

# 塩化ビニルの熱分解による炭素吸着剤の製造と それを用いた液体クロマトグラフィーの研究

Product of Carbon Adsorbent by Thermal Decomposition of Polyvinyl Chloride and Its Chromatographic Application

山 辺 武 郎\*・高 井 信 治\*  
Takeo YAMABE and Nobuharu TAKAI

## 1. はじめに

塩化ビニル樹脂 (PVC) は、工業用から一般家庭用品にいたるまで広く使用されており、安価であるため、ポリエチレンなどと同じように、一般廃棄物中に混在し、燃焼に際しては、塩酸および塩素ガスなど多量の熱の発生のため焼却炉の寿命をいちじるしく短くし、また埋立てなどに際しては、微生物などにより分解されないため、多くの公害を引き起す原因となっていることはよく知られている。

近時資源的な問題とともにこれらの廃棄物の再利用が考えられ、再成形材料などにいくつかの提案が出された。同じような目的で、さらに負荷価値の高い物を得る目的で炭素吸着剤の開発を行い、それらの有用性について検討を行った。

## 2. 実験および結果

実験は二つのことから行った。一つは種々の製品に加工された塩化ビニル樹脂の熱分解の測定を行ない、もう一つは熱分解によって得られた炭素吸着剤の吸着能についてしらべた。

### 1. 塩化ビニル樹脂の熱分解

#### a) 熱分解過程

実験に使用した標準塩化ビニル樹脂は試薬(和光純薬)をそのまま使用した。これには可塑剤および安定剤などは含まれていない。この試料の約 0.2g を精秤し、示差熱天秤(理学電機・サーモフレックス)を用いて、脱塩酸および炭化過程の DTA を測定した。図 1 にその結果を示す。

DTA 曲線 I は、資料を  $N_2$  ガス中で、また II は空気中で測定した結果である。ともに  $280^\circ C$  付近で脱塩素反応(実際には大部分が塩化水素すなわち塩化酸の形となり、少量のホスゲンが混入する)が起る、その後空気中で昇温した場合には、 $400^\circ C$  付近および  $700^\circ C$  付近で重量減を併う酸化反応が見られるが、 $N_2$  ガスを雰囲気を用いた時には、この現象が見られないので炭化はこの範

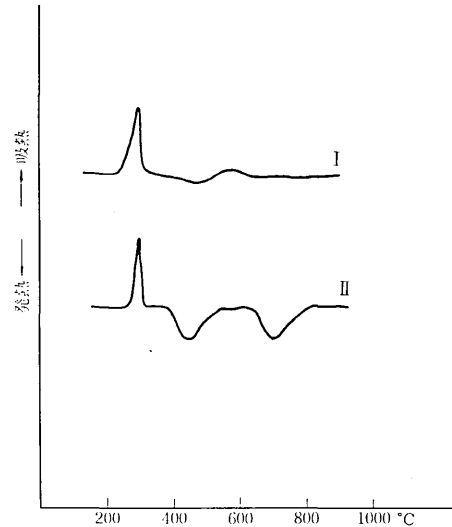


図 1 塩化ビニル樹脂の DTA

囲で起ることが予想される。

#### b) 脱塩酸反応温度

つぎに脱塩酸反応の温度を知る目的で、示差熱分析の昇温速度を種々変化させて、昇温速度 0 に外挿した値から脱塩酸温度を推定した。その結果を図 2, 図 3 に示す。

図 2 は空気中、図 3 は  $N_2$  ガス中 (10 ml/min) の結果で、両者の間ではほとんど差が見られない。したがって脱塩酸に関しては、雰囲気の影響はきわめて少ないことが知られた。そして外挿された値はほぼ  $245^\circ C$  であった。

