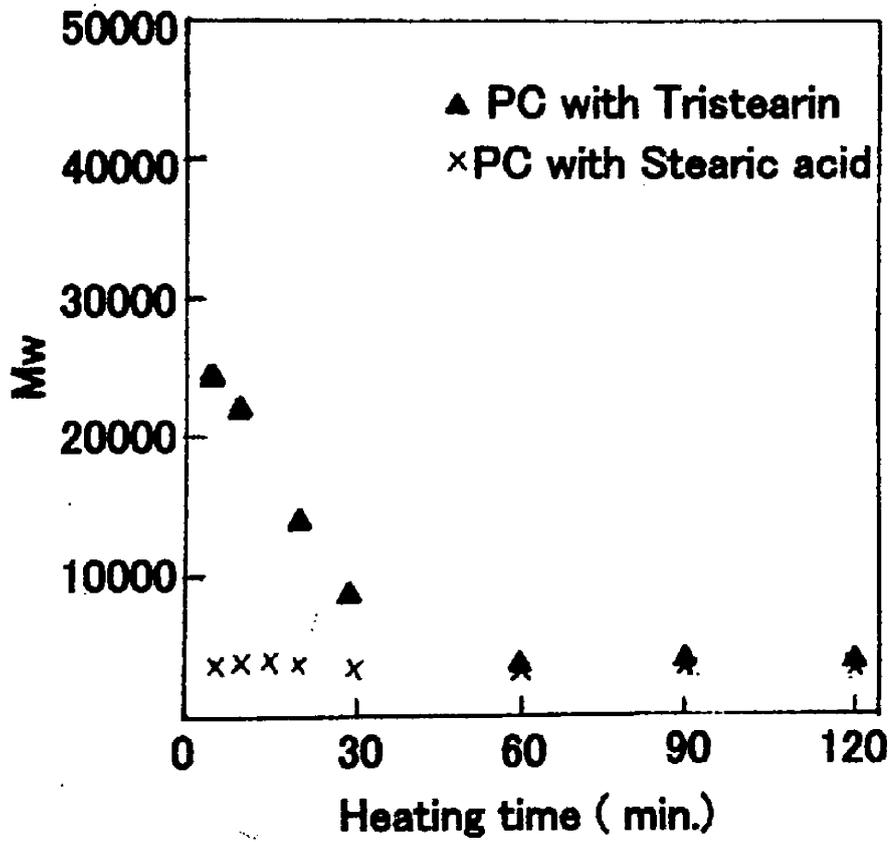


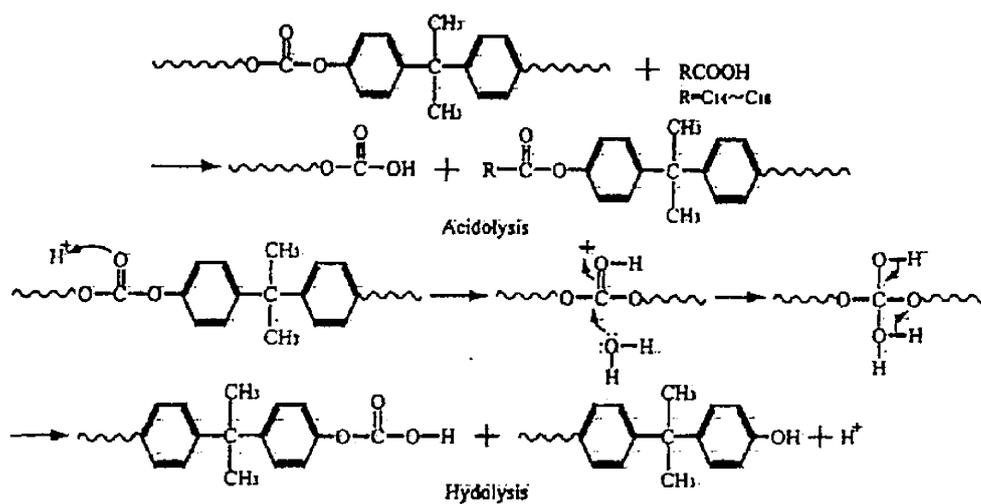
Fig.2-4 Mw of PC thermally degraded in tristearin or stearic acid at 350°C

ルの生成しないトリステアリン中においても PC は大豆油の場合とほぼ同じ分子量低下過程を示した。このことより、油脂中での PC の分解はパーオキシドラジカルの有無にかかわらず起きていることが確認された。

ステアリン酸は前述したように、トリグリセリドから分解生成する脂肪酸の影響を検討するために用いた。一般に長鎖脂肪酸は熱安定性に優れており、系内に残っている長鎖脂肪酸はアシドリシスや脂肪酸どうしの脱水反応により生成した水と酸による酸加水分解などにより、PC 鎖を切断することが考えられる。PC/ステアリン酸混合物を 350℃ で加熱したところ、PC の分子量は 5 分以内の短時間で急激に低下し、その後は一定の値を保ち続けた。このとき、昇温過程において 290℃ を超えて分解反応が起きている場合があるが、本報では厳密な分解時間よりも、その時間を含めても数分間の短時間で急激に分子量低下し、その後一定となっていることが着目すべき点である。このような急激な低分子化の結果からも、油中での PC 鎖の分解には、長鎖脂肪酸が大きく作用していることが示唆された。それらの反応を Scheme.2 に示す。

2.3.3 PC/ステアリン酸混合物の精密熱分解

Fig.2-5 に PC/ステアリン酸のモル混合比を変え



Scheme 2. Acidolysis and hydrolysis in the PC/stearic acid system.

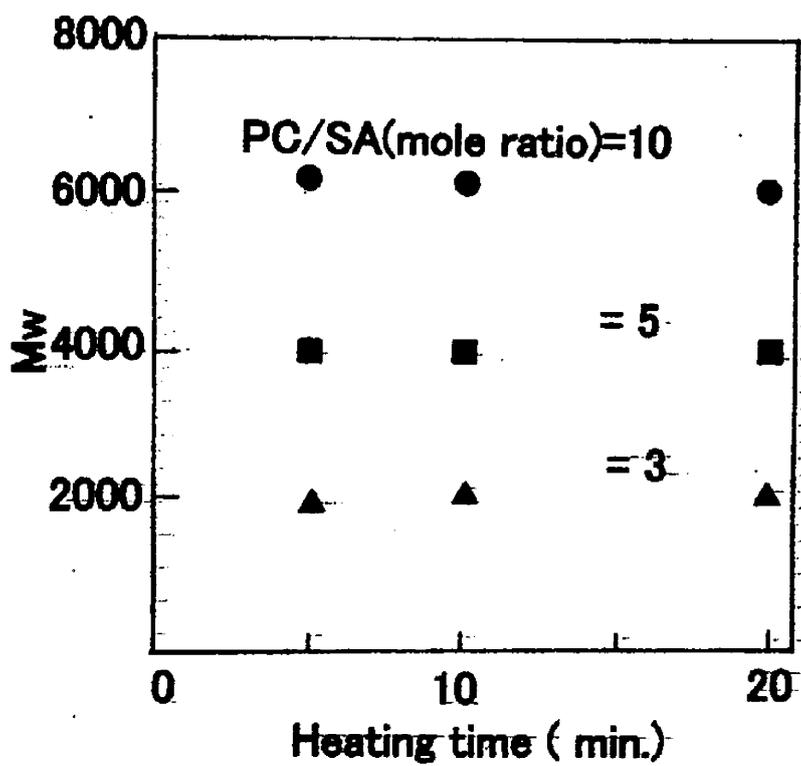


Fig.2-5 Mw of PC thermally degraded in stearic acid at 350°C

て 350℃ の温度で加熱した各試料中の PC 成分の分子量変化を示す。混合比によらず、全ての試料で PC は短時間で急激に分子量が低下し、一定となった。混合物中のステアリン酸の割合が多くなるに伴って、分解生成する PC オリゴマーの分子量はより低い値となった。このことは、PC とステアリン酸の混合比を調節することで、分解生成する PC オリゴマーの分子量を選択的に制御でき、しかも短時間の処理によって得ることが可能であることを示している。

Fig. 2-6 にモル混合比 (PC : ステアリン酸 = 5 mol : 1 mol) と加熱時間 (5 min.) を等しくし、加熱温度を変えて処理をした PC/ステアリン酸混合物の各 GPC 曲線を示す。290℃ で加熱した試料の GPC 曲線には添加したステアリン酸そのものの存在を示すピークが大きく確認された。一方、300℃ 以上で加熱処理した試料ではステアリン酸のピークはほとんど確認されなくなった。この結果から、ステアリン酸は PC 鎖を切断し末端に結合しているか、または低分子成分として系外に揮発したかのどちらかである。ステアリン酸の沸点は 350℃ (1 気圧) で、トリグリセリドから分解生成した長鎖脂肪酸も同様な熱安定性を持っている。さらに開放系ではあるが反応容器の上下で温度差が大きく還流状態が実現しており、この反応条件では重量現象は 2% 以内で、ほとんど系外に揮発していない。

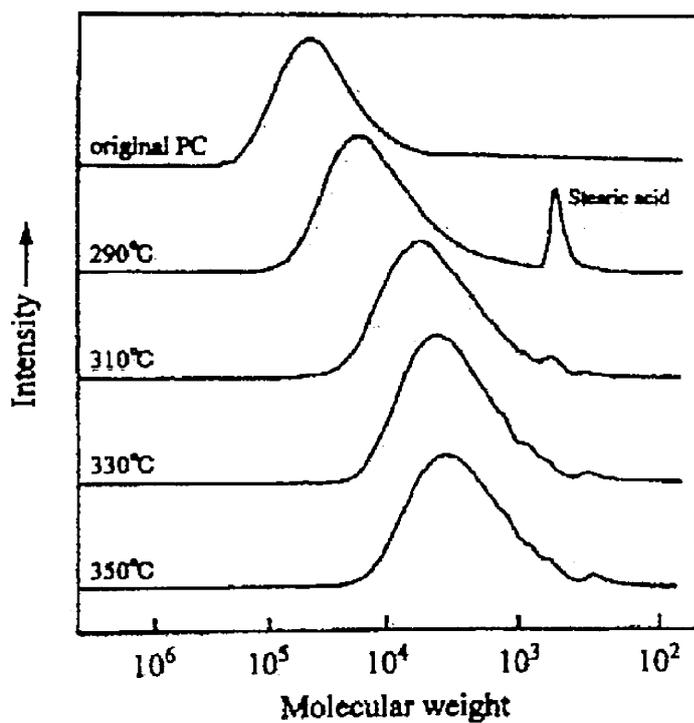


Fig.2-6 GPC curves of PC/stearic acid degradation products obtained after 5min. at different temperatures (PC/SA=5/1)

したがって、そのほとんどが PC オリゴマーと結合しているものと思われる。加熱温度を 310℃ から 350℃ に上昇させて、反応を促進させてもその分子量分布は、わずかに低分子側にシフトしたのみでほとんど変化せず、低分子成分のピークも若干の増加が見られたただけであった。この結果から、ステアリン酸成分は分解生成したオリゴマーと反応系の安定化にも寄与していると考えられる。

McNeill らは PC 単独の分解について、ラジカル開裂とそれに伴うメチル基の水素引き抜きによる熱分解機構を提唱している¹⁶⁾。しかしながら、PC/ステアリン酸系では溶液中で鎖中において発生したラジカルは、ステアリン酸からのプロトンと速やかに反応し分解を抑制している。300℃ を超えた時点から、Scheme.1 に示した PC 鎖とステアリン酸のアシドリシスによる交換反応が進行する。Fig.2-4 や Fig.2-5 で示したように、分解生成する PC オリゴマーは時間経過に対し分子量が一定となっている。このことに対しては二つの可能性が考えられる。一つは、低分子成分と高分子の交換反応による低分子化と高分子鎖どうしの結合反応とが平衡状態にあることであり、もう一つは最初の 5 分間で添加したステアリン酸が PC オリゴマー末端に付加して分解反応が完了し、その末端がアルキル基でキャップされることで安定化してい

ることである。

Fig.2-7 に PC/ステアリン酸混合物の加熱処理後の IR スペクトルを示す。 $1,753\text{cm}^{-1}$ に CO 二重結合の伸縮振動によると思われる新たなピークが出現している。これは PC のステアリン酸による分解でステアリン酸が付加した新たな末端が形成されたことを示している。また Fig.2-8 には PC とステアリン酸の混合比を変えて 350°C の温度で 5 分間の加熱処理を行なったときに生成した PC オリゴマーの分子量変化を示す。ステアリン酸の添加量が増すに伴い、PC はより低分子量にまで分解している。少量でもステアリン酸が添加されることで、無添加のときと比較してより低分子量にまで PC は分解する。これはステアリン酸が少量であっても、アシドリシスの開始剤的な働きなど触媒的な働きをすることで説明される。実線で描かれた曲線は、ステアリン酸と PC が反応し分解生成する PC オリゴマーの両末端にステアリン酸が結合したと仮定した場合に、モル混合比から推算される PC/ステアリン酸分解生成物の予想分子量である。ステアリン酸の添加量が PC 1mol に対し 0.025mol 以上になるとこの曲線に沿った値となった。ステアリン酸の添加量が増えてくると、触媒的效果より PC との交換反応をする反応剤としての効果が優先的に表われるためと考えられた。すなわち、ステアリン酸が過剰な状態で

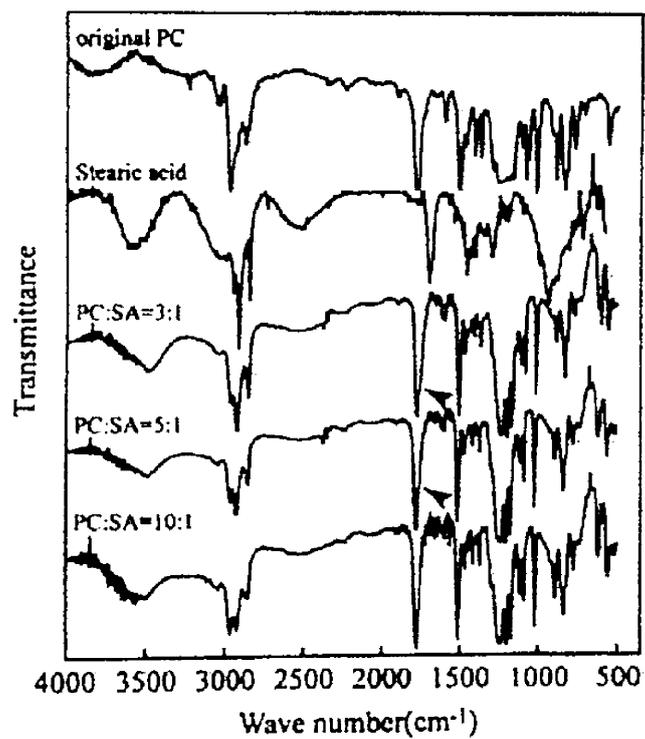
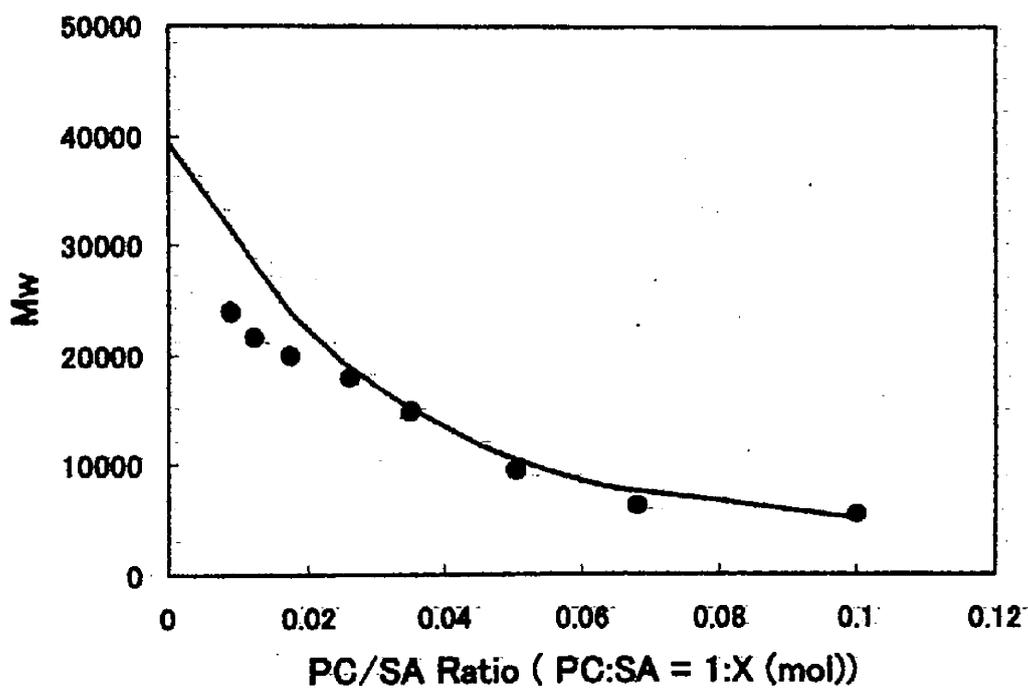


Fig.2-7 IR spectra of PC/stearic acid degradation products obtained at 350°C after 5min.

