— 一般論文 —

高温アルカリ水溶液中における農業用塩化ビニル系
ポリマーフィルム中の脱塩化水素挙動

(1996年5月7日受理)

申 宣明*・渡辺修一・吉岡敏明・奥脇昭嗣

ポリ塩化ビニル(PVC)64.5%, フタル酸ジオクチル(DOP)32.2%, ステアリン酸カルシウム-亜鉛安定剤と界面活性剤からなる農業用ポリ塩化ビニルフィルム(農ビフィルム)をNaOH濃度0–7 M(1 M=1 mol dm⁻³), 反応温度150–250 °C, 反応時間0–12時間で熱水処理し, PVCの脱塩化水素速度を調べた。

脱塩化水素は3 MまではNaOHの濃度と共に促進されたが, 3 M以上では少しづつ抑制された。また, 200 °Cから脱塩化水素は急激に進み, 250 °C, 5時間でほぼ100%に達した。脱塩化水素は見かけ上一次反応で進み, 見かけの活性化エネルギーは30 kcal/molであった。

1 緒 言

年間700万tを超える廃プラスチックは, 現在, 樹脂別に分別された11%分の産業系廃プラスチックに限ってマテリアルリサイクルされており, 残り約37%は埋立処分され, さらに約52%は未分別の家庭ゴミとして, 焼却処分されている。しかし, 焼却エネルギーが熱や電力としてリサイクルされている割合はわずか30%にすぎず, ほとんどは未利用である。

埋立処分は安価で簡便であるが, (1)埋立地の地盤が安定せず, 跡地利用が困難, (2)安定剤中の重金属の溶出が懸念される, (3)最終処分場確保が困難であり, 例え確保できても, その建設は生態系を著しく改変する, など様々な問題がある。また, 焼却処分は(1)廃プラスチック中に約10%含まれるポリ塩化ビニル(PVC)が多量の塩化水素を発生しボイラーチューブを腐食する, (2)年々廃棄量が増加する一方, 中間処理のための焼却費用は最終処分費用より高価である, などの問題がある。

PVCは, 安定剤や可塑剤などの添加剤と複合し, 硬質および軟質塩ビとしてさまざまな分野に用いられている。管理型の最終処分場では浸出水の漏水防止シートとして, 塩ビ製の遮水シートが使用されている。また, 軟質の農業用ポリ塩化ビニルフィルム(農ビフィルム)は, 年間11万t(1993年)の需要がある。農ビのうち45%がマテリアルリサイクルされ, 残りはほとんど埋立や焼却処分されているが¹⁾, その費用の一部は農家が負担している。農ビの需要とリサイクル率が年々向上しているが, これまでの埋立処分やマテリアルリサイクルのみでは限界に近づきつつあるため, さらに, リサイクル率を高めるためにはこれらをフィードストックリサイクルにより新しく高度に利用することが期待さ

れるが, 添加剤の溶出挙動はほとんど研究されていない。これまで, PVCの脱塩化水素は, 数多く研究されており, 不活性雰囲気下および酸素雰囲気下での熱分解における速度論的研究^{2)–11)}や, 機構解明と安定化を目的とした有機溶媒中における研究である^{12)–18)}。

高温水溶液中において, PVC粉末をNaOH水溶液中で酸素酸化²¹⁾²²⁾すると脱塩化水素は0次で進む。一方, 最近, 酸素のないときには一次反応で進む²³⁾と報告されている。塩ビ材料のフィードストックリサイクルを考えると, 高温水溶液中におけるPVCの脱塩化水素挙動は重要であるにもかかわらず, その速度論的研究はなされていない。

本研究では, PVCの新しいフィードストックリサイクル法の開発に先立ち, 実用材料である農ビフィルムの高温水溶液中における分解過程および脱塩化水素速度について検討した。

2 実 験

2.1 試料および試薬

実験には表1に示す組成の市販の農ビフィルムを用いた。その他の試薬はすべて市販の特級試薬を用いた。

2.2 反応装置

実験に用いた天地回転式電気炉の概略図を図1に示す。本装置は, 電気炉内部のアルミニウムブロックにステンレス封管を設置し, これを外部のギヤードモーターにより天地回転させることができる。

