ポリ塩化ビニルを被覆したガラス繊維織物のリサイクル

第2報 塩化水素ガスの発生抑制におよぼすハロゲンスカベンジャー/ 金属石鹸併用効果

高橋 哲也^{*1}・木村 照夫^{*2}・李 芳麗^{*2}

Recycling of Glass Cloth Coated by Polyvinyl Chloride

Part 2 Effects of Combined Mixing of Metallic Soap with Halogen Scavenger on the Suppression of Hydrogen Chloride Gas Generation during Recycle Injection Molding

Takahashi, Tetsuya^{*1}/Kimura, Teruo^{*2}/Li, Fangli^{*2}

The purpose of this study is to explore methods to suppress hydrogen chloride gas generation during the recycle injection molding process of glass cloth coated with polyvinyl chloride (PVC) resin. The zinc stearate (ZS) of metallic soap and a halogen scavenging hydrotalcite compound (HT) was added to recycled glass cloth coated with PVC before injection molding. The suppression effects of the combined mixing of ZS with HT on hydrogen chloride gas generation were examined by using ground injection molded specimens. The time elapsed before gas generation was measured by using Congo-red test paper in a high temperature chamber to simulate the temperature conditions during the molding process. Some of the molded specimens were exposed to ultraviolet radiation before testing in order to simulate outdoor use. In addition, tensile tests were carried out on molded specimens to investigate the effects of adding ZS and HT on the mechanical properties. It is concluded here that the combined mixing of a metallic soap such as ZS with a halogen scavenger such as HT is effective for suppressing hydrogen chloride gas generation during the recycle injection molding process of glass cloth coated with PVC.

Key words : Recycling/Injection molding/Hydrogen chloride gas/Zinc stearate/Hydrotalcite compound

1. 緒 言

ポリ塩化ビニル（以下，“PVC”と略す）は，耐候性が良く，安定剤を加えることによって多様な物性が得られることから，多くの用途に使用されている¹⁾。また，PVCをコーティングした織物は，テント地やシートとして多く使用されている。これらの製品は，生産工程で裁断屑が産業廃棄物として大量に発生している。

PVCを含む繊維製品を焼却処分すると，ダイオキシンが発生する危険がある²⁾。ダイオキシンは生物に対する毒性は非常に強く，癌や先天性異常の可能性も指摘されてい

る³⁾。埋め立て処分を行った場合，事前に焼却処分ができないために非常に嵩張り，大きな安定型処分場の確保が必要となってしまう。

これらの処分に際する諸問題と，資源の有効利用の必要性から，マテリアルリサイクル手法の確立が急務である。しかし，リサイクルのために例えばPVCを溶融混練すると，塩化水素ガスが発生しやすい^{4),5)}。また，リサイクルされた製品は屋外使用されることも十分想定されるため，紫外線の影響を検討する必要がある。特に強度が低下すると，様々なトラブルが生じることが懸念される。

前報⁶⁾では，PVCで被覆されたガラス繊維織物を射出成形素材として，マテリアルリサイクルを行うことを目的に，溶融時における塩化水素ガス発生抑制効果について報告した。その中で，ハロゲンスカベンジャーであるハイドロタルサイト化合物の添加の有用性や，成形履歴の影響について明らかにした。本報では，溶融成形時に発生する塩化水素ガスをハイドロタルサイト化合物のみならず金属石鹸も併用添加することによって，より十分な抑制を試みた。さらに，実使用も想定して，試料に紫外線照射を行ない，

^{*1} 島根大学教育学部
松江市西川津町 1060 (〒690-8540)
Faculty of Education, Shimane University
1060 Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8540, Japan
^{*2} 京都工芸繊維大学大学院先端ファイブ科学専攻
京都市左京区松ヶ崎御所海道町 (〒606-8585)
Division of Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki Sakyo-ku, Kyoto 606-8585 JAPAN
2001.7.4 受理