Fig.2-8 Relationship between the molecular weight of PC degradation products and the amount of SA inthe PC/SA obtained at 350°C after 5 min.



は、高温状態において分解と結合が平衡状態に達し、その後、低温過程において平衡がシフトして PC 末端にステアリン酸が結合していくこと、またはステアリン酸による PC のアシドリシスが速やかに進行した後、末端アルキル化 PC オリゴマーが安定に存在することによって、分解生成するオリゴマーの分子量は時間経過に対して一定に保たれる。この結果、ステアリン酸の添加量を増加させることで分解生成オリゴマーの分子量を下げる事が出来ると推察した。

2.4 結論

大豆油を添加して PC を熱分解すると、PC は 300℃ 以上でオリゴマーに分解し油中に溶解することが確認された。油脂から分解生成する長鎖脂肪酸が PC の分解には有効に作用するとの結果を得た。

ステアリン酸を添加することにより、PC の分解は 300℃ の比較的低温でも短時間で進み低分子化した。PC は酸による反応熱分解（脂肪酸と反応しつつ熱分解が行われる意）により、高分子から選択的に分子量を制御したオリゴマーを生成できることが判明した。

2.5 参考文献

- 1) L. Reich and S. S. Stivala, " *Elements of Polymer Degradation* (ポリマーの分解)", 岡村誠三、山岡仁史、辻孝三 共訳、化学同人、京都、p5 (1974)
- 2) 柘植新、武内次夫、" 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィ" 化学同人、京都、p10 (1977)
- 3) G. Luo, T. Suto, S. Yasu, and Kato, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 97 (2000)
- 4) 佐藤芳樹、*環境と資源*、**9**(2), 117 (2000)
- 5) M. Swistek, N. B. Ismail, and D. Nicole, *Polymer Recycling*, **3**, 67 (1997/98)
- 6) S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Saito, and Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2065 (1990)
- 7) 三宅彰、*Petrotech*, **20**, 942 (1997)
- 8) L. C. Hu, A. Oku, and E. Yamada, *Polymer*, **39**, 3841 (1998)
- 9) A. Oku, S. Tanaka, and S. Hata, *Polymer*, **41**, 6749 (2000)
- 10) 佐藤芳樹、*化学と工業*、**54**, 1350 (2001)
- 11) S. J. Chiu and W. H. Cheng, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 407 (1999)
- 12) 阿尻雅文、佐藤修、町田勝彦、斉藤功夫、新井邦夫、*化学工学論文集*、**23**, 505 (1997)
- 13) D. Dong, S. Tasaka, S. Aikawa, S. Kamiya, and

- N. Inagaki, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 319 (2001)
- 14) D. Dong, S. Tasaka, and N. Inagaki, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 345 (2001)
- 15) 根上光弘、佐野敬一郎、吉村正明、横森康彦、田坂茂、自動車技術会学術講演会前刷集、79-01,9 (2001)
- 16) I. C. McNeil and R. Rincon, *Polym. Degrad. Stab.*, **39**, 13 (1993)
- 17) K. B. Abbas, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 703 (1980)
- 18) 稲葉恵一、平野二郎、“新版脂肪酸化学”、幸書房、東京、(1981)
- 19) M. Fiorini, C. Berti, V. Ignatov, M. Toselli, and Pilati, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1157 (1995)
- 20) 佐藤清隆、山根恒夫、岩橋棋夫、森弘之、“機能脂質の開発”、CMC、東京、(1992)
- 21) 相川覚、田坂茂、稲垣訓宏、浅野勉、高分子論文集、**55(8)**, 465 (1998)
- 22) M. Lazari and O. Chiantore, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 303 (1999)

第 3 章 ナイロン 6 のステアリン酸添加熱分解

3.1 緒言

高分子の熱分解は、高分子の化学構造ばかりでなく、溶媒あるいは触媒の存在などの環境によっても影響される。廃プラスチックのリサイクルを目的とした高分子の熱分解に関しては、今まで大変多くの研究が行なわれてきた。例えば、ポリスチレン (PS) やポリエチレン (PE) のようなポリオレフィン系高分子では、主鎖のラジカル開裂を促進させるための触媒を用いる方法^{1), 2)} や主鎖の開裂により発生するラジカルを安定化させるため水素供与能をもった溶媒を使用する方法^{3), 4)} などが報告されている。

ポリアミド (PA)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリカーボネート (PC) など典型的な縮合系高分子については、グリコリシス、メタノリシス、アミノリシスなどの反応・熱分解により、モノマーや原料を高収率で回収する方法が報告されている^{5) - 8)}。また、ポリエチレンテレフタレートの分解では、触媒を用いる接触分解⁹⁾ や超臨界流体中での分解¹⁰⁾ によって、モノマーや原料成分を回収する方法も研究されている。高分子を効率よく分解する方法としての溶媒を使用する場合のメリットは、次のような点が指摘される。(1) 溶媒中では、高分子や分解生成物が溶解し、

攪拌によって温度の均一化がなされるとともに温度制御が容易となる、(2)溶媒の水素供与によって還元雰囲気保たれ、高分子ラジカルも安定化され再結合・重質化が防がれる。したがって、分解生成物の収率も向上する、などである。

筆者らは、上記のような視点から高い熱安定性をもつ油脂に着目し、これまでに大豆油を用いたアクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン (ABS) 共重合体の熱分解をプラスチックリサイクルを目的に行っている。その結果、高分子からのオリゴマーと低分子生成物が 300—350℃、30 min. の条件で容易に得られた¹¹⁾。

さらに、縮合系高分子の例として、ポリカーボネートを油脂中で分解することにより、数千の分子量をもつオリゴマーを得た。その際の分解反応は、高分子主鎖の開裂および PC と油脂起因のトリグリセリドとのエステル交換によって進展している。また反応は、高温での油脂の分解による水や脂肪酸によっても影響されている^{12), 25)}。

ポリアミドについても、リサイクルを目的に分解を行う方法について数々の研究が報告され、多くの特許が提出されている。

7.5—200 psi. の加圧下 300—350℃ の温度条件で、廃ナイロン 6 から高収率で ε-カプロラクタムが回収

された 13), 14) 20)。

無機・有機の酸 (15), 19), 20), 21), 22) を用いる方法や、ルイス酸 (24) を用いる方法によるナイロン 6 の分解が報告されている。また、有機溶媒の存在下苛性ソーダ水溶液によりナイロンを加水分解しモノマーを得る方法 (16), 17), 18)、そしてナイロン 6,6、ナイロン 6 の分解にアンモノリシスを利用する方法がそれぞれ報告されている。

本報告では、筆者らはステアリン酸中でのナイロン 6 の分解について検討を加えた。すなわち、高温でのステアリン酸は (1) 高分子および生成物の溶媒として、(2) 分解反応を促進する触媒として、(3) 油脂同様高分子の溶解を促す反応剤として、有効に作用するものである。

3.2 実験

3.2.1 試料

ナイロン 6 は三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製 ($M_w=8.4 \times 10^4$, $M_n=4.0 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.1$) をペレット状のまま使用した。ステアリン酸は和光純薬工業 (株) 製を未処理のまま使用した。

3.2.2 加熱処理

ポリマー (PA) とステアリン酸混合物の加熱には第 2 章に報告したのと同じ DTA 装置の加熱部を改造した加熱炉を用いた。PA とステアリン酸の混合物をモル比を変えて調製した。PA (1.50—2.00g) とステアリン酸 (0.06—0.50g) を混合した試験管 (16.5 φ x 105mm) を炉内に設置して加熱を行なった。試験管内の温度は日置電機 (株) 製熱電対型温度計 3412 により測定した。加熱温度は 300℃ に設定し、30 分間で設定温度に到達するようにプログラム昇温させた。設定温度到達後は 5 分間の反応時間の間温度を一定に保ち加熱処理を行なった。加熱処理終了後試験管を炉より取り出し室温まで冷却した後、揮発成分を確認のため重量減少を測定した。

3.2.3 測定

加熱処理後の分解生成物の分子量分布を GPC (Gel Permiation Chromatography, 東ソー (株) 製 HPLC-8020) を用いて測定した。溶離液にはテトラヒドロフラン (THF) を用いて、流速は 1.0ml/min. とした。カラムは東ソー (株) 製 TSK gel GMH_{HR}-M (7.8 φ x 30cm) を使用し、カラムおよび検出器温度は 40℃ とした。分子量算出に関しては、ポリスチレン標準試料 (東ソー (株) 製) を使った検量線を用いた。生成物の構造変化を調査するため、IR スペクトルの測定を行なっ

た。測定には Perkin Elmer Inc.製 1760X-FTIR (Fourier Transform Infrared) Spectrometry を使用した。

3.3 結果と考察

ステアリン酸は PA に対して、反応剤として機能するほか、溶媒としてあるいは触媒として作用すると考えられる。300℃以上の温度では、ステアリン酸は PA の分解生成物フラグメントと反応することが可能である。したがって、この系では均一な交換反応が期待される。

Fig.3-1 は、PA とステアリン酸の比率を変えて、300℃で分解した生成物の分子量分布を示す。生成物の分子量は5分間の反応にもかかわらず、顕著に低下する。また、分子量分布の曲線は、PA/ステアリン酸 = 1 の場合を除いて、バイモデュラスな分布を示す。分子量 1,000 以下の低分子量のピークはモノマーあるいはステアリン酸に関連したものである。300℃、5分間の条件では、ステアリン酸の添加量次第で分解反応を制御することが可能である。ステアリン酸は PA の熱媒体として作用するばかりでなく、酸触媒²²⁾としても作用しアシドリシス反応を誘導する^{19), 25)}。PA はその高分子鎖の中央部で開裂を起こしステアリン酸アミドの末端とオリゴマーを生成する。これは、

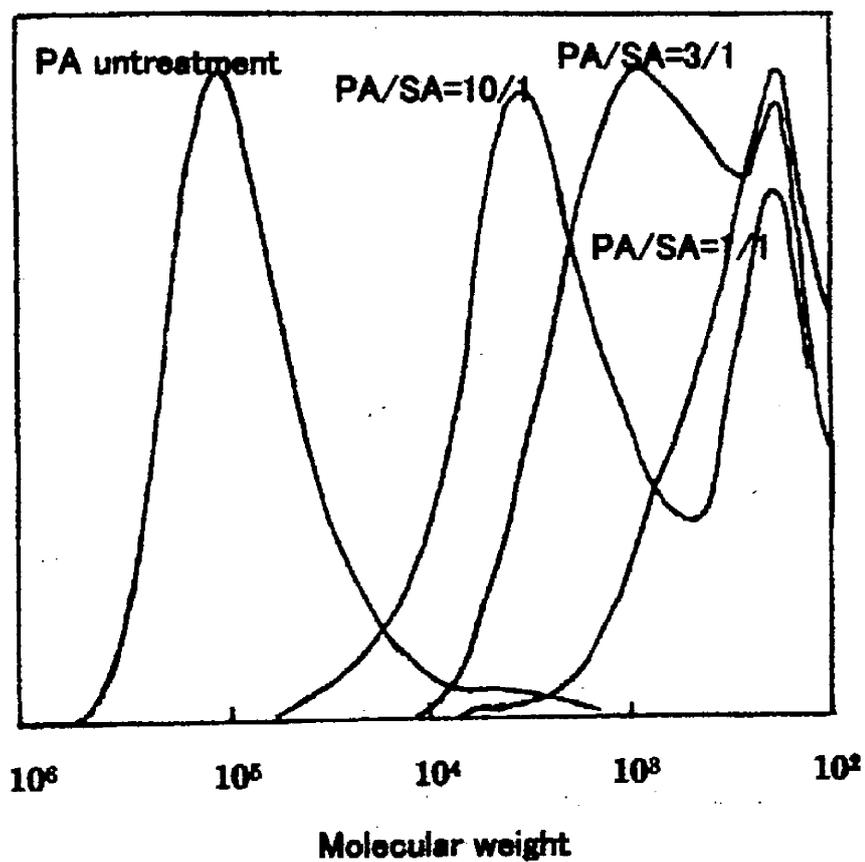


Fig.3-1 Molecular weight distribution of PA/stearic acid degradation products obtained at 300°C after 5 min.

ナイロン 6,6 やナイロン 4,6 の場合のアミド結合の加水分解による分解反応と類似の反応であり、酸あるいは塩基触媒によって起こりやすい反応である。

Fig. 3-2 は PA とステアリン酸の反応による分解生成物の DSC 曲線である。この DSC 測定試料は、未反応の PA やステアリン酸も混入したままの未精製の試料である。図では、PA の融点降下が、PA/ステアリン酸 = 2 より大きい場合に観察される。これは、低分子量の PA 結晶の融解によるが、ステアリン酸と PA の分解フラグメントとが不溶性であるためである。ステアリン酸添加量の増加は高分子結晶の量を低減し、ステアリン酸アミド末端をもつ低分子量オリゴマーの低融点のピークが 100—130℃ に現われる。

過剰のステアリン酸はそれ自体結晶化できるが、低分子量のステアリン酸誘導体と共融混合物を作り、50—70℃ 近辺に二重の融点ピークを示す。それゆえ、生成物混合体からイソプロパノールによりステアリン酸を抽出した残りには、50—70℃ 近辺のピークは消滅し、新しいブロードなピークが 105—130℃ に現れる。

Fig. 3-3 は PA とステアリン酸混合物からの分解生成物の IR スペクトルを示す。この図で、 $1,713\text{ cm}^{-1}$ 辺りのピークは未反応ステアリン酸かステアリン酸と PA との間の生成物の C=O 結合の伸縮振動に基づく

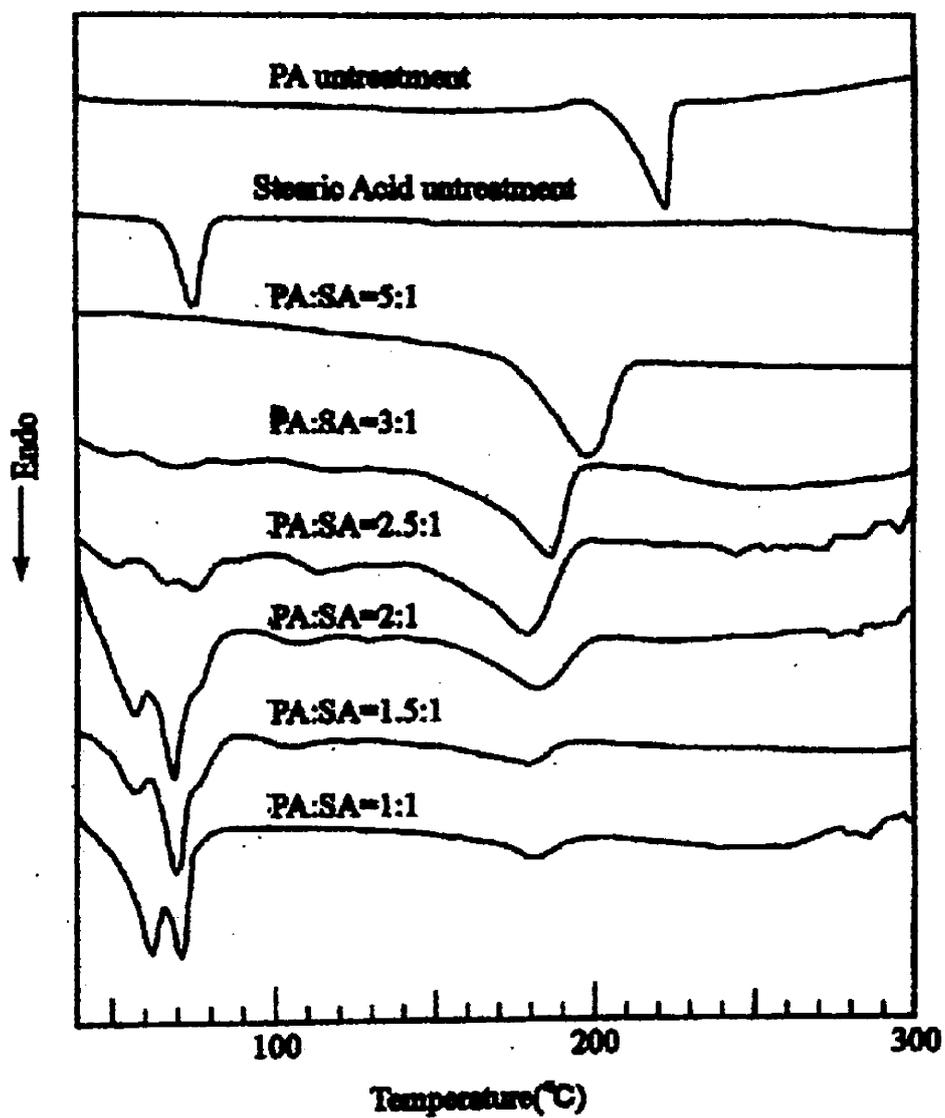


Fig.3-2 DSC curves of PA/SA degradation products at 300°C after 5 min.