2.3 実験方法

内容積25 mLのテフロン内張りSUS316ステンレス鋼製封管に5 mm×5 mm×0.1 mmに切断した農ビフィルム0.2 gと所定濃度のNaOH水溶液(0–7 M)(1 M=1 mol dm⁻³)20 mLを仕込み, 密閉後, あらかじめ所定温度に保持したアルミニウムブロッ

Table 1 Composition of agricultural PVC film (wt%)

PVC	64.5
DOP ^{a)}	32.2
Epoxy plasticizer	1.29
Surface active agent	1.29
Ca-Zn stabilizer	0.64
UV absorption agent	0.06

a) DOP: $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$

Fig. 1 Electric furnace with a rotating Al block.

クに設置し, 所定時間反応を行った。また, 電気炉内部の温度分布は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内であった。このとき, あらかじめ封管内部の温度が所定温度に達するまでの時間を測定し, 150, 200, 225, および 250°C ではそれぞれ, 1.5, 2.0, 2.5 および 3.0 時間後を反応開始時刻とした。また, かきまぜは封管設置と同時に開始し, かきまぜ速度 33 rpm で行った。所定時間後, 封管を取り出し, 室温まで空冷し, 反応生成物はあらかじめはかっておいた 1G4 ガラスフィルターで濾過し, 濾液は 100 mL に希釈して反応生成液とした。残留物はさらに 25 mL のヘキサンで洗浄し, ヘキサン洗浄液として分離した後, 3 日間減圧乾燥後, 重量測定し, C, H および Cl の元素分析を行った。

2.4 分析

2.4.1 塩化物イオン: 反応生成液 5 mL を H^+ 型陽イオン交換樹脂(アンバーライト IR-120B(H))に通し, Na^+ を取り除き, 100 mL に希釈してイオンクロマトグラフ(DIONEX QIC, カラム AS-4A, ガードカラム AG-4A)によって塩化物イオンを定量した。

2.5 脱塩化水素率と重量減少率の定義

脱塩化水素率, 重量減少率は以下のように定義した。

$$\text{脱塩化水素率}(\%) = \{(m_{Cl,0} - m_{Cl,t}) / m_{Cl,0}\} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{重量減少率}(\%) = \{(W_0 - W_t) / W_0\} \times 100 \quad (2)$$

ここで $m_{Cl,0}$ は反応前の農ビ中の Cl のモル数, $m_{Cl,t}$ は時間 t における反応生成液中の Cl^- のモル数, W_0 , W_t はそれぞれ反応前

の農ビ重量と反応後の残留物重量を示す。なお, (1)式で求めた脱塩化水素率は残留物中の Cl の元素分析値から求めた値と誤差 1% 以内で一致した。

3 結果と考察

3.1 反応過程および残留物

図 2 に 225°C , 5 M NaOH における農ビフィルムの重量減少率と脱塩化水素が重量減少に寄与する割合を示す。双方とも時間とともに増加したが, 双方の差はどの時間でも約 30 wt% と常に一定であった。農ビフィルム中には DOP が 32 wt% 含有されている(表 1)ことを考えると, この差は DOP 分に相当する。しかし, 反応生成液およびヘキサン洗浄液中には DOP は検出されず, フタル酸とイソオクタノールが認められた。このことは DOP は昇温過程ですでに加水分解され, その後 PVC の脱塩化水素が進むことを示唆する。図 3 に 250°C , 5 M NaOH, 12 時間で生成した残留物の切断面の SEM 写真を示す。残留物は個々のフィルムどうしが凝集し, 塊状にチャー化したものであった。切断面は $0.5\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ の細孔が多数観察される。このような写真が報告されたことはない。その元素分析値は炭素 66.5%, 水素 7.0%, および塩素 12.4% であった。また, このときの脱塩化水素率は 85.9% であったことを考慮すると, 得られた元素分析値は農ビフィルム中の PVC のみが残留し, それが部分的に脱塩化水素

Fig. 2 Dehydrochlorination curves of agricultural PVC film in 5 M NaOH at 225°C . Fig. 3 SEM photographs of residues in 5 M NaOH for 12 h at 225°C .