紫外線照射が熔融時の塩化水素ガス発生や力学的性質に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験

2.1 試料

前報⁶⁾と同じPVCがコーティングされたガラス繊維織物を実験に用いた。材料構成は、130 g/m²のガラス繊維織物に軟質PVCが500 g/m²の割合でコーティングされている。織物の厚みは、約0.40 mmである。なお、JIS-K-6721に準じて求めた極限粘度よりPVCの平均重合度を算出したところ、1,050であった。また、添加剤分析からフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（可塑剤）、アンチモン（防炎剤）が検出された。

また、ハロゲンスカベンジャーであるハイドロタルサイト化合物として使用したマグネシウム・アルミニウム・ハイドロキサイド・カーボネート・ハイドレード（以下，“HT”と略す）は、協和化学工業（株）製の合成HT化合物DHT-4Aを用いた。金属石鹸としてステアリン酸亜鉛（以下，“ZS”と略す）は、和光純薬製・試薬（分子量：632.34）を用いた。

2.2 試験片の作製

図1に、試験片の作製方法を示す。PVCがコーティングされた連続状で幅25～30 mmのガラス繊維織物の裁断屑を同方向二軸混練押出機（日本製鋼所製RABOTEX-30、口径：32 mmφ、L/D：32.5）に直接供給し、180℃で熔融混練してペレット化した（ペレットA）。また、同じく180℃で同方向二軸混練押出機を用いて、ペレットの重量100に対して14の割合でHTを練り込んだペレットも作製した（ペレットB）。つまり、HTを全く含まないペレットAと、HTを配合部数14（phr）含んだペレットBを作製した。これらのペレットAとBをタンブラーを用いて種々の割合で混合し、HTの添加量が0、0.5、1.0、5.0、10.0 phrになるように調整した。つまり、混合物の作製段階で、同方向二軸混練押出機を2度通した。得られたペレットを射出成形機（東洋機械金属（株）製Plaster Ti-30 G型、型締力：2.65×10⁵N）を用いて、バレル温度180℃に

てJIS-K 7113に準じた長さ175 mm、幅10 mm、厚さ3 mmのダンベル形試験片（以下、試験片と略す）を射出成形した。ZSは、射出成形時に所定量を添加した。そして、長さ175 mm、幅10 mm、厚さ3 mmのダンベル型試験片を作製した。得られた試料の配合組成を表1に示す。

2.3 紫外線照射

サンシャインウェザーメーター（スガ試験機（株）製WEL-SUN-HCH型）を用いて、JIS-K-7350-4（第4部：オープンフレームカーボンアークランプ）に準じて紫外線照射を行った。雰囲気温度は63℃とし、水の噴霧は行わないこととした。各々の照射時間の半分の時間で表裏の反転を行い、試験片の両面に紫外線を照射した。

2.4 測定方法

2.4.1 力学的性質

TENSILON（オリエンテック製UTM-Ⅲ-500型）を用い、JIS-K-7113に準じて室温下にて得られたダンベルを引張速度10 mm/min、チャック間距離115 mmの条件にて引張試験を行った。その時、破断時の荷重、破断時のひずみより、破断強度、破断伸び度を各々求めた。

2.4.2 塩化水素ガスの発生開始時間

前報⁶⁾と同じ装置を用いて、塩化水素ガスの発生開始時間を測定した。まず、成形品を鉗金を用いて各辺が1 mm以下になるように粉碎し、外径15 mm、長さ150 mmの

Table 1 Composition of blended samples

Sample No.	Cloth	Hydrotalcite (phr)	Zinc stearate (phr)
1	100	—	—
2	100	0.5	—
3	100	1.0	—
4	100	5.0	—
5	100	10.0	—
6	100	10.0	1.0
7	100	10.0	2.0
8	100	—	1.0

Fig. 1 Processing of samples

硬質ガラス試験管に約 2 g 挿入した。グリセリンで潤した幅 7 mm、長さ 40 mm のコンゴレッド試験紙を精製綿で保持して、試験紙下端が試験管の底から 100 mm の位置になるように固定した。そして、所定の温度に加熱した恒温槽中に試験管底が液面から 70 mm 以下になるように設置した。試験紙の先端が着色し始める時間と明瞭な青色に変化するまでの時間を各々測定した。恒温槽中の温度は、設定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ になるように調節した。なお、コンゴレッド試験紙が赤色から明瞭な青色に変化するの、pH が 3 程度である。