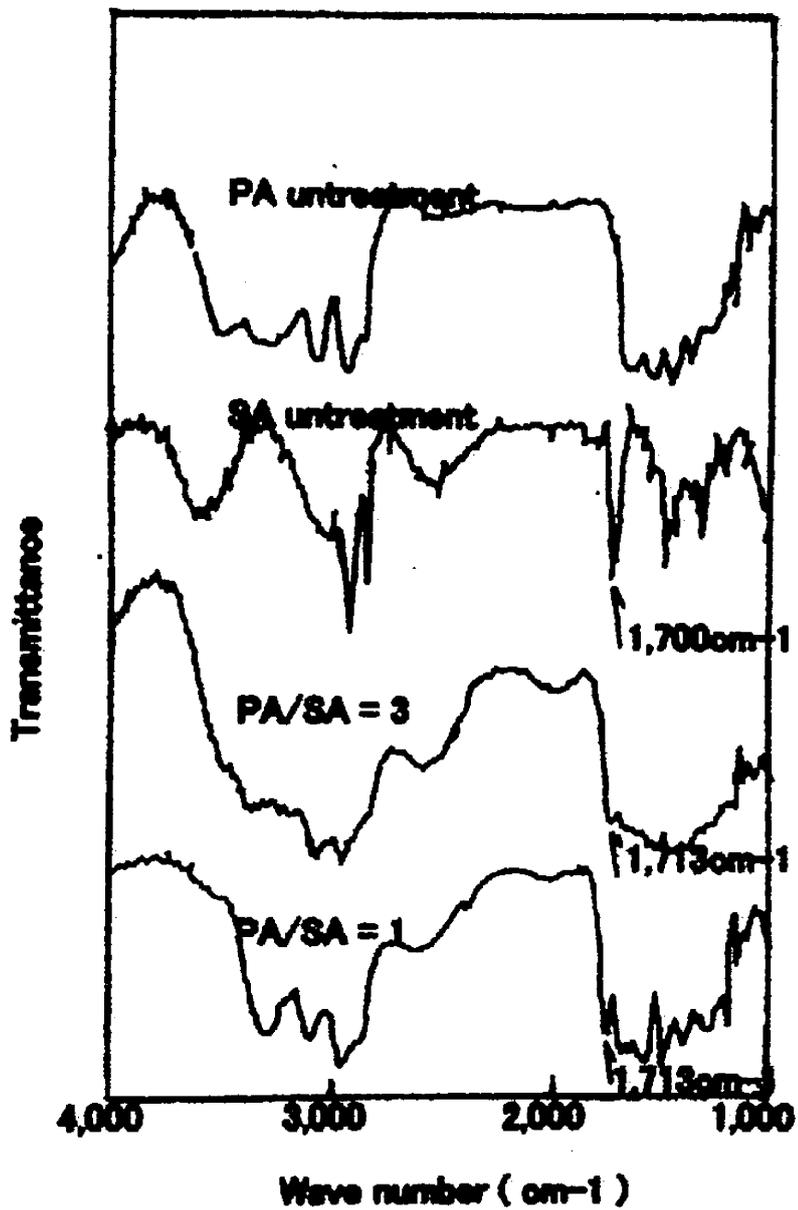


Fig.3-3 IR spectra of PA/SA degradation products at 300°C after 5 min.

ものである。PAに見られる $3,400$ および $3,300\text{cm}^{-1}$ 近辺の吸収ピークは水素結合したアミドと主として非晶質部分からのフリーのアミンかアミドそれぞれの NH 伸縮振動によるものである。生成混合物は PA およびステアリン酸と結合したそのオリゴマーやステアリン酸から構成されていると思われる。このことは、分解反応が脂肪酸とアミドによる交換反応により進展していることを示している。ステアリン酸のモル比率が小さい間は、分解生成物の分子量も交換反応により維持されている。一方、モル比率が大きくなり、溶媒としての作用が働くようになると、溶解度の増加に合わせ分子量は急激に低下する。アミドや無水物のような低分子量のステアリン酸誘導体は 300°C で短時間に生成する。

ステアリン酸中での PA の熱分解では、連続的な交換反応が PA の分子鎖末端へのステアリン酸の付加反応に結びついている。すなわち、以下のような仮定を試みる。(1)ステアリン酸は PA フラグメントの末端と反応する、(2)分解反応はナイロン鎖の末端でなく、比較的中央部からスタートする、(3)熱分解反応はランダムに起こる。この仮定が正しければ、生成物の平均分子量はステアリン酸の添加量に逆比例すると言える。

Fig. 3-4 は PA 分解物の平均分子量とステアリン

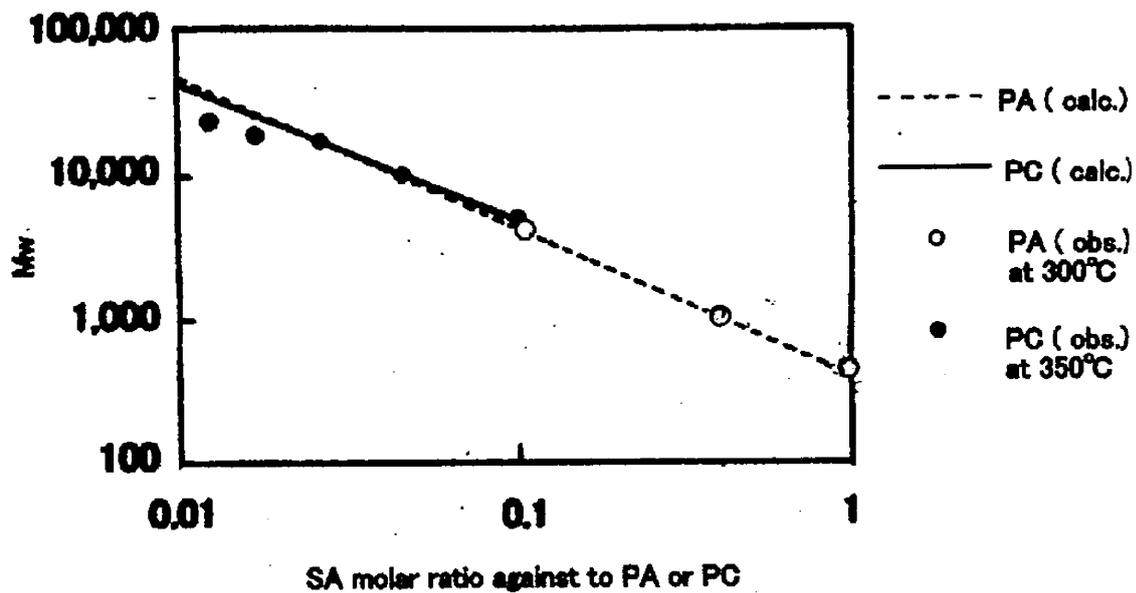


Fig.3-4 Relationship between the molecular weight of PA or PC degradation products and the molar ratio of SA

酸の添加量との関係を示している。また同時に、PC/ステアリン酸混合物の場合の結果もプロットしている。

両データはそれぞれ直線上にプロットされており、PA分解物の分子量もステアリン酸の添加量で制御できる様子が認められる。ステアリン酸の添加量が極少ない領域では触媒作用が働くばかりでなく、交換反応が高分子の分子量を制御している。Fig.3-1に見られるように、ステアリン酸添加量が大きくなると、分子量の低下は一層顕著になる。このような段階では、ステアリン酸の溶媒効果が強いと言える。すなわち、PAの分解とステアリン酸添加効果との間の平衡がしかるべき分子量に結びつくと考えられる。

3.4 結論

PAの分解反応はステアリン酸によって、5分間という短時間にもかかわらず、著しく促進され数千の分子量のオリゴマーとなる。反応はPA分子鎖の末端がステアリン酸との間でアミドを生成しながら進展する。また、オリゴマーの分子量はステアリン酸の添加量に反比例し、分子量の制御が可能であるため、その生成物オリゴマーは機能性に富んだものが期待される。結果として、本報告に示す方法はプラスチックリサイクルとして有益な方法である。

3.5 参考文献

- 1) G. Luo, T. Suto, S. Yasu, and Kato, *Polym. Degrad. Stab.*, 2000; 70; 97
- 2) Y. Sato, *環境と資源*, 9(2), 117 (2000)
- 3) M. Swistek, N. B. Ismail, and Nicole, *Polymer Recycling*, 3, 67 (1997/98)
- 4) S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Sato, and S. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 2065 (1990)
- 5) A. Miyake, *Petrotech*, 20, 942 (1997)
- 6) L. C. Hu, A. Oku, and E. Yamada, *Polymer*, 39, 3841 (1998)
- 7) A. Oku, S. Tanaka, and S. Hata, *Polymer*, 41, 6749 (2000)
- 8) 佐藤芳樹、*化学と工業*, 54, 1350 (2001)
- 9) S. J. Chiu and W. H. Cheng, *Polym. Degrad. Stab.*, 63, 407 (1999)
- 10) 阿尻雅文、佐藤修、町田勝彦、斉藤功夫、新井邦夫、*化学工学論文集*, 23, 505 (1997)
- 11) D. Dong, S. Tasaka, S. Aikawa, S. Kamiya, and N. Inagaki, *Polym. Degrad. Stab.*, 73, 319 (2001)
- 12) 田近真吾、杉田篤史、植本邦彦、田坂茂、*高分子論文集*, 60(3), 101 (2003)
- 13) J. H. Bonfield, R. C. Hecker, O. E. Snider, and B. G. Apostle, U.S. Patent 3,182,055 (1965)

- 14) S. D. Lazarus, I. C. Twilley, and O. E. Snider, U. S. Patent 3,317,519 (1967)
- 15) C. D. Meyers, U. S. Patent 2,407,896 (1967)
- 16) J. T. Craig, U. S. Patent 3,223,731 (1965)
- 17) M. B. Polk, L. LeBoeuf, M. Shah, C. Y. Won, X. Hu, and Ding, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 38, (3), 459 (1999)
- 18) A. R. Mikherjee and D. K. Goel, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22(2), 361 (1978)
- 19) H. V. Dartye, *Indian Fibre Textile Res.*, 16(1), 46, (1991)
- 20) M. Braun, A. B. Levy, and Sifniades, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 38(3), 471 (1999)
- 21) N. Chaupart, G. Serpe, and J. Verdu, *Polymer*, 39(6-7), 1375 (1998)
- 22) P. Bajai, and N. D. Sharma, "Reuse of Polymer and Fibre Waste" in *Manufactured Fibre Technology*, V. B. Gupta, and V. K. Kothari (Eds.), Chapman & Hall, New York, p615 (1997)
- 23) R. J. McKinney, U. S. Patent 5,302,756 (1994)
- 24) R. J. McKinney, U. S. Patent 5,395,974 (1995)
- 25) 稲葉 恵一、平野 二郎、“新版脂肪酸化学”、幸書房、東京(1981)

第4章 ABSとポリアミド混合物の油脂添加分解

4.1 緒言

高分子の熱分解は廃棄プラスチックの処理あるいはリサイクルの観点から近年特に盛んに研究されている。これは、大量に消費されている汎用樹脂の処理対策が、自治体の焼却炉やガス化溶融炉処理、廃家電処理センター建設などにより改善されて来ているのに対し、分散して発生するリサイクル困難な混合樹脂や複合樹脂産業廃棄物は焼却や埋め立て以外に処理方法がないためである。熱分解を直接的に行う油化設備も多く設置されたが、何れも経済性に乏しく殆どが遊休状態である。政府あるいは自治体などの補助による特殊な条件によって、かろうじて札幌プラスチックリサイクル(株)と新潟プラスチック油化センターのみが稼動しているだけである。以前より、水素供与能をもった溶媒中での分解⁵⁾、縮合系高分子についてグリコリシス、メタノリシス、アミノリシスを利用した反応熱分解¹⁾⁻⁴⁾、触媒を用いる接触分解⁶⁾⁻⁸⁾、や超臨界流体中での分解⁹⁾等々、さらには効率よく分解する方法として液相(溶媒)中で分解する方法が研究されてきた^{4),7)}。筆者らは、高い熱安定性をもち、分解生成物の溶解性の良い溶媒として油脂に着目してきた^{10),13),14),15)}。高い熱安定性と分解生成物の溶解

性の良い溶媒が選択できれば、その攪拌効果や不安定ラジカル抑制効果によって、高効率な熱分解が期待できる。すなわち、油脂は高分子の高温処理を可能とし、熱媒体としても有効に機能することが利点として挙げられる¹⁶⁾。さらに、油脂は高分子との相互作用も示すが、自らも高温で脂肪酸、グリセリンへの分解や水を生成し、アシドリシスや加水分解の開始剤としての機能も示す。また、高分子分解生成物末端に脂肪酸として付加し、生成オリゴマーの相溶性を上げることも期待される。植物性油脂を溶媒として、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン (ABS) 共重合体¹⁰⁾やポリスチレン¹³⁾、繊維強化プラスチック (FRP)¹⁴⁾について、その油脂添加熱分解を報告した。そして、この熱分解は、従来の分解に比べ格段に中分子化のエネルギーが小さいことを明らかにした。同時に、高分子を分解可溶化することができ、油脂添加分解の有用性を明らかにすることができた。

ただし、何れの分解反応も低分子成分への分解過程では、高分子から徐々にオリゴマーへ転換する反応であった。そのためリサイクルを考える際、低分子成分の利用ばかりでなく、アスファルト状の釜残成分についても、アスファルト添加剤、相溶化剤などへの利用について検討をを行った。すなわち、アスファルト添加剤、相溶化剤としては 1) 中分子量で分解反応を

