

おかもと かずのり ふなづくり としたか はやし じゅんいち
(中央大・理工) ○ 岡本和興、船造俊孝、(関西大・工) 林 順一

緒言

合成樹脂の生産量のおよそ 1/4 を占めるポリ塩化ビニルは焼却時に有害物質が生成されるため、その有効な処理方法が求められており、さかんに処理方法についての研究・開発がなされている。しかし、そのほとんどがポリ塩化ビニルを脱塩素化し、油化あるいはその残渣固体を活性炭に変換するものである。廃棄されるポリ塩化ビニルを化学的な変換をせずに、新たな素材として利用することを目的とした研究は少ない。

超臨界流体と高分子を接触させ、急激に減圧させることで、高分子中に微細な孔を生成させるいわゆるマイクロセルラプラスチックの成形法が高分子の多孔質体の成形に有力な方法として注目されている¹⁾。ポリマー中に細孔が生成することで、ポリマーの諸物性を大きく制御することが可能となる。本研究はポリ塩化ビニルの再資源化を目的とし、テトラヒドロフラン (THF) を添加した超臨界二酸化炭素とポリ塩化ビニルを接触させ、ポリ塩化ビニルの多孔質体を成形させるもので、実験条件が多孔質体に及ぼす種々の影響について調べた。

実験装置および方法

用いたポリ塩化ビニルは市販品 (純正化学社製、粒状 60-80 mesh、重合度 1100) をそのまま用いた。

実験は回分式反応器 (ステンレス製、内容積約 5 mL) を用いた。まず、室温の反応器内にポリ塩化ビニル (1 g) を、次に所定量の THF を入れ反応管を閉じた。次に反応管内に二酸化炭素を導入した。あらかじめ一定温度に保たれている溶解槽に反応管を浸し、所定時間経過後、反応管を取り出し水で急冷した。反応管をあけ、内容物を取り出し、乾燥後、電子顕微鏡で断面を観察し

た。また、試料を 60℃、12 hr 真空脱気後、比表面積を日本ベル株式会社製、BELSORP 28 を用いて測定した。さらにアルゴン気流中 (500 mL/min) で熱天秤 (真空理工、TGD9600) により昇温速度 10℃/min で室温から 800℃まで加熱し、試料の重量変化を調べた。

結果および考察

Fig. 1 に 170℃、3 min 保ち、その後急冷した場合の PVC 試料のかさ体積と THF の仕込み量の関係を示す。かなりのばらつきがあるが、THF の仕込み量の増大とともに体積も増加している。

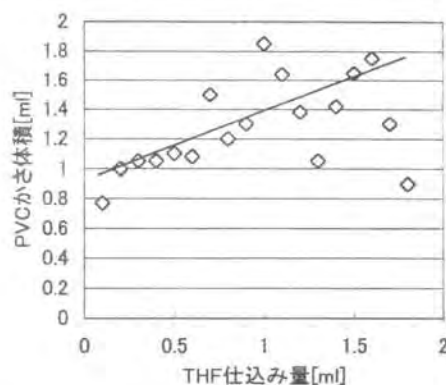


Fig. 1 かさ体積と THF 仕込み量の関係

Fig. 2a-2c に温度 170℃、処理時間 3 min で、THF の仕込み量を変化させた場合の電子顕微鏡写真を示す。THF の仕込み量が 0.2 mL (室温、1 atm) の場合、数 10~100 μm 程度の粒状物が認められるが、THF の量が増加する (1.0 mL, Fig. 2b) と 100 μm オーダーの大きな孔と 10 μm 以下の小さな孔が多数あるのがわかる。さらに THF の仕込み量が増えると (1.3 mL, Fig. 2c) 細孔が認められるが、全体が溶解した状態となっている。反応管温度が低下した後も THF と接触して溶解した可能性がある。なお、処理温度が 200℃を超えると試

