

高分子系廃棄物のリサイクル及びその最終処理に関わる前処理工程の研究

工学院大学 [院] ○村上尚美 工学院大学 木村雄二
工学院大学 矢ヶ崎隆義 工学院大学 [院] 森重之

1. 緒言

高分子系材料は、軽量、耐食、絶縁、断熱などの優れた機能を有し且つ生産性や経済性が高いという利点を持つことから広範囲で多量に用いられている一方、使用寿命を超えた同系廃棄物の量は日々増大しており、これを如何に処理するかが大きな課題となっている。現時点で、高分子系廃棄物のリサイクル処理が十分に行なわれているとは到底いえず、特に塩素系樹脂、難分解性の熱硬化性樹脂及び混雑高分子系廃棄物に至っては殆どの処理が焼却処分や埋め立処分に頼っている現状にある。しかしながら、これらの処理についても、焼却処分についてはダイオキシンの発生等の問題が、また埋め立て処分については処分場の慢性的な不足が生じている。

このような状況に鑑み、塩素系樹脂、難分解性及び混雑高分子系廃棄物等におけるケミカルリサイクル及び同リサイクル残渣の最終処理の促進を目標に、本報ではケミカルリサイクル工程の分解効率の向上等を目的とした前処理について特に検討することとした。

2. 供試材料及び実験方法

2・1 供試材料 熱可塑性樹脂で塩素導入型樹脂である塩化ビニル樹脂 (PVC ($30_w \times 10_l \times 2_t$))、及び熱硬化性樹脂で代表的な FRP であり不飽和ポリエステルを母材とするガラス繊維との複合材料の SMC ($30_w \times 10_l \times 5_t$) とを供試材料とした。因みに、両材とも汎用材であり生産量の高い高分子系材料で、PVC は建築資材や配水管等に、SMC はバスタブや貯水タンク、自動車関連部品等に多用されている。

2・2 前処理実験 前処理に適用した環境条件を下に示す。

- ① 紫外 (UV) 線照射 : 180nm・24hrs, 48hrs
- ② オゾン水浸漬 : 3~4ppm・48hrs, 96hrs, 144hrs
- ③ 紫外線照射+オゾン水浸漬 : 180nm・24hrs, 48hrs+2~4ppm・144hrs

2・3 観察及び分析 前処理による劣化形態等の観察には主としてレーザー顕微鏡等を、劣化部位の分析には TG-DTA、FT-IR を用いこれを実施した。

3. 結果及び考察

3・1 紫外線照射の効果 PVC の UV 線照射材では、UV 線照射表面近傍が緑色に変化した。その部位について FT-IR 分析を実施した結果 C=O 結合の増加が認められた。これは UV 線の照射によって PVC の主鎖が切断され、その部分が酸化したこと、樹脂に含まれる

エステル系の可塑剤が酸化してケトン基が生成されたことを示すものと考えられる。他方 SMC については、Virgin 材と UV 線照射材の FT-IR 曲線の比較から、エステルの C=O 結合が減少し、C=C 結合が増加していることが確認された。これはエステルの C-C 結合が切断され、空気中の水分との反応により、加水分解したためにエステルの C=O 結合が減少したことを示し、更に不飽和ポリエステル架橋部分である C-C 結合が切断され、不飽和ポリエステルの C=C 結合になることにより、架橋密度が低下した結果を含んでいるものと考えられる。

3・2 オゾン水浸漬の効果 TG-DTA 分析よりオゾン水浸漬を施した SMC について、48hrs, 96hrs, 144hrs 浸漬材では Virgin 材と比較して重量減開始温度が増加し、耐熱性の増加が確認された。SMC の TG 分析の結果を Fig.1 に例示する。

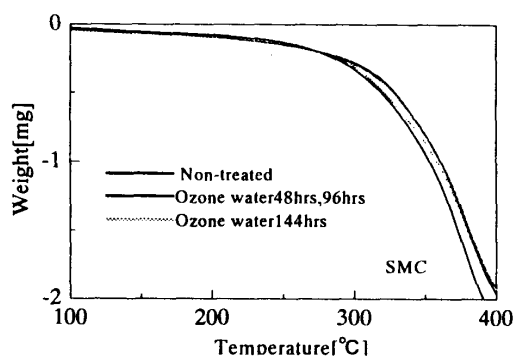


Fig.1 The results of TG analysis.

144hrs 浸漬材については 48hrs, 96hrs 浸漬材と比較すると重量減開始温度は低下していた。レーザー顕微鏡による観察より、144hrs オゾン水浸漬処理を施した PVC, SMC 両材ともに表面に劣化損傷を受けた形態が認められ、特に SMC 材については数 $10\mu\text{m}$ のピットと $40\sim 60\mu\text{m}$ のクラックが確認された。更に 48hrs 浸漬材の FT-IR 分析を実施した結果、C=C 結合が著しく増加し、エステルの C=O 結合の減少が確認された。これは不飽和ポリエステル架橋部分の C-C 結合が切断され不飽和ポリエステルの C=C 結合になり、オゾン水中にエステルが溶出することで樹脂全体の C=C 結合の割合が更に増加し、それが結合エネルギーの増加となり耐熱性の向上をもたらしたものと考えられる。因に 144hrs 浸漬材については先に示した様に劣化が

進んだことで、樹脂全体にわたって結合が切断され、その結果重合度が低下したために耐熱性の低下が生じたのではないかと考えられる。

次に PVC について FT-IR 分析を実施した結果を Fig.2 に示す。

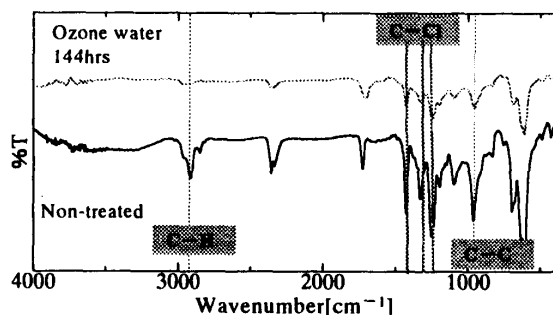


Fig.2 The results of FT-IR(ATR)analysis.

