

高分子材料のケミカルリサイクルに関する研究

Study on Chemical Recycling of Polymer Materials

生活工学講座 9530108 小池未恵

【目的】

近年、地球環境保全と資源・エネルギーの有効利用への社会的関心が高まるにつれて、廃棄物の適正処理、リサイクルによる再資源化などの研究開発が急務となっている。

本研究室では、ポリエチレンテレフタレート (PET)(1)を用いて、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) (2) を触媒とし、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)(3) に分解することに成功した。DBU は、他の塩基性触媒に比べ、純度の高い最終生成物の析出が可能であること、また溶媒による副生成物の生成を抑制することも可能であることがわかった。また、PET に対しモル比で 0.26 倍で 180°C の熱を加えることにより PET を完全に分解できることもわかった。

さらに、PET から分解された BHET は、工業的に主流となっているメタノール分解法により生成されたテレフタル酸ジメチル (DMT) や、加水分解法により生成されるテレフタル酸 (TPA) に比べ、PET の原料として再生時にそのまま利用できるため、より有効であると考えられる。すなわち、DBU は PET 分解・再利用システムの構築に適した触媒になりうると期待される。

本研究では、主として高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて、DBU の触媒効果によるエチレングリコール分解法の PET 全分解過程について定量的に検討した。

【実験】

100ml 容器に PET ペレット (3mm × 3mm) 10.0 g (5.2×10^{-2} mol), エチレングリコール (EG) 100ml, DBU 2.0g (1.3×10^{-2} mol) を入れ、攪拌器で攪拌しながら加熱した。温度を 100°C, 130°C, 150°C, 180°C 下で実験を行い測定開

始から 20 分まで 5 分間隔、その後 10 分間隔で 120 分まで 1ml ずつ反応液を採取した。この過程を実験 I とする。次に、実験 I と同じ試料条件で温度を 180°C に保ち、測定開始から 30 分間隔で 0.2ml ずつ反応液を採取し、肉眼で PET ペレットを観察できなくなった時から一時間後を実験終了点とした (実験 II)。実験 I, 実験 II の反応は窒素下で行った。採取した反応液を HPLC 測定し、内部標準法を用いて定量した。内部標準物質はトルエンとした。カラムは ODS カラムを使用した。

【結果と考察】

実験 I から、本実験条件では 180°C の熱を加える必要があることがわかった。そこで、実験 II を 180°C 下で行った。

実験 II において、PET ペレットは測定開始後 165 分で完全に肉眼で観察できなくなった。実験終了 (240 分) 後、析出した BHET の結晶重量は 7.12g であった。PET の分解過程から採取した 0.2ml 反応液中の BHET 含有量を、BHET の検量線から内部標準法で求めた。分解実験過程での BHET 濃度変化を Fig.1 に示した。BHET への分解は、測定開始後 90 分までに急速に行われ、その後、微量分解へと移行していることがわかった。測定開始から 240 分の反応液中の BHET 濃度は 0.406 mol/l であった。従って、収率は 78.03% であった。

反応液のクロマトグラムに最終生成物である BHET とは考えられない未知物質のピークが検出された (Fig.3)。保持時間によりこのピークは TPA(4) であることがわかった。これを、内部標準法を用いて定量的に検討した。実験過程において、終始、一定量が反応液に含有して

有した H₂O によって PET が加水分解され、TPA が生成したと考えられる。最近、PET の加水分解法は研究が進められている。しかし、触媒に高濃度の硫酸を用いて行われる場合、容器腐食、環境への影響など根本的な問題がある。また、触媒に NaOH や Na₂CO₃ などの金属塩触媒を用いた場合、カルボキシル基に対し

て等量の酸を要したり、ジエチレングリコールの副生を伴うなどの問題があり、最適な触媒は得られていない。従って、DBU を用いることでこれらの問題が緩和されることはいうまでもなく、今後の研究開発が期待できる。

(指導教官 小川昭二郎)