また図 4 には塩化ビニル樹脂製品のうち、水道配管用硬質管、軟質ビニルホース、電線用塩化ビニルなどの測定結果を示す。

この結果から脱塩酸過程は、ほぼ同じ挙動を示すが、可塑剤、フィラー、および安定剤などの影響のためそれより高温ではそれぞれ異った現象が見られた。

## 2. 炭素吸着剤を用いた液体クロマトグラフィーの研究

### a) 炭素吸着剤の製造

実験に使用した炭素吸着剤は、試薬の塩化ビニルを熱分解することによって得た。熱分解法は、 $300^\circ C \sim 500^\circ C$

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

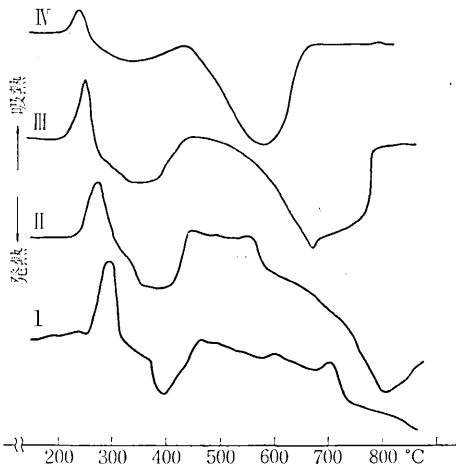


図 2 昇温速度と DTA の関係  
 I 10°C/min Sample. PVC.  
 II 5°C/min Atmosphere air  
 III 2.5°C/min Range ±25 μV.  
 IV 1.25°C/min

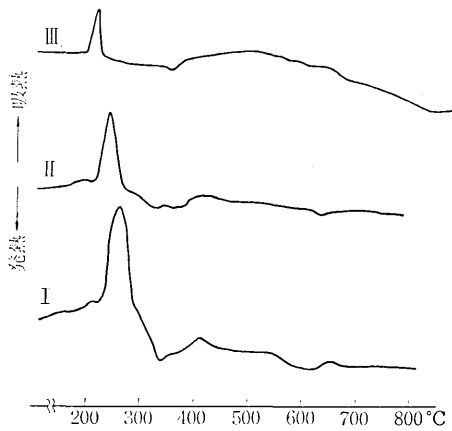


図 3 昇温速度と DTA の関係  
 I 10°C/min Sample. PVC.  
 II 5°C/min Atmosphere N<sub>2</sub>  
 III 2.5°C/min

までは 1°C/min の昇温速度で行った。その後 5°C/min で 900°C まで N<sub>2</sub> ガス中で処理した。熱分解装置を図 5 に示す。

このようにして得られた炭素吸着剤は、約 700 m<sup>2</sup>/g の表面積を持つ、これを標準篩を用いて 44 μm~53 μm のものを集めた。

b) 装置

図 6 は装置の概略を示す。炭素吸着剤は、内径 5 mm φ 長さ 100 mm のカラムに充填し、送液は協和精密 45 型プランジャー型ポンプを、また検出は日立 034 型多波長検出器を使用した。

使用時の圧力は最高 30 kg/cm<sup>2</sup> 位までであった。予備実験の結果、この炭素吸着剤は、特に活性化処理などを

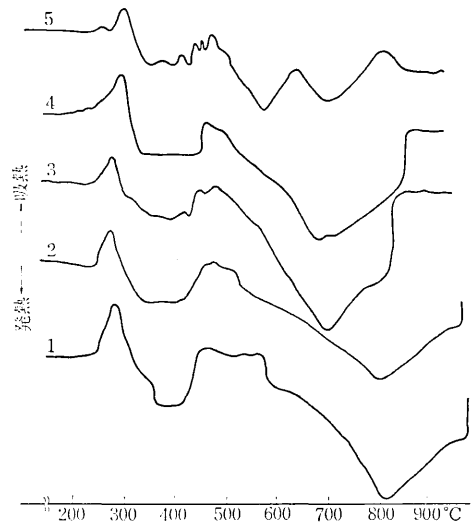


図 4 塩ビ製品の DTA  
 1. 試薬 PVC Heating Rate. 5°C/min.  
 2. 硬質塩ビ管 Atmosphere. Air  
 3. " "  
 4. 塩ビチューブ  
 5. 塩ビ電線

