

水熱条件下における、ポリ塩化ビニル (PVC) とアミン類の反応

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)

61

(終了ページ / End Page)

67

(発行年 / Year)

2023-10-30

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030409>

水熱条件下における、ポリ塩化ビニル (PVC) とアミン類の反応

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

ポリ塩化ビニル (PVC) は、安価かつ軽量で加工しやすく、さらに耐候性、絶縁性、難燃性から、農業用フィルムや電線被覆、近年では、とりわけ建築材料としての用途が急増している¹⁾。2021年度の国内プラスチック総生産量 (1045万t) のうち、PVCの生産量はポリプロピレン、ポリエチレンに次いで全体の15.6% (163万t) である²⁾。一方で、2021年のPVCの総廃棄量70万tのうちマテリアルリサイクル量は20万tに過ぎず、いまだ多くが、単純燃焼、ならびに埋め立て処理されている。PVCの焼却処分によって発生するHClは、設備の腐食や環境汚染を誘発することから、今後さらに増加するであろうPVC廃棄物の再利用、再加工技術が高めることが重要である。さらには、可能な限り、PVC廃棄物を化学変換することで、新たな資源としての利用が環境負荷の観点から重要となっている。PVCの理想的な化学変換の例として、分子内のClの「置換」または「脱離」による脱クロロ化があげられる。これまでに、多くのPVCの脱クロロ化が研究されている。以下に比較的最近取り組まれている反応例を示す。

Ahmadiらは、エチレングリコール/DMF中、PVCと3種類の求核剤 (HO^- , N_3^- , SCN^-) を窒素雰囲気下、140℃で反応させることによって、

Clの一部が置換されたポリマーが生成することを報告している (Figure 1 (a))³⁾。しかしながらこの反応では、用いる反応条件や反応時間、温度などの増加に伴って、脱離反応が増加し、その選択性が低下するため、脱クロロ化の度合いは制限される。さらに、McNeilらは、PVC廃棄物の電気分解反応を報告している (Figure 1 (b))⁴⁾。ここでは、PVC廃棄物の電気分解反応によって生じたHClをCl源として用いて、芳香族有機化合物のクロロ化が効率的に進行する。また、PVCプロダクト中の可塑剤であるフタル酸エステルは、効果的に反応を加速する役割を担っている。しかしながら、この反応では、形成される固体残渣

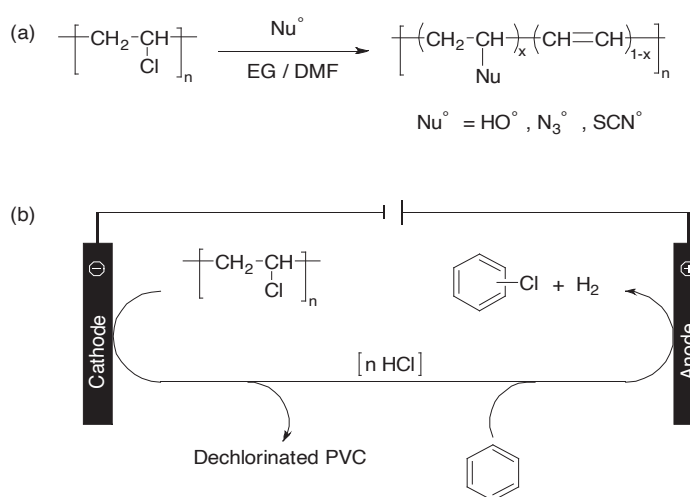


Figure 1 Dechlorination reactions of PVC wastes.

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

側で、置換反応による芳香族基メチルエステル、アルカン部とエーテル部や脱離によるアルケン部が複雑に混在しており、固体成分を価値のある材料として利用するには、よりコントロールされた反応系を確立する必要がある。

