

廃ポリウレタンの超臨界メタノールによるケミカルリサイクル

高温高圧流体技術研究所
朝 日 信 吉

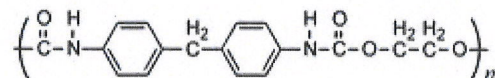
緒 言

ポリマーのリサイクル方法として、マテリアルリサイクル法、サーマルリサイクル法、ケミカルリサイクル法などが知られており、実現が容易なものに関してはいくつか実用化されてきているが、それぞれに長所・短所がある。本研究では、リサイクルが難しいポリマーの一つであるポリウレタン（PUR）を対象とし、ケミカルリサイクルについての研究を行った。

分解実験

1. 分解実験に使用したPUR

- ・モデルPUR（ポリ〔エチレン＝メチレンビス（4－フェニルカーバメート）〕）
それぞれ当モル量のメチレンジフェニルジイソシアネート（MDI）とエチレングリコール（EG）を
4-メチルペンタノン中、115℃、2h反応させることで合成した。MW = 28,000。



- ・市販のPUR（ソフランR）

PURの市販品として、東洋ゴム㈱からソフランRの提供を受けた。ソフランRのポリオール

成分はスクロースベースのポリエーテルポリオール、エチレンジアミンベースのポリエーテル

ポリオールなど多成分からなるが、イソシアネート成分はモノメリックおよびポリメリックMDI

からなる。他に、重量比10%程度まで難燃剤、製泡剤、触媒を含んでいる。

2. 分解実験

- ・モデルPURのメタノールによる分解

34.5mlの容積を持つ、SUS-316L製のチューブ型反応容器に約2gのモデルPURと10gのメタ

ノールを入れ、窒素ガスで内部の空気を置換して密閉した。その反応容器を電気炉中で加熱

することにより、メタノールの臨界状態にした。160℃から260℃の間の所定温度で2h保持し、

反応を行った。反応温度に依存して、容器内の圧力は2MPaから11MPaとなった。反応混合物

は冷却後、アセトンで抽出を行い、アセトン可溶分と残渣に分離した。最初の仕込量と残渣の

重量から、分解率を決定した。

・市販PURのメタノールによる分解

市販PURの分解実験も、モデルPURの場合と同様に行ったが、チューブ反応容器に加えて、

300mlの反応容器を用いた分解実験も行った。結果はどちらの容器においてもほぼ同様で

あった。

分解結果と考察

図1に、PUR分解率の結果を示した。●がモデルPURのメタノールによる分解の分解率、○が市販PURのメタノールによる分解率である。超臨界二酸化炭素による市販PURの熱分解結果も□で示した。図からわかるように、メタノールによるPURの分解は、モデルPURについても市販PURについても、200℃以上の温度範囲で90%以上の高い分解率を与え、熱分解に比較して効率的に分解が行えることを示した。

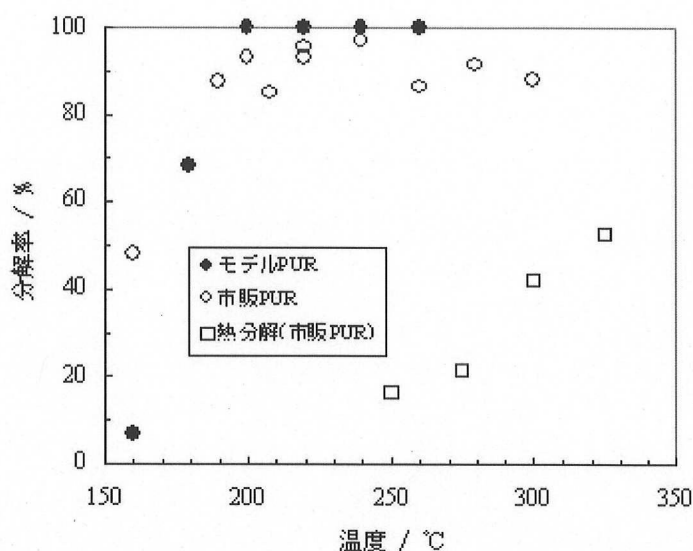


図1. PURのメタノールによる分析結果

GC (FID) 測定結果の一例を図2に示す。(a)は、モデルPUR分解物(200℃)のアセトン抽出分のクロマトグラムであり、(b)市販PUR分解物(200℃)のアセトン抽出分、(c)は合成カーバメートのクロマトグラムである。モデルPUR分解混合物のGC結果(a)から、200℃の分解ではMDIとメタノールの1:2付加物であるカーバメイトが定量的に生成していることがわかった。200℃未満の温度では、残渣は全て未反応のPURで、反応混合物のアセトン抽出分はカーバメートであった。220℃以上での分解では、カーバメート化合物やEGの他に副生成物が生成し、反応温度の上昇とともにその量が多くなった。市販PURについても、同様の傾向が観察された。よって、PURの分解方法として高温のメタノールを用いれば、効率的なケミカルリサイクルを行えることが示唆された。

まとめ

モデル化合物と市販品のPURについて、亜臨界および超臨界メタノールによる分解を

行った。200℃以上の温度で、モデル化合物は完全に分解し、市販PURについても約90%という高い分解率を得た。モデル化合物の分解によって、カーバメート化合物と原料EGが定量的に生成した。市販PURの分解実験においても、カーバメート化合物の生成が確認された。

本研究ではさらに、カーバメート化合物の熱挙動を調べるため、MDIとメタノールからカーバメートを合成し、GC-MS測定、TG-DTA測定を行った。これらの結果から、カーバメートは効率的に熱分解して元のMDIとメタノールを定量的に生成することがわかった。以上の結果から、PURリサイクルに関するプロセスフローを提案した。

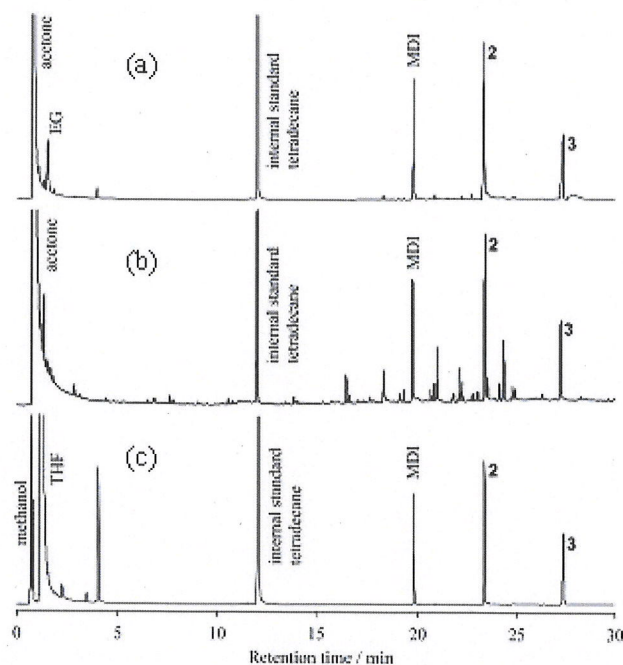


図2. GC(FID)クロマトグラム