止める 2)ゲル化を防ぐ 3)末端官能基の処理 等の分解反応の制御をすることが重要であり、さらには分子量 3000 以下で、悪臭の元になるような低分子物質を含まない分子量制御されたオリゴマーとすることが必要である。たとえばポリカーボネートの分解時に脂肪酸（ステアリン酸）を添加すると¹⁵⁾、精密に末端修飾したオリゴマーを作ることにもできる。また、ABS に大豆油を加えて熱分解を行うと、分子量が低下しオリゴマー成分が生成したが、注目すべきは、高分子成分が末端から直接低分子へ分解するのではなく中分子の状態安定化していることである。分解の初期において ABS のブタジエン部と大豆油の不飽和成分による架橋反応が起こり、溶媒不溶化が起こる。このことが ABS の分解を抑制する。ABS が難分解性である大きな理由であろう。一方、ABS の分解物は、アスファルト成分に近い（アスファルトは、基本的に芳香族を含み高ガラス転移のアスファルテンとポリプロピレンオリゴマー様の低ガラス転移のモルテンからなる）もので、アスファルトとの混合も良好である。またニトリル成分も含まれることから接着性も良く人工アスファルトとして利用することも可能である。実際、道路舗装用としてテストしたところアスファルト添加剤として有効であった。本報告では、有用ではあるが難分解性である ABS 樹脂について、少しで

も易分解性に出来るか、従来の油脂添加分解法をポリ
アミド（ナイロン6）との混合物に応用した。その結
果、オリゴマーおよび燃料油相当の分解油状低分子へ
の転化が促進されたので報告する。

4.2 実験

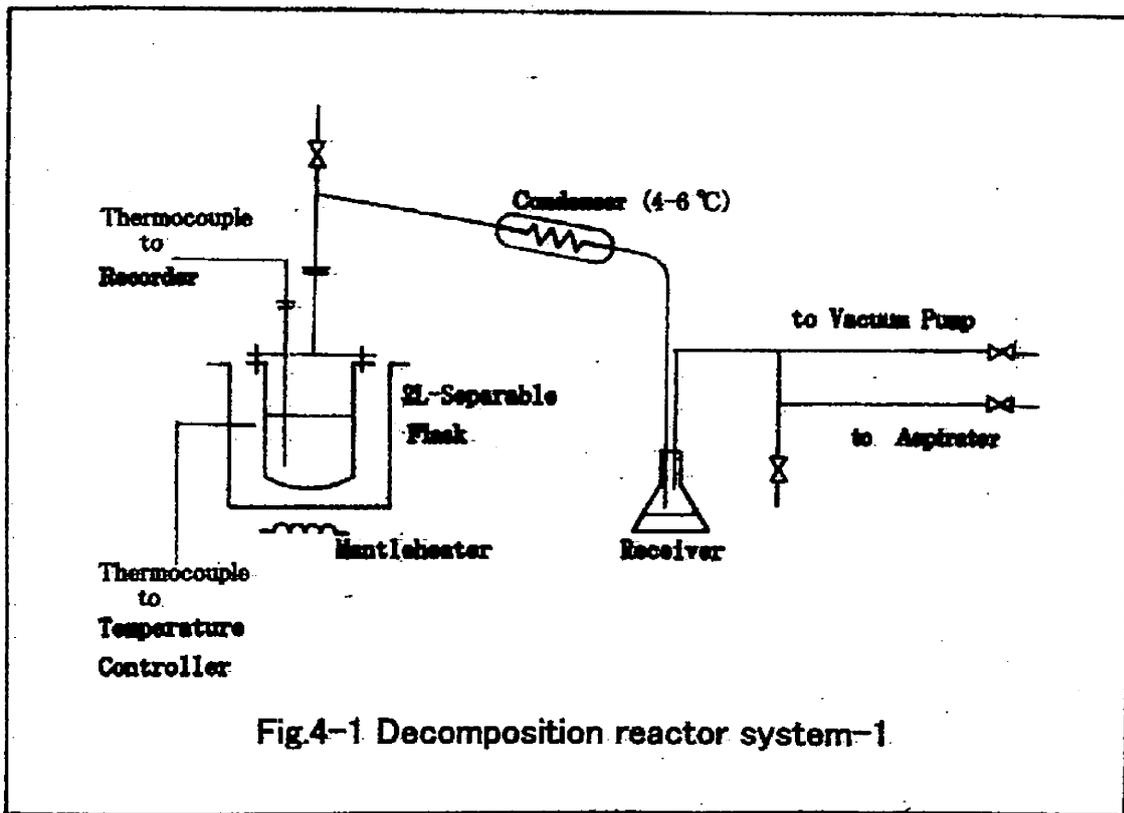
4.2.1 試料

アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン (ABS)
樹脂は、日本エイアンドエル社(株)製 KRALASTIC
(Acrylonitrile; 21wt%, Butadiene; 15wt%, Styrene;
64wt%) ($M_w=11.5 \times 10^4$, $M_n=5.2 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.2$) を、
ポリアミド (Nylon-6-PA) 樹脂は三菱エンジニアリン
グプラスチック(株)製 NOVAMID ($M_w=8.4 \times 10^4$, $M_n=$
 4.0×10^4 , $M_w/M_n=2.1$) を用いた。両樹脂共ペレット状
のものをそのまま使用した。

油脂は、高崎ハム社(株)廃食用油 (オリジナルは
大豆白紋油; 平均分子量 1,320、酸価 1.19、過酸
化物価 3.8) を用いた。なお、Fig. 4-3 に IR スペク
トルを示したが、オリジナルの未使用大豆白紋油 (日
華油脂(株)製) の吸収スペクトルと全く同一であった。

4.2.2 分解反応

分解反応に使用した装置は、2L ガラスフラスコ



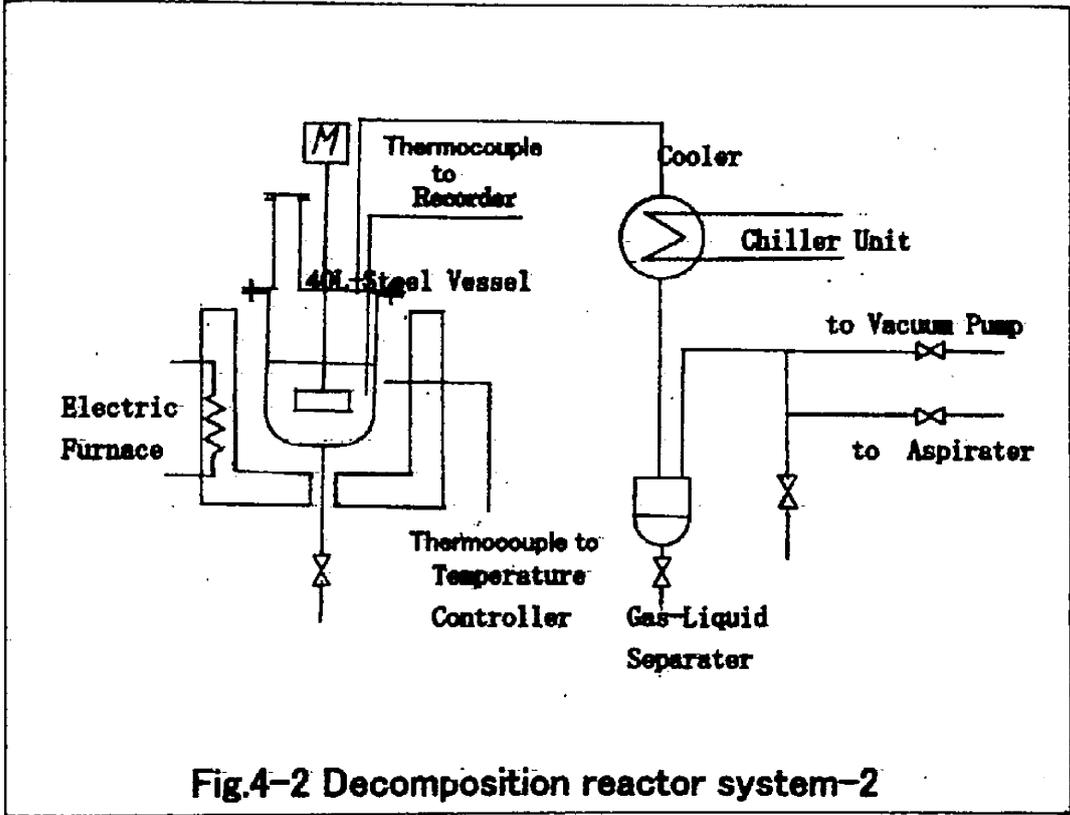


Fig.4-2 Decomposition reactor system-2

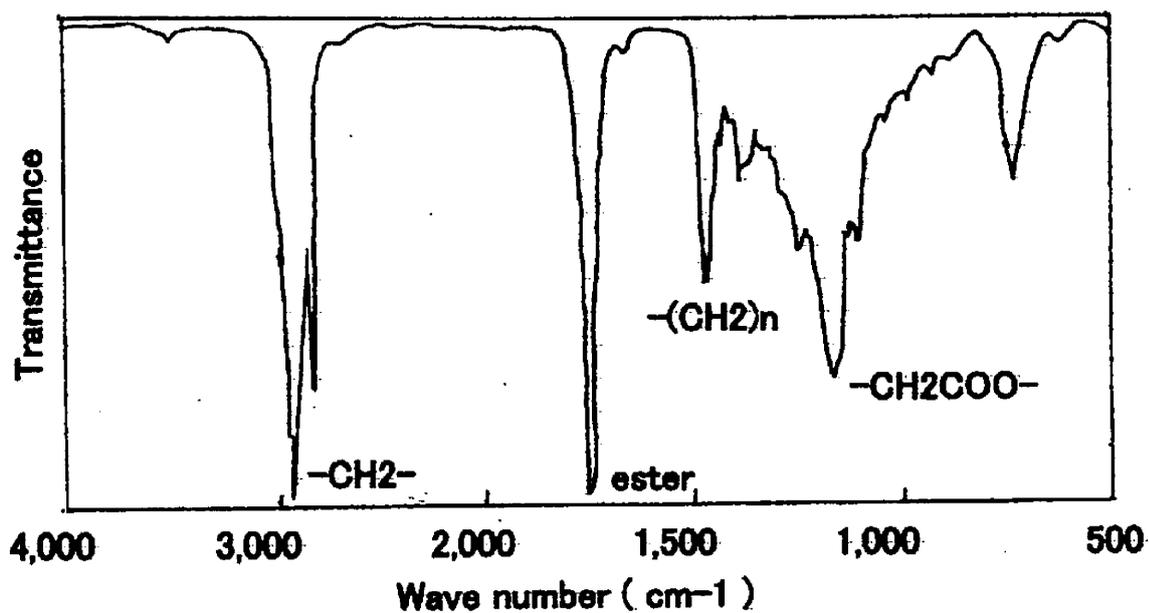


Fig.4-3 IR spectrum of waste bean oil

をベースとした装置で Fig.4-1 に示した。物質収支を確認するため ABS 単独での分解について、各温度で 3 点の分解試験を 40L ステンレス・スチール製容器をベースとした装置 (Fig.4-2) を用いて行なった。両装置での分解反応は、装置規模の違い、攪拌の有無にかかわらず分解速度、物質収支共に同様の結果であった。分解終了後の溜出油と残渣の収支はフラスコでの 14 点の実験で $97.8 \pm 0.9 \text{ wt}\%$ 、40L 容器でのこの 3 点の実験では 99.3, 99.3 および $99.6 \text{ wt}\%$ でフラスコでの実験の誤差範囲内であった。この収支の不足分は分解ガス (後に述べるが、最大でも $0.5 \text{ wt}\%$) と回収不能分の和であるが、反応速度の議論からは無視した。なお、40L の装置での実験では僅かに収支が向上している。両装置間で異なる攪拌の有無については、溶媒を用いているため、この温度範囲では系の粘度も低く対流も盛んなことから攪拌が充分でその影響が無かったと考えられる。

Fig.4-1 の装置を用いた実験では樹脂 520g と油脂 280g をフラスコに仕込み約 1 時間で目的の温度まで昇温し、昇温到達時点を基点に所定の時間分解反応を行なった。Fig.4-2 の装置を用いた実験では樹脂 7.8kg と油脂 4.2kg を仕込み (すなわち、いずれも油脂の比率は $35 \text{ wt}\%$ である)、約 2 時間半かけて目的の温度まで昇温し、昇温後所定の時間反応を行なった。

分解実験は突沸あるいは発泡によるトラブルを避けるため、反応器上部配管を僅かに開放し、下流の真空ポンプまたはアスピレーターにより外気を系内に吸い込まない程度に吸引を行い、系内を常圧の蒸発蒸気および分解ガスで満たされた状態に保つよう制御しつつ操作した。コンデンサーの冷媒操作温度は4・6℃の範囲で行なった。

油状低分子は樹脂が昇温中に油脂の中に溶解した後生成する。生成初期で、原料樹脂は分子量が数千のオリゴマーと分子量が数百の低分子成分になり、その後の反応の進展により樹脂それ自体の分解に加え、分解生成物であるオリゴマーのより低分子への分解反応も起こる。分解とともに重合反応も起こるが、溶媒によるラジカルの安定化により平衡は低分子側に偏る。ABS単独の分解では、低分子成分の収率は比較的低いが、今回ポリアミドの添加で、かなり異なる挙動を示した。したがって、ここでは原料樹脂とその分解物オリゴマーの分解により生成する低分子軽質分を冷却捕集し、その単位時間当たりの重量より、分解速度を求めた。樹脂の分解反応自体は樹脂の濃度に1次として進むと考えられるが、一方低分子軽質分の生成反応は、樹脂より分解生成するオリゴマーの寄与もあり、見掛けは樹脂濃度に0次的に進んでおり、反応初期の30分後まで反応は0次的に進んでいると見

做したものである。反応の進展の遅い場合では反応終了時に到るまで 0 次的に進行する。しかし反応の進展の早い場合では、初期 30 分は 0 次的に進み、その後飽和（すなわち、より高次の反応）している。なお、低分子軽質分と容器中に残存する高分子オリゴマーとの間の気液平衡関係の補正は、両者間の分子量の差が大きく誤差は小さいと考え特に行なっていない。

分解により副生する低分子ガスの量は、最も分解の進んだ ABS/PA=1/1, 350°C (40L 容器使用) の場合、反応時間内で 45.10L/3Hr (at 18°C) であった。ガス量は臨時に取り付けた乾式ガスメーターにて測定し、分析はガスをガラス製サンプラーに採取し(株)環境管理センターにて行なった。ガス分析の結果は、CO 1.0vol.%, H₂ 3.0vol.%, CO₂ 11.3vol.%, hydrocarbon 84.7vol.%(ただし n-hexane 以下の成分でメタン換算 170.2vol.%)である。

ガス分析は、無機ガスについては JIS K 2301 により、また炭化水素については FID 法によりカラムは TC-1(dimethylpolysiloxane)キャピラリーカラムを使用して行なった。

これらの測定数値よりガス重量を求めると、

$$(\text{ガス重量}) = 45.10 \text{ l} \times \{273^\circ \text{ K} / (273+18)^\circ \text{ K} / 22.4 \text{ l/mol}\} \times 32.54 \text{ g/mol (average M.W)} = 61.46 \text{ g}$$

である。

これは、(ガス wt%) = $(61.46\text{g}/12\text{kg}) \times 100 = 0.5\text{wt}\%$ であり、反応速度の議論からは無視した。

なお、40L ステンレス容器の攪拌翼は 160x30 mm, 回転数は 30rpm である。

4.2.3 測定

分解生成物オリゴマーの分子量分布を GPC (トソー GPC5000, 溶媒 ; THF) により測定し、分子量算出についてはポリスチレン標準試料 (東ソー(株) 製) を使った検量線を用いた。

