

PVC のセミケミカルリサイクルによる顔料含有微粒子の調製

環境工学技術系 齋藤夏風

1. はじめに

近年、環境問題がクローズアップされ、プラスチックごみ等のリサイクルに関する研究が活発に行われている。特に、ポリ塩化ビニル（PVC）は、低価格に加え耐久性に優れることから多方面で幅広く利用され、生産量も多い。しかし、PVCは従来のような焼却処分やサーマルリサイクル法を行うと、それが燃焼した際に塩化水素ガスが発生し、これとの反応によりダイオキシンが生成するという問題が発生するため、環境負荷の少ないリサイクル方法の実現が強く望まれている。

そこで、本研究ではPVCのみを選択的に溶解し、かつ、安全性に優れるジメチルスルホキシド（DMSO）を溶媒として用い、セミケミカルリサイクルにより複合体微粒子の調製を試みた。そして、PVC濃度、分散安定剤濃度、顔料濃度等が生成粒子におよぼす影響を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

PVCは市販の試薬（和光化学製）の他に廃材として電線被覆材、食品用の容器を用いた。一般にPVCは加工時の流動性が低く、熱安定性も低いためフタル酸ジオクチルやステアリン酸鉛等の可塑剤や熱安定剤等が添加されており、それら添加物が粒子の生成に影響を及ぼすことから、使用したPVCの含有率、密度等の諸物性を測定し、それらを表1に示した。溶媒のDMSOは市販の試薬（和光化学製）をそのまま用いた。分散安定剤は信越化学製、重合度1000のヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）を使用し、実験を行う各濃度における粘度 μ と表面張力 γ を測定し、図1に示した。顔料はKET

表1 PVCの諸物性

	PVC含有率 ^{*1} (wt%)	密度 ^{*2} (g/cm ³)	ガラス転移温度 ^{*3} (°C)
試薬	100	1.454	81
電線被覆材	46	1.392	—
食品容器	84	1.375	69

*1 示差熱天秤により測定

*2 全自動ガス置換式密度計により測定

*3 示差走査熱量計により測定

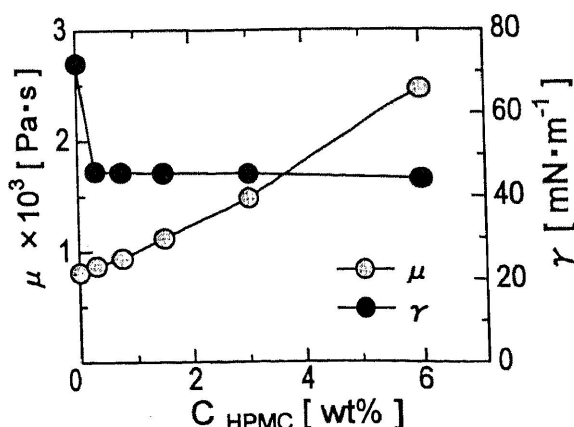


Fig.1 粘度 μ (29°C)・表面張力 γ (25°C)におよぼすHPMC濃度の影響

YELLOW-403 と KET RED-309 の 2 種を用い比較検討した。

2. 2 実験方法

図 2 に実験装置の概略を示した。顔料を混入させた PVC に所定量の DMSO を加え、80℃ の恒温槽中で 2 ～ 8 時間加熱し、PVC を完全に溶解させた。それを N₂ ガスの圧力により分散安定剤である HPMC を溶解させた蒸留水中に流量約 20.0ml/min で滴下し、粒子を生成させた。生成した粒子の凝集を防ぐためにスターラーにより攪拌し、その速度は 400rpm とした。

実験を行うに際し、PVC の添加量、分散安定剤、

顔料の濃度を变化させた。その生成条件を表 2 に示した。

3. 結果と考察

図 3 に分散安定剤濃度 $C_{\text{HPMC}}=1.5\text{wt}\%$ 、PVC 濃度 $C_{\text{PVC}}=1.2\text{wt}\%$ の条件における析出粒子の平均粒径におよぼす顔料濃度の影響について調べた結果を示した。なお、平均粒径の測定は遠心沈降法を用いた粒度分布測定装置(島津製作所製 SA-CP3)にて行い、メジアン径を採用した。