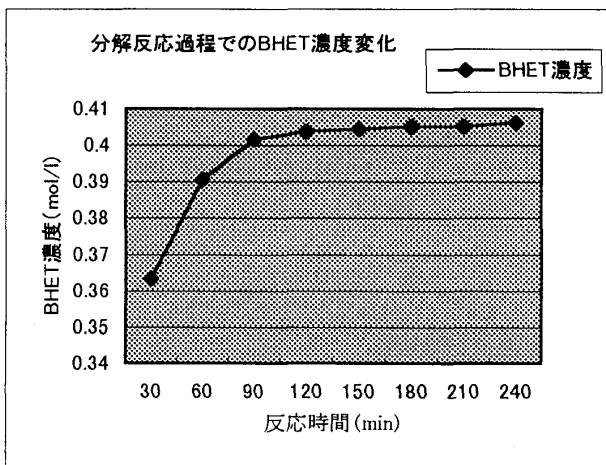
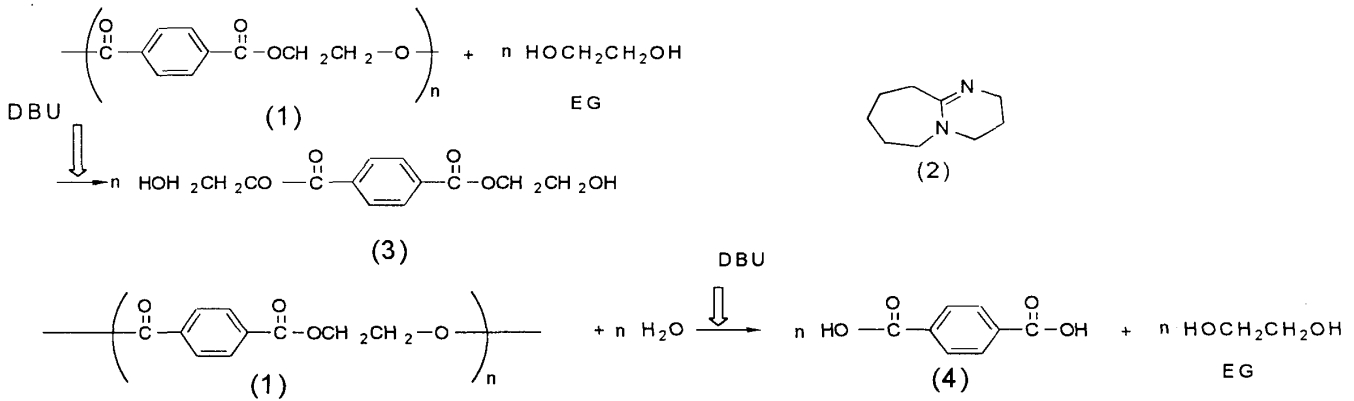


Fig.1 分解反応過程でのBHET濃度変化

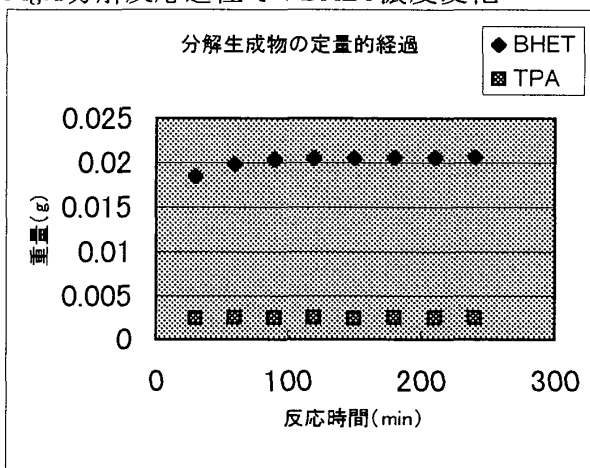


Fig.2 反応液0.2ml中に含有される分解生成物の定量的経過

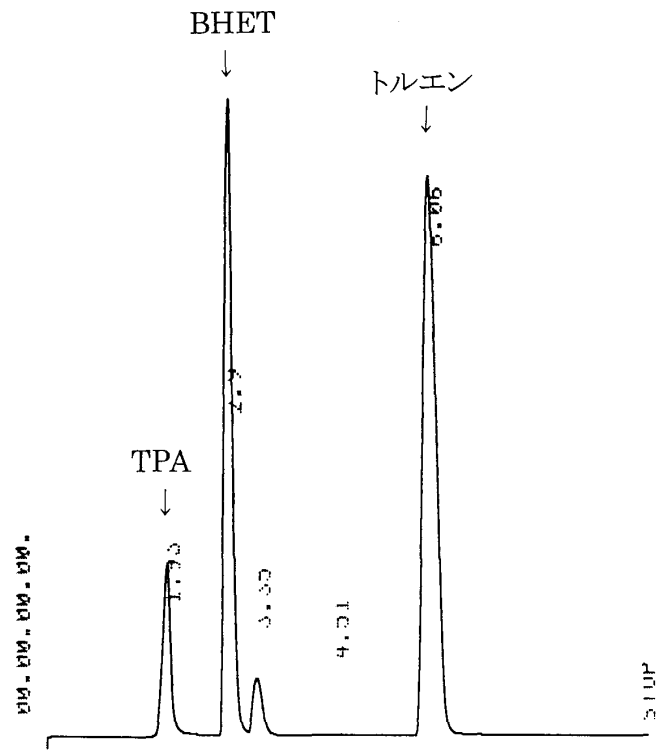


Fig.3 実験Ⅱ反応液(240分)のクロマトグラム