

廃ポリウレタンの分解挙動に関する研究

高温高圧流体技術研究所

朝 日 信 吉

ポリマーのリサイクル技術は、大別してマテリアルリサイクル、サーマルリサイクル、ケミカルリサイクルの3つに分けられる。マテリアルリサイクルは簡便な反面、ポリマーの性状の悪化や被リサイクル物のさらなるリサイクルに問題がある。サーマルリサイクルは非常に汎用性の高い方法であるが、焼却を基本とするため環境への負荷が大きい。ケミカルリサイクルは他の二つのリサイクル技術に比べると、処理コストが高いものの、究極のリサイクル方法であるため、この方法によるリサイクルが強く望まれている。

我々は、最もよく使用されているポリマーの一つである廃ポリウレタンのリサイクルを目的としている。廃ポリウレタンは熱硬化性樹脂の一つであるため成形加工が自由にできず、また、分子中に窒素原子を含むため焼却を行うとCNやNO_xなどの有害ガスが発生する。ポリウレタンの重量生産量はポリマー全生産量の約5% に過ぎないが、ポリウレタン製品の多くが発泡体として供給されるために、体積生産量割合は約30% にも達する。廃ポリウレタンのケミカルリサイクルを行うことは、リサイクルのみならず減容化としての意味も大きい。

【実験結果と考察】

廃ポリウレタンは、東洋ゴム㈱から提供された以下の組成のものをを用いた。

- ・ イソシアネート成分

クルードポリメリック メチレンジフェニルジイソアネート (Cr-MDI)

- ・ ポリオール成分

エチレンジアミンのPOまたはEO付加エーテル

グリセリンのPOまたはEO付加エーテル

フタル酸のDEGまたはEGエステルなど

難燃剤 (燐酸エステル類)

製泡剤 (シリコン系)

触媒 (3級アミン類、鉛など)

- ・ 常圧における廃ポリウレタンの分解

分解が起こる温度の目安を調べるため、窒素雰囲気下において常圧のTG-DTA (熱分析、重量分析) を測定した。その結果から、200℃以上の温度で廃ポリウレ

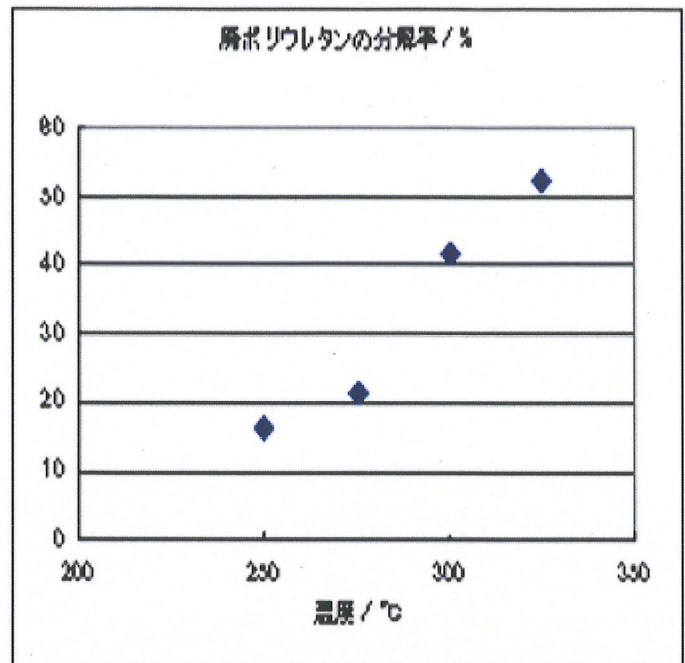
タンの原料への分解が始まることがわかった。

- 廃ポリウレタンの超臨界二酸化炭素による分解（流通式）

セラミック製円筒ろ紙に廃ポリウレタンの粉末を充填し、ポリウレタンの散逸を防ぐためにロックウールで蓋をした。150℃で5時間乾燥させた後、所定の分解温度まで昇温した。一定時間、所定の温度・圧力で保持した後、超臨界二酸化炭素を流して抽出した。重量変化から、分解率を決定した。分解の度合いは、温度が高いほど大きいという結果が得られた。

325℃、20Mpaの条件では分解率が52.5%となった。残存物の形状は、300℃以上で黒い固体となっ

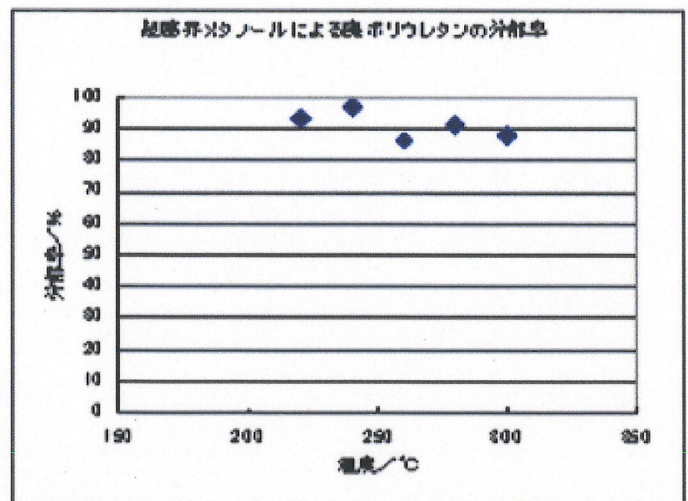
ており、コーキングの起きていることが示唆された。抽出された分解物のFT-IR測定から、ポリオールとアミンが生成していることがわかった。



- 廃ポリウレタンの超臨界メタノールによる分解（バッチ式）

廃ポリウレタンの超臨界メタノールによる分解実験をバッチ式の装置で行った。セラミック製円筒ろ紙に廃ポリウレタンを約5g仕込んでロックウールで蓋をし、80gのメタノールをまんべんなくかけて加えた。系内を100℃の窒素ガス（1Nm³/h）で置換・乾燥した後、バルブをすべて閉じてバッチ条件にして所定の温度まで昇温した。所定の温度に達するまでは2時間を要した。反応容器は、メタノ

ールの自己蒸気圧により、温度に依存して5～15MPaとなった。その温度で保持して2時間反応させ、反応容器を空冷した。重量の変化から求めた分解率を図に示す。分解率は220℃から300℃まで約90% でほぼ一定だった。得られた反応混合物のGC-MS測定を行ったところ、ジイソシアネートとメタノールの1:2付加物であるカーバメイトが少量生成していることがわかった。



【まとめ】

常圧における廃ポリウレタンのTG-DTAの結果から、廃ポリウレタンの熱分解は200℃から起こることがわかった。超臨界二酸化炭素中における熱分解実験では、コーキングのため分解率が52%であった。超臨界メタノールによる分解では、220℃から300℃の温度範囲にわたって高い分解率90%を得た。そして、ジイソシアネート再生に有望なカーバメートの生成が確認された。今後は、組成の単純なポリウレタンや他の組成をもつ廃ポリウレタンの分解を通して、分解条件を最適化する必要があるものと考えられる。