

氏名	アブダルサター ダーウッド Abdulsattar Y. Dawood
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2177号
学位授与の日付	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	Study on the Effect of γ -Ray Irradiation and Oxidation Pretreatment on the Pyrolysis of Polypropylene (PP) and Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) (ポリプロピレンとポリビニールアルコール熱分解に及ぼす γ 線照射ならびに酸化処理の影響に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 三浦孝一 教授 西本清一 教授 前一廣

論文内容の要旨

本論文はプラスチックの熱分解による有用物質製造の際の収率、選択率を飛躍的に向上させる方法として、 γ 線照射ならびに空気による酸化前処理に注目し、これら前処理がプラスチックの熱分解特性、生成物収率に及ぼす影響を詳細に検討した結果をまとめたものであって、6章から構成されている。

第1章は序論であり、まず高分子の熱分解の一般的特徴、熱分解の機構についてまとめている。次に、熱分解をプラスチック廃棄物のリサイクルに利用することの重要性と、それに適用できる可能性のある方法を調査した結果をまとめている。最後に、本論文の目的および検討した事項をまとめている。

第2章では、ポリプロピレン (PP) に 10, 30, 60, 100, 200kGy のレベルに γ 線を照射した試料を調製し、まず γ 線照射が PP の構造に及ぼす影響を種々の方法で検討している。ついで、これら試料の熱分解速度を詳細に測定し、わずか 10kGy の γ 線の照射で熱分解速度が数倍に増加することを明らかにしている。また、熱分解速度を新規な活性化エネルギー分布モデル (Distributed Activation Energy Model; DAEM) によって解析して、 γ 線を照射すると活性化エネルギーが数十 kJ/mol も低下することを見出している。これらの変化が、 γ 線照射時に PP の共有結合の一部が切断されることと含酸素官能基が導入されることによってもたらされることを明らかにしている。

第3章では、 γ 線を照射した PP を HY ゼオライトを用いて種々の条件下で熱分解 (接触熱分解) し、 γ 線照射が熱分解速度、生成物収率に及ぼす影響を詳細に検討している。まず、 γ 線照射した PP は 350°C の低温において未照射の試料の3倍の速度で分解することを見出している。さらに、 γ 線を照射するとガソリン留分 (C7~C10 直鎖脂肪族化合物) の収率が飛躍的に増加することを見出している。これらの効果が、 γ 線の照射によって PP 主鎖に不飽和結合や含酸素官能基が導入されることによってもたらされることを明らかにしている。

第4章では、ポリビニールアルコール (PVA) の低温度での空気による酸化前処理が熱分解挙動に及ぼす影響を検討した。まず、未処理の PVA を窒素ガス中と空気中で昇温熱分解し重量変化と生成物を連続的に追跡した結果、空気中で熱分解すると分解温度が高温側にシフトするとともに H₂O の生成が促進されることを見出した。その効果は 395°C 以上でより顕著であった。さらに、熱分解に伴う PVA の構造の変化を 650°C まで測定可能な加熱ステージを備えた顕微赤外分光光度計を用いてその場観察した。これらの結果を総合して、空気中で熱分解すると分解温度が高温側にシフトする原因は、PVA が酸素と反応して C-O-C 架橋を形成するためであることを明らかにした。

第5章では、第4章の結果を踏まえて、酸化前処理を炭化物の収率を向上させる手段として用いる可能性について検討した。その結果、PVA を熱分解する前に 330~390°C の温度で酸素を 10% 程度含んだヘリウムガス中で前処理する方法が炭化物の収率の増加に有効であることを明らかにしている。たとえば、380°C において 30min 酸化処理した PVA の 900°C における炭化収率は 29% にも達した。この値は、熱硬化性の樹脂から得られる炭化物の収率にも匹敵する値であり、従来の方法

と比較して飛躍的に炭化収率を向上させることに成功している。さらに、酸化処理したPVAの炭化に伴う構造変化を*in-situ* FTIR法、X線回折法、レーザーラマン法を用いて詳細に検討している。これらの検討結果は、PVAから新規な炭素材料を高収率で製造できる可能性を提示したものである。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文はプラスチックの熱分解による有用物質製造の際の収率、選択率を飛躍的に向上させる方法として、 γ 線照射ならびに空気による酸化前処理に注目し、これら前処理がプラスチックの熱分解特性、生成物収率に及ぼす影響を詳細に検討したものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. ポリプロピレン (PP) に 10, 30, 60, 100, 200kGy のレベルに γ 線を照射した試料の熱分解速度を詳細に測定し、わずか 10kGy の照射で熱分解速度が数倍に増加することを明らかにした。また、 γ 線を照射すると分解の活性化エネルギーが数十 kJ/mol も低下することを明らかにした。

2. γ 線を照射した PP を HY ゼオライトを用いて熱分解 (接触熱分解) すると、350°C の低温において未照射の試料の 3 倍の速度で分解することを見出した。さらにガソリン留分 (C7~C10 直鎖脂肪族化合物) の収率が飛躍的に増加することを見出した。

3. ポリビニールアルコール (PVA) を昇温熱分解し重量変化と生成物を連続的に追跡した結果、空気中では熱分解が高温側にシフトするとともに H₂O の生成が促進されることを見出した。この原因は、PVA が酸素と反応して C-O-C 架橋を形成するためであることを *in-situ* FTIR 測定から明らかにした。

4. 3. の結果を踏まえて、PVA を 330~390°C の温度で酸素で前処理する方法が炭化物の収率の増加に有効であることを明らかにした。たとえば、380°C において 30min 酸化処理した PVA の 900°C における炭化収率は 29% にも達し、PVA から新規な炭素材料を高収率で製造できる可能性を提示した。

以上要するに、本論文は γ 線照射ならびに空気による酸化前処理を用いたプラスチックの熱分解で生成する有用物質の収率、選択率を飛躍的に向上させる新規な方法を提案しており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 14 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。