PVCとアミン類による脱クロロ化反応も、いくつか報告されている。長田、永井は、アミン存在下で、PVCと水酸化ナトリウムをマイクロ波照射条件下、100–200 °Cで反応させることで、PVCの脱クロロ化反応が効果的に進行することを報告している (Scheme 1 (a))⁵⁾。ここでは、アンモニア水、トリメチルアミン、アミノメタノールのほか、ポリウレタンもアミンソースとして用いられている。初めにアミンによってPVCのClが速やかに置換され、そこから脱離が進行することで、最終的に炭化生成物を形成すると推測されているが、アミン置換中間体は単離、特定されておらず、また得られた固体の詳細な分析はなされていない。また、Yousifらは、THF中、脂肪族アミンとPVCを反応させることで、Clの一部がアミンで置換されたポリマーが得られることを報告している (Scheme 1 (b))⁶⁾。しかしながら、ここで生成物はFT-IRとUV-visスペクトルによってのみ解析されており、より詳細な構造解析が必要である。さらに、Bekchanovらは、PVCとポリエチレンポリアミンの反応によって、PVCのClの一部がポリアミンで置換された高分子化合物が得られることを報告している (Scheme 1 (c))⁷⁾。この生成物はアニオン交換樹脂と

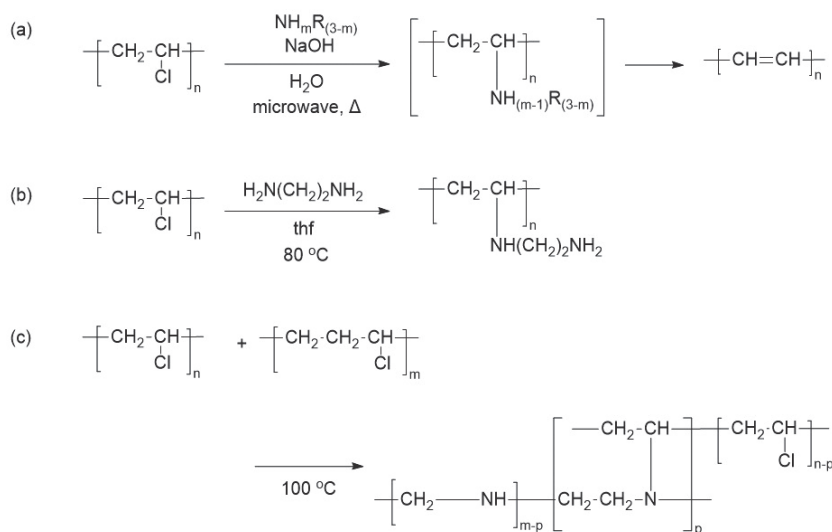
しての応用が期待されている。しかしながら、この反応では、PVC廃棄物を直接用いることはできず、あらかじめ酢酸エチル/EtOH中で可塑剤や他の添加剤を抽出除去する必要がある、PVC廃棄物の利用の観点からは、さらに効率的な方法開発が望まれる。

当研究室では、プラスチックのケミカルリサイクルを目指したプロジェクトの一環として、PVCの水熱処理を検討している⁸⁾。これまでに、アミン存在下で、NaOHや他のアルカリ、アルカリ土類塩とPVCを反応させることで、脱クロロ化が効果的に進行することを明らかにしている。今回、PVCとアミンの水熱反応について調査した結果を報告する。

2. 実験

2.1 試薬

本研究において、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。アンモニア水(富士フィルム和光純薬(株)特級)は1 mol/Lの水溶液として使用した。ブチルアミン(*n*-BuNH₂、富士フィルム和光純薬(株)特級)、ジブチルアミン(*n*-Bu₂NH、富士フィルム和光純薬(株)特級)、ピリジン(富士フィルム和光純薬(株)和光1級)、アニリン(東京化成(株))、2,6-ジイソプロピルアニリン(DIP-アニリン、東京化成(株))、(東京化成(株))、トリエチルアミン(Et₃N、富士フィルム和光純薬(株)特級)とポリエチレンイ



Scheme 1 Reaction of PVC with amines.

ミン (PEI、純正化学 (株) 分子量約 1,200)、尿素 (昭和化学 (株) 一級) はそのまま使用した。

2. 2 反応装置

反応容器は、内容積が約 28 mL のテフロン内張オートクレーブ (Figure 2, 右) を用いた。外部はステンレス製であり、Figure 2, 左に示すように、回転軸付き電気炉に装着できる構造となっている。ここで、オートクレーブの回転速度は、本装置で最速の 100 回転/分とした。

