

ABS 樹脂の添加物による熱分解の影響と効果

東京都立科学技術高等学校

飯田 杏鈴

指導教員：森田 直之

研究概要

産業革命以降、私たちの生活にプラスチックは必要不可欠な材料となっている。特に工業製品に使用されるエンジニアリングプラスチックである ABS (アクリロブタジエンスチレン) 樹脂は、その物理的・化学的安定性から家電製品や自動車部品などを主な用途としている。また、ABS 樹脂は熱を持ちやすい製品に使用されることからハロゲン系難燃剤 (主に臭素化合物) が添加されている。このプラスチックを通常の処理でリサイクルしようとするると添加された臭素化合物がダイオキシンとなるため、容易にリサイクルができない。また、難燃剤の添加量を低減させるためにアンチモンが添加されている。アンチモンは人体に甚大な被害をもたらす物質ではないものの、呼吸器系への影響が報告されているため安全に回収することが望まれる。

EU 諸国では、すでに ABS 樹脂に関して使用制限がなされるなど、多目的汎用性の高い ABS 樹脂であるが取り巻く環境は決して安泰ではない。近年、ケミカルリサイクルとして注目されている熱分解による処理であるが、熱分解処理を施すことで、ABS 樹脂は油に戻すことができる。しかし、添加された臭素系難燃剤が得られる生成油に含まれてしまうため、リサイクル生成油として再使用することが困難であるとされている。

本研究では、ABS 樹脂に触媒効果と吸着効果で近年、注目されているハイドロタルサイトを添加して熱分解を行い、得られる生成油および生成ガスなどにどのような影響を及ぼすかを検証した。



1. 背景と目的

エンジニアリングプラスチックとして工業製品、特に家電製品や自動車に用いられている ABS (アクリロニトリルブタジエンスチレン) 樹脂は、物理的・化学的に非常に安定であるため、汎用性も高く需要も高いため大量生産、大量消費される。しかし、同時に廃棄された電気・電子廃棄物 (WEEE) は大量であり、リサイクルが望まれる。工業製品に使用されることから、樹脂には臭素系難燃剤 (代表例：テトラブロモビスフェノール A) が添加されている。また、難燃化法定基準を満たすために難燃剤の効果を高めるためにアンチモンも添加されている。アンチモンは人体への甚大な影響はないが呼吸器系への影響は懸念される。また、ABS 樹脂をそのまま処理すると添加された難燃剤は臭素系ダイオキシンに変化してしまうため、特別な処理が必要となる。

本研究では以上の課題から添加物を添加して、熱分解によってリサイクルすることを目的とする。熱分解はケミカルリサイクルの一種であり、近年、原料に戻す技術であることから注目されている。本研究では、添加物によって生成する臭素ガスを回収しながら安全にリサイクルを行うことを試みる (図 1 参照)。

先行研究では、ハイドロタルサイトはポリスチレンの熱分解を促進し、ハロゲンなどの有毒ガスを回収するとの報告がされている。ハイドロタルサイトはもともと医薬品などの安定剤であったが、アルカリ性を示すことから触媒として、陰イオン吸着剤として注目されている。このことから、添加する添加物として、先行研究からハイドロタルサイト ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) を添加物として熱分解を行い、その影響と効果について検証する。

