

よしおかとしあき さとうみつる うちだ みほ おくわきあきつぐ
 (東北大院工) ○吉岡敏明・佐藤満・内田美穂・奥脇昭嗣
しんせんめい
 (科学技術振興事業団) 申宣明

1. 緒言

軟質系ポリ塩化ビニル (PVC) 材料は可塑剤、安定剤などの添加剤を多量に含み複合化されており、可塑剤として含まれるフタル酸系エステルは材料によって5～40%に達するため、それらの分離技術の開発が必要である。近年、外因性内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) としてフタル酸系エステルの可塑剤が指摘されつつある。したがって、今後塩ビ材料のリサイクルにおいては、処理の仕方によっては生成するダイオキシン類の抑制に加えて、可塑剤の溶出挙動を明らかにすることが不可欠である。そこで本研究では、PVCの脱塩化水素反応を伴わず、且つ、PVC材料から可塑剤を選択的に分離・分解して有用化学原料とするため、アルカリ水溶液中における溶出挙動について検討した。

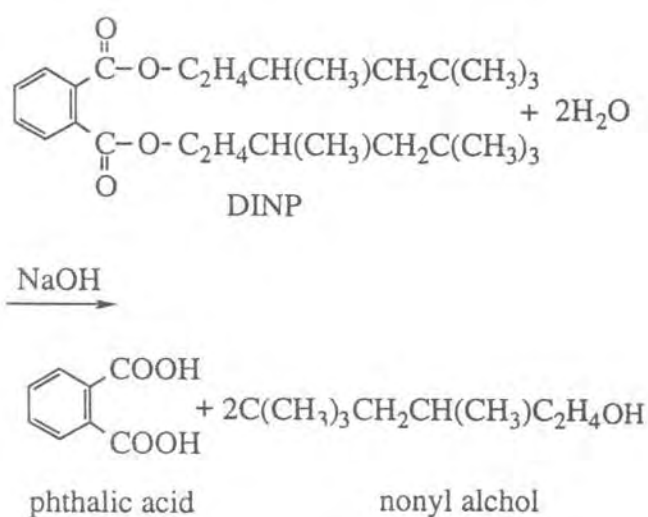
2. 実験方法

試料にはPVC、フタル酸ジイソノニル (DINP)、炭酸カルシウム等を含む電線被覆用軟質PVCペレット (4φ×2mm、組成: 表1) を用いた。試料0.5 gと所定濃度のNaOH水溶液20mlをテフロン内張りス

テンレス製封管 (内容積35ml) に入れ、80～120℃のシリコンオイルバス中、振とう (振とう速度120/分) しながら、所定時間反応させた。反応終了後これを急冷し、吸引ろ過によりろ液と残留物に分け、前者はイオンクロマトグラフィーによりフタル酸および塩化物イオンを定量し、後者は走査型電子顕微鏡により形状変化を観察した。

3. 結果及び考察

可塑剤として試料中に含まれるDINPはアルカリ加水分解によりフタル酸とアルコールに分解したため (Scheme)、フタル酸の溶出量を可塑剤の溶出量とした。



Scheme Hydrolysis of DINP.

Table 1 Composition of flexible PVC pellet (wt%)

PVC	36.8
CaCO ₃	28.3
DINP	23.9
Chlorinated paraffin	6.99
Alkylbenzene	1.84
Pb stabilizer	1.10
Calcium stearate	0.74
Wax	0.37

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉07
 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻
 Tel. 022-217-7210 / Fax. 022-217-5875
 E-mail: yoshioka@env.che.tohoku.ac.jp

Fig.1に10Mにおけるフタル酸収率に対する時間の影響を示す。80℃では24時間でも収率は57%であった。溶出速度は温度が高いほど大きいため、100℃では12時間、120℃では6時間でそれぞれ収率は定量的であった。また、NaOH濃度が低いほどフタル酸収率低下し、溶出速度は小さかった。これは、DINPはエステル結合を構造中に含むので、加水分解がアルカリにより触媒されるため、濃度の低いときにはその効果が小さかったことを示す。またアルカリ濃度0の水溶液中では、120℃、24時間でもフタル酸は検出限界以下だった。Fig.2に10Mにおける脱塩素率に対する反応時間の影響を示す。120℃、