2. 3 実験方法

テフロン反応容器に PVC 100 mg (モノマー換算で 1.6 mmol 相当) を量り取り、アミンと合わせてトータル 10 mL 程度になるように蒸留水を加えた。ここにアミン (10 mmol) を加え、反応溶媒とした。このテフロン容器をステンレス製オートクレーブにセットし、あらかじめ反応温度まで加熱した電気炉内に取り付けた。定反応時間に加熱時間 30 分を加えた時間を、電気炉内で反応容器を回転した。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 分析らびに評価方法

反応後、自然ろ過によって固体と液体に分離し、固体部分は多量の純水を用いて洗浄後、60 °C の乾燥機内で乾燥させた。液体部分は、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。

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

$[Cl_0]$ は反応前の PVC に含まれる塩化物の濃度、 $[Cl_t]$ は t 時間反応させた後の塩化物イオンの濃度である。

固体分析はフーリエ変換赤外分光計 (日本分光 (株) FT/IR-4600) と走査電子顕微鏡 (日立ハイテック (株) Regulus8220)、ならびに有機元素分析計 (ELEMENTAR UNICUBE) を用いて評価した。

3. 結果および考察

3. 1 PVC とアミンの反応の検討

これまでに、PVC と塩類の水熱反応において、0.16 – 1.60 mmol のポリエチレンジアミン (PEI) ならびにトリエチルアミン (Et_3N) を添加することで、明確に脱クロロ化反応が加速することを明らかにしている。今回、まず初めに、反応温度を 200 °C、反応時間を 1 時間とした際の、多様なアミンと PVC の反応を検討した (Table 1)。 $n\text{-Bu}_2\text{NH}$ 、 $n\text{-BuNH}_2$ 、 Et_3N などの脂肪族アミンを用いた場合、効果的に反応が進行し、70 – 97% の脱クロロ化率を得た (entry 1, 2, 4)。一方で、PVC とアニリンの反応は、同様の条件下で 36% の脱クロロ化率にとどまった (entry 5)。さらに、2,6 位がイソプロピル置換された DIP-アニリンを用いると、ほとんど脱クロロ化反応が進行しなかった (entry 6)。この極めて低い脱クロロ化率は、DIP-アニリンの高い立体障害によって、PVC とアミノ基の接近が抑制さ

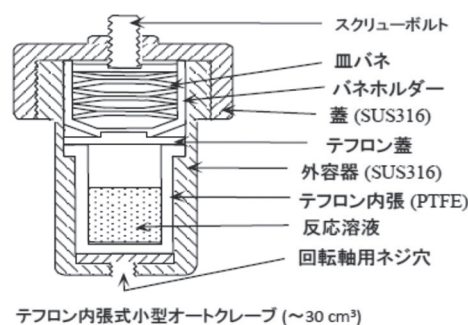
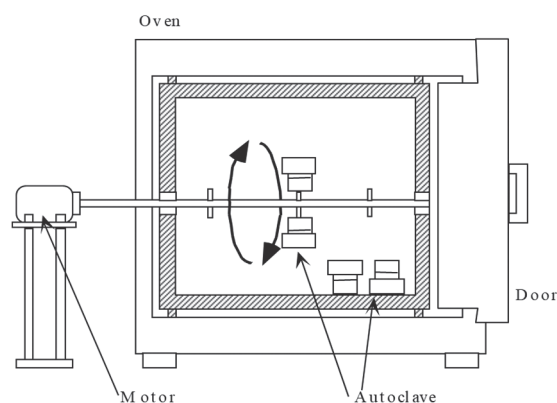


Figure 2 Forced convection electric furnace with rotary shaft and Autoclave.

Table 1 Reaction of PVC with amines at 200 °C .

entry	amines (mmol)	Cl recovery (%) ^c	pK _b (additive, 21-25°C)
1	—	3	
2	<i>n</i> -BuNH ₂ (10)	97	1.50
3	<i>n</i> -Bu ₂ NH (10) ^a	88	2.75
4	pyridine (10)	86	8.80
5	NEt ₃ (10)	70	3.40
6	aniline (10)	36	9.37
6	urea (10)	33	4.75
7	NH ₃ (1 M)	21	4.75
8	PEI (10)	18	—
9	DIP-aniline (10) ^b	1	9.75

^a Solid disappears completely after reaction. ^b Oil portion gelled after reaction.

^c Determined by ion chromatography.