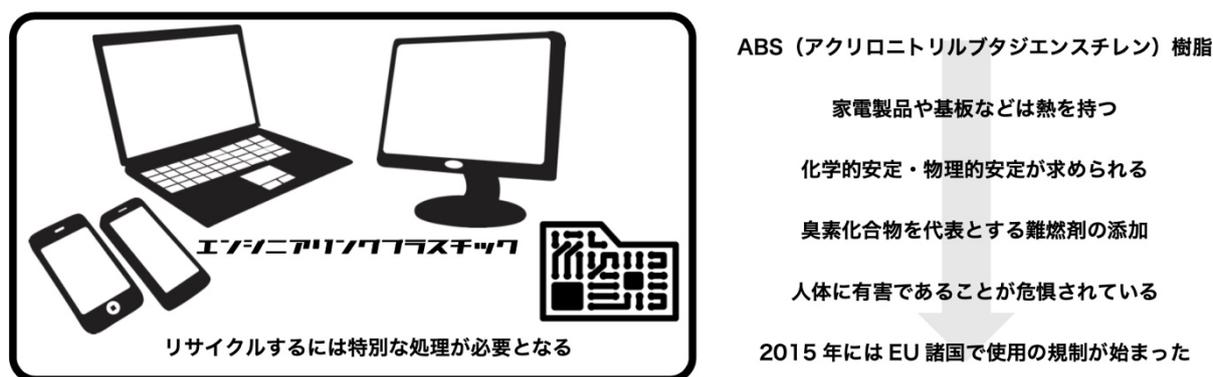


図 1 研究計画のイメージ

2. 実験方法

金属反応器に試料 (ABS 樹脂 10g とハイドロタルサイト (HT) 所定量の混合試料) を入れ (図 2 参照)、60 分間で反応器から酸素を除去するため、50mL/分の流量で窒素ガスを流し、窒素置換を行った。実験条件を表 1 に示す。

表 1 実験条件

条件	試料	添加率
I	ABS	—
II	ABS + HT	2 : 1
III	ABS + HT	5 : 1
IV	ABS + NaOH	2 : 1
V	ABS + 海砂	2 : 1

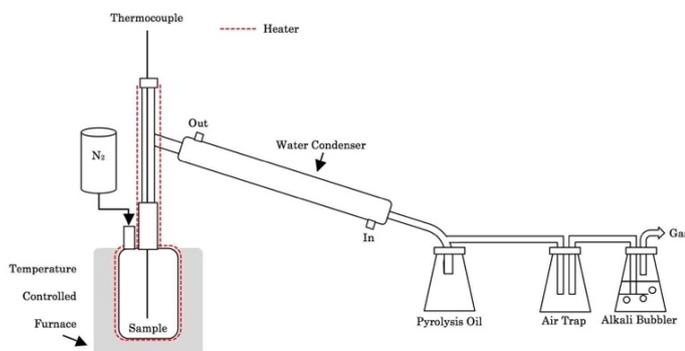


図 2 実験装置図

窒素置換後、5°C/分で 550°Cまで上昇させた。その際、金属反応器の試料部分を分解温度として測定し、冷却管を通過したガスは凝縮されて液体となったものは生成油として回収した。非凝縮性ガスは、アルカリ性水溶液のバブリングを介してガスパックに集めた。熱分解後、熱分解生成物（残渣およびガス）の分析を行った。

3. 実験結果

A. 生成油

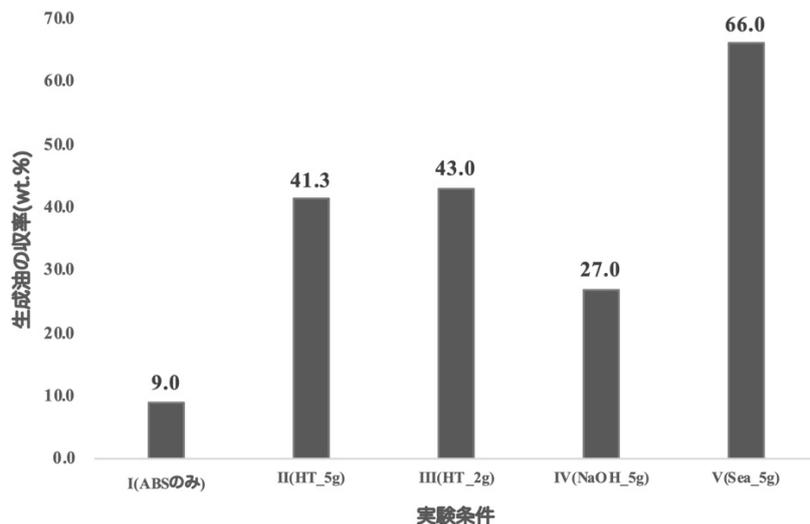


図 3 生成油の収率

B. 残渣の EDS による表面観察

残渣である熱分解後のヒドロタルサイトについてはエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS, S2RANGER, BRUKER) による表面観察を行った。

