

有機アミンによる縮合系高分子の分解とその再利用

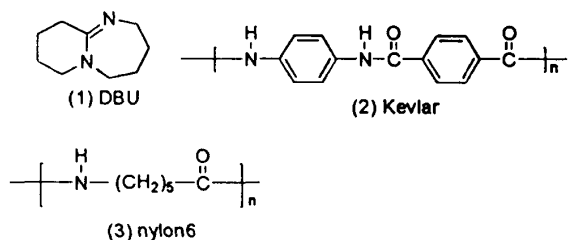
Decomposition Reactions for Recycling of Condensation Polymers by Organic amines

9630113 木村理恵 Rie Kimura

生活材料化学研究室 指導教官 小川昭二郎

【目的】

本研究室では、ポリエチレンテレフタレート (PET) を強塩基性の有機アミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU) (1) を触媒に用い、エチレングリコール分解法でテレフタル酸ビスヒドロキシエチル(BHET)に分解することに成功した。このことから DBU は PET 以外のポリマーを分解する際の触媒としても有効なのではないかという見解に達した。従って本研究では DBU を触媒として用いて、「鋼鉄より強い夢の新繊維」と呼ばれているパラ系アラミド (全芳香族ポリアミド) 繊維のケブラー (2)、合成繊維として馴染みの深いポリアミド系繊維の 6-ナイロン (3) 着目し、分解について検討した。



【実験 I】ケブラーの分解

-実験方法-

- | | |
|------------------|-----------------|
| ● ケブラー | 2.38g (0.01mol) |
| ● エチレングリコール (EG) | 100ml |
| ● DBU | 1.52g (0.01mol) |

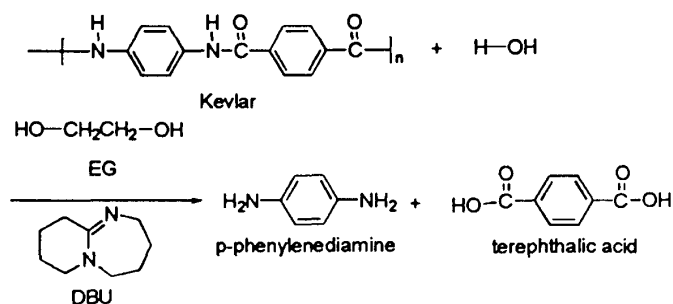
①上記を 200ml 四つ口フラスコに入れ、攪拌器で攪拌しながら、窒素下で 180℃ 7 時間加熱を行い、上澄み液を採取した。

②①で行った実験の後、さらに H₂O 1ml を加え、攪拌器で攪拌しながら窒素下で 150℃ 6 時間加熱を行い、上澄み液を採取した。

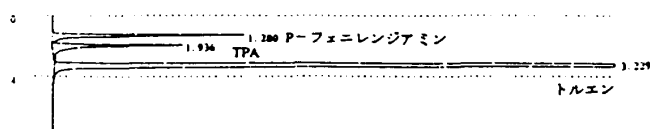
③①②で採取した上澄み液を溶媒 (メタノール : H₂O = 100 : 20) で希釈し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で測定を行った。

-実験結果・考察-

①②の過程を踏んでもケブラーの分解を肉眼で確認することはできなかった。しかし①②の HPLC 結果を比較してみると①ではケブラーは分解されていなかったが、②では2本のピークが確認された。ピークの同定を行ったところ、ケブラーが分解されて得られた p-フェニレンジアミンとケブラーと水が反応して得られたテレフタル酸であることがわかった。このことからケブラーに関しては DBU を触媒として使用する際、「水」の存在が必要であることがわかった。



上澄み液の HPLC



*トルエンは内部標準物質。

【実験Ⅱ】6-ナイロンの分解

-実験方法-

- | | |
|-----------------|------------------|
| ● 6-ナイロン | 0.113g(0.001mol) |
| ● エチレングリコール(EG) | 10ml |
| ● DBU | 0.154g(0.001mol) |

上記の試薬・試料を試験管に入れ、①ナイロンが溶解した時点、②溶解後 180℃まで温度を上げ、3時間加熱、③同様に8時間加熱、の3条件でそれぞれ H₂O 1ml 加えたものと加えないものと計6種類の実験を窒素下で行った。又、③の条件では DBU の量を 10 倍に増やしたのも同様に実験を行った。

-実験結果・考察-

6-ナイロン:DBU=1:1 の実験では6-ナイロンは一度 EG に溶けるものの温度が下がるとすぐにポリマーの状態で見出し、分解はされていなかった。しかし 6-ナイロン:DBU=1:10 の実験を行ったところ、水の有無に関わらずナイロンの析出は見られなかった。そこで薄層クロマトグラフィー(TLC)で分析を行ったところ、それぞれ生成物が確認された。また、水の存在の有無で生成物が異なることも確認された。

【実験Ⅲ】ナイロン/綿の分離

-実験方法-

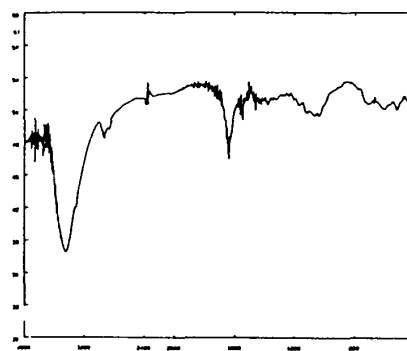
- | | |
|-----------------|--------|
| ● 6-ナイロン | 0.224g |
| ● 綿 | 0.224g |
| ● エチレングリコール(EG) | 10ml |

①上記の試薬・試料を試験管に入れ、窒素下で 180℃5 時間加熱を行った。

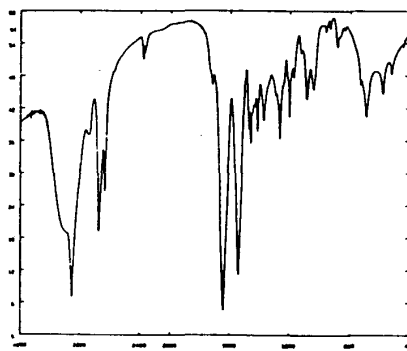
- ②熱ろ過で、残存物と溶液を分離させた。
- ③一日放置し、析出した固体の減圧ろ過を行った。
- ④析出物を真空乾燥させた。
- ⑤残存物(1)と EG からの析出物(2)の赤外線吸収スペクトル(IR)を測定した。

-実験結果-

(1)残存物の IR



(2)EG からの析出物の IR



IR スペクトルの結果から残存物は綿、EG からの析出物は 6-ナイロンであることが確認され、ナイロンと綿の分離が可能であることが分かった。収率についてもほぼ 100%であった。このことから混紡繊維での分離も期待できる。

【今後の課題】

- 6-ナイロンの実験を参考にし、DBU の量を増やして、ケブラーの分解の再度検討。
- 6-ナイロンが分解されてできた生成物の定性・定量分析。