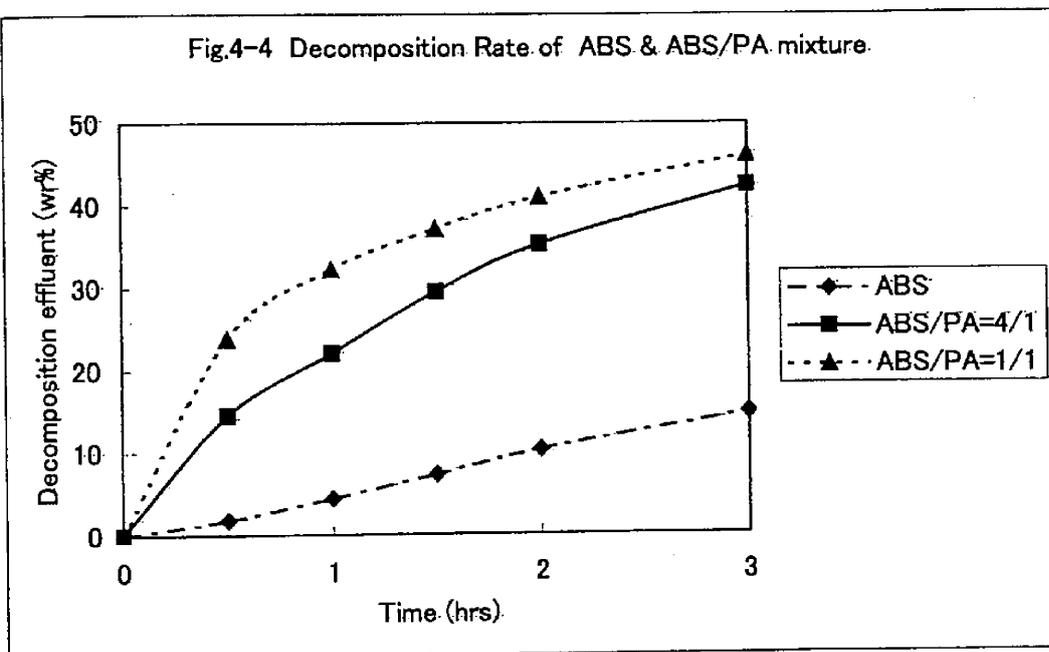
一方の生成物である軽質溜出分についての成分分析は GC-MS (GC; Agilent Technologies 製 GC-6890、MS; Thermo Electron 製 MD-800、カラム ; Agilent Technologies 製 DB-5MS 0.25mmx30m、(膜厚 ; 0.25 μm)、測定質量範囲 ; 35-450amu) により行なった。

IR による構造解析については FTIR spectrometer (Nicolet 730) を使用し、試料をシリコンウェハー上に塗布し透過法により測定した。

4.3 結果と考察

Fig.4-4 に ABS 樹脂単独の場合と PA 樹脂を 1/4 および 1/1 の比率で混合した場合について、分解の様子を軽質低分子溜分の分解時間依存性として示す。PA 樹脂単独の場合、同じ温度 340℃ では、分解時に

Fig.4-4 Decomposition Rate of ABS & ABS/PA mixture.



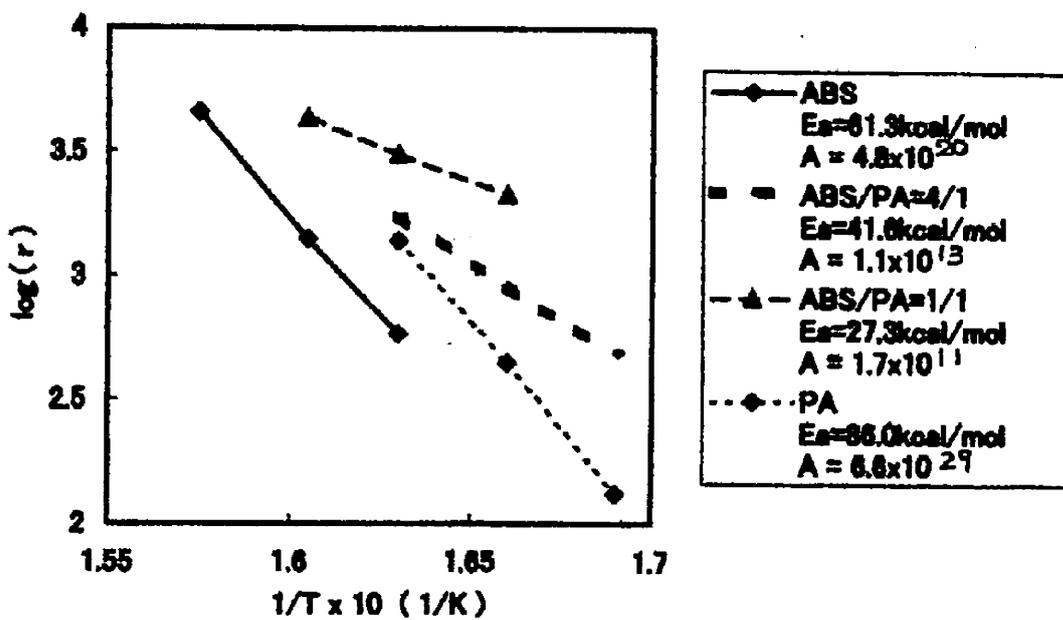
軽質低分子溜分はコンデンサー内に凝析するため（40L容器のみによる分解試験である）、図にはデータを記載していない。この値は3時間の分解終了後ラインおよびコンデンサーを加熱して捕集した結果30wt%である。（分解残渣は69.1wt%、物質収支面で最大0.9wt%の誤差があるが、分解ガスの他一部蒸気や器壁付着分など捕集し切れていない量と推定される。）この数値を時間に対して1次（すなわち0次の反応）と仮定して推定速度値とした。

PA単独の場合の340℃の速度データの推定値を含めて、同温度での分解速度は、ABS単独およびPA単独の場合に対して、両者を混合した場合に速くなっている。実際PAの添加により発泡が観測された。

Fig.4-5は、上記分解曲線の温度変化より求めたArrheniusプロットを示した。PA単独の場合340℃の推定値は、320℃と330℃（軽質分の凝析はない）のポイントの外挿線上にプロットされている。樹脂単独の場合に対してPAと混合した場合、その見掛けの活性化エネルギーは混合比率にもよるがそれぞれ低くなる。このことから、両者を混合しての分解反応は、それぞれ単独の場合と異なったメカニズムで進行することが示唆される。

一方、頻度因子を比較すると、 $PA > ABS > ABS/PA(4/1) > ABS/PA(1/1)$ の順で大きな

Fig.4-5 Arrhenius plot for decomposition reaction of
 ABS , PA and those mixture
 $\log (r) = \log A - E_a/2.303RT$



数値となっている。一般に頻度因子は、反応に係わる分子形状の単純なものほど大きいはずであるが、混合系で小となっていることから、ABS-PA-油脂間に、より複雑な化合物を生成しながら分解反応が起きていることが示唆される。

ABSの油脂中での340℃から360℃での分解反応では、ABSの分解に先立って油脂およびABSの架橋が起こり、また加えて隣り合ったニトリルによる重合やオリゴマー化も起こる¹⁰⁾。これらは、不飽和結合とラジカルによる反応であり、分解・架橋反応は部分的に平衡関係にある。もし温度が高ければ分解が優先し、低ければ架橋が優先する。ABS中のアクリロニトリル・ブタジエンユニットは、酸化または架橋に寄与し、スチレンユニットが天井温度以上での平衡分解に寄与する。一方PAの熱分解は¹¹⁾、酸素の存在下においては、水素引抜によるラジカルの生成、パーオキシサイドの生成によって進み、また酸により分解が加速されると言われている¹⁷⁾。したがって320℃以上で油脂が存在すると、油脂の分解に伴い生成する脂肪酸により分解は促進されるはずである。

以上より、分解低分子化によって、ABSからはスチレンモノマー成分が、PAからは、やはりモノマー(ε-カプロラクタム)成分が観測されるべきである。

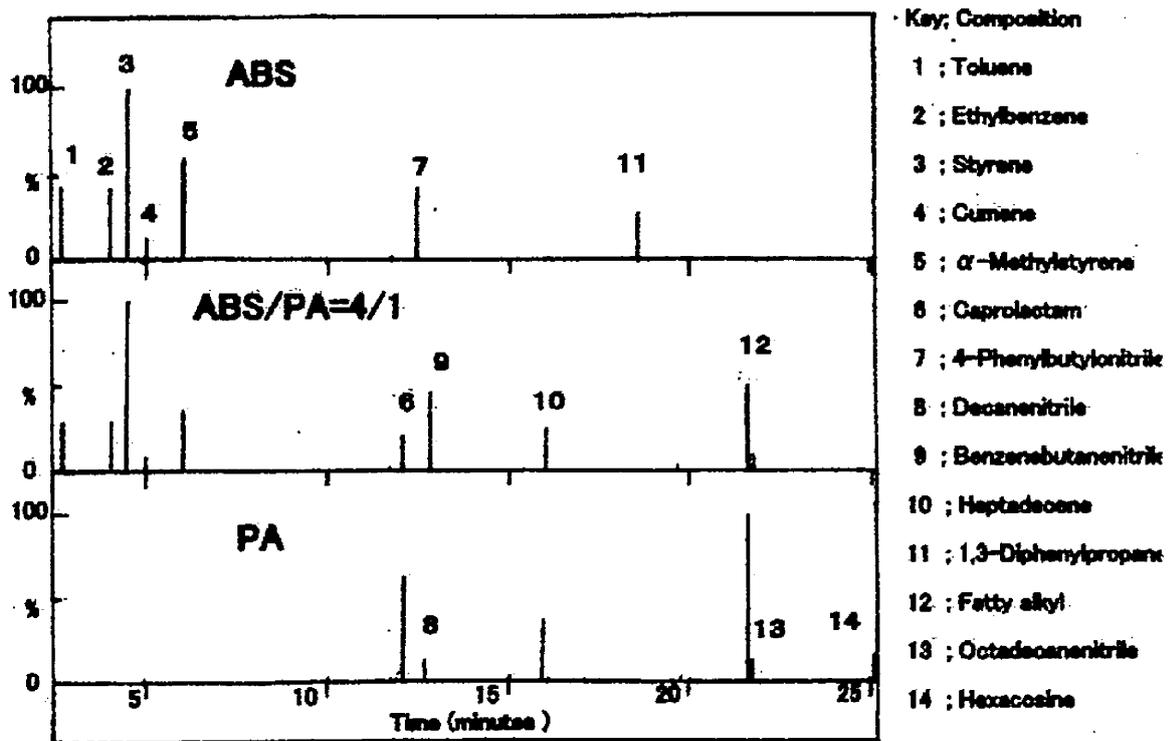


Fig.4-6 GC-MS analysis data of decomposed effluents

低分子溜出分の GC-MS による定性分析の結果を Fig.4-6 に示す。予想通り ABS からはスチレン由来の成分が主として観測され、PA からもそのモノマー成分が観測される。一方混合物からは、両者の成分があるものの、PA 単独の場合に類似の成分が明確に表われている。また油脂由来のアルキルもそのまま溜出している。一般に共重合体やブレンド系では分解温度とその成分によって収率が大きく変わる¹²⁾。この場合、ABS, PA, 大豆油の三成分系であり、PA 混合の効果が特に ABS に対して大きいことから、ABS と油脂の分解時にできた成分、すなわちブタジエン・スチレンリッチな成分とアクリロニトリルリッチな成分に大豆油重合成分が結合してできた溶解性の非常に良い中分子フラクション¹⁸⁾が、PA の溶解を促進しつつ低分子化の効率を上げていることになる。

Fig.4-7 に、軽質溜出分の IR 吸収スペクトルを示す。PA 単独では、アミドより脂肪酸またはエステル(1700-1740 cm^{-1})の吸収が大きく、アミド特有の水素結合による NH 伸縮振動のシフトや大きさが小さく、かなり壊れていると考えられる。ABS との混合でもアミド結合に基づき吸収が観測されるが、非常に小さく、モノマーへの分解時に他の成分と反応している可能性が大である。これは、前述 GC-MS 分析の結果と一致するものである。