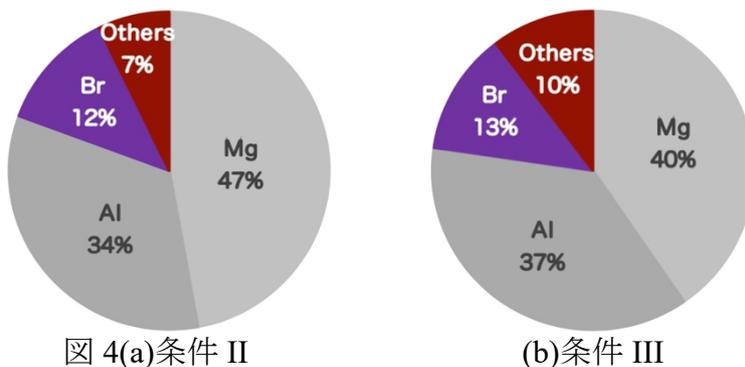


図 4(a)条件 II

(b)条件 III

C. 生成ガス

生成したガスは、ガスクロマトグラフ (SHIMAZU GC-2014) で定性・定量分析を行った。熱分解で生成されたガスはすべての条件で 1L 以下であり、定性・定量分析の結果、水素が検出された。さらに、アルカリ水溶液はイオンクロマトグラフィ装置 (PIA-1000, Simazu) でハロゲンの定性・定量分析をした。

表 2 アルカリ溶液の IC 分析

条件	I	II	III	IV	V
Br の検出	+	-	-	+	+

4. 考察

ABS 樹脂の熱分解でハイドロタルサイトを添加することによって収率を大幅に上昇させることができた。これはハイドロタルサイトの持つ触媒能の効果によるものと推察される。ここで、海砂を添加した条件では、砂の高い熱伝導性から収率は上昇するが、イオンクロマトグラフの結果から生成油に臭素化合物が移動していることが推察できる。

EDS 分析の結果からハイドロタルサイトは臭素を残渣として回収する可能性を示唆した。これは塩基性のハイドロタルサイトと酸性のハロゲンが酸塩基による中和反応が起きたために回収できたものと推察できる。

5. 結論

ABS 樹脂の熱分解においてハイドロタルサイトを添加した場合、収率を上昇させることができた。また、EDS 分析からハイドロタルサイトは生成する難燃剤である臭素化合物を残渣として回収することができることを示唆できた。

6. 今後の課題

今回の実験で ABS 樹脂の熱分解で生成油の収率を上昇させながら、難燃剤である臭素化合物を回収できていると推察できるが、生成油の定性分析を行っていないため引き続き検証する。また、ハイドロタルサイトの添加率によって収率に変化が観察できたため、最適添加率があるものと考えられるので検証する。さらに、今回、海砂の分解力が示せた。この条件にハイドロタルサイトを添加することで、どのような影響と効果があるのかを検証する。

7. 参考文献

[1] Salbidegoitia JA, González-Marcos MP, González-Velasco JR, Bhaskar T, Kamo T. Effect of Coexisting Materials on Steam Gasification of E-Waste. India (ISFR India) 2013.

[2] Mineta K, Okabe T. Development of a Recycling Process for Tantalum from Capacitor Scraps. J. Physics and Chemistry of Solids, vol. 66, no. 2-4 2005;318-321.

8. 謝辞

本研究を行うにあたり、協和化学工業株式会社（香川県坂出市）の皆さんから研究用ハイドロタルサイトの提供をしていただきました。この場を借りて御礼申し上げます。