Table 2 Reaction of PVC with amines at 230 °C .

entry	amines (mmol)	time (h)	PVC (mg)	recovery solids (mg)	dechlorination (%)
1	<i>n</i> -BuNH ₂ (10) ^a	1	100.8	46.7	100
2	<i>n</i> -Bu ₂ NH (10) ^b	1	101.0	16.2	100
3	pyridine (10)	1	100.2	49.1	100
4	NEt ₃ (10)	2	100.0	57.2	100
5	aniline (10) ^b	2	100.6	25.3	100
6	urea (10)	1	101.0	49.0	100
7	NH ₃ (1 M)	1	100.0	48.9	100
8	PEI (10)	2	100.3	55.2	100
9	DIP-aniline (10) ^c	1	100.6	52.2	12

^a solids were washed with MeOH and hexane. ^b Oil was washed with MeOH and hexane.

^c Oil was purified by silica gel column chromatography.

れたためだと考えられる。さらに、ピリジンを用いると、比較的良好に脱クロロ化反応が進行した (entry 3)。尿素は水熱条件下で加水分解し、アンモニアとCO₂を発生するが、本PVC脱クロロ化反応においても効果的であり、33%で脱クロロ化反応が進行した (entry 6)。アンモニア水 (1 mol/L) を用いた場合の脱クロロ化率は21%であった (entry 7)。尿素を用いた場合との違いは、生じたアンモニアの濃度、もしくは、尿素の加水分解によって発生したCO₂ガスによってPVC粒子の表面積が増加することに起因している。

次に、それぞれの反応を230 °C、1-2時間で行った (Table 2)。

ほぼすべての反応系において、1-2時間の反応時

間で完全にPVCの脱クロロ化反応が進行することが明らかになった。*n*-BuNH₂とアニリンを使用した場合は、ろ過した後の固体は粉末でなく、柔らかい粘土状の固体であり、ろ過によってアミンを除去するのは困難だったため、メタノールならびにヘキサンを用いてよく洗浄した (entry 1, 5)。*n*-Bu₂NHを用いた場合は、反応後は固体が存在せず、反応溶液が均一となっていたため、メタノール、ヘキサンとジクロロメタンを用いた再沈殿によって固体を得た (entry 2, Figure 3 (a))。DIP-アニリンを用いた場合も、反応後に粉末は存在せず、さらに、有機層はゲル化していた。この場合、脱クロロ化反応は、200 °Cの場合と同様にほとんど進行せず、反応時間1時間でわずか12%だった (entry 9, Figure 3 (b))。

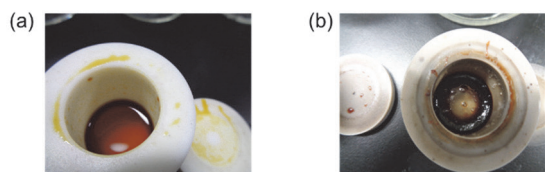


Figure 3 Photographs after reactions with n-Bu₂NH (a) and DIP-aniline (b).

3. 2 固体生成物の SEM 分析

上記の反応で得られた固体生成物 (Et₃N、PEI、尿素、ピリジン利用) の写真と SEM 画像を Figure 4 に示す。

反応前の PVC はおよそ 100 nm の白色粉末であるが、アミンとの反応によって、黄色から黒色固体へと変化した。Et₃N を用いた反応では、明確に発泡、膨張した固体が得られた (Figure 4 (b))。Et₃N は、本水熱条件下で、一部 N-Et 結合の切断が起これ、Et₂NH が生じることを、LC-MS 分析によって確認しており ([M+H]⁺ 74.10)、Et₃N と PVC が反応した後、粉末内部からエタンガスが発生することによって、粒子が膨張したと考えている。PEI を用いた反応では、反応開始前から大きな粒子サイズの変化は見られなかったが、粒子表面が滑らかな形状となった (Figure 4 (c))。尿素を用いた反応では、元の PVC 粒子よりも小さくなった粉末 (50-100 nm) が、多数凝集したような形状であることを確認した (Figure 4 (d))。

これは、水熱条件下で、尿素的加水分解によって生じた CO₂ によって粉末が細かく粉砕され、それが表面から凝集した結果であると推測している。ピリジンとの反応では、反応前後での形状に大きな違いは見られなかったが、黒色の粉末となった (Figure 4 (e))。このように、用いるアミンによって、色と形状に明確な違いがみられたことから、有機元素分析によって、C、H、N ならびに O 原子の含有量を比較した。