図において $C_{\text{pigment}}=0\text{wt}\%$ 、すなわち顔料無添加時は $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子が析出したが、添加量が 8wt% まで増加するに従い平均粒径も大きくなることが分かった。これは顔料を添加することにより、それを核にして粒子が析出する。あるいは、顔料の添加により析出粒子の静電的性質が変化し凝集が起こりやすくなったことなどが考えられる。

図 4 に分散安定剤濃度 $C_{\text{HPMC}}=1.5\text{wt}\%$ 、顔料に KET YELLOW-403 を用い、その

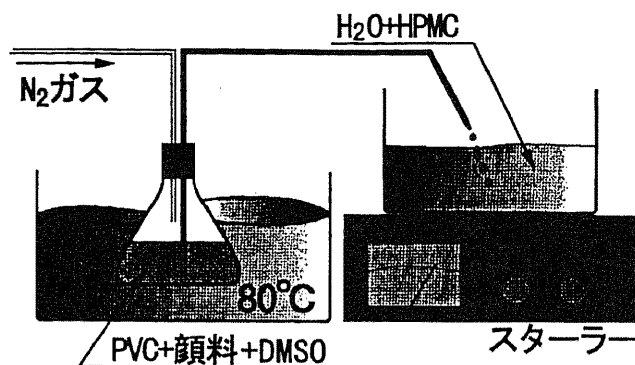


Fig. 2 実験装置

表 2 実験条件

ジメチルスルホキシド(DMSO)	91ml
ポリ塩化ビニル(PVC)	(DMSO に対して) 0.6～3.6wt%
顔 料	(PVC に対して) 0～25wt%
蒸留水	300ml
ヒドロキシプロピル メチルセルロース(HPMC)	(蒸留水に対して) 0～6.0wt%

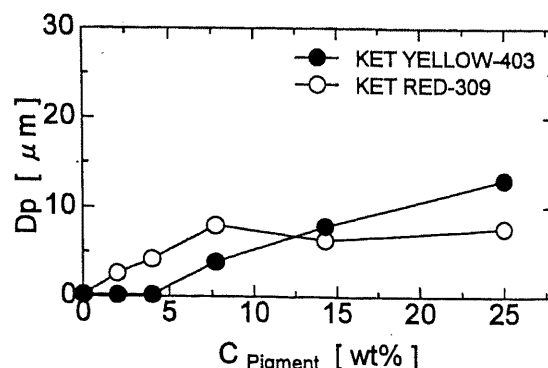


Fig. 3 平均粒径におよぼす顔料濃度の影響
($C_{\text{HPMC}}=1.5\text{wt}\%$, $C_{\text{PVC}}=1.2\text{wt}\%$)

濃度 $C_{\text{pigment}} = 14.3\text{wt}\%$ の条件における析出率におよぼすPVC濃度の影響について示した。なお、析出率は式(1)により算出した。

$$\text{析出率} = \frac{\text{析出した粒子重量}}{\text{溶解させたPVC重量} + \text{添加した顔料重量}} \quad (1)$$

顔料を添加した場合はPVC濃度に関わらず、加えたPVCが100%析出した。これは顔料を核にしてPVCの析出が良好に行われているものと考えられる。しかし、顔料無添加の場合はPVC濃度 0.6、1.2wt%で60%前後の値を示した。この理由として添加したPVCが微量だったことに加え、生成した粒子があまりにも小さいため計測時にフィルターを通過し、誤差が生じたものと考えられる。

図5に分散安定剤濃度 $C_{\text{HPMC}} = 1.5\text{wt}\%$ 、顔料濃度 $C_{\text{pigment}} = 14.3\text{wt}\%$ の条件における平均粒径におよぼすPVC濃度の影響について示した。PVC濃度が1.8wt%まではおおむね $10\mu\text{m}$ 以下の値を示し、粒子の生成は良好に行われた。しかし、顔料濃度 2.4wt%以上では平均粒径は急激に増大した。こ

れはPVC濃度がある一定値より大きくなると滴下した形状のまま粒子になるものが混在しはじめるため、このような結果になった。また、図では示さなかったが、PVC濃度 3.6wt%、顔料 KET RED-309 の条件では、完全に滴下した形状のままの粒子のみとなった。

図6はPVC濃度 $C_{\text{PVC}} = 1.2\text{wt}\%$ 、顔料濃度 $C_{\text{pigment}} = 14.3\text{wt}\%$ の条件における平均粒径におよぼすHPMC濃度の影響

