

ポリ塩化ビニル (PVC) の水熱処理における アミンの添加効果

HUNGWE, Douglas / HOSOKAWA, Satomi / SUGIYAMA, Kenji / 杉山, 賢次 / Hungwe, Douglas / 細川, さとみ / YAMASAKI, Yuki / 山崎, 友紀

(出版者 / Publisher)

法政大学多摩研究報告編集委員会

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学多摩研究報告 / Bulletin of Hosei University at Tama

(巻 / Volume)

38

(開始ページ / Start Page)

53

(終了ページ / End Page)

60

(発行年 / Year)

2023-10-30

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030408>

ポリ塩化ビニル(PVC)の水熱処理におけるアミンの添加効果

細川さとみ¹⁾・Douglas Hungwe¹⁾・杉山賢次²⁾・山崎友紀³⁾

Hydrothermal Treatment of Polyvinyl Chloride (PVC): Effects of Amine Additives

Satomi HOSOKAWA, Douglas HUNGWE, Kenji SUGIYAMA, Yuki YAMASAKI

1. 背景

プラスチックは、加工・成型が比較的容易であり、ガラスや金属と比較して軽量で、木材よりも機械強度が高く、化学的にも安定なため、電子材料、建材、医療や食品など、日常的に広範囲で使用されている¹⁾。しかしながら、プラスチック製品のほとんどは自然分解が困難であり、マイクロプラスチックによる土壌汚染や海洋汚染が社会問題となっている。プラスチックゴミは、再生・加工して再利用する「マテリアルリサイクル」、エネルギー源として利用する「サーマルリサイクル」、有用な化合物へ分解（油化、ガス化、モノマー化等）して再利用する「ケミカルリ

サイクル」によって処理されている。プラスチック循環利用協会の報告によると、2021年の日本におけるプラスチック総生産量は1045万tであり、再生樹脂投入量33万tと合わせて1078万tが製品加工されている²⁾。これに対し、廃プラスチック総排出量は824万tであり、マテリアルリサイクルは177万t(21%)、サーマルリサイクルは510万t(63%)、ケミカルリサイクルにいたってはわずか29万t(4%)にすぎない。残る107万t(13%)は、単純燃焼並びに埋め立てによって処理されている(Figure 1)。

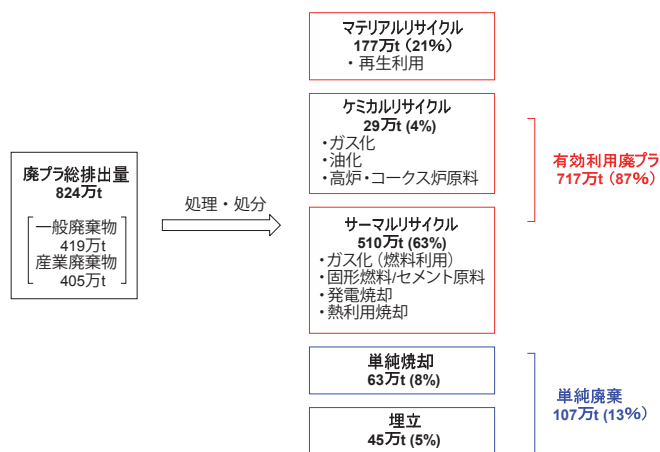


Figure 1 Current status of plastic waste treatment.

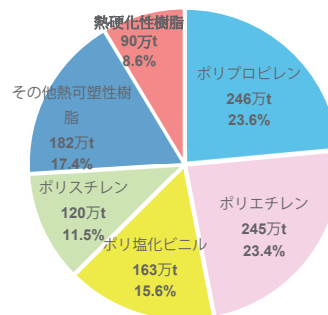


Figure 2 Polymer production.