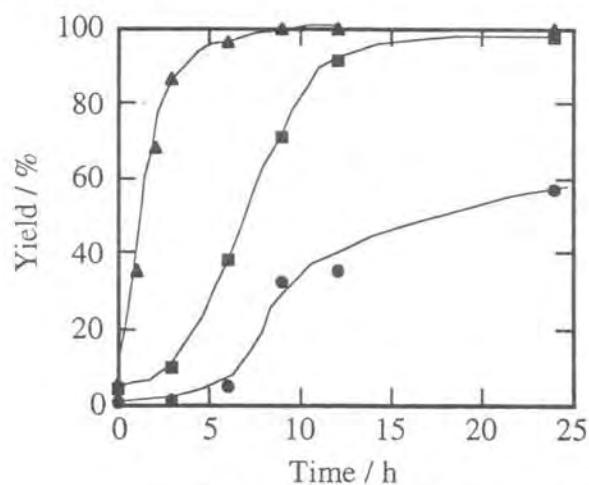


Fig. 1 Yield of phthalic acid in 10M NaOH.
● : 80 °C, ■ : 100°C, ▲ : 120°C

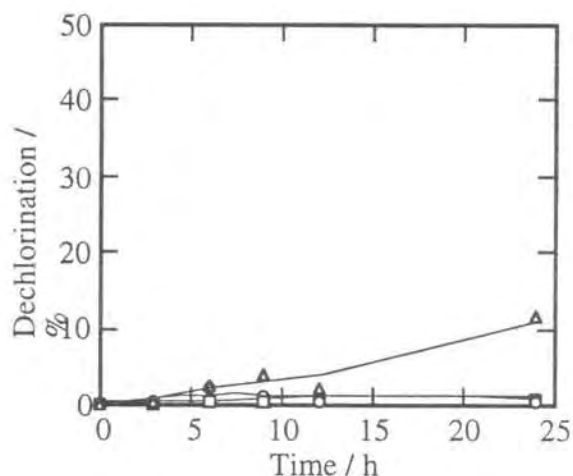
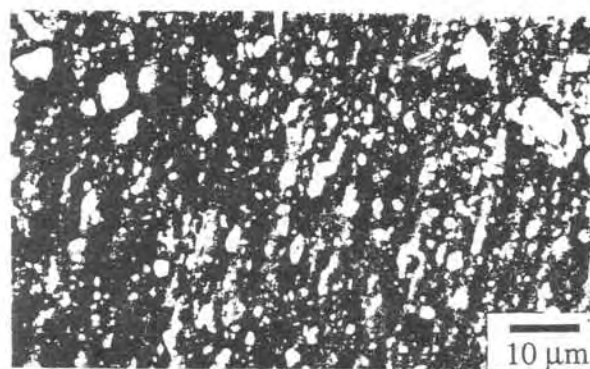
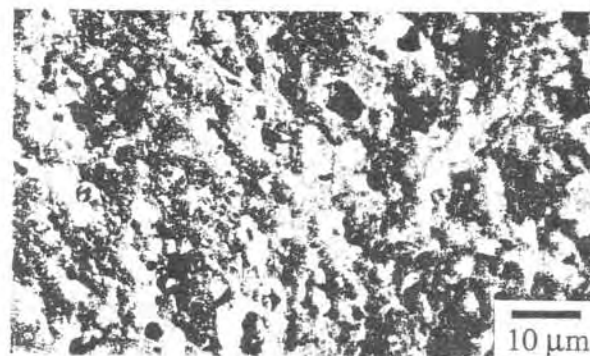


Fig. 2 Dechlorination in 10M NaOH.
○ : 80 °C, □ : 100°C, ▲ : 120°C



(a) before reaction



(b) after reaction

Fig.3 SEM photographs of Flexible-PVC pellet before and after the reaction, 10 M NaOH at 100°C for 24 h.

24時間では11%であったが、100℃、80℃では24時間でそれぞれ0.87%、0.32%であり、脱塩素速度は非常に小さかった。

Fig.3に10M、100℃、24時間における反応前後の試料のSEM写真を示す。反応前には認められなかった細孔が数多く生成した。この細孔は、脱塩素率が小さいことから、まず可塑剤が凝集し、さらにペレットから溶出したことにより生成したと考えられる。以上より、100℃以下で温度、アルカリ濃度を制御することで、PVC材料から脱塩素を伴わず、可塑剤のみをフタル酸およびアルコールとして選択的に溶出できることが分かった。