

超臨界流体等による廃ポリウレタンリサイクル技術の開発

高温高圧流体技術研究所

朝 日 信 吉

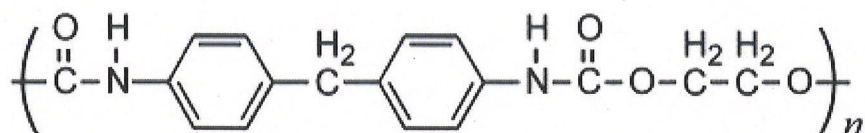
【緒 言】

ポリウレタン（PUR）はイソシアネート成分とポリオール成分の重付加反応によって得られるポリマー（プラスチック）である。用途はクッション材や断熱材、エラストマーなどとして幅広く用いられており、その日本における生産量は、フォームとエラストマーの合計だけでも年間30万トンに達する。PURはリサイクルが難しいポリマーの一つであるため、主にマテリアルリサイクルによって、年間2万トンがリサイクルされている。本研究ではPURを対象としてケミカルリサイクルについての研究を行い、プラスチック粉末のスラリー状混合液を連続処理できる装置を開発した。

【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。



・ 廃PUR（ソフラン®）

PURの廃棄物として、東洋ゴム㈱からソフラン®の提供を受けた。ソフラン®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。

【分解実験】

・ モデルPURと廃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300℃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。図1に、PUR分解率の結果を示す。●がモデルPURのメタノールによる分解の分解率、○が廃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廃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と廃PURの両方について、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。モデルPUR分解混合物のGC結果から、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、分解後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イトであった。220℃以上での分解では、カーバメイト化合物や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。廃PURについても、同様の傾向が観察された。

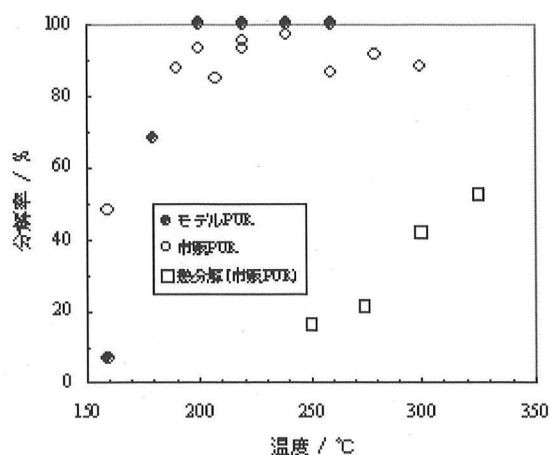


図1. PURのメタノールによる分解結果

ら、分解率を決定した。図1に、PUR分解率の結果を示す。●がモデルPURのメタノールによる分解の分解率、○が廃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廃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と廃PURの両方について、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。モデルPUR分解混合物のGC結果から、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、分解後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イトであった。220℃以上での分解では、カーバメイト化合物や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。廃PURについても、同様の傾向が観察された。

・ モデルPURと廃PURのクレゾールによる分解

300mlの三つ口フラスコにモデルPURを約5g仕込み、窒素気流下、130℃で2時間乾燥させた。p-クレゾールを約60g加えて還流管を取り付け、窒素気流下、所定の温度まで昇温し、その後、4時間保持して反応させた。反応終了後、冷却すると固体が析出してきた。クレゾールを真空蒸留によってエバポレートし、固体を得た。その固体をTHF可溶分と残渣に分けた。GC結果とGPCの結果から、THF可溶分はMDIのクレゾールブロック化物であり、残渣はクレゾールによって変化を受けていないポリウレタンであることがわかった。分解率の結果を図2に示す。この結果から、p-クレゾールはメタノールに比べて、より低い温度での分解が可能であることがわかった。

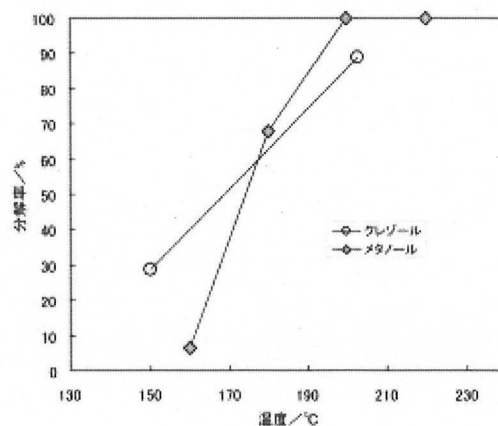


図2. 分解溶媒の違いによる、モデルPURの分解率比較

廃PURについても、同様にクレゾール分解を行った。図3の結果から、分解率はモデルPURに比べると高いことがわかった。これは、廃PURに配合されている触媒によるものと考えられた。

【まとめ】

モデル化合物と廃棄物PURについて、超臨界メタノールおよびクレゾールによる分解を行った。どちらの分解溶媒によっても、PURの分解を効率的に行うことができた。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のエチレングリコールが定量的に生成し、分離・回収を行うことができた。廃PURの分解実験においては、約90%という高い分解率を得ており、イソシアネート由来化合物の生成が確認された。カーバメートは容易に熱分解して元のカーバメート原料をを定量的に生成することがわかった。以上の結果から、廃PURリサイクルに関するプロセスフローを提案し、実用化実現のための連続分解処理装置を開発した。

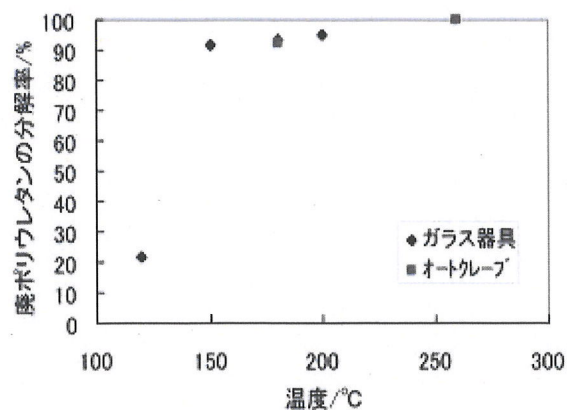


図3. 廃PUR分解率（クレゾール分解）