1) 法政大学多摩研究開発センター
 2) 法政大学生命科学部
 3) 法政大学経済学部

マテリアルリサイクルは、資源循環の観点から最も理想的ではあるが、製品中の異物混入を完全に防ぐことが困難であり、素材の劣化を考慮すると、再利用の用途が制限されてしまう。また、サーマルリサイクルは、燃焼時にCO₂を発生し、地球温暖化対策の観点から望ましくない。したがって、プラスチック廃棄物の再利用をさらに進めるには、ケミカルリサイクル技術の確立、発展が不可欠である。

ポリ塩化ビニル (PVC) は、耐薬品性、耐候性、難燃性に優れることから、食品用ラップや農業用フィルム、建築材料や医療材料などの分野で多岐にわたり幅広く利用されている。2021年の日本におけるPVCの生産量は、ポリプロピレン、ポリエチレンに次ぐ第3位であり、プラスチック全体の15.6% (163万t) を占めている (Figure 2)。また、2021年のPVCの廃棄量は70万tであり、マテリアルリサイクルによって再利用されている20万tを除き、その多くは焼却や埋め立てによって処理されている。PVCは分子内に塩素を含むことから、燃焼によって、CO₂のみならず、有毒なHClガスや含塩素有機物を発生する。したがって、PVC廃棄物は廃棄前に脱クロロ化し、含塩素ワースト (塩素を含む有機物やガス) の発生を抑制する必要がある。通常、PVCの脱クロロ化反応は、置換や脱離を伴って進行するが、反応系が複雑であることが知られている。Figure 3に示すように、PVCの加水分解反応はClの置換、脱離と、そ

れらに続く環化、デグラデーションや酸化反応を経由することで、ポリエチレンならびにポリビニルアルコール (PVA) 骨格を有するポリマーと芳香族化合物やアルデヒド、ケトン等を形成する³⁾。これらの反応を制御することは極めて困難であるため、その複雑さはPVC廃棄物のケミカルリサイクルが他の樹脂と比較して進まない一因となっている。

ここで、よりケモセレクトティブなPVC脱クロロ化の一例として、Ahmadiらは窒素雰囲気下、140℃、エチレングリコール/DMF中、硬質および軟質PVCと求核剤 (HO⁻, N₃⁻, SCN⁻) の置換反応によって、PVC中の塩素原子の一部が官能基化されたポリマーが得られることを報告している⁴⁾ (Scheme 1 (a))。同時に、求核剤による脱HCl反応が起こることで、反応時間とともに、置換と脱離が競争し、徐々に分子中のポリエチレン部分が増加する。また、長田と永井は、マイクロ波照射下、100-200℃におけるPVCと水酸化ナトリウムの反応系に、数十～数百mgのアミンを添加することによって、軟質ならびに硬質PVCの脱クロロ化反応速度が劇的に増加することを明らかにしているが、その固体生成物の組成に関する詳細な解析は記載されていない (Scheme 1 (b))⁵⁾。

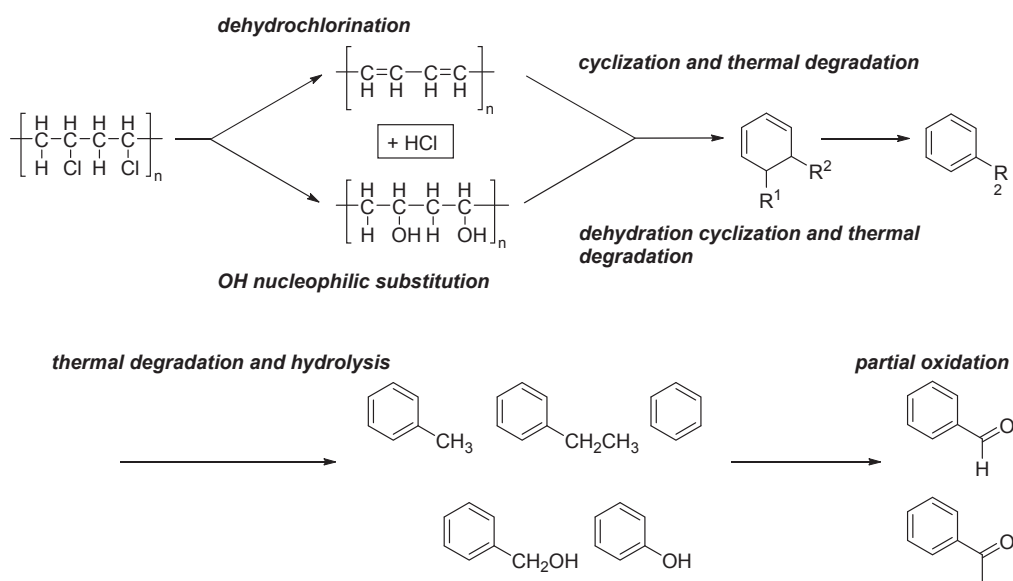
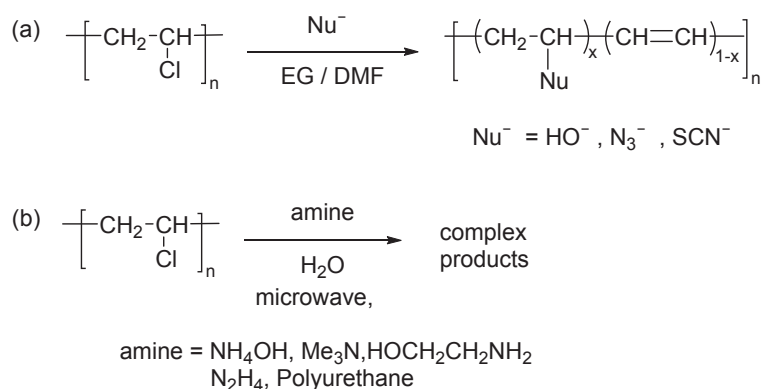