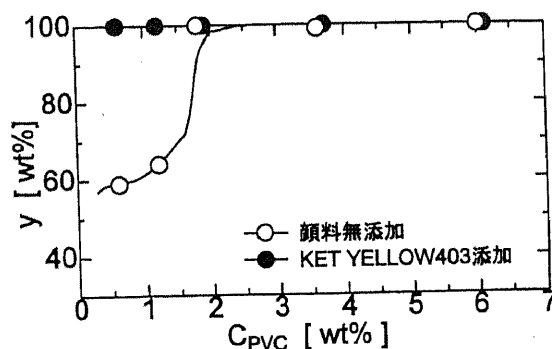


Fig.4 析出率 y におよぼすPVC濃度の影響
($C_{\text{HPMC}} = 1.5\text{wt}\%$, $C_{\text{pigment}} = 14.3\text{wt}\%$)

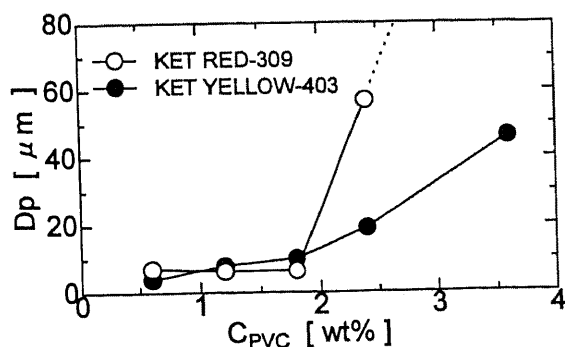


Fig.5 平均粒径におよぼすPVC濃度の影響
($C_{\text{PVC}} = 1.2\text{wt}\%$, $C_{\text{pigment}} = 14.3\text{wt}\%$)

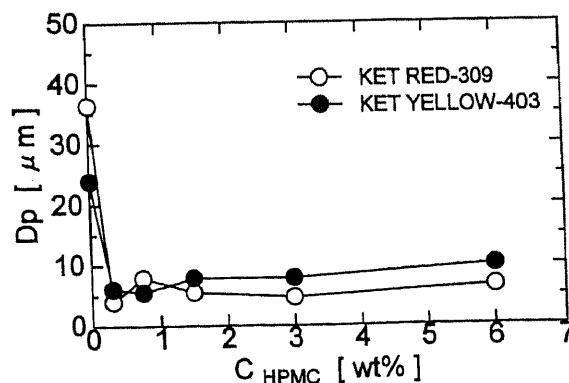


Fig.6 平均粒径におよぼすHPMC濃度の影響
($C_{\text{HPMC}} = 1.5\text{wt}\%$, $C_{\text{pigment}} = 14.3\text{wt}\%$)

について示したものである。図において $C_{\text{HPMC}}=0\text{wt}\%$ 、すなわち HPMC 無添加時は $25\sim 35\mu\text{m}$ 前後の粒子が生成した。これは分散系が不安定であるため、析出した粒子同志が凝集したものと考えられる。しかし、HPMC を添加した場合はその濃度の違いに関わらず、 $5\sim 10\mu\text{m}$ の範囲で粒子が生成した。また、顔料の違いによる粒径の差はほとんど生じなかった。

図 7 に分散安定剤濃度 $C_{\text{HPMC}}=1.5\text{wt}\%$ 、顔料濃度 $C_{\text{pigment}}=14.3\text{wt}\%$ の条件において、PVC に電線被覆材と食品容器を用いた場合について試薬と比較する形で、平均粒径におよぼす PVC 濃度の影響について示した。なお、使用した顔料は KET YELLOW-403 である。食品容器についてはほぼ試薬と類似した傾向を示し、PVC の濃度が増加すると平均粒径も大きくなることが分かった。一方、電線被覆材については、PVC 濃度 $0.6\text{wt}\%$ の添加では $12\mu\text{m}$ を示し、他の PVC とほぼ同じ値であったが、 $1.2\text{wt}\%$ 以上の添加では平均粒径は急激に増大した。電線被覆材は表 1 にも示したように PVC の含有率は少なく、大量の可塑剤や熱安定剤が添加されており、これらが粒子生成の際に凝集を引き起こす原因となったものと考えられる。食品容器については比較的純物も少ないため試薬と同じ傾向を示した。