3. 結果および考察

3.1 ZS の添加量が塩化水素ガスの発生に及ぼす影響

PVC では、不安定（不規則）構造の部分で熱や光による脱塩化水素反応が生じ、酸化劣化が開始する。一度、脱塩化水素反応が生じるとエネルギー的に不安定な共役二重結合を有するアリル塩素構造ができる^{7)~9)}。さらに、生成した塩化水素の触媒作用によって、次々に脱塩化水素が繰り返されてポリエン構造が形成される^{8),9)}。これは、Zipper 反応と呼ばれ、脱塩化水素を促進する働きを持つ^{8),9)}。そのため、二重結合部分の発生を抑制する必要がある。そこで、ハロゲンスカベンジャーである HT だけでなく、金属石鹼の添加を試みた。

金属石鹼としては、ZS、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウムなどが挙げられる。本研究に先立って、それらの化合物を HT と併用して実験を行ったところ、ZS が最も併用効果が高かった。この理由については明確ではないものの、アルカリ土類に属する HT (Mg が含ま

れる) は電気陽性度が高いため、電気陰性度の高い金属である亜鉛との併用効果が高かったものと考えられる。また、電気陰性度の高い金属としては、Zn 以外にも Sn, Pb, Cd などが挙げられる。しかし、Zn は毒性の点でも安全と考えられるので ZS を使用することとした。

そこで、HT のみ添加したペレットに加えて、ZS 添加のペレットについても 2.2 項の試験片作製に示した方法で射出成形を行った (図 1)。なお、HT との併用効果を調べるために、PVC を含むガラス繊維屑に HT のみを添加したもの、ZS のみを添加したもの、HT と共に ZS も添加したもの、ZS と HT の両方を添加しなかったものの 4 種類のペレットを作製した。

HT と ZS を併用添加した場合に想定される塩素の捕捉機構を図 2-1 と図 2-2 に示す。図 2-1 に示すように、加熱/混練によって PVC 分子鎖より塩素原子が脱離するため、PVC 分子鎖中には共役二重結合が発生する。脱離した塩素原子は HT の結晶中に取り込まれる。ZS の一部は、PVC 分子鎖中に発生した共役二重結合に付加反応すると考えられる。そのため、共役二重結合は一重結合へと変化する。その結果、Zipper 反応は停止し、新たな脱塩化水素は生じにくくなるものと考えられる (図 2-1)。つまり、ZS は、ポリエン構造の抑制効果を持つと推定される。また図 2-2 に示すように、PVC 分子鎖中の分岐構造などの不安定構造部分から塩素原子は脱離しやすい。脱離した塩素原子は HT の結晶中に取り込まれる。この塩素原子が脱離した部分にも、ZS のステアリン酸は反応するものと考えられる。ただし、現時点ではこの反応は仮説の段階である。今後、この反応を立証していきたいと考えている。

Fig. 2-1 Chemical reaction of PVC and HT/ZS

Fig. 2-2 Chemical reaction of PVC and HT/ZS

次に、各射出成形品に対して前報と同様に塩化水素ガスの発生開始時間を恒温槽内の熱媒の温度を種々変えて測定した。図3は、HTが10 phrにおいてZSの添加量が異なる試験片における塩素ガス発生開始時間を加熱温度180℃で測定した結果である。180℃におけるコンゴレッド試験紙が明瞭な青色を示すまでにかかる時間は、HTのみの場合では約75分、ZSの添加量が1.0 phrの場合では約174分、2.0 phrの場合では約183分となった。このことから、HTを10 phrのみ添加したものよりも、ZSも併用して添加しているものの方が、塩化水素ガスの発生開始時間を抑える効果が著しく高いことがわかる。ZSの添加量が1.0 phrから2.0 phrに増加するにしたがって塩化水素ガスの発生開始時間が長くなるものの、その増加時間は比較的小さいこともわかった。また、コンゴレッド試験紙の色変化が開始してから明瞭な青色に変化するまでの時間の差は、HTのみ加えたものでは約2分程度と短いのにに対して、HTとZSを併用して添加したものの場合では約10分程度に差が広がった。これらの結果より、ZSをHTと併用して添加することで、塩素を発生する反応を著しく遅らせ得ることが判明した。