Figure 3 Hydrolysis of PVC.



Scheme 1 Chemical Recycling of PVC Wastes.

より実用的な PVC の処理法を開発する目的で、当研究室では、安価で豊富に存在する「水」を用いた水熱条件下での PVC 脱クロロ化反応を検討している。水熱反応では、有機溶媒の代わりに超臨界・亜臨界状態の水を溶媒として使用することで、通常の「水」と比較して、反応物、生成物の溶解性の向上、反応性の増加が期待できる。加藤らは、PVC の水熱処理において、金属鉄存在下では置換反応が優先し、アルカリ存在下では PVC の脱クロロ化反応と分解反応が同時に進行することを報告している⁶⁾。さらに、アルカリの濃度、種類や求核剤、リアクターや金属の影響をはじめ、多くの PVC 水熱処理反応が研究されており、アルカリ、アンモニアや有機溶媒存在下での PVC 脱クロロ化反応が多数報告されている⁷⁾。しかしながら、様々な検討が試みられたにも関わらず、その固体生成物は多くの場合で脱離による炭化が進んだ状態であり、一般有機溶媒に極めて不溶であるため、組成や反応機構に関する詳細なデータはいまだ不足している。

当研究室の水熱反応の特徴は、その反応容器とオープンにある。通常、水熱処理では反応容器が静置されており、その系は不均一であることが多いが、オープン内部に回転軸を取り付けることで、オートクレーブを機械的に攪拌し、反応系をより均一に近づけることができる。さらに、オートクレーブ内部の反応容器として不活性テフロン容器を用いることで、SUS 容器由来の金属イオンの反応への影響を防ぐことができる。これまでに、NaOH ならびに KOH 存在下における PVC の脱クロロ化反応において、反応容器を攪拌することで、攪拌しない場合と比較して、よ

り均一な粉末生成物が得られることを明らかにしている⁸⁾。今回、これらのアルカリ並びに他の塩と PVC の反応における、アミンの添加効果を調査した。反応系にアミンを添加することによって、アルカリのみの場合と比較して脱クロロ化反応の反応速度の増加および反応時間、ならびに反応温度が低下し、よりケモセレクトティブな PVC の脱クロロ化反応が進行することが期待される。

2. 実験

2.1 試薬

水熱反応に用いた PVC (富士フィルム和光純薬 (株)) は重合度約 1,100 であり、可塑剤、添加剤、安定化剤などは入っていない。トリエチルアミン (富士フィルム和光純薬 (株) 特級) は市販品をそのまま用いた。ポリエチレンイミン (純正化学 (株)) は分子量約 1,200 から重合度を求め、ポリマー中のアミノ基の物質量を算出した。水酸化ナトリウム (富士フィルム和光純薬 (株) 特級) は、1 mol/L 水溶液として用いた。酢酸カルシウム 1 水和物 (富士フィルム和光純薬 (株) 特級、または昭和化学 (株) 一級)、酢酸ナトリウム (富士フィルム和光純薬 (株) 特級)、ギ酸ナトリウム (富士フィルム和光純薬 (株) 特級)、リン酸水素二ナトリウム 12 水和物 (富士フィルム和光純薬 (株) 特級) は、そのまま用いた。