3. 3 固体生成物の有機元素分析化学構造

Figure 4 (a) から (c) に示した固体の、元素分析測定を行った (Table 3)。なお、PVC のデータは、理論値である。

測定したすべてのサンプルにおいて、PVC と比較すると、炭素含有量の大幅な増加が観測された。また、生成した固体の色が濃くなるにしたがって、わずかに炭素量が増加する傾向があった。Et₃N と PEI 由来の生成物 (明るい黄色) は 78-70% 程度の C 量なのに対して、尿素とピリジンの生成物 (茶色から黒色) では、およそ 74% 程度の C 量となった。また、C 量のわずかな増加に対する O 量の明確な傾向はみられなかったが、ピリジンを用いた場合、他の 3 つと比較して、明らかに少ない O 量となったことから、脱離による C=C が、ピリジンとの反応でより多く形成されていることが示唆された。これらの固体生成

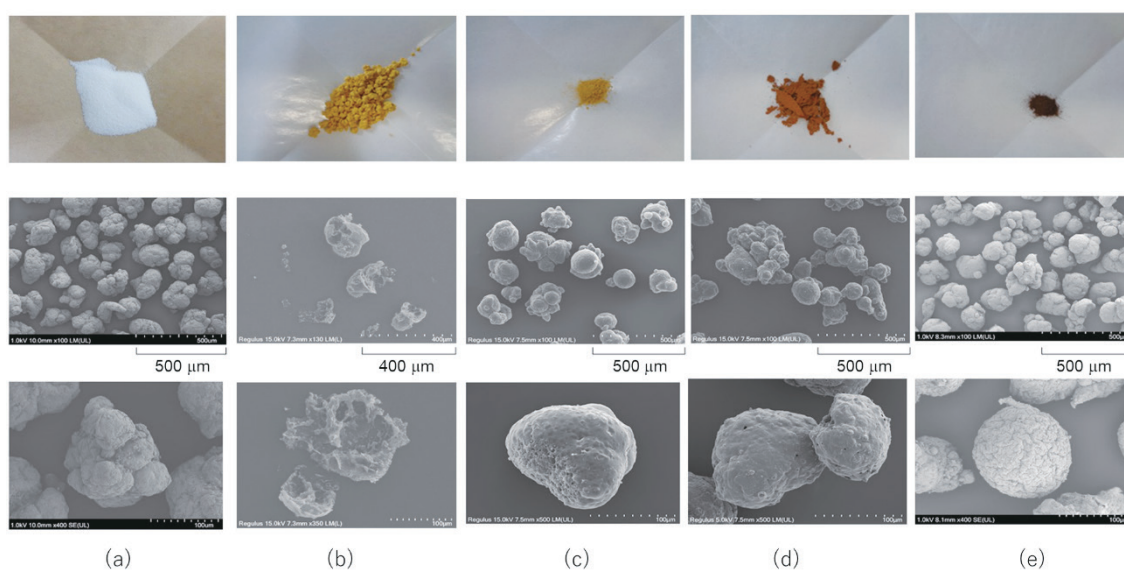


Figure 4 SEM images of the products after the reaction of amines with PVC at 230 °C . (a) PVC, (b) PVC + Et₃N, (c) PVC + PEI, (d) PVC + Urea, (e) PVC + pyridine.

Table 3 Organic elemental analysis of solid products.

sample		C	H	N	O
4(a)	PVC ^a	38.44	4.84	—	—
4(b)	Et ₃ N	70.23	7.73	4.50	15.06
4(c)	PEI	68.02	7.54	4.69	14.52
4(d)	urea	73.78	7.72	4.06	15.26
4(e)	pyridine	73.69	7.15	1.67	13.27

^a Theoretical value.

