

1-8 NaOH/エチレングリコール中における 含塩素プラスチックの脱塩素

(東北大院工, 東北大超臨セ/環境研*) ○家重真志・吉岡敏明*・奥脇昭嗣

【発表概要】ポリ塩化ビニル (PVC) を含む廃プラスチックの原燃料化には、より高度に残留塩素を低減する必要がある。PVC を NaOH/エチレングリコール (EG) 溶液中で処理すると、乾式熱分解よりも低温かつ大気圧下で脱塩素が進むことを見出した。190℃、1M NaOH/EG 中 1 時間で、PVC の脱塩素は定量的に進み、また乾式熱分解で約 65% 以上の脱塩素が困難であるポリ塩化ビニリデン (PVDC) も 92% まで脱塩素できることを明らかにした。さらに、市販の電線被覆用軟質塩ビやラップフィルムについても同様の方法で、比較検討した。

【緒言】塩素系樹脂を含む廃プラスチックの原燃料化には高度に脱塩素する必要がある、新しい脱塩素処理技術の開発が求められている。高温高压水溶液を用いると有機塩素化合物を生成せずに高度に脱塩素できる¹⁾。また、有機塩素化合物の分解法である BCD 法でもポリエチレングリコールを溶媒とすると脱塩素が進行する²⁾。以上のことから、PET の加水分解により生成する EG に着目し、NaOH/EG を溶媒とした常圧下における混合プラスチックの脱塩素を目的として PVC 粉末や市販の含塩素プラスチックについて検討した。

【実験】内容積 100ml の三口フラスコに、試料と所定濃度の NaOH/EG 溶液 50ml を、フラスコ内を N₂ 置換した。フラスコを所定温度に保持したシリコンオイルバスに設置し所定時間反応させた後、フラスコを水冷し反応終了とした。イオンクロマトグラフィーで、反応液中の塩化物イオンを定量し脱塩素率を、軟質塩ビについてはフタル酸イオンを定量することにより可塑剤である DINP の分解率をフタル酸の溶出率として求めた。残留物 (D-PVC) の化学構造を FT-IR、組成は燃焼法により解析した。

【結果・考察】PVC の脱塩素 Fig.1 に 1M NaOH/EG、130~190℃における PVC 粉末の脱塩素率の経時変化を示す。高温ほど、脱塩素率は高く 190℃、1 時間で 98% であった。NaOH 水溶液中では 230℃、240min でも脱塩素率は 90% であったことから、EG による効果は顕著であったことがわかる。これは、アルコール中の NaOH は、水中での OH⁻ よりも塩基性が強いナトリウムアルコキシドとなることや、EG の PVC に対する相溶性が水のそれより大きいために求核反応が進みやすくなったためと考えられる。

Fig.2 に 190℃、1M NaOH/EG で処理した時の D-PVC の FT-IR スペクトルを示す。脱塩素に伴い 3500cm⁻¹ の O-H 伸縮振動と 3000cm⁻¹ の C-H 伸縮振動のピークが共に増加したことから、NaOH 水溶液中と同様に OH 置換反応と脱塩素化水

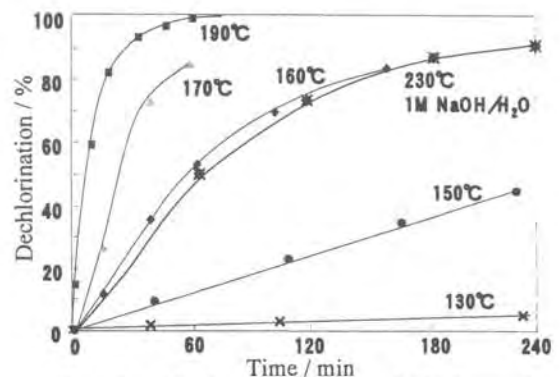


Fig.1 Dechlorination curves of PVC powder in 1M NaOH/EG and NaOH/H₂O.