図 8 は PVC 濃度 $C_{\text{PVC}}=1.2\text{wt}\%$ 、顔料濃度 $C_{\text{pigment}}=14.3\text{wt}\%$ の条件において、各 PVC の平均粒径におよぼす HPMC 濃度の影響について示したものである。なお、これも用いた顔料は KET YELLOW-403 である。図において図 7 同様、試薬と食品容器についてはほぼ類似した傾向を示し、HPMC を添加することによりその濃度の違いに関わらず急激に平均粒径が小さくなる傾向を示した。しかし、電線被覆材については HPMC 濃度を増加させても生成する粒子の平均粒径は $40\mu\text{m}$ で、かつ分布幅の広いものであった。したがって、電線被覆材等の添加物の多い PVC をこのような方法で再利用する場合は、何らかの方法でそれら添加物を除去する必要があると思われる。

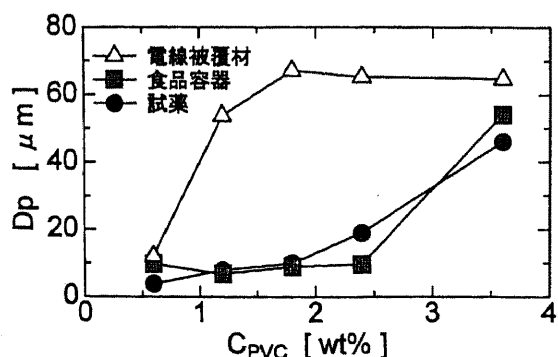


Fig.7 平均粒径におよぼすPVC濃度の影響
($C_{\text{HPMC}}=1.5\text{wt}\%$, $C_{\text{pigment}}=14.3\text{wt}\%$)

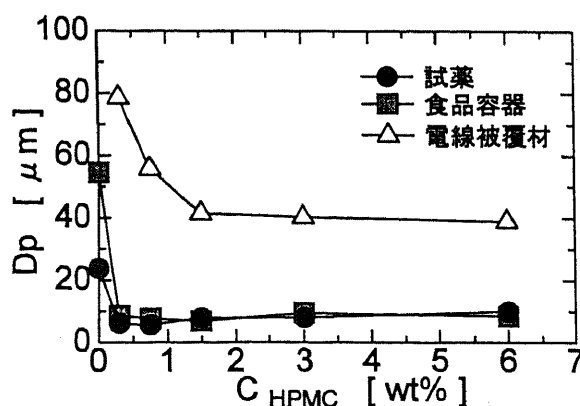
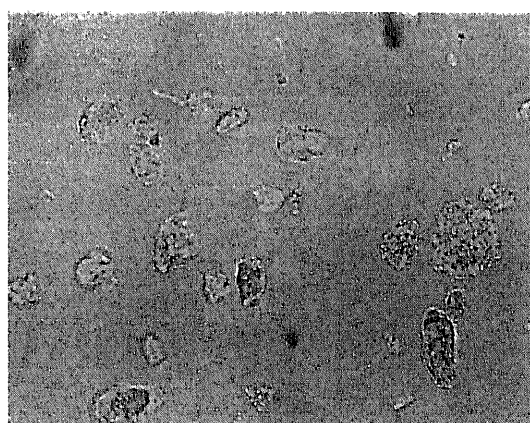


Fig.8 平均粒径におよぼすHPMC濃度の影響
($C_{\text{PVC}}=1.2\text{wt}\%$, $C_{\text{pigment}}=14.3\text{wt}\%$)