2.2 反応装置

反応容器には、内容積が約 28 mL のテフロン内張ステンレス製オートクレーブ (Figure 4, 右) を用いた。

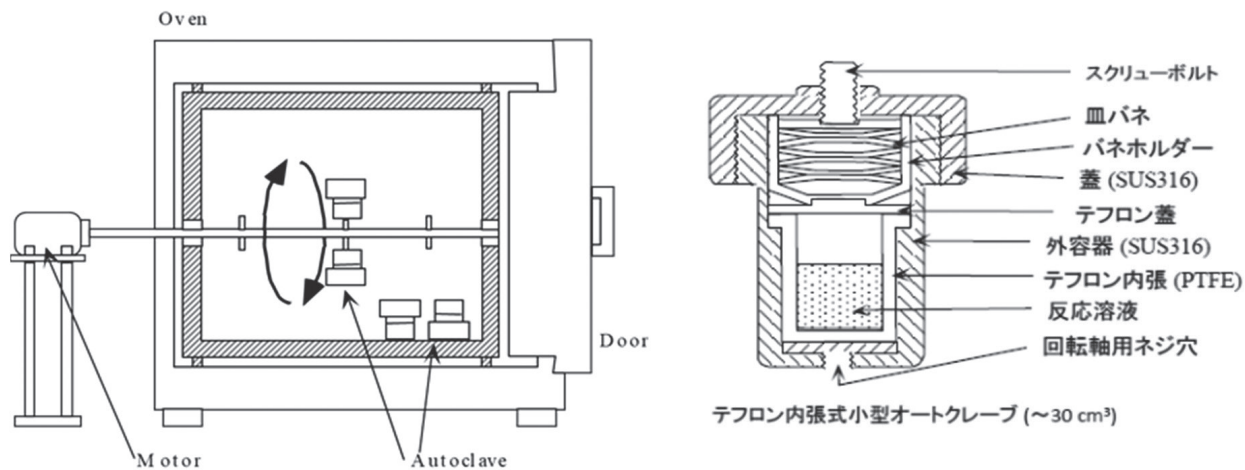


Figure 4 Forced convection electric furnace with rotary shaft and Autoclave.

Figure 4, 左に示すように、これを回転軸付き電気炉に装着し、回転した。オートクレーブの回転速度は、100回転/分とした。

2. 3 実験方法

反応容器にPVC 100 mg (1.6 mmol モノマー相当) と塩 (5–10 mmol 相当) を量り取り、純水 (10 mL) とアミン (0.16–1.6 mmol) を加えた。塩として水酸化ナトリウムを用いる場合は、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL とアミンを加えた。この容器を、あらかじめ反応温度まで加熱した回転軸付き電気炉に取り付けた。所定反応時間に30分 (熱が容器内部まで到達するための時間) を加えた時間、反応容器を回転させることで、反応系を均一に攪拌した。その後、オートクレーブを速やかに水冷することで反応を停止させた。

2. 4 分析ならびに評価方法

反応後、自然ろ過によって固体と水層を分離し、固体は多量の純水と少量による洗浄後、60 °C で終夜乾燥させた。その後、フーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光 (株) FT/IR-4600) を用いて評価した。水層は、陰イオンクロマトグラフィー (東亜ディーケーケー (株) イオン計 (IA300)) を用いて塩化物イオンの定量分析を行い、脱クロロ化率を求めた。ここで、脱クロロ化率は次のとおり定義し、計算した。

$$\text{脱クロロ化率 (\%)} = [Cl_t] / [Cl_0]$$

ただし、 $[Cl_0]$ は反応前のPVCに含まれる塩化物

の濃度、 $[Cl_t]$ は t 時間反応後の水層の塩化物イオン濃度である。

3. 結果および考察

3. 1 PVC と NaOH の反応における、アミンの添加効果

始めに、NaOH 水溶液 (1 mol/L) を溶媒として、PVC の脱クロロ化におけるアミンの添加効果を検討した。反応温度は 230 °C とし、アミンは、添加量を変化させて反応を行った。結果を Table 1 に、生成した固体の写真を Figure 5 に示す。

アミン未添加の場合、反応時間1時間で、PVC の脱クロロ化率は5%であり、(Table 1, entry 1, Figure 4 (b))、固体は茶色粉末が凝集したような形状だった。次に、水に易溶なポリエチレンジアミン (PEI, 0.16–1.6 mmol 相当) を添加して反応を行った (entry 2–5)。いずれの場合も、明確に脱クロロ化が加速され、反応時間1時間で、35–45%の脱クロロ化率を達成した。しかしながら、アミンの添加量と脱クロロ化率の間に、明確な相関関係は見られなかった。同様に、トリエチルアミン (Et_3N) を用いて脱クロロ化反応を検討した (entry 8–11)。ここでは、PEI を添加した場合よりもさらに脱クロロ化率が増加し、0.16–1.6 mmol の Et_3N を加えることで、反応時間1時間で、58–81%の脱クロロ化率を示した。 Et_3N の場合は、添加量に応じて、脱クロロ化率もわずかに増加した。PEI、 Et_3N いずれの場合も、反応時間3時間で、ほぼ

Table 1 Effect of amines on the dechlorination of PVC with NaOH at 230 °C.