物が、ポリオレフィンユニットとPVAユニットから成ると仮定し、その割合の計算を試みたが、本生成物ではH含有量が大幅に少なく、現状ではこれ以上の議論はできなかった。また、各サンプルでNが1.67–4.69%含まれていた。現在は、この結果から、新しくC-N結合が形成されているのか、窒素が炭化生成物に物理吸着されているのかを判断することはできなかった。

最後に、固体生成物のATR測定をおこなった。得られたスペクトルをFigure 5に示す。反応は230℃で行い、全てのサンプルの脱クロロ化率は定量的である。緑線はPVC、青線はPVCとピリジンの反応、紫線はPVCと尿素の反応、黄緑線はPVCとPEIの反応、そして赤線は、PVCとEt₃Nの反応による固体生成物のATRスペクトルである。PVCのC-Cl結合は、すべての反応で消失した。そして、3400 cm⁻¹付近にOHに起因する吸収が出現した。さらに、1430–1700 cm⁻¹付近に、C=OならびにC=Cに起因する吸収が確認された。用いるアミンによって、1650–700 cm⁻¹

付近のシグナル(C=O)は、やや形状が異なるが、基本的に、すべての反応で同様のスペクトルを示した。C=Oは、反応中の酸化に起因するケトンユニットもしくはカルボン酸ユニットであると考えている⁹⁾。また、C=CはCl脱離によって生じるオレフィン部に起因すると考えられるが、通常、ポリオレフィンは赤外不活性で、ラマン活性であることが知られているため¹⁰⁾、現段階で各々の官能基に起因するシグナル強度を比較することは困難である。今後、固体NMRならびにラマン分光分析により、固体の組成を明らかにしていく予定である。

4. 結論

本研究では、PVCとアミンの水熱処理を230℃で行うことで、明確に脱クロロ化反応が進行することを明らかにした。得られた固体のSEM画像より、Et₃Nを用いた場合、粉末の明確な膨張が確認された。固体生成物の有機微量元素分析測定を行うと、反応

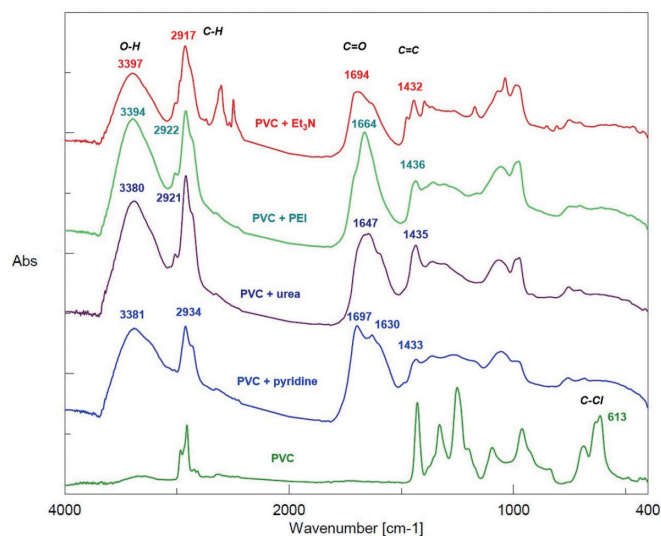


Figure 5 ATR spectra of solid products by reaction of PVC with amines.

前の PVC と比較して、すべてにおいて明確な炭化が進行していることを確認した。さらに、ATR 測定を行い、C-Cl 結合の消失と OH ならびに C=O、C=C の形成を確認した。さらなるアミンや窒素化合物との反応や、生成物の組成解析、反応機構に関する調査は現在行っている。

【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) Najafi, V.; Anmadi, E.; Ziaee, F. *Iran. Polym. J.* **2018**, *27*, 284-850.
- 4) Fangnani, D. E.; Kim, D.; Camarero, S. I.; Alfaro J. E.; McNeil, A. J. *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 222-229.
- 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) Ameer, A. A.; Abdallah, M. S.; Ahmed, A. A.; Yousif, E. A. *Open J. Polym. Chem.* **2013**, *3*, 11-15.
- 7) Mukhamediev, M. G.; Bekchanov, D. Z. *Russ. J. Appl. Chem.* **2019**, *11*, 1499-1505.
- 8) (a) 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) (b) Hungwe, D.; Hosokawa, S.; Yamasaki, Xu, H.; Ding, L.; Yamasaki, Y. *Process Saf. Environ. Prot.* **2023**, *77*, 202-211. (c) Hungwe, D.; Hosokawa, S.; Xu, H.; Yamasaki, Y. *Polym. Degrad. Stabil.* **2023**, *208*, 110266.
- 9) Khan, M. I. H.; Pana, M.; Nshizirungu, T.; Jo, Y. T.; Park, J-H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 2368-2379.
- 10) 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>