素反応の競争反応が起きていることが示された。そこで、元素分析値により置換反応と脱塩化水素反応による脱塩素率を算出した。いずれの条件でも置換反応が約40~60%であり、置換反応と脱離反応はほぼ同程度で進むことが分かった。

PVDCの脱塩素 1M NaOH/EG中及び、乾式熱分解におけるPVDCの脱塩素率の経時変化をFig.3に示す。乾式熱分解では反応初期速度は極端に大きいものの、脱塩素率は65%以上進まなかった。これは、脱塩化水素によって化学的に安定なビニル塩素が形成されるためである。一方、NaOH/EG中では乾式処理よりも脱塩素速度が大きく、190℃と乾式熱分解の300℃より低温であったが脱塩素率は2時間で92%に達した。PVC同様、残留物のFT-IRスペクトルにはOH伸縮振動の吸収が確認され、NaOH溶液中では置換反応及び脱離反応により脱塩素が進み、ビニル塩素の形成が減少するために、脱塩素率が進行しやすいと思われる。

軟質PVCの脱塩素 市販の軟質PVCはペレット状であったため、液体窒素で冷却しながら粉碎し試料とした。可塑剤として添加されているDINPは、アルカリによってフタル酸とイソノニルアルコールに加水分解される。190℃、1M NaOH/EGにおいては30minでフタル酸溶出率は98%であった。また、同条件での脱塩素率は51%であり240minでは99%であった。

ラップフィルムの脱塩素 市販ラップフィルムを、約1cm角に切断し試料とした。Fig.4に150~190℃、1M NaOH/EGにおけるラップフィルムの脱塩素の経時変化を示す。比表面積が小さく、さらに各々が重なり合ったため、粉末よりも脱塩素は進まなかったが、190℃、180分の反応により脱塩素率は90%に達した。

【結論】NaOH/EGを用いることによって、PVCでは高度に脱塩素し、乾式では進み難いPVDCにおいても効果的に脱塩素できた。また、脱塩素は置換反応と脱離反応によって進行することがわかった。更に、市販のPVC及びPVDC製品でも高度に脱塩素できることが分かった。

【参考文献】1) T.Yoshioka, S.Watanabe, S.M.Shin and A.Okuwaki, Proc, 5th Int. Symp. *Hydrothermal Reactions*, Gatlinburg, Tennessee, U.S.A. July 20-24, 1997, 45-50

2) Lin Guo, Gaoquan Shi, Yingqiu Liang, *Polymer* 42(2001)5581-5587

【連絡先】 吉岡敏明 yoshioka@env.che.tohoku.ac.jp 022-217-7208

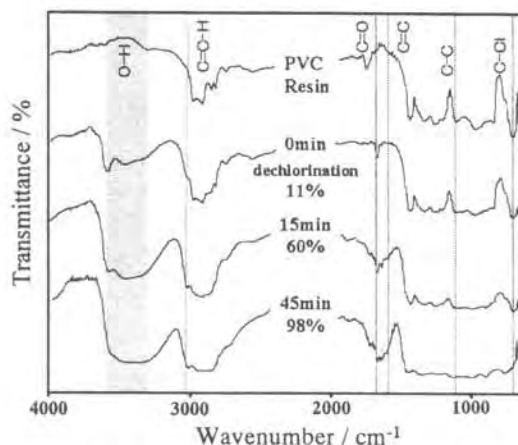


Fig.2 FT-IR spectra of D-PVC.

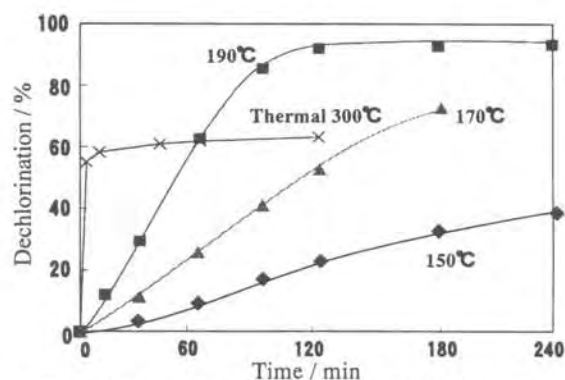


Fig.3 Dechlorination curves of PVDC powder in 1M NaOH/EG and thermal degradation.

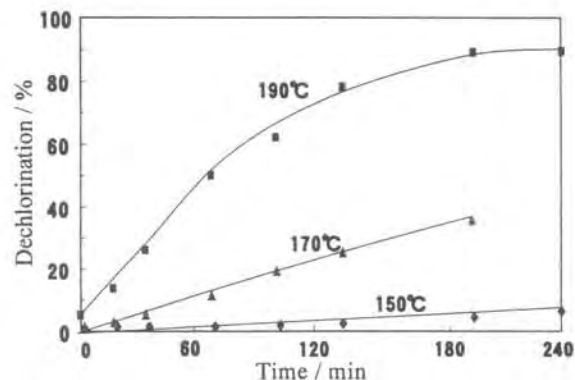


Fig.4 Dechlorination curves of wrap film in 1M NaOH/EG.