Entry	Salt	Amine (mmol)	Time (h)	Dechlorination (%)	Solid Residue
1	NaOH	—	1	5	Brown Powder
2	NaOH	PEI (0.16 mmol)	1	39	yellow ochre
3	NaOH	PEI (0.40 mmol)	1	41	bright golden yellow
4	NaOH	PEI (0.80 mmol)	1	35	bright golden yellow
5	NaOH	PEI (1.60 mmol)	1	45	reddish brown
6	—	PEI (0.40 mmol)	1	19	dark red
7	NaOH	PEI (0.40 mmol)	3	98	bright golden yellow
8	NaOH	Et ₃ N (0.16 mmol)	1	58	bright brown
9	NaOH	Et ₃ N (0.40 mmol)	1	68	bright golden yellow
10	NaOH	Et ₃ N (0.80 mmol)	1	73	reddish brown
11	NaOH	Et ₃ N (1.60 mmol)	1	81	reddish brown
12	—	Et ₃ N (0.40 mmol)	1	29	brown
13	NaOH	Et ₃ N (0.40 mmol)	3	100	reddish brown

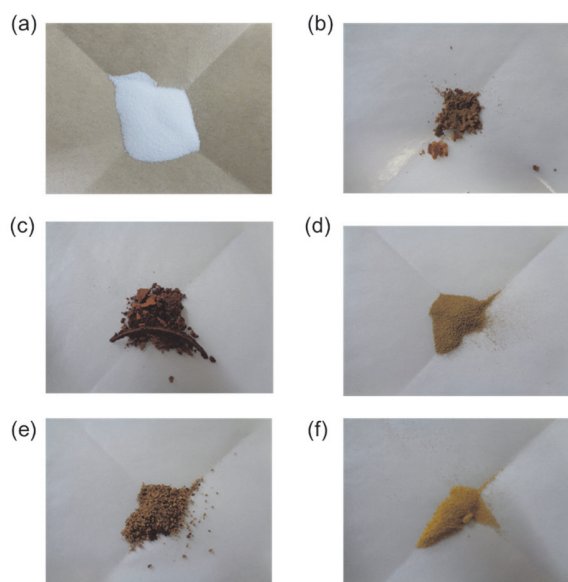


Figure 5 Solid products in PVC dechlorination with NaOH and Amines. (a)PVC, (b)PVC + 1 mol/L NaOH, (c)PVC + PEI (0.4 mmol), (d)PVC + 1 mol/L NaOH + PEI (0.4 mmol), (e)PVC + Et₃N (0.4 mmol), (f)PVC + 1 mol/L NaOH + Et₃N (0.4 mmol).

反応において、反応の脱クロロ化率と生成物の色、形状には、NaOH とアミンがともに影響していると考えられる。以上の結果を考慮して、以降の検討は、アミン添加量を 0.4 mmol とし、反応温度 230 °C、反応時間 3 時間で行った。