料の分解が始まり、炭化してくるため、本実験で用いた試料については 170℃ 付近が最適処理温度であった。

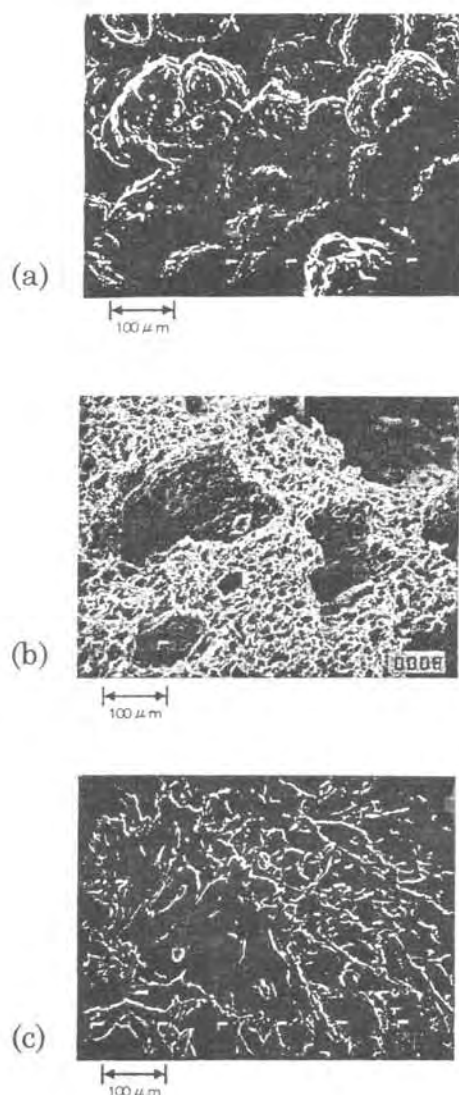


Fig.2 SEM 写真, a: #2(THF=0.2 mL), b:#10 (THF=1.0 mL), c:#26(THF=1.3 mL); 170℃, 3 min, CO₂=1.03 g.

Table 1 各試料の比表面積

試料 No.	THF 仕込み量[mL]	比表面積 [m ² /g]
2	0.2	0.30
10	1.0	0.48
26	1.3	1.50

Table 1 は各処理条件における窒素吸着測定による比表面積を示す。いずれの場合も比表面積の

値は小さく、細孔はそれほど発達していないことがわかる。また、一部試料については測定不能であった。なお、本測定では窒素を用いたため、微細孔については測定できず、微細孔が存在するかは不明である。

Fig. 3 に各種試料について熱天秤による重量減少を示す。試料はいずれも Table 1 に示すものである。処理条件によって分解初期時の重量減少速度が大きく異なっていることがわかる。しかし、最終的な残渣重量は処理条件によらずほとんど一定である。これは生成した細孔のため、分解した塩素が容易に系外に放出されやすく、結果として脱塩素化速度に差がでたものと考えられる。これは筆者らの各種雰囲気（不活性ガス雰囲気、熱水雰囲気、熱水+THF、熱水+過酸化水素）下での PVC の脱塩素化速度の測定²⁾より、みかけ脱塩素化速度は塩素の試料内拡散が律速との結果と一致する。

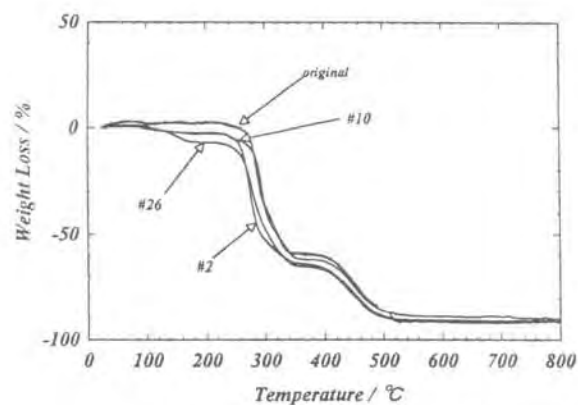


Fig.3 各処理条件における試料重量減少.

結論

二酸化炭素と THF の混合溶媒に PVC を接触させ、PVC の多孔質体を形成できた。比表面積は 1m²/g のオーダーで細孔は 1-100 μm のオーダーであった。比表面積が大きい試料ほど、熱分析において低温から分解が始まるが、最終的な残渣重量はほぼ等しかった。

引用文献

- 1) 佐藤善之、ワーキンググループ活動成果報告書、超臨界流体高度利用特別研究会編、No.2, p.132 (1995)
- 2) 船造、松下、第 1 回プラスチック化学討論会、岡山、11 月 (1998)