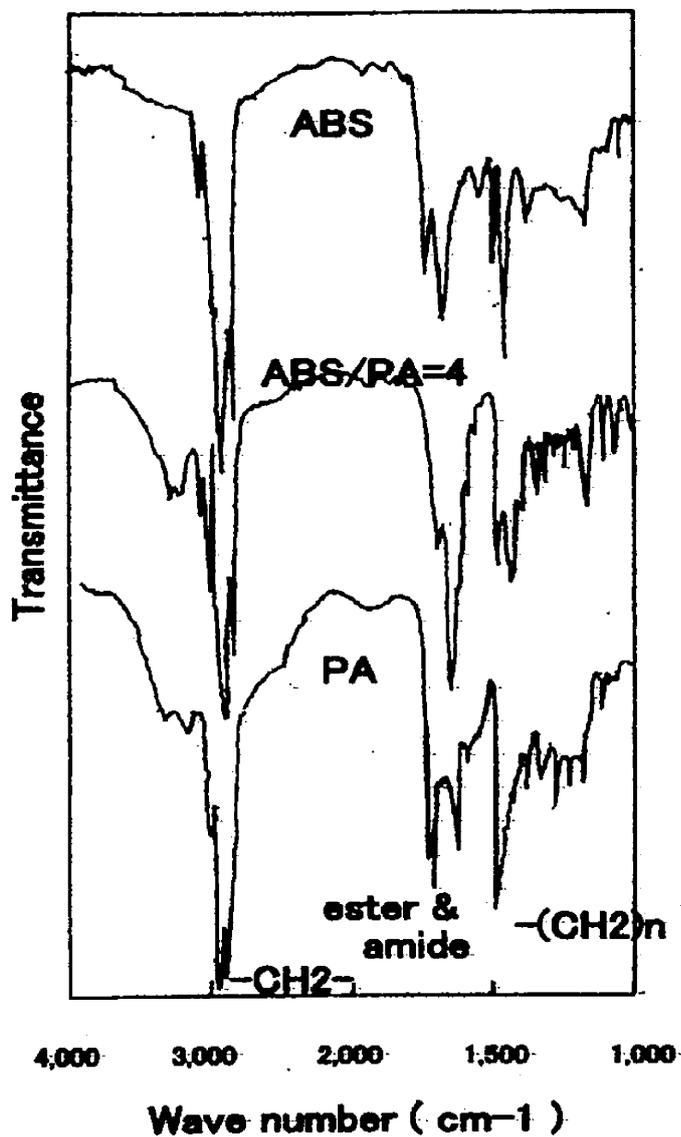


Fig.4-7 IR spectra of decomposed effluent

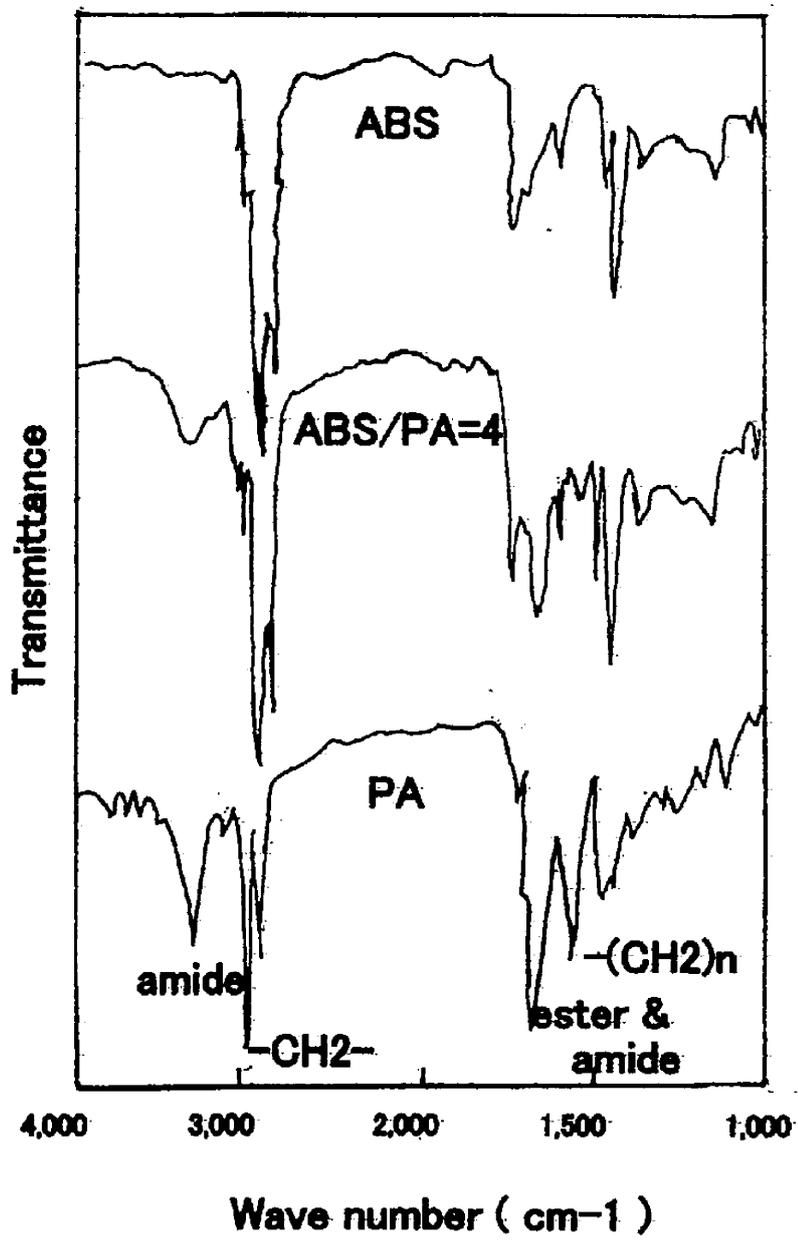


Fig.4-8 IR spectra of decomposed residues-oligomers

Fig.4-8に残渣成分のIR吸収スペクトルを示す。これらは、元の高分子と若干の大豆油の成分のスペクトルの合成に近い。そのため、混合物のスペクトルから組成を見積もることができ、ほぼ投入高分子と同じである。分解が穏やかに進み分子量2000—6000程度のオリゴマーで止まったためである。溜出成分に比べて大きな化学変化を生じない。すなわち340℃の大豆油中では、比較的酸素も少なく還元雰囲気であり、油脂の分解に伴う水と脂肪酸および脱離水素の供給により末端近傍からの低分子化がなされている。しかし、ABSにPAを添加することによって、収率は向上するが分解物の成分が大きく変化しないことから、ABSの分解物とPAの相互作用により前述¹⁸⁾の通り、元の大豆油よりも相溶性が上がり、反応場の効果または天井温度を下げる効果となったのであろう。

Fig.4-9にABS単独およびPAとの混合物の分解残渣の分子量分布を示す。PAの添加により分解温度が低くても、残渣の分子量分布に大きな差は無い。また、より高温度になり分解が進んだ場合、低分子成分の変化より高分子成分の低分子化の変化が目立っている。さらに重要な点は、分解残渣はPA単独の場合テトラヒドロフラン(THF)に溶解しないのに対し、ABSとの混合(ABS/PA=4/1および1/1)物の分解残渣はすべてTHFに溶解することである。このことは、

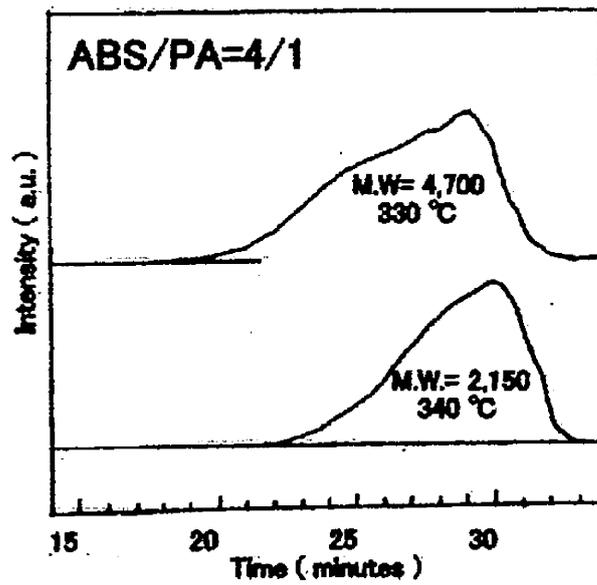
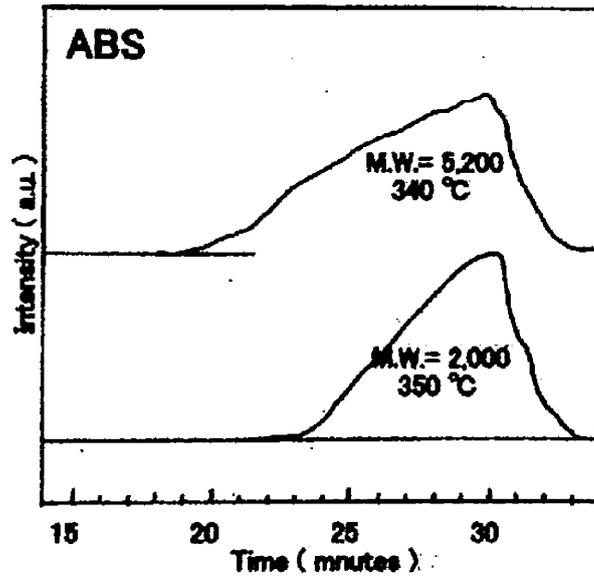


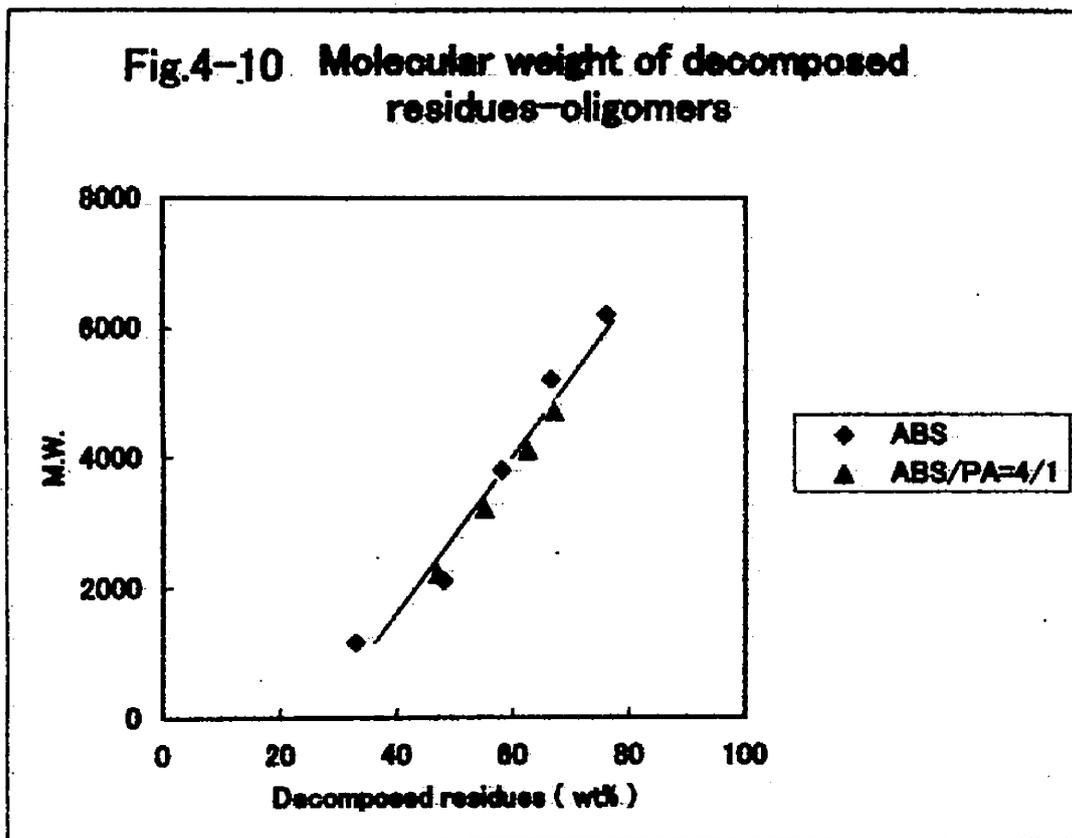
Fig.4-9 Molecular weight distribution of decomposed residues

先に述べた通り ABS-PA-油脂間に何らかの化合物が生成していることを示唆しており、分解後もその形骸が残っていると考えられる。特に分解初期に形成する大豆油と高分子の化合物が溶解性・分解反応には重要であろう。

Fig.4-10 に残渣の量とその平均分子量の関係を示す。樹脂の組成は異なるがほぼ1本の直線となっている。ここで、高温度あるいは長時間の分解では残渣の低分子化が進み残渣の量も減少するが反対に低分子溜出分は増加している。一方、低温度あるいは短時間の分解では残渣の分子量は大きく収率が高く反対に低分子溜出分の収率は低い。このように、分解の条件を選ぶことにより、分解の程度と残渣の分子量を制御できる。

以上それぞれ単独での分解に対し、混合系では単に分解速度が大きいというほかに、見掛けの活性化エネルギーが小さくなっている。したがって、混合系での分解ではPAがABSの分解に関与している。その様子をモデル的に Fig.4-11 に図示した。すなわち、ABS単独の分解では、 $-C=C-$ 、 $-C=N-$ などの二重結合に起因するラジカルによる重合あるいは架橋反応が起こり¹⁰⁾、分解反応の一方的な進行は抑制されている。またPA単独の分解では、大豆油への溶解度が低く均一

Fig.4-10. Molecular weight of decomposed residues—oligomers



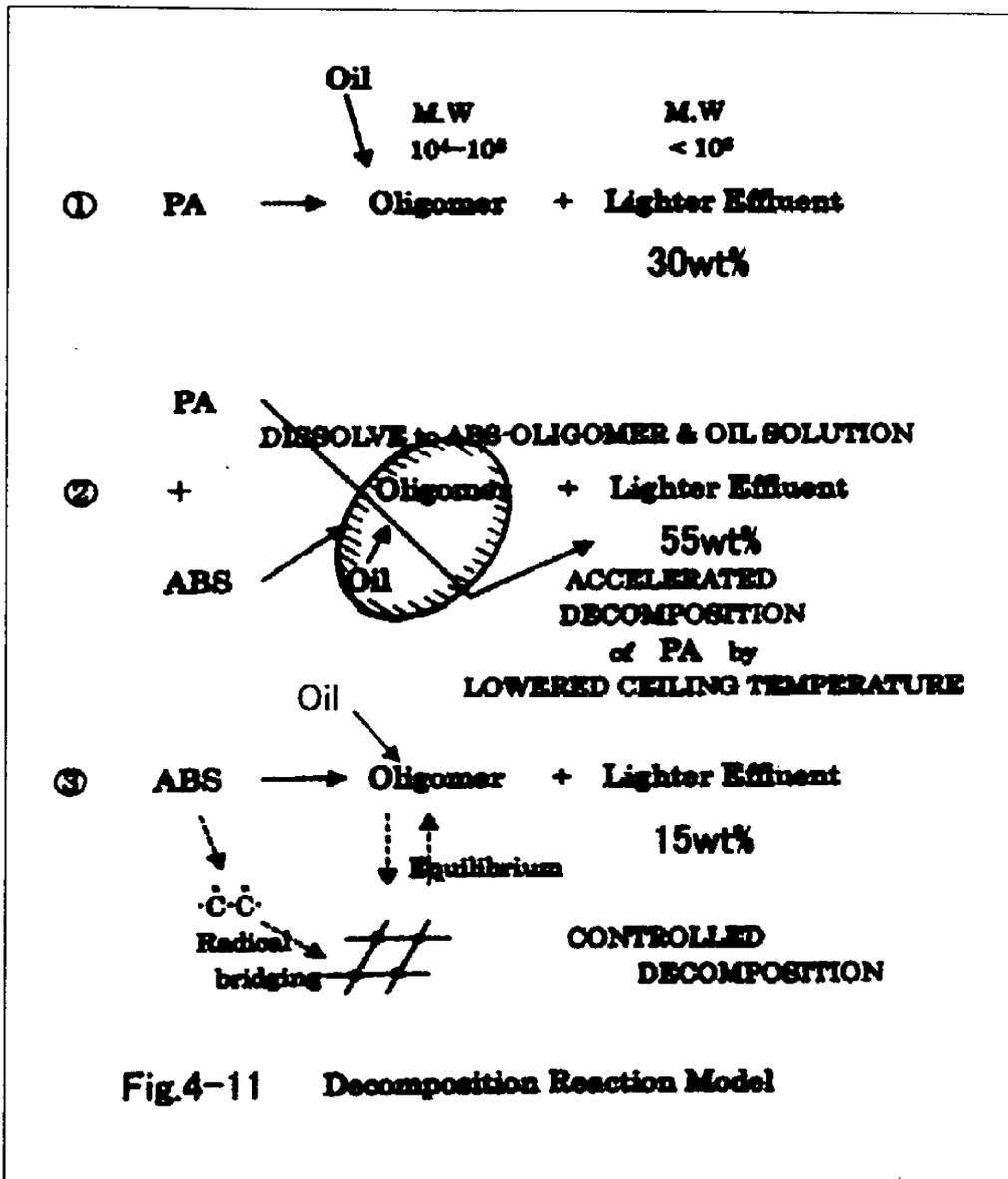


Fig.4-11 Decomposition Reaction Model

反応を実現できない。したがって、ABSにPAが混合されると、前述の重合あるいは架橋に働くラジカルを抑制するとともに、ABSと大豆油の反応生成物がPAおよびその分解物の溶解性を高めるためABS共々低分子化の効率が上がったと考えられる。

すなわち、ABS樹脂にPAを混合することにより非常によく低分子化分解することができることが判った。一方、分解条件を抑制することで低分子溜出分量および分解生成するオリゴマーの分子量を制御できることが判った。したがって、この分解成分を利用する場合、低分子分解油は燃料油への利用が考えられ、オリゴマー成分はアスファルト添加剤、相溶化剤、エポキシ希釈剤などに利用できるであろう。このような方法での分解は、市場ニーズに対応するフレキシブルなリサイクルの道筋を開くことであろう。

4.4 結論

廃棄プラスチックのリサイクルの一環として、油脂を添加してABS樹脂、PA樹脂を熱分解処理する際、それぞれの樹脂単独での分解に対比して、両者を混合した場合について検討を行なった。油脂は高分子混合物と反応し低分子化に対して相乗作用が働き、特にABSの低分子化に対して有効に働くことが判った。

すなわち、難分解性のABS樹脂にPA樹脂を混合

すれば、望ましい生成物に対応した条件を選ぶことにより、効果的な分解油化およびオリゴマー化を行うことが出来る。

4.5 参考文献

- 1) 三宅 彰、 *Petrotech*, **20**, 942 (1997)
- 2) L. C. Hu, A. Oku, and E. Yamada, *Polymer*, **39**, 3841 (1998)
- 3) A. Oku, S. Tanaka, and S. Hata, *Polymer*, **41**, 6749 (2000)
- 4) Y. Sato, et. al., *Energy & Fuels*, **13**, 36 (1998)
- 5) S. Sato, T. Murakata, S. Baba, Y. Saito, and S. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2065 (1990)
- 6) G. Luo, T. Suto, S. Yasu, and .Kato, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 97 (2000)
- 7) 佐藤 芳樹、 *環境と資源*、 **9(2)**, 117 (2000)
- 8) S. J. Chiu, and W. H. Cheng, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 407 (1999)
- 9) 阿尻 雅文、 佐藤 修、 町田 勝彦、 新井 邦夫、 *化学と工業論文集*、 **24**, 505 (1997)
- 10) D. Dong, S. Tanaka, S. Aikawa, S. Kamiya, and N. Inagaki, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 319 (2001)
- 11) W. H. Sharkey and W. E. Mochlen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3000 (1959)
- 12) N. Grassi and G. Scott, " *Polymer degradation and stabilization* ", p54, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985)
- 13) D. Dong, S. Tanaka, and N. Inagaki, *Polym.*