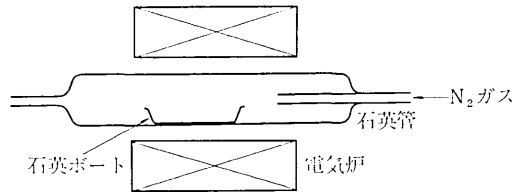


図 5 炭化装置

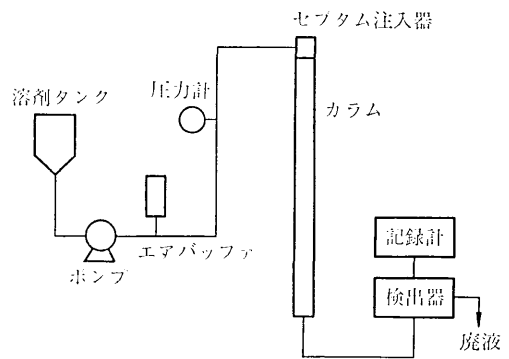


図 6

行わなくても、きわめて強い吸着性を示し、水を溶離剤にした場合には、一旦吸着された試料は、容易に溶離されないことが知られた。したがって実験は全部非水溶液 (n-ヘキサンなど) を溶離剤とした系で行った。

c) 各種有機化合物の溶離実験

実験結果を表 1 に示す。表 1 において  $k'$  は次式によって得られる。

研究速報

表 1 各種有機化合物の炭素吸着剤による溶離挙動

	ε	k'		
		n-ヘキサン	イソプロピルアルコール	メタノール
p-キシレン	2.27	39.76	12.23	—
ベンゼン	2.28	39.76	2.95	—
m-キシレン	2.37	37.66	11.00	—
トルエン	2.37	36.70	3.66	—
エチルベンゼン	2.41	35.66	3.66	—
o-キシレン	2.56	37.66	6.72	—
チオフェン	2.76	25.68	4.27	—
ベンジルベンゾエート	4.95	35.66	—	—
ブロムベンゼン	5.40	36.70	12.23	—
クロルベンゼン	5.62	51.94	6.11	—
フルオルベンゼン	5.42	42.82	3.05	—
メチルベンゾエート	6.59	39.76	13.24	—
アニリン	6.89	17.94	24.44	—
フェノール	7.78	17.94	—	13.24
m-クレゾール	11.8	19.36	1.22	—
ピリジン	12.3	35.66	3.36	—
ベンジルアルコール	13.1	18.34	3.05	—
p-クロルアニリン	13.4	36.70	3.30	—
メチルエチルケトン	18.5	4.08	1.83	2.29
アセトン	20.7	3.06	1.65	0.45
ニトロベンゼン	34.8	40.74	9.78	—

—は溶出ししないもの (30 分以上)

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

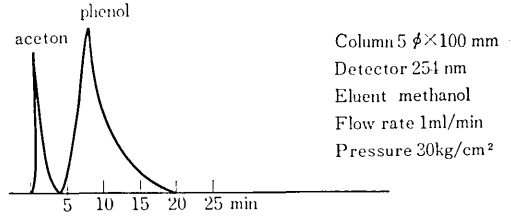
$t_0$  はカラム中の移動相の量,  $t_R$  は試料注入後からピークが得られるまでの移動相の量をとともに時間換算したものの,  $t_0$  は本来は固定相, すなわち充てん剤に吸着されない物質の  $t_R$  で決められるが, ここではそのような物質が見出されないので, 平均的な値, すなわちカラム容積の 50% を  $V_0$  としこの値から  $t_0$  を求めた. また ε は誘電率である.

n-ヘキササンにおいては,  $k'$  が 4 前後のもの, 18 前後のもの, 40 前後のもの 3 つのグループに分れたイソプロピルアルコールは  $k'$  が 3 前後のものが大部分であった. メタノールでは強く吸着されて溶出ししないものが大部分であった.