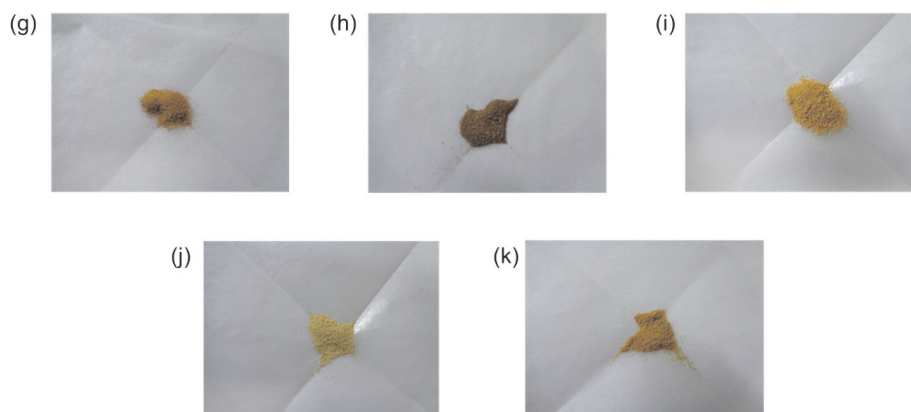
3. 2 アミン存在下での、PVC の脱クロロ化反応における塩の効果

次に、PVC の脱クロロ化反応における、塩の効果について検討した。塩は、水酸化カリウム (KOH)、酢酸カルシウム 1 水和物 (Ca(OAc)₂(H₂O))、酢酸ナトリウム (NaOAc)、ぎ酸ナトリウム (NaOOCH)、リン酸水素二ナトリウム 12 水和物 (Na₂HPO₄(H₂O)₁₂) を 1 N になるように用いた。反応温度は 230 °C、反応時間は 3 時間とした。結果を **Table 2** に、Et₃N を用いて得られた固体の写真を **Figure 6** に示す。

完全に脱クロロ化が進行した。また、得られた固体は、それぞれアミンを添加しない場合よりも明るい黄土色であり、その形状は均一の粉末だった (**Figure 5**, (d), (f))。一方で、PVC と 0.4 mmol のアミンのみの反応では、脱クロロ化率はそれぞれ 19% (PEI) と 29% (Et₃N) であり (Entry 6, 12)、**Figure 5** (c), (e) に示すように、得られる固体は、それぞれ粉末が凝集した赤茶色固体だった。これらの結果から、本

Table 2 Effect of salts on the dechlorination of PVC in the presence of amines.

Entry	Salt (mmol)	Amine (mmol)	Dechlorination (%)	Solid Residue
1	KOH (10 mmol)	PEI (0.40 mmol)	96	bright golden yellow
2	KOH (10 mmol)	Et ₃ N (0.4 mmol)	100	bright golden yellow
3	Ca(OAc) ₂ (H ₂ O) (5 mmol)	PEI (0.40 mmol)	100	yellow
4	Ca(OAc) ₂ (H ₂ O) (5 mmol)	Et ₃ N (0.4 mmol)	100	yellow
5	Ca(OAc) ₂ (H ₂ O) (5 mmol)	—	56	brown
6	NaOAc (10 mmol)	PEI (0.40 mmol)	100	bright golden yellow
7	NaOAc (10 mmol)	Et ₃ N (0.4 mmol)	100	reddish brown
8	NaOAc (10 mmol)	—	72	reddish brown
9	NaOOCH (10 mmol)	PEI (0.40 mmol)	87	orange
10	NaOOCH (10 mmol)	Et ₃ N (0.4 mmol)	100	pale yellow
11	NaOOCH (10 mmol)	—	50	pale yellow
12	Na ₂ HPO ₄ (H ₂ O) ₁₂ (5 mmol)	PEI (0.40 mmol)	95	orange
13	Na ₂ HPO ₄ (H ₂ O) ₁₂ (5 mmol)	Et ₃ N (0.4 mmol)	100	pale yellow
14	Na ₂ HPO ₄ (H ₂ O) ₁₂ (5 mmol)	—	50	pale yellow

**Figure 6** Solid products in PVC dechlorination with NaOH and Amines. (g) PVC + KOH + Et₃N (0.4 mmol), (h) PVC + Ca(OAc)₂(H₂O) + Et₃N (0.4 mmol), (i) PVC + NaOAc + Et₃N (0.4 mmol), (j) PVC + NaOOCH + Et₃N (0.4 mmol), (k) PVC + Na₂HPO₄(H₂O)₁₂ + Et₃N (0.4 mmol).