次に、HTとZSの両方とも添加しない試験片、それぞれ片方のみ添加した試験片、両方とも添加した試験片を用い、加熱温度を変化させて同様の測定を行った。そして、コンゴレッド試験紙が明瞭な青色に変化するまでの時間を調べた結果を図4に示す。180℃では、HTとZSの両方とも添加しない試験片では約13分、ZSのみ添加したものでは約17分、HTのみ添加した試験片では約75分であった。それに対して、HTとZSを併用して添加した試験片では約174分にも達した。つまり、ZSのみ添加したものは両方とも添加しないものとほとんど同じであるのに対して、HTとZSの両方とも添加したものは塩化水素ガス発生までの時間が非常に長い。HTとZSの併用効果は非常に高いことが認められる。HTとZSの併用添加により、総添加量を削減することができる。このことは工業化にとって大きな利点となる。また、加熱温度が高くなると併用効果が小さくなるものの、220℃までは十分な併用効果が認められる。

以上のことから、HTは脱離した塩素を有効に捕促し、さらにZSが共役二重結合や不安定構造部分に反応するた

めにPVC分子鎖の熱安定性は増している。その結果、塩化水素ガスの発生が大きく抑えられたものと考えられる。また、ZSのみ1.0 phr添加したものでは、塩化水素ガスの発生はほとんど抑制できない。つまり、HTを添加しない状態では、ZSのみ1.0 phr添加していても次々に生ずるZipper型塩素脱離反応を充分には抑制することはできない。なお、加熱温度が高くなると、脱離反応が大幅に増すため、HTとZSを併用添加しても本報の添加量ではその効果が非常に小さいものと考えられる。

二軸混練押出機では、装置の規模や吐出量などの条件によって異なるものの、合成樹脂の平均滞留時間は3~10分程度である。工業的なリサイクルでは長時間の連続運転を行うため、微量の合成樹脂が長時間にわたって滞留することも予測される。また、リサイクルでは、その性質上、混練押出しが複数繰り返される。さらに、射出成形も実施される。非常に大雑把な見積もりではあるが、塩化水素ガスの発生を最低でも30分以上は抑える必要がある。つまり、本実験でHTとZSの併用添加では、混練温度を200℃程度に高めても十分にリサイクルに耐えられるようになったものと考えられる。

3.2 紫外線照射が塩化水素ガス発生に及ぼす影響

今回、試料として用いたPVCをコーティングしたガラス繊維織物は、テント地やシートとして多く利用されている。リサイクルのために、屋外で使用した製品を再び溶融混練する場合も想定される。そこで、HTやZSの添加による塩化水素ガスの発生抑制効果が、紫外線に長時間曝された後でも有効であるか否かを調べる実験を行った。

2.2項に示す方法で作製したHTの添加量の異なる4つの試験片(0.0, 0.5, 5.0, 10.0 phr)に対して、紫外線照射¹⁰⁾を600時間と1200時間行った。そして、3.1の項と同様に、180℃における試験片の塩化水素ガスの発生開始時間を測定した。その結果を図5に示す。その結果、HTを全く添加していないものや、0.5 phrしか添加していないものでは、紫外線を600 hr、1200 hrと照射すると塩化水素ガスの発生するまでの時間は、やや短くなる傾向にあった。一方、HTを5 phr添加した試験片の場合では、照射前に比べて600 hr照射したものでは塩化水素ガスの発生するまでの時間は57分とやや長くなり、さらに1200 hr照射すると、66分に達することがわかった。また、HT

Fig. 3 Time elapsed for change of color of Congo-red Paper at 180℃ for various contents ZS (Content of hydrotalcite is 10 phr)

Fig. 4 Relationship between time elapsed for change of color to blue and heating temperature for various contents of ZS and HT

