ポリスチレンの加圧熱分解による炭素の生成過程の研究

平野 眞一・小沢 正邦*・飛 永 勝

(名古屋大学 工学部 応用化学科)
*(株)豊田中央研究所

生成炭素の形態・性質は、出発原料である有機化合物の炭素-炭素結合の制御と熱分解条件の選択によって決定される。本研究では、易黒鉛化性炭素を与え、廃棄物の再利用において興味あるポリスチレンを用い、加圧下熱分解による炭素の生成過程を調べた。25~125 MPa, 600°Cまでの処理により、ポリスチレンは加熱によりオリゴマーに分解し、縮合によって芳香環が形成される。熱分解途中において、高分子量分と低分子量分からなる二液相の分相が25 MPa, 365°C付近で起こることが分かった。このような加圧下熱分解によって、高収率で炭素が生成できることが明らかになった。一方、600°Cでの生成炭素の形態は圧力により変化する。50 MPa以下では、低分子量分のガスの存在跡を示す気孔をもつ形態を示し、75 MPa以上で球状炭素が得られる。100 MPa, 600°Cでは、保持時間につれ微小粒子の発生から、微小粒子の合体及び成長により球状を示すことが明らかになった。

(1985年7月31日受付)

Study on Process of Carbon Formation by Pressure Pyrolysis of Polystyrene

Shin-ichi HIRANO, Masakuni OZAWA* and Masaru TOBINAGA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464
*Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc.

The morphologies and properties of formed carbon are controlled by the carbon-carbon bonding in the starting organic compounds and pyrolysis condition. In this work, a process of carbon formation by the pressure pyrolysis of polystyrene was investigated. Polystyrene can form a graphitizable carbon by normal pressure pyrolysis. Polystyrene thermally decomposed to oligomer which condensed during heating to give large aromatic rings.

During pressure pyrolysis, the liquid-liquid phase separation occurred at 365°C and 25 MPa. One liquid consists of higher molecular component, the other lower molecular component. The carbon which was formed at 600°C changed the morphology toward the sphere with the increase of pressure. At 600°C under 100 MPa, the size of spherulitic carbon increased from 0.1 μm to 5 μm with the increase of pyrolysis time. It was found that the control of liquid-liquid phase separation during pressure pyrolysis of polystyrene affected the morphologies and properties of formed carbon.

[Received July 31, 1985]

Key-words : Polystyrene, Pressure pyrolysis, Liquid-liquid phase separation, Spherulitic carbon

1. 緒 言

生成炭素の形態・性質は、出発原料である有機化合物の炭素-炭素結合の制御と熱分解条件の選択によって決まることが知られている^{1)~5)}。Walkerら¹⁾は常圧下で六員環芳香族化合物であるフェナントラセンとアントラセ

ンを熱分解し、前者の方が黒鉛化性が悪いことを示した。Marshら²⁾はアントラセン-ピフェニル混合物を用いて加圧下で熱分解を行い、出発原料の炭素-炭素結合の制御による生成炭素の黒鉛化性の違いを明らかにした。

Hiranoら³⁾は難黒鉛化性炭素を与えるジビニルベンゼ

ンを加圧下熱分解して、初めて等方性球状炭素を合成し、次いでジビニルベンゼン-スチレン共重合体^{4),5)}及び *p*-テルフェニル-アントラセン混合物⁶⁾を用いて出発原料の炭素-炭素結合と加圧下熱分解条件の制御による生成炭素の形態と性質の関係を明らかにした。彼らはこの炭素生成過程において、熱分解中間生成物である二液相の分相の制御が大切であることを示した。

本研究では、出発有機化合物として易黒鉛化性炭素を与え、廃棄物の再利用としても興味あるポリスチレンを用い、加圧下熱分解による生成炭素の形態と性質を検討した。また球状炭素の生成過程を検討した。

2. 実験

出発試料として易黒鉛化性炭素を与える分子量 6000 のポリスチレン（東洋曹達工業製）を用いた。ポリスチレン約 50 mg を長さ 50 mm、内径 2.8 mm、外径 3.0 mm の金カプセルに封入した。この試料を水熱反応容器に入れ、所定の圧力に加圧し、一定圧力下で 600°C までの所定温度に約 10°C/min の速度で昇温した。所定温度下に 2 時間保持し、加圧下熱分解後、急冷した。加圧熱分解生成物のテトラヒドロフラン（THF）可溶分についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分子量を測定し、赤外吸収スペクトル分析は NaCl 板塗り付け法で行った。また、熱分解生成物を四塩化炭素に溶かし、核磁気共鳴（NMR）分析によって炭素-水素結合を解析した。生成炭素化合物の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