(85.3%)されたときの値と一致した。ここでも、農ビフィルム中のDOPが加水分解して溶出し、さらにPVCの脱塩化水素によるチャー化が進んだことが明らかとなった。したがって、残留物中の細孔は、フィルム中のDOPの加水分解やPVCの脱塩化水素によって生成したものと推察される。

以下、本論文ではとくに、高温アルカリ水溶液中における農ビフィルム中の脱塩化水素に及ぼす反応条件の影響について速度論的に検討した。

3.2 脱塩化水素に及ぼす反応条件の影響

3.2.1 NaOH 濃度: 225 °C, かきまぜ 33 rpm, 0–2 時間における脱塩化水素率に及ぼす NaOH 濃度の影響を図 4 に示す。本実験条件では、農ビフィルム中の PVC が完全脱塩化水素されて生成する塩化水素と、さらに DOP の加水分解により生成するフタル酸とを中和するのに必要な NaOH 濃度は 0.12 M であるため 1 M 以上では反応終了時に NaOH は系内に十分に残留する。脱塩化水素率は 3 M までは、どの時間においても、濃度とともに増大し、それ以上では低下したことから、アルカリ濃度の影響は明らかである。その理由は明らかでないが、PVC の脱塩化水素がアルカリ濃度の影響を受け、脱塩化水素率が極大値をもつ例は、純 PVC 粉末を用いた酸素酸化²¹⁾²²⁾や第四級アンモニウム塩等の相間移動触媒を用いた 80 °C 以下の反応でも示されている²⁴⁾。酸素酸化の場合、低濃度では平衡論的に NaOH が脱塩化水素を促進するが、高濃度では反応を促進する酸素の溶解度が低下するため脱塩化水素速度が低下する。また、相間移動の触媒を用いた場合にも、触媒の溶解度に対するアルカリ濃度が影響するとしている。しかし、本系のように酸素や相間移動触媒がなくても、同じ挙動を示したことは NaOH 濃度が PVC の脱塩化水素に影響することを示唆する。これに対し、純 PVC のアルカリ溶液中における脱塩化水素は 0–10 M までアルカリ濃度に影響されないとの報告もある²³⁾。農ビフィルムは可塑剤の DOP や安定剤を含むが、3.1 で示したように DOP は昇温中にすべて加水分解されるため、基本的にはこの場合も PVC のアルカリ溶液中における脱塩化水素反応であると考えられる。したがって、この二つの結果の違いは、DOP の加水分解で生成したフタル酸とイソオクタ

ノールによるものか、あるいは残留物の性状によるものと考えられるが、この点については今後、明らかにする必要がある。

3.2.2 反応時間の影響: 図 5 に 225 °C, 各濃度における脱塩化水素率の時間変化を示す。本実験は所定温度(225 °C)に達したときを反応開始としているので、脱塩化水素率は昇温過程ですでに 19.8 % に達した。また、3, 5, および 12 時間ではそれぞれ 66.9, 83.2 および 95.1 % であり、脱塩化水素が一次反応で進むように見える。純 PVC 粉末の脱塩化水素は、窒素雰囲気下における熱分解、塩化リチウムを添加した 100–140 °C のジメチルホルムアミド溶液中¹²⁾の場合、およびアルカリ溶液中の場合とすべて一次反応で進むことが報告されている。したがって、多量の添加剤を含むものの農ビフィルム中の PVC の脱塩化水素も一次反応で進むと考えられる。

3.2.3 反応温度の影響: 3 M NaOH, 攪拌速度 33 rpm, 5 時間における脱塩化水素率を図 6 に示す。150 °C では脱塩化水素はほとんど進まないが、200 °C では脱塩化水素率は 22.4 % に達した。また、200 °C 以上で、脱塩化水素率は急激に増加し、脱塩化

Fig. 5 Effect of reaction time on the degree of dehydrochlorination of PVC in agricultural film in 1–7 M NaOH at 225 °C.
○: 1 M, ●: 3 M, □: 5 M, ■: 7 M.

Fig. 4 Effect of NaOH molarity on the degree of dehydrochlorination of PVC in agricultural film for 0, 3, 5 and 12 h at 225 °C.
○: 0 h, ●: 3 h, □: 5 h, ■: 12 h.