d) 分離実験

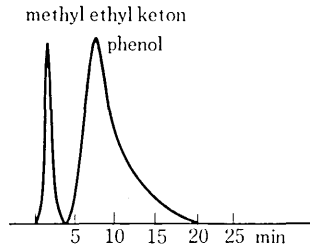
次に前述のカラムをを用いて行った分離例について示す. 溶離液にメタノールを使用した時には, 大部分の物質が強く吸着され溶出されない. しかし図 7, 図 8 に示すようにアセトンとフェノール, メチルエチルケトンとフェノールの分離が 20 分以内に行われた.

n-ヘキササンを溶離剤に使用した場合には, 三つのグループに分れて溶出することが知られた. 第一のグループはメチルエチルケトン, アセトン, 第二のグループはアニリン, フェノール, ベンジルアルコール, m-クレゾール, 第三のグループはニトロベンゼン, フルオルベンゼン, クロルベンゼン. これらの系では一つのグループ



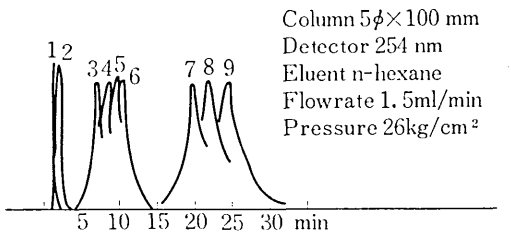
Column 5 φ×100 mm  
Detector 254 nm  
Eluent methanol  
Flow rate 1ml/min  
Pressure 30kg/cm<sup>2</sup>

図 7



Column 5 φ×100 mm  
Detector 254 nm  
Eluent methanol  
Flow rate 1ml/min  
Pressure 30kg/cm<sup>2</sup>

図 8



Column 5 φ×100 mm  
Detector 254 nm  
Eluent n-hexane  
Flowrate 1.5ml/min  
Pressure 26kg/cm<sup>2</sup>

図 9

- 1 メチルエチルケトン
- 2 アセトン
- 3 アニリン
- 4 フェノール
- 5 ベンジルアルコール
- 6 m-クレゾール
- 7 ニトロベンゼン
- 8 フルオルベンゼン
- 9 クロルベンゼン

内での分離は困難であるが, グループ間での分離は比較的よい結果が得られた.

これらの分離は, 何れも 30 分以内に行われ, 炭素吸着剤が高速液体クロマトグラフィーの担体として用いられることを示した.

3. 結 論

(1) 塩化ビニル樹脂を熱分解させた時, 窒素ガス中では脱塩酸および炭化がおこって炭素吸着剤が得られ, 空気中では脱塩酸および酸化反応が起こることが分った.

(2) 塩化ビニル樹脂の脱塩酸反応の温度を昇温速度 0 に外挿して求めた結果, 雰囲気が窒素ガス, 空気に関係なく, ほぼ 245°C であることが分った. また種々の塩化ビニル樹脂製品の熱分解は, 脱塩酸過程は同じで, その後添加物により異った現象を示した.

(3) 炭素吸着剤を合成し, それを充填剤として, 最 (P. 15へつづく)

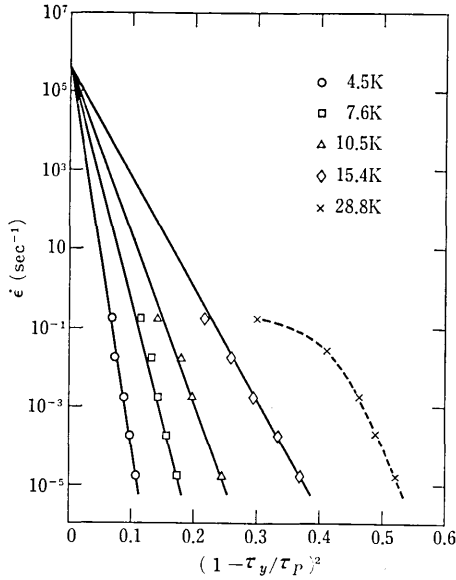


図 8 降伏応力と歪速度の関係.  $\tau_p = 2.0 \text{ kg/mm}^2$  としてある.