を 10 phr 添加したものでは、紫外線を照射する前に比べて 600 hr, 1200 hr 照射したものとも、塩化水素ガスの発生するまでの時間が約 100 分に達し、非常に長くなることがわかった。このことは HT を多く添加したもののほど、紫外線照射後の試験片における塩化水素ガスの発生するまでの時間が長くなることを示している。つまり、HT の存在下では、紫外線が塩化水素ガスの発生を抑制する効果を持つことを意味している。このように紫外線照射を行った場合であっても、HT を多く添加したものの方が塩化水素ガスの発生をより抑制している。そのため、屋外で使用された製品をマテリアルリサイクルするためには、ハイドロタルサイトの添加は効果的であると考えられる。

次に、繊維屑をペレット化せずに直接射出成形を行った試験片についても検討を行ない、熱混練履歴による影響を調べた。その結果を図 6 に示す。比較として、二軸混練押出機により 2 回の混練を行った後、射出成形を行った試験片の結果も示す。これらの試験片は、両方とも HT を全く含まないものである。この結果、HT を全く添加していない試験片では、紫外線の照射時間が長くなるほど、塩化水素ガスの発生するまでの時間が短くなった。直接射出成形

の場合では、紫外線照射前では約 35 分であるのに対し、1200 hr 照射後では約 25 分となり、10 分間も短くなっている。

以上のように、HT が多く添加されている試験片では、紫外線照射後の方が塩化水素ガスが発生するまでの時間が長くなる理由としては、紫外線照射中にすでに塩化水素ガスが発生しているためと考えられる。つまり、紫外線照射中に、塩素原子が分子構造中の脱離しやすい部分ではすでに塩化水素が脱離し始めている。そのため、恒温槽で加熱溶融させた時には、紫外線照射していないものに比べて、かえって塩化水素ガスが発生しにくくなり、発生の開始が遅くなったものと考えられる。一方、HT の添加量が少ないものでは、紫外線照射時に発生する塩化水素ガスを十分には捕捉できない。そのため、恒温槽中で加熱した時に、塩化水素ガスが発生しやすかったものと考えられる。

次に、HT を 10 phr 添加した場合における ZS の添加量と紫外線照射時間の関係について検討した。図 7 に、加熱温度 180℃ における結果を示す。紫外線を照射しなかったものや、1200 時間照射したものでも、ZS の添加量が増加するにしたがって塩化水素ガス発生が抑制されている。つまり、1200 時間紫外線を照射した場合でも、ZS を 1.0 phr 添加することによって、無添加の試験片よりも約 90 分程度も塩化水素ガスの発生を遅らせ得ることがわかった。しかし、ZS の添加量を 1.0 phr から 2.0 phr に増しても、あまり大きな差が認められなかった。また、HT と ZS の両方を添加したものでは、紫外線を 1200 hr 照射した試験片の方が未照射のものに比べて、塩化水素ガスが発生するまでの時間が 10~20 分程度長くなることがわかった。

3.3 紫外線照射が力学的性質に及ぼす影響

一般に高分子は、紫外線を受けると分子鎖中に存在する官能基が特定量のエネルギーを吸収して光化学反応が生じ、分解が始まる^{(10),(11)}。酸素を遮断している環境下では分子鎖の分解はあまり生じないものの、空気中では光劣化が大幅に生じることが知られている^{(10)~(12)}。特にリサイクル品は分子構造上の劣化が予測されるため、屋外使用する際には紫外線による劣化がより懸念される。そこで、紫外線照射後の試験片の力学的性質を調べた。

Fig. 5 Relationship between time elapsed for change of color to blue of Congo-red paper at 180℃ for different time of UV-ray irradiation and various content of HT

Fig. 6 Relationship between time elapsed for change of color to blue of Congo-red paper at 180℃ for different time of UV-ray irradiation and various samples

Fig. 7 Relationship between time elapsed for change of color to blue and heating temperature for various contents of ZS (Contents of HT is 10 phr)

図8, 9に、各々、HTを0.5, 10.0 phr添加した試験片の荷重-伸長曲線を示す。どちらの試験片においても、紫外線照射時間が長くなるほど、曲線の立ち上がりの傾きである弾性率が高くなっている。また、破断伸度は紫外線照射時間が長くなるほど小さくなっている。つまり、紫外線照射によって試験片が硬化していることがわかる。このことは、HTが含まれた成形品を屋外使用しても、強度低下による使用上の不都合は無いことを示している。つまり、強度の必要とされる用途については使用可能と考えられる。ただし、破断伸度が低下するため、柔軟性が要求される分野には問題となる可能性がある。