同様の検討を加えることにより、C-C 結合、C-H 結合、C-Cl 結合のピークに減少が確認された。これらよりオゾン水浸漬による PVC 材料中に分解効率の向上をもたらす可能性のある劣化(分解)機構は Fig.3 に示す種々の反応形態をとるものと考えられる。

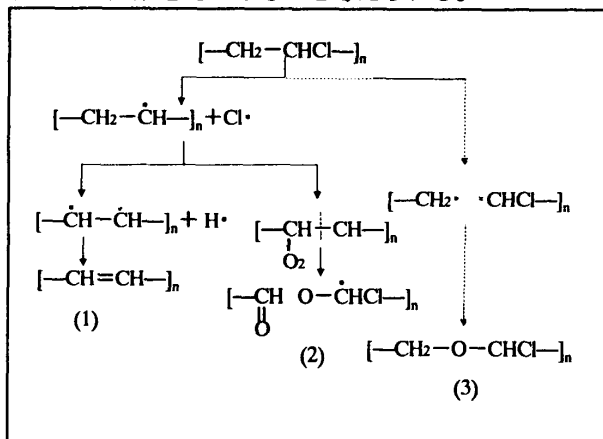


Fig.3 The degradation mechanisms of PVC dipped ozone water.

塩素ラジカルが生成し脱塩素化が生じ、さらに水素ラジカルが生成することにより C=C 結合が出来ることで、結果として C-C 結合のピーク高が減少したものと考えられる。また、オゾン水によって C-H 結合が切断された後、酸化が進行して水素が抜けた部分に酸素が結合し、更に主鎖部分が切断され C=O 結合と、酸素ラジカルがもう一方の炭素部分に結合することによって、C-C 結合が減少する反応も考えられる。あるいは、C-Cl 結合が切断された部分が酸化され、さらに酸化が進行し C=O 結合が生成することにより、C-C 結合ピーク高が減少したものと考えられる。PVC の主鎖部分にオゾン水がアタックし、C-C 結合が切断されラジカルを生成し、O₃ より生成した酸素ラジカルと結合し

て C-O-C となることで C-C 結合が減少したという反応も考えられる。これらの考え得る反応の中で、C-H 結合のピークが大幅に減少していることから、Fig.3 の(3)より(1),(2)の反応の方に優位性があるものと類推される。また、極めて僅かではあるが、C-Cl 結合のピーク高より C-C 結合のピーク高が低いことから、水素ラジカル、塩素ラジカル、共役ジエンが生成する反応 (Fig.3 の(1)) が主反応であり、(2)と(3)の反応は副反応であるとも考えられる。

3・3 紫外線照射+オゾン水浸漬の効果 紫外線照射した後オゾン水浸漬させた試験片の FT-IR 分析を実施した。紫外線照射材との比較より、C-H 結合、C=O 結合のピークに減少が確認された。これにより水素ラジカルの発生がさらに促進され、また主鎖部分である C-C 結合が切断された後、さらに酸化されることにより、あるいは可塑剤であるフタル酸系エステルが酸化され、オゾン水中にわずかに溶出したことにより C=O 結合が減少したと考えられる。TG 分析においても、紫外線照射剤の比較した結果、耐熱性の低下により、低分子量化していることが確認された。

SMC については、FT-IR 分析の結果 C-H 結合ピークに増加が確認された。C-H 結合においては架橋構造の C-C 結合の切断により、C=C 結合が生成され、単結合から二重結合になったことから C-H 結合に変角が生じたことによるものであると考えられる。TG 分析において紫外線照射材と比較した結果、耐熱性は低下し、低分子量化していることが確認された。FE-SEM の結果からも Virgin 材と比較して、SMC は複合材料であり、強化繊維として用いられるガラス繊維に変化は見られず表面には凹凸のあり、樹脂構造に破壊が進行していることが確認された。

4. 結言

紫外線、オゾン水それぞれが高分子の分解効果があることが認められた。また熱可塑性樹脂である PVC 及び、熱硬化性樹脂である SMC とともに、酸化劣化あるいは分解反応が起こり、詳細な反応が明らかとなった。また低分子量化していることも確認された。さらに亜臨界領域下での溶剤溶解による分解効率は前処理により PVC, SMC とともに酸化劣化による低分子量化の加速・促進をもたらすこと認められたことから、ケミカルリサイクル工程に前処理を組み込むことが有効である可能性が確認された。すなわち、様々な樹脂に対して幅広くこれらの前処理が適用できる可能性のあることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 鈴木信夫, “高分子大辞典” (1994) 丸善
- 2) 金丸 競, “高分子破断の化学” (1989) 共立出版