球状炭素の生成過程を調べるために 100 MPa、600°C で保持時間をかけて加圧下熱分解を行い、液相分相過程と生成炭素の形態の変化を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 二液相の分相

図 1 に 25 MPa でのポリスチレンの加圧下熱分解生成物の分子量の変化と THF 不溶分の出発原料中の炭素に対する重量パーセントのプロットを示す。処理温度の

Fig. 1. Change of molecular weight and amount of the components insoluble in THF solvent of pyrolyzed products under 25 MPa.

上昇につれ分子量は減少し、390°C では可溶分はオリゴマー状態に至った。一方 390°C で縮合炭化水素による THF 不溶分の生成がみられ、温度の上昇につれ炭素に富む炭素化分が増加し、600°C では約 70% に至った。以上のことは THF 可溶分と不溶分に区別しうる二液相の分相が 365°C 付近で起こり始まることを示している。図 2 は出発試料のポリスチレン（PSt）の NMR 図である。 $\delta=1\sim3$ ppm のピークはメチレン基などの水素、 $\delta=6.5$ はオルト位、 $\delta=7.0$ はメタ・パラ位の水素によるピークに相当する。図 3 は分相温度域で特に変化のみられた $\delta=6\sim8$ ppm (a)、 $\delta=1\sim3$ ppm (b) の NMR 図である。(a) においてオルト位の水素のピークが 365°C で消え、メタ・パラ位の水素のピークが鋭くなっている。(b) では 340°C までの幅広いピークは $\delta=2.3$ や $\delta=1.2$ のピーク位置へ変化している。前者はベンジル位の水素、後者はメチレン基の水素によるピークである。365°C 以上の加圧下熱分解では炭素-炭素結合の変

Fig. 2. NMR spectra of starting polystyrene.

Fig. 3. Change of NMR spectra with pyrolysis temperature under 25 MPa.

化とランダム開裂が起こっている。図4に、同じ温度域での赤外吸収スペクトル図を示す。2850 cm^{-1} のメチレン基の強度減少, 2970 cm^{-1} のメチル基の強度増加はNMRでの結合の変化と一致している。また, 850 cm^{-1} のピーク分裂が440°Cで起こっていることは六員環の縮合環形成を伴う成分の存在を示している。

Hirano らは、二液相の分相がポリジビニルベンゼンの加圧下熱分解において炭素生成で重要な役割をはたすことと、高分子量分が液相マトリクス中で液滴として核生成することを示した⁷⁾。本研究ではポリスチレンを加圧下熱分解し、分子量の変化と THF 不溶分の生成の関係を調べ、25 MPa では 365°C 付近で分相が起こることを見いだした。NMR の 365°C でのオルト位水素のピーク消滅, メタ・パラ位水素によるピークから、ポリスチレンの炭素-炭素結合はランダム開裂し、ポリスチレンが低分子化していることが分かる。低分子量分はこの反応過程におけるオリゴマーとしての生成物である。THF 不溶分の生成量は、熱分解温度の上昇につれ、核形成と縮合環反応が進むことによって増加する。600°C では、約 70% の炭素生成となり、それ以上の温度で変化しないことは、ポリスチレンの熱分解反応が 600°C で終了することを示している。二液相分相域での $\delta=1 \sim 3$ ppm のピークは、炭素結合のランダム開裂後のトル

Fig. 4. Change of IR spectra with pyrolysis temperature under 25 MPa.

エンやエチルベンゼンなどのメチル, メチレン基のほかに、金カプセル冷却中での低分子量分ガス（水素富有分など）と炭素に富む高分子量分炭化水素のラジカルとの反応後のピークをも含まれていると考えられる。

3.2 炭素の形態変化

図5は、100 MPa, 600°C で保持時間 2 分(a), 7 分(b), 10 分(c) で生成した炭素の SEM 写真である。保持時間 2 分(a)では THF 不溶分の 1~3 μm の微小球状粒子の生成初期の状態を示す。一つの粒は 0.1~0.3 μm の微小粒子の集合体であった。同 7 分(b)では、微小粒子が THF 可溶分の低分子量の炭化水素に囲まれている状態を示す。同 10 分(c)では、約 5 μm の独立した

Fig. 5. Morphologies of carbon formed at 600°C under 100 MPa for (a) 2 minutes, (b) 7 minutes and (c) 10 minutes.

