

繊維及び繊維強化プラスチック材料のリサイクルに関する研究

— ポリエステル繊維のケミカルリサイクルに関する研究 —

生産システム課
製品科学課

早苗徳光 西田公信
金丸亮二 高松周一

1. 緒言

近年、様々な製品分野において、リサイクル・再資源化が叫ばれている。繊維製品に関しては、綿製品のウエスへの再利用、ウール製品からの自動車用不織布製造など、マテリアルリサイクルの実績がある。一方、ケミカルリサイクルによるモノマー化技術に関しては、技術的にはかなり確立されているものの、バージン原料とのコスト差や純度などの兼ね合いから、ナイロン 6 繊維以外は商業ベースに乗せられていないのが現状である。

10 年程前から、ケミカルリサイクル技術の一つとして、超臨界流体などに代表される高温高压流体下での有機物分解技術が注目され、活発に研究されている。しかしながら、この技術は高压装置やエネルギー消費の面から、一般的にコスト高が難点と考えられている。そこで本研究では、ポリエステルを高温高压下メタノリシスに関して、より効率的な分解条件を検討したので報告する。

2. 実験方法

[試料]

ポリエステルとして、ペレット形状のポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)を用いた。

溶媒として、試薬のメタノール(MeOH)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、およびエチレングリコール(EG)をそのまま用いた。

[装置・条件・操作]

処理装置としては、反応容器には内容積約 15 ml のバッチ式ステンレス製容器(swaglock)を用い、加熱にはソルトバスを用いた。

処理条件は、温度 180 ~ 220 °C、反応容器への溶媒充填量 10 ml (内容積の 2/3)、PET 投入量 0.06g、処理時間 30 ~ 600 min とした。

操作は、反応容器内に PET と溶媒を充填し、残存空気をアルゴンガスにて置換したのち密栓し、所定の温度に加熱したソルトバス中へ投入、一定時間経過後取り出して水浴中で急冷した。

また、溶媒は各々単独、あるいは一定の体積割合で混合して使用した。

[評価]

PET 投入重量に対する処理後の残存ポリマー・オリゴマー成分の重量割合を PET 残存率(%)とし、分解性評価の目安とした。

また、分解生成物等について、FT-IR、GC-MS を用いて定性、評価を行った。

3. 結果及び考察

3-1 メタノールによる分解性

高温高压 MeOH による PET の分解性について、EG の場合と比較を行った。図 1 に、処理温度 200 °C における処理時間と PET 残存率の関係を示す。図より、MeOH の場合には、EG に比較して分解に要する時間が非常に少ないことが明らかで、分解溶媒として優れていることが理解できる。

そこで、MeOH を溶媒に用い、処理温度の分解性への影響について検討した。図 2 より、処理温度の上昇により分解時間が短縮されることがわかる。FT-IR により、MeOH 中に溶解している分解生成物を分析したところ、いずれの条件下でも目的物質であるテレフタル酸ジメチル(DMT)がほとんどであることが確認できた。また、分解過程の PET は、200 °C 以下ではペレット形状を保ちながら表面から分解しているが、220 °C では通常の融点以下であるのも関わらず熔融状態であった。このことから、分解時間の短縮を図るには、MeOH 以上に融点降下を誘発させたり、PET を膨潤・溶解させる溶媒の添加が効果があるのではないかと考え、MeOH に DMF を一定割合(体積比)で混合させることにより、分解時間の短縮を試みた。

図 3 に、処理温度 200 °C、処理時間 30min における DMF 混合系の PET 残存率を示す。DMF の混合割合が増加するに従い PET 残存率は急激に低下するが、混合割合が 70vol%以上になると、逆に残存率が急増することが明らかとなった。これら各条件において溶媒中の分解生成物を FT-IR にて評価したところ、DMF 混合割合が 60 vol%以下では、DMT の生成が確認できたが、70vol%以上では DMT はごくわずしか検出されず、PET オリゴマーが主成分となるこ