また、HTの添加量が0.5から10.0 phrに増加すると、破断伸度は低下している。このことは、無機物であるHTが異物として働き、多く含まれているものほど引張試験時に伸びにくくなったものと考えられる。

このように紫外線照射により試験片が硬化する理由としては、紫外線照射中にPVC中に含まれる可塑剤が揮発したためと推定される。本実験では、63℃の雰囲気下で紫外線照射を行っている。この温度が、さらに揮発を促進している可能性もある。また、紫外線照射によってラジカルが発生し、PVC分子鎖が変性されたことも考えられる。そのため、試験片中に含まれているガラス繊維との親和性が大幅に増し、補強効果が高くなったため、剛性が増したことも考えられる。

Fig. 8 Load-displacement curves of molded specimen containing 0.5 phr of HT (After UV-ray)

Fig. 9 Load-displacement curves of molded specimen containing 10 phr of HT (After UV-ray)

4. 結 論

PVCでコーティングされたガラス繊維織物をマテリアルリサイクルするために、成形加工時に発生する塩化水素ガスを十分に抑制すべく、HTだけではなくZSを併用添加して効果を考察した。さらに、紫外線照射の影響も調べた。その結果を以下に示す。

- (1) HTとともにZSを併用添加して塩化水素ガスの発生開始時間を調べたところ、180℃でコンゴーレッド紙が明瞭な青色に変化するまでの時間は約180分と遅くなっており、大きな相乗効果が認められた。一方、HTを添加せずにZSのみを添加したものでは、塩素ガスの発生時間は無添加のものともあまり変わらなかった。
- (2) 紫外線照射の影響について調べたところ、HT添加量の比較的少ない0.5 phrの場合は、紫外線照射時間が変化しても塩化水素ガスの発生開始時間はあまり変わらなかった。一方、HTを5 phr, 10 phr添加したものでは、塩化水素ガスの発生時間が紫外線照射により、さらに長くなることがわかった。さらに、HTとZSの両方を添加したものでは、紫外線照射したものの方が塩化水素ガスの発生するまでの時間が10~20分程度も長くなった。
- (3) 紫外線照射後の試験片の力学的性質を調べた。その結果、照射時間が長くなるほど、弾性率は高く、破断伸度は小さくなった。つまり、紫外線照射によって試験片が硬化した。このことは、HTが含まれた成形品を屋外使用しても強度低下による使用上の不都合は無いことを示しており、リサイクルを繰り返すことも用途によっては可能であることを示唆している。

付記：本研究の一部は、平成12年度プラスチック成形加工学会・第8回秋季大会にて講演発表した。

参 考 文 献

- 1) Karpels, S.: *Tin Its Uses*, **161**, 12 (1989)
- 2) 岡山工業技術センター報告, **22**, 49 (1996)
- 3) 佐々木慎介: 成形加工, **10**(11), 851 (1998)
- 4) Frehan, R.J.: *Met. Trans.*, **3**, 2585 (1972)
- 5) 井上譲二: 合成樹脂 **41**(4), 16 (1995)
- 6) 高橋哲也, 木村照夫, 李 芳麗: 成形加工, **14**(4), 243 (2002)
- 7) Naimian, F.: *Nucl Instrum Methods Phys. Res Sect B* **151** (1/4) 467, (1999)
- 8) 高分子物性研究会: 高分子劣化・安定化, 747, 856 (1981)
- 9) 大澤善次郎監修: 「高分子材料の劣化と安定化」, 19 (1990)
- 10) Beachell, H. C. and Chang, I. L.: *J. Polym. Soc.*, **10**, 503 (1972)
- 11) Noack, R. and Schwetlick, K.: *Tetrahedron*, **30**, 3799 (1974)
- 12) Marshall, I. and Todd, T.: *Trans. Farad. Soc.*, **49**, 67 (1953)