Fig. 6 Effect of temperature on the degree of dehydrochlorination of PVC in agricultural film in 5 M NaOH for 0–12 h.
○: 0 h, ●: 3 h, □: 5 h, ■: 12 h.

水素率は 225 °C で 83.2 %, 250 °C で、ほぼ 100 % に達した。純 PVC 粉末の熱分解でも、脱塩化水素は 200 °C 以上で急激に進むことが知られている²³⁾。このことから、アルカリ水溶液中における農ビフィルム中の PVC の脱塩化水素は熱分解の場合とほぼ同様の温度域で進むものと考えられる。

3.3 脱塩化水素速度および機構

NaOH 水溶液中では、脱塩化水素が一次反応で進むように見えることから、農ビフィルム中の PVC の脱塩化水素速度を (3) 式により表してみた。

$$dX/dt = k(1-X) \quad (3)$$

ここで t は反応時間, X は脱塩化水素率, k は見かけの脱塩化水素速度定数を示す。

(3) 式は, (4) 式のように変換できる。

$$-\ln(1-X) = kt \quad (4)$$

200–250 °C, 3 M における脱塩化水素の一次プロットを図 7 に示す。どの温度においても一次プロットは比較的よい直線性を示したことから脱塩化水素は一次反応で表されることがわかった。これらの勾配から求めた見かけの速度定数 k の Arrhenius プロットを図 8 に示す。 $1/T$ に対して $\ln k$ は直線関係を示し、この

Fig. 7 The relationships between the degree of dehydrochlorination (X) and reaction time.

●: 200 °C, ■: 255 °C, ▲: 250 °C.

Fig. 8 Arrhenius plots of the apparent rate constants dehydrochlorination of PVC film.

傾きより得られた見かけの活性化エネルギーは 30 kcal/mol であった。これは 180–250 °C, 窒素下の熱分解における見かけの活性化エネルギー 33 kcal/mol²⁾, 160–200 °C, 有機溶媒中(フタル酸ビス(2-エチルヘキシル), 安息香酸エチル, リン酸トリトリル, リン酸トリフェニル, ベンゾフェノン)における見かけの活性化エネルギーは 28–30 kcal/mol¹⁷⁾ とほぼ同等の値であった。しかし、速度は本系の方が小さい。これは脱塩化水素における温度の影響は同じであるが、脱塩化水素に関する頻度因子が、本系の方が小さいことを示唆する。

3.3.2 脱塩化水素の機構: 巨視的には、脱塩化水素の速度が (4) 式で整理できたことは、反応にともない徐々に PVC 中から HCl が放出され、その分、反応物質である PVC モノマー単位が減少するため、一次反応で進むことを示すものと考えられる。PVC の脱塩化水素は Zipper 機構で進むことはよく知られている²⁵⁾。PVC は脱塩化水素によりポリエンを形成し、ポリエン鎖がある程度長くなると C-C 間の橋かけ^{26)–28)}や coiling²⁹⁾ などにより芳香環が形成されることが知られている。しかし、PVC のそれぞれの高分子鎖の脱塩化水素が Zipper 機構で進むことと、それらの凝集体である PVC 分の脱塩化水素が一次反応で進む機構については、分子レベルでの意味づけはされていない。今後、高温水溶液中における脱塩化水素機構より精密に解明するためには残留物の物理的、化学的性状の変化を考慮して、微視的な観点から検討することが必要と考えられる。

5 結 論

以上、本研究の結果を以下のようにまとめることができる。

- (1) 農ビフィルムは、高温水溶液中でまず DOP が加水分解して溶出し、その後、PVC の脱塩化水素が進行し、アルカリ濃度 3 M で、脱塩化水素率は極大値を示した。
- (2) 脱塩化水素率は反応温度が高いほど高く、250 °C, 5 時間以上ではほぼ 100 % に達し、多孔質のチャーが生成した。
- (3) 農ビフィルム中の PVC の脱塩化水素はアルカリ溶液中では一次反応で進み、見かけの活性化エネルギーは NaOH 濃度が 3 M では 30 kcal/mol であった。