NaOHを用いた場合と同様に、いずれの塩を用いても、アミンを加えることで明確に脱クロロ化率が増加し、反応時間3時間で、ほぼすべての反応で定量的に脱クロロ化反応が進行した。また、ここでもアミンを添加しない場合、生成する固体は、グレーからこげ茶色の粉末が凝集した固体であるが、Et₃NやPEIを添加することで得られる固体の色は明るい黄色～黄土色の粉末であった。これは、アミンを加えることで、脱離反応によるポリイン形成よりも、置換反応が優先するためではないかと予測した。また、PVCと塩類のみの反応では、表面で一部融解したPVCが、水分子と主に表面で反応し、これが、酸化、環化、デグラデーションを起こすことにより、これ

らの脂溶性粉末が水中で互いに凝集する一方で、より求核性の高いアミンを添加することで、PVC表面だけでなく、同時に内部の塩素原子とも置換反応し、表面でのさらなる反応が緩和されて凝集が抑制され、粉末生成物が得られたのではないかと想定している。次に、次に固体生成物の解析を行った。

3. 3 固体生成物の化学構造

まず、PVCとNaOHの反応によって得られる固体の赤外分光測定を行った。各々の反応は、イオンクロマトグラフィーを用いて解析し、脱クロロ化率が100%であることを確認している。得られたATRスペクトルを **Figure 7** に示す。

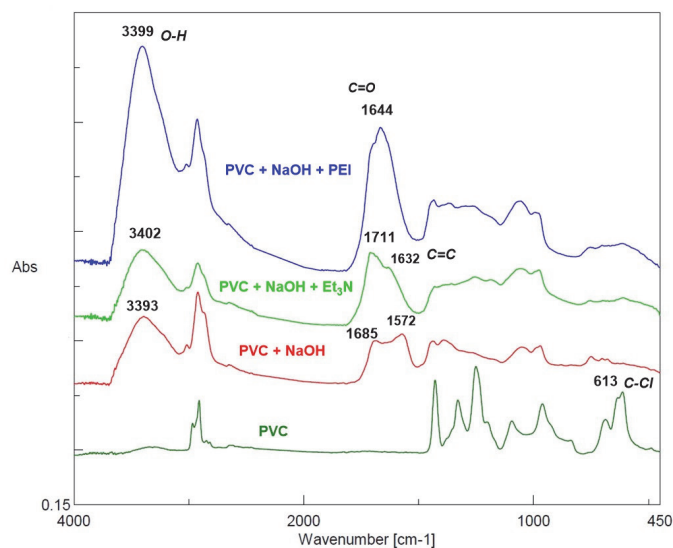


Figure 7 ATR spectra of solid products by reaction of PVC with NaOH.

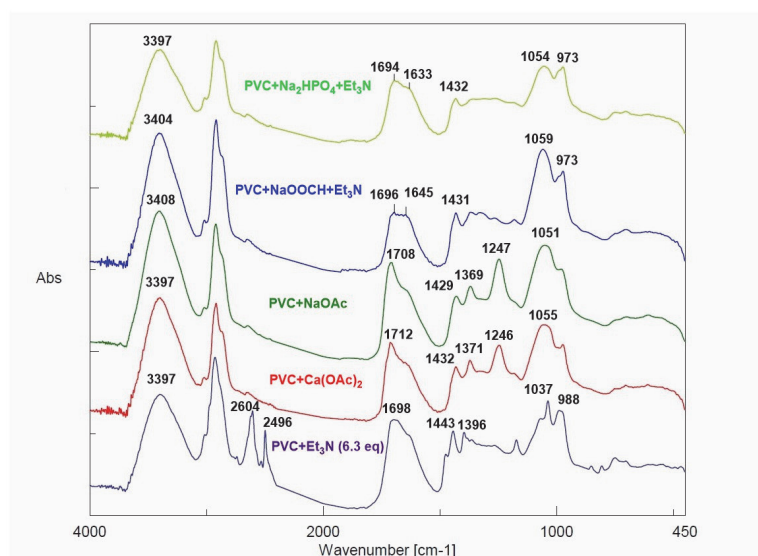


Figure 8 ATR spectra of solid products by reaction of PVC with other salts.

青線はPVCとNaOHにPEIを添加したもの (Figure 5 (d))、黄緑線はEt₃Nを添加したもの (Figure 5 (f)) に対応する。赤線はPVCと1 mol/L NaOHのみを、230 °Cで6時間反応させたもの (脱クロロ化率96%) であり、緑線は反応前のPVCのスペクトルである。すべての固体生成物で、原料のPVCで見られる613 cm⁻¹の吸収 (C-Cl) は減少し、3400 cm⁻¹付近にOHに起因するブロードな吸収が出現した。さらに、3つすべてのスペクトルで、C=CならびにC=O領域に新しい吸収が確認された。1700 cm⁻¹付近に観測されるC=Oは、酸化によるカルボン酸由来と考えられ