球として生成している。この球状炭素を包んでいた低分子量分の炭化水素のガス化が進み、10分以降では炭素化が進行して独立炭素球の形成が確認される。

図6に、この過程でのTHF不溶分の重量変化を熱分解時間に対してプロットした。保持時間が長くなるにつれ、不溶分が増加し、2時間で約70%に至った。THF不溶分は高粘性の微小粒子形成状態から、合体と表面張力によって球状炭素へと変化していく。

Fig. 6. Change of components insoluble in THF with pyrolysis time at 600°C under 100 MPa.

3.3 炭素化物の形態に及ぼす圧力の影響

保持2時間での加圧下熱分解により、約70%の炭素収率を得た。熱分解の完了した600°Cでの各圧力下での形態に及ぼす加圧熱分解圧力の影響を調べた。

図7に、各圧力下で生成した炭素のSEM写真を示す。25 MPa (a)、50 MPa (b) における加圧下熱分解では、高分子量分の熱分解生成物中でのガスの存在跡を示す気孔が見られた。この気孔径は約100 μm であった。75 MPa (c) 以上においては、約10 μm の球状炭素の生成が観察され、125 MPa (d) では系全体に球状炭素が生成した。

ポリスチレンの熱分解においては、100 MPa、600°Cにおいて、微小粒子の生成から微小粒子の合体・成長により、球状炭素が生成している。ポリスチレンは、75 MPa以上の加圧下熱分解によって生成する低分子量分の分相液相の粘性の上昇につれて、高分子量分の液滴に対する表面張力作用と合体の確率が減少することにより、約5 μm の球が最も安定に存在すると考えられる。これはHiranoら³⁾によるジビニルベンゼンの加圧下熱分解、Whangら⁸⁾によるアントラセンの熱分解による球状炭素の生成機構についての推察が正しいことを示唆している。50 MPa以下で球状を示さないのは、分相時の粘性が低く、小粒子の合体が進んだため、バルクの塊状

Fig. 7. SEM photographs of carbon formed at 600°C for 2h under (a) 25 MPa, (b) 50 MPa, (c) 75 MPa and (d) 125 MPa.

炭素となり、その炭素化物中に低分子量分が存在し、熱分解の進行につれてガス化して包有されていたために、炭素は気孔をもつ形態を示したと考えられる。

4. 総 括

易黒鉛化性炭素を与えるポリスチレンの加圧下熱分解を行い、生成炭素の形態と性質について検討した。その結果次のことが分かった。

(1) 加圧により約70%の高収率で炭素生成が可能である。

(2) 加圧下熱分解によって、二液相の分相が起こる。高分子量分と低分子量分の分相により、前者は温度上昇につれ、縮合を伴いながら炭素化が進んで炭素となり、後者はガス化していくことが分かった。

(3) 100 MPa, 600°Cでの加圧下熱分解から、ポリスチレンは0.1~0.3 μm の微小粒子形成後、それから合体・成長して、約5 μm の独立球状炭素となり、安定に存在することが分かった。

(4) 600°Cでの炭素の形態の検討から、生成炭素の形態に対する圧力の効果が明らかになった。これは分相時の挙動と分相する液相の粘性に対する圧力作用によることを示唆している。すべて独立した球状炭素は100 MPa以上で得られることが分かった。

文 献

- 1) P.L. Walker, Jr. and A. Weinstein, *Carbon*, 5, 13-17 (1967).
- 2) H. Marsh, F. Dacheille, J. Melvin and P.L. Walker, Jr., *ibid.*, 9, 159-77 (1971).
- 3) S. Hirano, F. Dacheille, P.L. Walker, Jr., *High Temp. High Press.*, 5, 207-20 (1973).
- 4) S. Hirano, M. Ozawa and S. Naka, *High Press. Res. and Ind.*, 2, 807-10 (1982).
- 5) S. Hirano, M. Ozawa and S. Naka, *New Processing and New Application Int'l Symposium on Carbon*, 17 (1982).
- 6) 平野真一, 太田勇夫, 中 重治, 日化, 1981, 1356 (1981).
- 7) S. Hirano, M. Ozawa and S. Naka, *J. Mater. Sci.*, 16, 1989-93 (1981).
- 8) P.W. Whang, F. Dacheille and P.L. Walker, Jr., *High Temp. High Press.*, 6, 137-47 (1974).