Degrad. Stab., 72, 345 (2001)

- 14) 根上光弘、佐野慶一郎、吉村正明、横森康彦、
田坂茂、自動車技術会学術講演会前刷集、79-1,
9 (2001)
- 15) 田近真吾、杉田篤史、植本邦彦、田坂茂、
高分子論文集、60-3, 101 (2003)
- 16) 佐藤芳樹、日経メカニカル、517, 27 (1997)
- 17) P. Bajai and N. D. Sharma, "Reuse of Polymer
and Fibre Waste", in *Manufactured Fibre
Technology*, V. B. Gupta and V. K. Kothari (Eds.),
Chapman and Hall, New York, p615 (1997)
- 18) 田坂茂、相川覚、強化プラスチック、48, 291
(2002)

第 5 章 結 論

高分子の油脂添加熱分解について、対象樹脂を変え、さらに油脂についても油脂そのものに加えモデル油脂成分の効果を合わせ検討した。

その結果、PC の分解を大豆油を添加して行くと、PC は 300℃ 以上でオリゴマーに分解し油中に溶解することが確認された。油脂から分解生成する長鎖脂肪酸が PC の分解には有効に作用する結果が得られた。

ステアリン酸によって、PC は 300℃ の比較的低温で、かつ短時間で低分子化した。また、ステアリン酸による、この反応熱分解によって、PC から選択的に分子量を制御したオリゴマーが生成できることが明らかとなった。同じように、PA でもステアリン酸の添加によって、分解が促進され、極く短時間で（300℃ で 5 分間）数千の分子量のオリゴマーを得ることができる。そして、PC の場合同様、ステアリン酸の添加量に反比例して分子量が低下し、分子量の制御が可能であるため、望みの機能性ポリマーを得ることが出来、このような方法はリサイクルの観点からも有用である。反応の機構面では、PA の分子鎖末端とステアリン酸が反応しアミドを形成しながら進むことが判明した。

つぎに、油脂添加分解の例として、ABS 樹脂、PA 樹脂について油脂を添加して分解を行い、両者を

混合した場合に興味ある効果が生じることが判った。すなわち、油脂は高分子成分と反応し低分子化に対して相乗作用が働き、特に ABS の低分子化に対して顕著な効果があることが判った。すなわち、難分解性の ABS 樹脂に PA 樹脂を混合すれば、望ましい生成物に対応した状件を適切に選ぶことにより、効果的な分解油化およびオリゴマー化を行うことができる。

以上の結果より、高分子の油脂添加熱分解の興味あるメカニズムの一端を解明することができ、プラスチックリサイクルの新しい方向を示すことが出来た。

本論分に関する主要論文および参考論文

主要論文

- 1) 植本邦彦、杉田篤史、田坂茂、相川覚
ABSとポリアミド混合物の油脂添加分解
廃棄物学会論文誌 掲載予定
- 2) Kunihiko Uemoto, Shingo Tajika, Satoru
Aikawa, Atsushi Sugita and Shigerru Tasaka
Thermal Reactive Degradation of Nylon 6
in Stearic Acid
投稿中
- 3) 田近真吾、杉田篤史、植本邦彦、田坂茂
油脂添加熱分解によるポリカーボネートの
オリゴマー化
高分子論文集、Vol.60, No.3, p101 (Mar. 2003)

口頭発表

- 1) 森謙之、田近真吾、植本邦彦、田坂茂
高分子の油脂添加熱分解機構に関する研究
第52回高分子年次大会 2003.5.27. (名古屋)
- 2) 森謙之、植本邦彦、田坂茂、杉田篤史
廃プラスチック油脂添加熱分解物の再構築
第53回高分子年次大会 2004.5.25. (神戸)
- 3) 植本邦彦、相川覚、田坂茂、杉田篤史

油脂添加熱分解によるプラスチックリサイクル
— ポリアミド系

第 53 回 高分子 討論会 2004.9.17. (札幌)

- 4) 杉浦大司、植本邦彦、田坂茂、杉田篤史
ポリエステル・ポリカーボネート混合物の
油脂添加熱分解によるオリゴマー化

第 54 回 高分子 年次大会 2005.5.27. (横浜)

(Appendix) : 廃食用油の熱分解挙動

1. 緒言

日本の食用油使用量は年間 40—50 万トンと云われている。その内業務用廃食用油の回収量は 20—25 万トン（うち動物油約 5 万トン）である。家庭用廃食用油もほぼ同量排出されるが、環境汚染の問題が叫ばれる中回収は一向に進んでいない。

業務用廃食用油の再利用は飼料用、工業用ともにそれほどの需要はなく、東南アジアや中国への輸出や小規模に行なっている石鹸化などに向かっている。最近、染谷商店のバイオディーゼル燃料への利用が注目されているが、メタノールによるエステル交換反応によるものであり、コスト高は否めない。

我々は油脂の 300℃ 付近における反応性の高さを利用し、通常は熱分解油化の難しい廃プラスチックを、回収廃食用油を添加して熱分解することにより、容易に中分子（オリゴマー）化できることを見出した。そして、生成オリゴマーをアスファルト添加剤などとしてリサイクルすることにより、廃プラスチックばかりでなく、廃食用油の有効利用も合わせ実現しようと考えた。

すなわち、油脂の主成分である脂肪酸トリグリセリドは 300℃ 以上で脂肪酸とオレフィンに分解し、

さらに高温(350—370℃)になると脱水・脱炭酸化し低級脂肪酸や重合オレフィン類を生成する。また、分解の際に生成されるラジカルはABSなど難分解性樹脂の熱分解ラジカルの再重合を妨げ、オリゴマー化に寄与する。さらに、重縮合樹脂では、そのエーテル結合(ポリカーボネート)、エステル結合(ポリエステル、不飽和ポリエステル樹脂)、アミド結合(ナイロン)、やウレタン結合(ウレタン樹脂)が300℃付近で油脂の分解により発生する脂肪酸の触媒作用により分解し低分子化すると考えられる。

以下、廃食用油について、分解挙動を検討した。

2. 実験

2.1 試料

廃食用油は高崎ハム(株)にて使用済みの廃油を用いた。オリジナルは日華油脂(株)製大豆白絞油で、下記性状である。

ヨウ素価	132.9		
鹼化価	182.0	不鹼化物	1.5以下
酸価	0.15以下		
過酸化物価	1.0以下		
比重	0.914		

廃油では、酸価 1.19、過酸化物価 3.8である。

2.2 分解試験および測定

300mlのエングラ―枝付フラスコに100gの廃食用油を入れスライダックによりフラスコヒーターの加熱を調節し300℃で30分、続いて360-370℃で60分加熱し、ガス状物8wt%、溜出油37wt%、釜残油55wt%を得た。溜出油、釜残油および、原料油についてIR,GC-MS,GPC,TG,DTAによる測定を行なった。使用機器を以下に示す。

IR; Nicolet 730 FTIR, GC-MS; GC/MS Ins., GPC;

Chromatopac C-R4A, TG, DTA; Rigaku TG 8101D

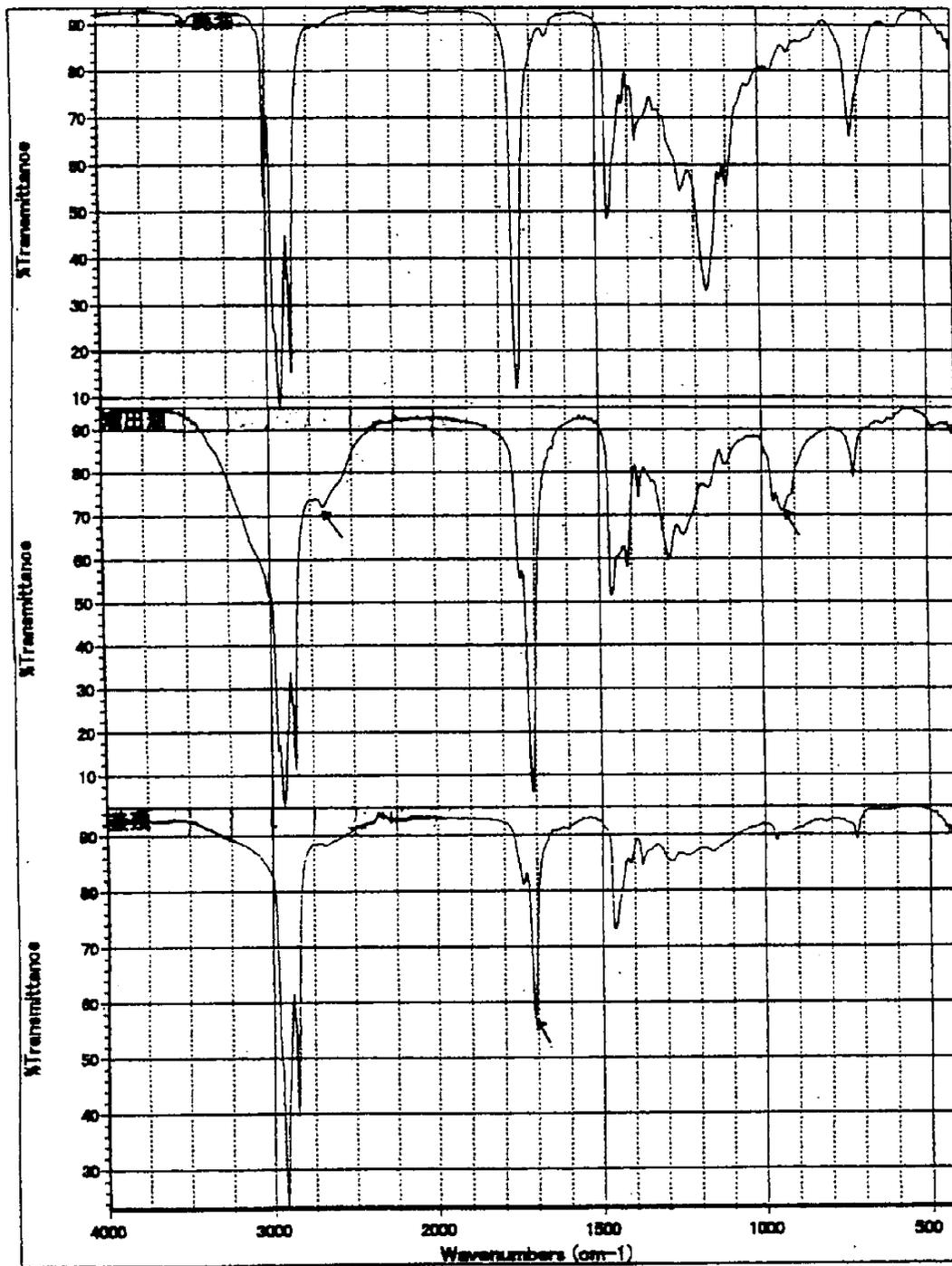
3. 結果と考察

3.1 原料廃油、溜出油、釜残油のIRスペクトルにおける変化。

Fig.1の結果を得たが、主たる違いを示すと、下記である。

波数	コメント
970 cm ⁻¹	溜出油に吸収、遊離酸の存在
1170	-CH ₂ COO- 廃食用油 > 溜出油 > 釜残油
1460	-COO- 廃食用油 = 溜出油 > 釜残油
1730	-COO- 廃食用油 > 溜出油 = 釜残油
2650	-CO- 溜出油に吸収、アルデヒドの存在
2890	-CH ₃ 溜出油 < 釜残油

釜残油はカルボン酸基が減少し、メチル基が増加



サンプルスキャン回数: 32
 バックグラウンドスキャン回数: 32
 分解能: 4.000

検出器: DTGS KBr
 ビームスプリッター: KBr
 Source: IR

Nicolet 730 FT-IR

Fig. 1 IR における変化

して、粘濁な暗緑褐色油状物になる。溜出油は低粘度の酸性淡黄色透明の油状物であり水分を含み、脂肪族カルボン酸と低級炭化水素の混合物である。

3.2 GC-MSによる組成比較

結果は Fig.2 に示した通りであるが、溜出油は低沸点の低級脂肪酸とアルデヒドおよび低級炭化水素を多く含有する。一方、釜残油は低級脂肪酸とオレイン酸の含有量が溜出油より少なくオレフィン系重質炭化水素となる。

3.3 分子量の変化

GPCの結果を Table.1 および Fig.3 に示す。

Table.1 分子量の変化

	<u>重量平均分子量</u>		
	Channel 1	Channel 2	Channel 3
廃食用油	1329	1322	
溜出油	386	161	149
釜残油	3713	2538	

廃食用油に比較し溜出油の分子量は小さく且分子量分布が広くなる。釜残油は廃食用油に比較し、分子量は大きくなり数万から広く分布し、明らかに熱分解により生成したオレフィン類の重合が進んだ結果である。また、UVの結果から見て不飽和炭化水素系で

ファイル名 : C:\YPCHEM\1\DATA\HSAL1551.D
 測定日時 : 24 May 00 1:44 pm using AcqMethod HSAS
 装置 : GC/MS Ins
 サンプル名 : 廃食用油 360~370°C 溜出油 0.2458g/20ml1717
 一般情報 : DB-6MS 40~300°C (20°C/min) 20:1
 パーティ番号 : 1