る⁹⁾。また、添加するアミンによって、1500–1800 cm⁻¹付近の吸収の形状は明確に異なっていた。これは、用いるアミンの塩基性、求核性によって、生じる反応コントロールが異なるためと考えている。しかしながら、通常、ポリエンの共役二重結合は赤外不活性であることが知られており、今後、ラマンスペクトル測定によって、ポリエンの吸収を確認する必要があると考えている。

次に、Et₃N (0.4 mmol) 存在下での、PVCと様々な塩の反応によって得られる生成物のATRスペクトルを示す (Figure 8)。

黄緑線は、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$ を、青線は NaOOCH を用いた反応の生成物である。緑線は NaOAc 、赤線は $\text{Ca}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})$ を用いた反応生成物であり、紫線は、比較のための、PVC と大過剰の Et_3N との反応生成物（脱クロロ化率 100%）のスペクトルである。用いる塩にかかわらず、得られた固体のスペクトルはかなり類似している。したがって、生じる固体生成物は、用いる塩の種類よりもむしろ、添加するアミンに影響されることが考えられる。

最後に、PEI と $\text{Ca}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})$ の反応の固体生成物の元素分析測定を行った。結果は C 62.73, H 7.43, N 1.34, O 20.94 であり、固体中にわずかに窒素が導入されていることが分かった。この結果から、アミンがまず PVC と置換反応し、アミン置換体が形成された後、これが水熱条件下で水と反応し、置換ならびに脱離反応が進行することで最終生成物が形成されると考えている。

4. 結論

本研究では、PVC と多様な塩の水熱処理における、アミンの添加効果を検討した。PVC と NaOH の反応に、PEI ならびに Et_3N を添加することで、明確に脱クロロ化反応を加速できることが明らかになった。また、 NaOH の代わりに、 $\text{Ca}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})$ 、 NaOAc 、 NaOOCH 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$ を添加しても同様に効果的に脱クロロ化が進行した。 Et_3N 存在下での各塩を用いた生成物の ATR スペクトルを測定したところ、用いる塩に関係なく、類似のスペクトル形状を示した。アミンの役割や固体生成物の組成を明らかにするために、現在さらなる調査を行っている。

【謝辞】

本研究は、JST ERATO JPMJER2103 の支援を受けたものです。また回収化合物（固形生成物）の同定にあたっては東北大学工学部・工学研究技術部合同計測分析班極微量物質分析室の設備を利用させていただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) (一社) 日本プラスチック工業連盟ホームページ, <https://www.jpif.gr.jp/>, 2023 年 8 月 2 日閲覧
- 2) (一社) プラスチック循環利用協会ホームページ, <https://www.pwmi.or.jp/>, 2023 年 8 月 2 日閲覧
- 3) Khan, M. I. H.; Pana, M.; Nshizirungu, T.; Jo, Y. T.; Park, J-H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 2368-2379.
- 4) Najafi, V.; Anmadi, E.; Ziaee, F. *Iran. Polym. J.* **2018**, *27*, 284-850.
- 5) 長田文夫, 永井和代: 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.21, No.1, pp19-29 (2010)
- 6) 榎本兵治, 畠山篤志, 加藤義重: 廃棄物学会論文誌, Vol.6, No.1, pp16-22 (1995)
- 7) (a) Yoshioka, T.; Akama, T.; Uchid, M.; and Okuwaki, A. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 322-323. (b) Yoshioka, T.; Saitoh, N.; and Okuwaki, A. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 70-71. (c) Shin, S. M.; Yoshioka, T.; and Okuwaki, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 2171-2177. (d) Kameda, T.; Ono, M.; Grause, G.; Mizoguchi, T.; and Yoshioka, T. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 107-112. (e) Yu, J.; Ma, C.; Qiao, Y.; Yao, H. *Waste Management* **2016**, *48*, 300-314. (f) Ling, M.; Ma, D.; Hu, X.; Liu, Z.; Wang, D.; Feng, Q. *Chemosphere* **2023**, *316*, 137718-137735.
- 8) 山崎友紀, 細川さとみ, ダグラス・ホンゴウイ: 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol.21, No.1, pp19-29 (2010)
- 9) サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 IR/Raman Customer News Letter, <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/M96001-JA.pdf>
- 10) Ma, D.; Liang, L.; Hu, E.; Chen, H.; Wang, D.; He, C.; Qingge F. *Proc. Safety Env. Protect.* **2021**, *146*, 108-117.