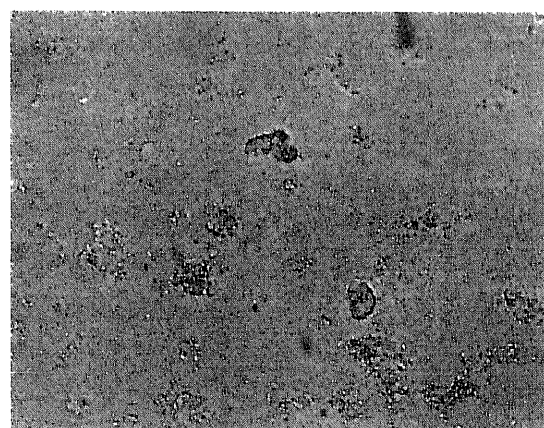
図 9 に分散安定剤濃度 $C_{\text{HPMC}}=1.5\text{wt}\%$ 、PVC 濃度 $C_{\text{PVC}}=1.2\text{wt}\%$ 、顔料濃度 $C_{\text{pigment}}=14.3\text{wt}\%$ の条件において生成した粒子の光学顕微鏡写真を示した。(A)は顔料に KET YELLOW-403、(B)は KET RED-309 をそれぞれ用いたものである。生成した粒子は添加した顔料に関わらず、球形ではなく不定形であった。また、(A)と比較すると(B)の方がわずかながら小さな粒子が生成していることが分かる。これは図 5、図 6 の結果を裏付けている。

図 10 に分散安定剤濃度 $C_{\text{HPMC}}=1.5\text{wt}\%$ 、PVC 濃度 $C_{\text{PVC}}=1.2\text{wt}\%$ 、顔料濃度 $C_{\text{pigment}}=14.3\text{wt}\%$ の条件において生成した粒子の光学顕微鏡写真を示した。いずれの写真も、使用した顔料は KET YELLOW-403 である。(A)はPVCに食品容器、(B)は電線被覆材を使用した写真である。(A)の食品容器は、ほぼ試薬のそれと同じ大きさの粒子が生成しているが、(B)の電線被覆材は凝集した大きな粒子から小さな粒子まで観察され、また顔料を含まない粒子も存在していることが分かる。この理由としては電線被覆材に含まれる無機成分が影響を及ぼしているものと考えられ、PVCに添加されている成分を簡単、安価に除去する方法の検討も必要である。



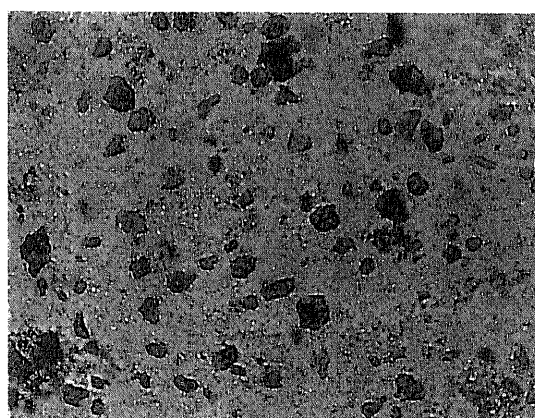
(A) KET YELLOW-403

20 μm



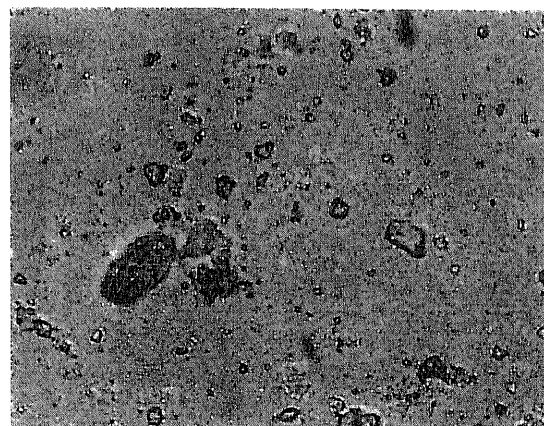
(A) 食品容器

20 μm



(B) KET RED-309

20 μm



(B) 電線被覆材

20 μm

Fig. 9 光学顕微鏡写真

Fig. 10 光学顕微鏡写真

4. ま と め

セミケミカルリサイクル法により、PVCの顔料含有微粒子の調製を試みた。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) PVCに顔料を添加し、ジメチルスルホキシドに溶解させた後、それを析出することで顔料含有複合体微粒子を生成することができた。
- 2) 生成した粒子の粒径は、試薬のPVCを用いた場合は $8\mu\text{m}$ 、食品容器を用いた場合は $7\mu\text{m}$ となり、微粒子の生成が良好に行われた。しかし、電線被覆材を用いた場合、平均粒径は $40\mu\text{m}$ となり、凝集を伴う粒子が数多く観察された。
- 3) 生成した粒子は球形ではなく不定形であった。

今後は、今回の報告において示されなかった生成粒子の粒径制御法、顔料の含有率等について検討することが必要である。