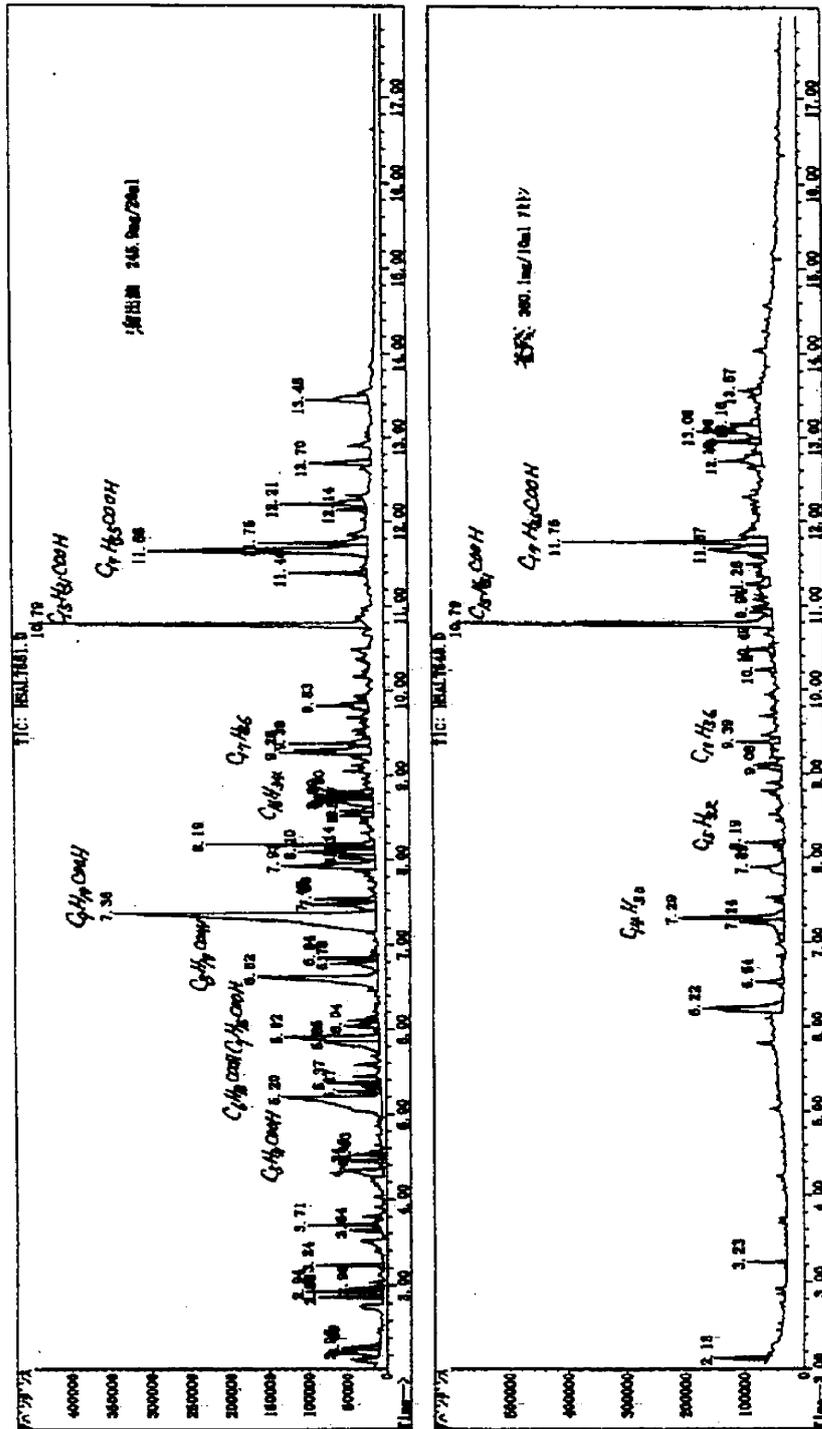


Fig. 2 GC/MSにおける溜出油と釜残油の変化

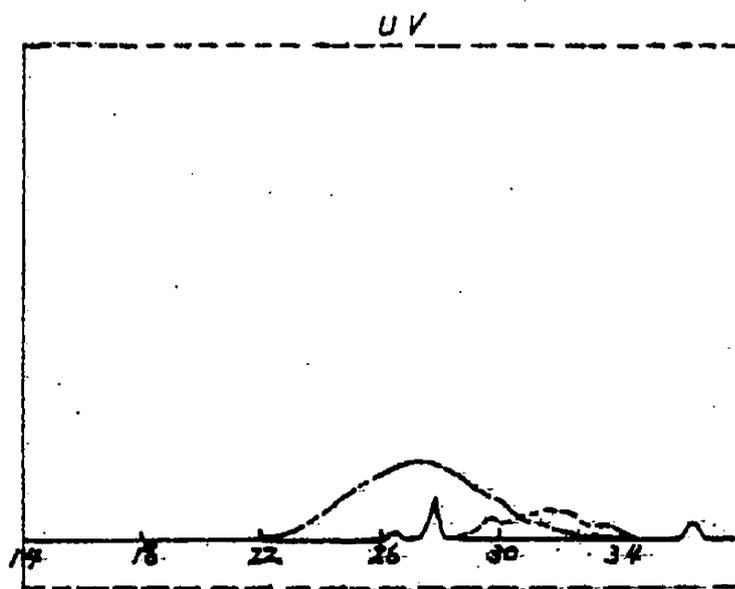
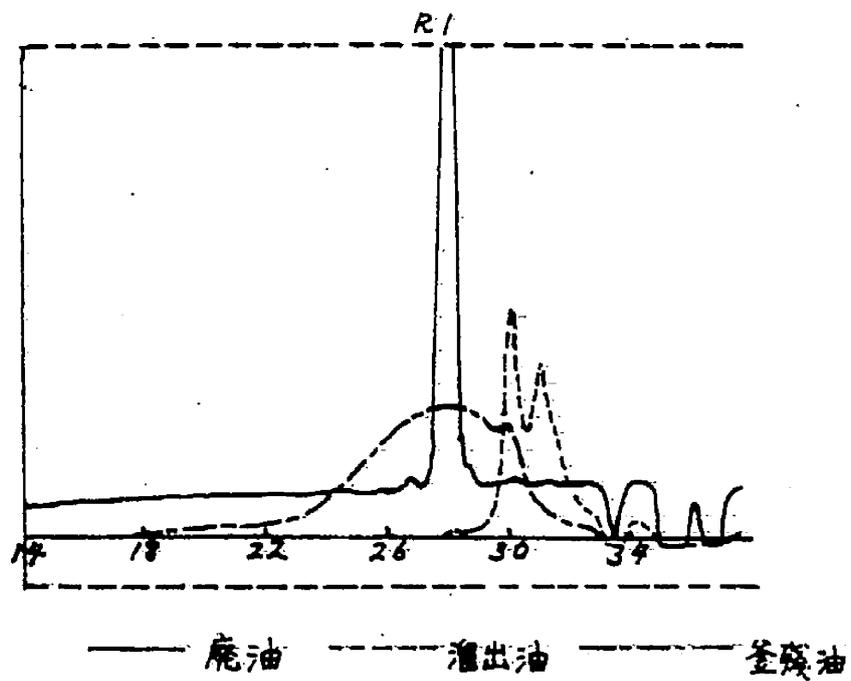


Fig. 3. GPCにおける廃食用油、溜出油、釜残油の変化

であると推定される。

3.4 廃食用油の TG および DTA の結果

廃食用油の窒素および空気中の TG と DTA を測定した。その結果を Fig.4 および Fig.5 に示す。窒素気流中では 190℃ から重量減少が始まるが 300℃ までは僅かである。330℃ から急激な重量減少が始まり熱分解が開始される。空気中では重量減少の開始温度は同じであるが 300℃ 付近から減少が早くなり 330℃ から発熱反応も起こり酸化反応の進行を示している。370℃ 以上になると酸化分解と酸化重合が進み炭化物の生成は窒素気流中より多くなる。

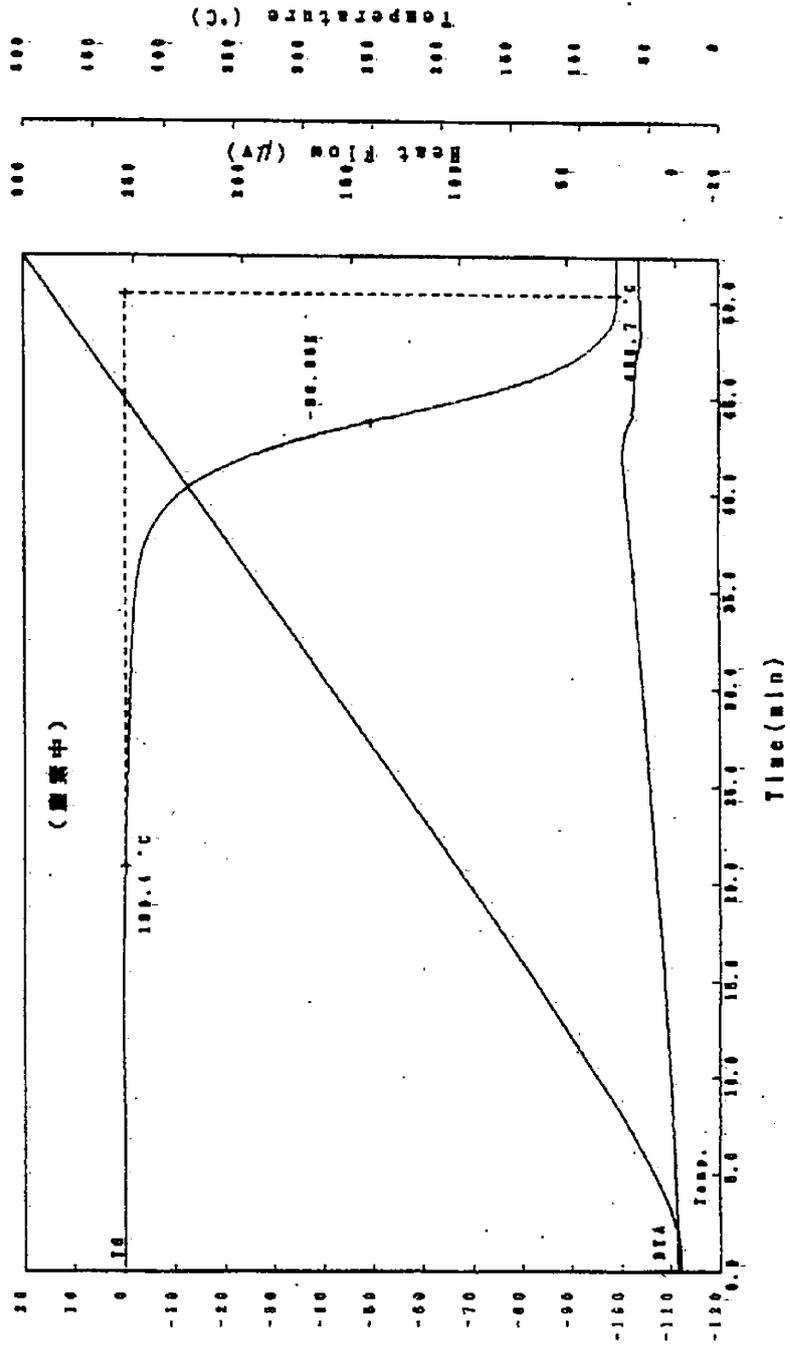
密閉したフラスコ中での加熱分解は主として窒素気流中の分解に相似すると考えられる。

3.5 考察

以上の溜出油および釜残油の性状変化から、廃食用油は 300℃ 付近で β -シス形脱離を起こし遊離脂肪酸とオレフィンを生成し、その生成したカルボン酸によりさらに分解が促進される¹⁾と考えられる。

370℃ 付近になると脱水・脱炭酸化がおりオレフィン類の生成とその重合を起こし釜残油の分子量は増加する。文献^{2),3)}によると多くのカルボン酸は 350℃ 付近に加熱されると脱水し酸無水物となりさ

TG Model : TG 8101D Atmosphere : N2 100ml/min Directory : /
 Sample : OIL Rate : 10°C/min Mass File : AMT1475
 Weight : 11.896 mg Sampling : 0.50 sec Record : 0/ 4/12-12:26:31
 Reference : AL203 Operator : Print Out : 0/ 4/12-15:44:23
 Sample Pan : Al Comments :



(%) 14.8194

Fig. 4 廃食用油の窒素ガス中における TG 及び DTA

TG : TG 8101D
 Model : DIL
 Sample : 10.426 mg
 Weight : AI203
 Reference : AI
 Sample Pan : AI
 Atmosphere : Air 100ml/min
 Rate : 10°C/min
 Sampling : 0.50 sec
 Operator :
 Comments :
 Directory : /
 Meas File : AYT474
 Record : 0/ M/10-17:36:24
 Print Out : 0/ M/12-15:40:48
 DTA Temp.

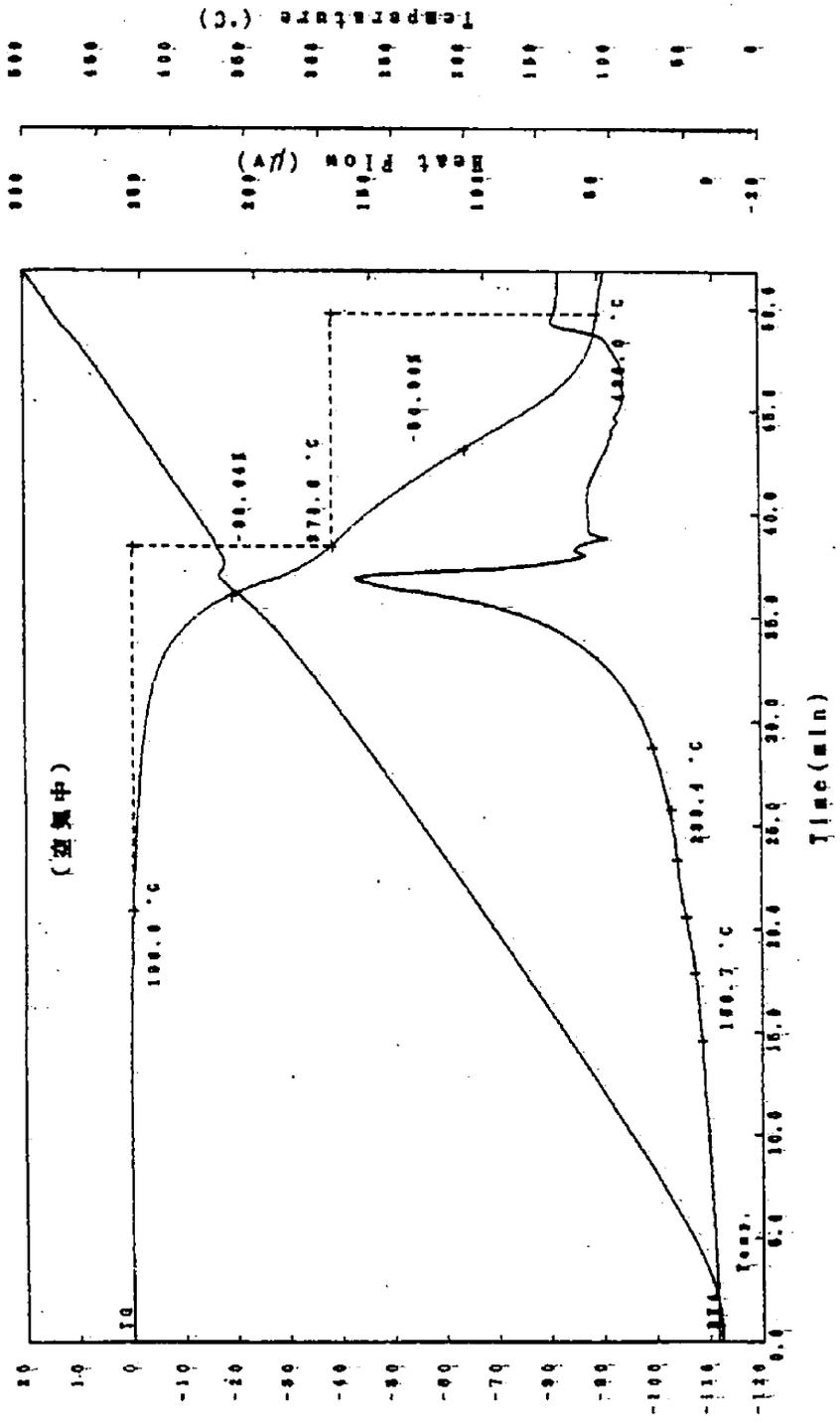


Fig. 5 廃食用油の空气中における TG 及び DTA

(2) Weight

らに脱炭酸化しアルデヒド、ケトンやオレフィンを生成するという。

また金属の存在下でカルボン酸を 350—400℃で加熱分解するとケトンを生成することなくオレフィンを生成する⁴⁾という。

4 結論

廃食用油の熱分解、特に 300℃付近における遊離カルボン酸の生成と 350℃付近における脱水・脱炭酸によるオレフィン生成とその重合が確認された。この酸触媒作用による熱分解により難分解性プラスチック（特にエンジニアリングプラスチック）のオリゴマー化を可能にすることが出来ると考えられた。

謝辞 機器分析に関して、大日精化中央研究所解析センター殿のご協力を感謝する。実験は東芝プラント技術開発センター殿の協力により行なった。

5 参考文献

- 1) British Patent 1,321,981 (1973)
- 2) D. Davidson, *J. AM. Chem. Soc.*, 74, 1515 (1952)
- 3) E. Peytral, *Bull. Soc. Chim.*, 31, 113 (1922)
- 4) S. Ishikawa et. al. *Rep. Sci. Res. Inst. Tokyo*, 24(5), 239 (1948)

謝 辞

年齢を重ねてからの大学院入学という、長い人生におけるビッグイベントの一つを3年前に経験して、現在に至ることができました。静岡大学には社会人学生として認めていただき大変感謝しております。教室の田坂教授には、すでに頭の固くなっている小生に手を焼きながらも、3年間を通じて暖かなご指導を頂き本当にありがとうございました。また、杉田さんをはじめ教室の皆様にはいろいろとご援助いただき心からお礼を申し上げます。

小生の大学院入学のきっかけとなったのは、東京エレクトック(株)における開発業務からのスタートでした。当時の上司であった相川覚氏と共同研究の相手であった田坂教授の勧めに乗ってしまったのが間違い(?)のもとで、何度も挫折しかかったものでした。そのたびに、相川氏や田坂先生に励まされながらやっとの思いで論文の形となりましたが、本当にありがたいことです。

3年間の勉強の過程では、自分の努力不足を悔やんでも悔やみ切れない思いもしておりますが、せめて今後は、勉強の成果を社会に少しでもお役に立てたいと考えております。

本当にありがとうございました。