とがわかった。また、DMF 混合割合 60vol%以下でも、DMT 以外に副生成物としてアンモニウム塩と思われるものがかなり生成していることがわかった。さらに、いずれの溶液も強いアンモニア臭を発生したことから、DMF 自身も MeOH により分解されていることが示唆された。

そこで、DMF 混合割合が 20vol%で、処理時間 30～90 min の場合の溶液中の溶解成分を比較したところ、処理時間が長くなるに従い、DMT の割合が低下しアンモニウム塩と思われる物質が増加していくことがわかった。

これらのことから、DMF には分解反応を促進させる効果があるが、それは PET の融点を低下させる作用と同時に、自身の分解で生成したジメチルアミン等による触媒的な作用によるものと考えられる。従って、DMF による分解処理の高速化を図るためには、消費エネルギーと DMF 混合割合、DMT 収率の最適化を図るとともに、塩の生成を抑制する技術、あるいは生成した塩を容易にテレフタル酸や DMT へ変換する技術が必要となる。

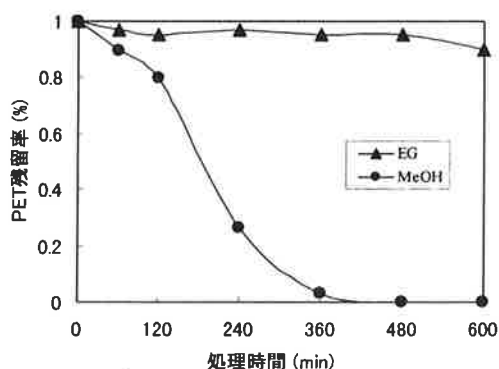


図1 処理時間と PET 残存率の関係(at 200)

4. まとめ

PET のメタノリシスにおいて、DMF を混合することにより、分解反応を高速化する可能性を見出した。今後は、処理条件の適正化と副生成物への対応方法の検討を行い、より一層、反応の高速・低温化を図っていきたい考えている。

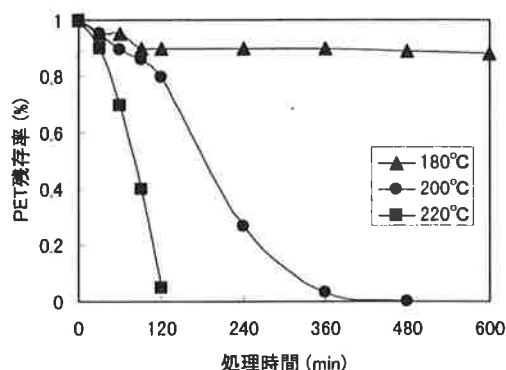


図2 各温度での処理時間と PET 残存率の関係

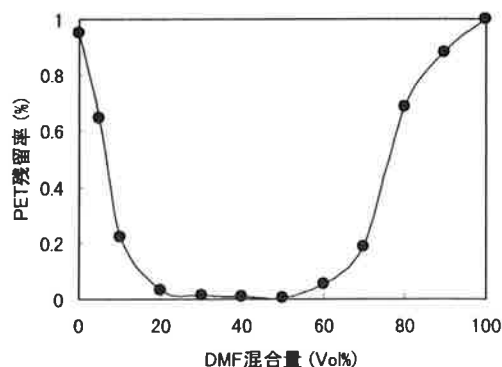


図3 DMF 混合量と PET 残存率の関係 (at 200 °C、30 min)

キーワード：ケミカルリサイクル，メタノリシス，ポリエステル，メタノール，DMF

— Study on Chemical-recycling Technique of Polyester Fiber —

Norimitsu SANAE Masanobu NISHIDA
Ryoji KANAMARU Shuichi TAKAMATSU

Depolymerization of polyethylene terephthalate fiber by treatment with a mixed solution of methanol and NN-dimethylformamide (DMF), in the temperature range, 180 and 220 °C, was carried out. As a result, we found that the reaction time was extremely short in the mixed solution, compared with in the solvent only methanol.