本研究の一部は文部省科学研究費重点領域研究「人間地球系」の助成によって行った。また、試料を提供して戴いた三菱化成ビニル株式会社に感謝致します。

- 1) 糟谷敏秀, 岡 敬三, いんだすと, 9, 4(1994).
- 2) G. Talamini, G. Pezzin, *Macromol. Chem.*, 39, 26(1960).
- 3) K. B. Abbas, E. M. Sorvik, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 3567 (1973).
- 4) K. B. Abbas, E. M. Sorvik, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 3577 (1973).
- 5) K. B. Abbas, R. L. Lanrence, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1889 (1975).
- 6) G. Ayrey, B. C. Head, R. C. Poller, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 8, 1(1974).
- 7) V. P. Gupta, L. E. St. Pierre, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 797(1979).
- 8) R. R. Stromberg, S. Strauss, B. G. Achhammer, *J. Polym. Sci.*, 35, 355(1969).
- 9) A. Guyot, J. P. Benevise, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 489 (1962).
- 10) W. I. Bengough, H. M. Sharpe, *Makromol. Chem.*, 66, 31

- (1963).
- 11) T. Kelen, G. Balint, G. Galambos, F. Tudos, *Eur., Polym. J.*, **5**, 597(1969).
 - 12) 箕浦有二, 岩見陽子, 工化, **72**, 2467(1969).
 - 13) 岩見陽子, 宮内昭夫, 箕浦有二, 工化, **72**, 2472(1969).
 - 14) N. Bensemra, T. V. Hoang, A. Michel, M. Bartholin, A. Guyot, *Polym., Deg. and Stab.*, **23**, 35(1989).
 - 15) N. Bensemra, T. V. Hoang, A. Guyot, M. Gay, L. Carette, *Polym., Deg. and Stab.*, **24**, 89(1989).
 - 16) W. I. Bengough, H. M. Sharpe, *Makromol. Chem.*, **66**, 31(1963).
 - 17) J. H. L. Henson, F. J. Hybart, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1653(1972).
 - 18) T. Danno, H. Kondoh, K. I. Furuhashi, K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3171(1984).
 - 19) H. J. Bowley, D. L. Gerrard, W. F. Maddams, *Makromol. Chem.*, **186**, 695(1985).
 - 20) H. J. Bowley, D. L. Gerrard, W. F. Maddams, *Makromol. Chem.*, **186**, 707(1985).
 - 21) T. Yoshioka, K. Furukawa, S. Yasuda, T. Sato, A. Okuwaki, The 2nd Int. Sympo. on East Asian Resources Recycling Technology, **1993**, 100.
 - 22) 吉岡敏明, 安田真也, 川村邦男, 佐藤次雄, 奥脇昭嗣, 日化, **1992**, 532.
 - 23) 船造俊孝, 望月 巧, 荒川毎雄, 若尾法昭, 化学工学論文集, **20**, 579(1994).
 - 24) H. Kise, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3189(1982).
 - 25) D. E. Winkler, *J. Polym. Sci.*, **35**, 3(1959).
 - 26) G. M. Dyson, J. A. Horrocks, A. M. Fernley, *Plastics*, **10**, 124(1961).
 - 27) M. Suzuki, S. Tsuge, T. Takeuchi, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 1051(1972).
 - 28) M. Chen, D. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 937(1992).
 - 29) 後藤邦夫, 飯田健郎, 塩ビとポリマー, **13**, 18(1973).

Dehydrochlorination Behavior of Agricultural PVC Polymer Films in Alkaline Solution at Elevated Temperatures

Shun-Myung SHIN*, Shuichi WATANABE, Toshiaki YOSHIOKA and Akitsugu OKUWAKI

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University;
Sendai-shi 980-77 Japan*

Agricultural PVC film containing PVC 65 %, DOP (dioctyl phthalate) 32 % as plasticizer, Ca-Zn stearates and surface active agent was treated at 150–250 °C in 0–7 M NaOH solutions (1 M = 1 mol dm⁻³) for 0–12 h, in order to study the kinetics of the dehydrochlorination.

The degree of dehydrochlorination was increased as the temperature and reaction time were high and long. The dehydrochlorination was reached maximum in 3 M NaOH and declined over 3 M NaOH.

The dehydrochlorination was increased rapidly higher than 200 °C, and reached ca. 100 % at 250 °C over 5 h. The dehydrochlorination progressed in first order kinetics and the apparent activation energy was 30 kcal/mol.