位の場合に特によい。刃状転位のパイエルス応力が高く  $2 \text{ kg/mm}^2$ 、らせん転位のパイエルス応力はこれより低く、変形の進行は刃状転位のパイエル機構が律速していると考えられる。しかし、(3)式の中の  $E$  の評価には若干の不確定があるから、 $U_0$  の大きさだけから刃状転位と結論するのは誤るおそれがある。

$\dot{\epsilon} - \tau_y$  の関係から求めた  $\dot{\epsilon}_0$  と  $U_0$  の値を(5)式に入れて、各  $\dot{\epsilon}$  に対する  $T_e$  の値を計算し、先に  $\tau_y - T$  の関係に合うように決めた  $T_e$  の値(図7)と比較すると、両者の喰い違いは5%以下である。したがって、以上の解析は consistent なものと考えてよい。

最後に、パイエルス・ポテンシャルとして図6の形で

なく正弦関数を仮定したとき得られる解析の結果を付記しておく。活性化エネルギー  $U(\tau)$  は解析的な形に解くことはできず、数値計算によって  $\sigma = \tau/\tau_p$  と  $U(\sigma)$  の関係を描き、(2)式を用いて行なったと同様の手順で実験結果を解析すると、 $\tau_p = 1.75 \pm 0.05 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 、 $\tau = 0$  のときの活性化エネルギー  $U_0 \approx 1.35 \pm 0.06 \times 10^{-13} \text{ erg}$  となる。 $U_0$  の計算値は、 $\tau_p = 1.75 \text{ kg/mm}^2$  のとき、 $1.40 \times 10^{-13} \text{ erg}$  (刃状転位)および、 $0.83 \times 10^{-13} \text{ erg}$  (らせん転位)である。

なお、不純物が転位の運動を律速していると考えられる 20 K 以上の変形機構については、別に論ずる予定である。

### 5. 結 論

LiF 単結晶の降伏応力は、4.5 K—15 K の温度範囲では、パイエルス機構によって決っている。すなわち、熱活性化によるキング対の形成機構によって、(1)降伏応力の温度依存性、(2)降伏応力の歪速度依存性、(3)活性化エネルギーの大きさを矛盾なく説明できる。

LiF のパイエルス応力は  $1.75 \sim 2.0 \text{ kg/mm}^2$  である。

本研究に際し、本所、大井光四郎教授より多大の御援助をいただきました。また、応力の測定において小倉公彦氏の協力を得ました。感謝の意を表します。

(1974年2月20日受理)

### 参 考 文 献

- 1) P. Guyot and J.E. Dorn: *Canad. J. Phys.* **45** (1967) 983.
- 2) 鈴木秀次著:「転位論入門」(アグネ) p. 237.
- 3) H. L. Fotedar and T. G. Stoebe: *Phil. Mag.* **23** (1971) 859.
- 4) V. Celli, M. Kabler, T. Ninomiya and R. Thomson: *Phys. Rev.* **131** (1963) 58.

(P. 18よりつづく)

高圧力  $30 \text{ kg/cm}^2$  の下に液体クロマトグラフィーの実験を非水溶液系で行って次の結果を得た。

a) 各種有機化合物の溶離挙動を測定した結果、n-ヘキサンを用いると3種のグループに分れ、イソプロピルアルコールでは大部分のものが同じ溶離挙動を示し、メタノールでは、大部分のものが強く吸着されて30分以上たっても溶出しなかった。

b) メタノールを溶離剤とした場合には、大部分は30分以上たっても溶出しなかったが、アセトンとフェノール、

メチルエチルケトンとフェノールの完全分離は、約30分以内に行われた。

c) n-ヘキサンを溶離液に使用した場合には、メチルエチルケトンなどの第一グループ、アニリンなどの第二グループ、ニトロベンゼンなどの第三グループに分れて分離し、各グループ内での分離は、困難であったが、グループ間の分離は容易で30分以内にこれらのグループの分離が完全に行われた。

(1974年3月12日受理)