

繊維及び繊維強化複合材料のリサイクルに関する研究

— ポリエステル及びナイロン6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

繊維製品の分野においてもリサイクル技術の開発は非常に活発に行われているが、近年では超臨界流体を用いたケミカルリサイクルが注目されている。このリサイクルプロセスは、触媒を使用することなく、ポリエステルやナイロンなどをモノマーにまで分解することが可能であるという非常に合理的なものである。しかし、高温高圧下での反応であることが、実用化の障害となっている。

そこで本研究では、ポリエステルのメタノリシスとナイロン6の加水分解について、触媒を用いた、より穏和な反応条件を見出すことを目的とし検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

[試料]

ポリエステル(PET)、ナイロン6(PA6)ともに、ペレット形状の樹脂を用いた。

溶媒については、メタノール(MeOH)は試薬をそのまま用い、水は蒸留水を脱気処理して用いた。

触媒は、試薬をそのまま用いた。

[条件・操作]

PETのメタノリシスでは、PETは0.24g(繰り返しユニットを1分子として換算すると 1.25×10^{-3} mol)、MeOHは10m³、触媒はPETの換算 mol 数に対して mol 比で0.2、2.0(触媒添加比とする)添加した。処理温度は160~200℃、処理時間は30 minとした。

PA6の加水分解は、PA6を0.16g、水を10m³、触媒は濃度が5%となるよう添加した。処理温度は200℃、処理時間は60 minとした。

操作は、上記試料を内容積約18³のバッチ式ステンレス製容器に充填し、Arガス置換して密封、ソルトバス中へ投入し、所定時間経過後水浴中で急冷した。そして、容器内の反応物質に過剰の溶媒を加えて生成物を十分に溶解させた後、未溶解分をろ過、分離した。PETの場合は未溶解分をさらに水により洗浄して触媒等を除去した。

[評価]

樹脂投入量に対する残留樹脂の重量割合を残存率として分解反応性を評価した。また、反応生成物等についてGC-MS、FT-IR等を用いて定性を行った。

3. 結果及び考察

3-1 ポリエステルのメタノリシス

PETのメタノリシスにおいて、どのような触媒が効果的であるのか検討を行った。触媒として、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属の化合物数種類を用い、触媒添加比0.2、処理温度200℃、処理時間30minの条件下でのPET残存率を比較した。その結果を図1に示す。(DST:テレフタル酸2ナトリウム塩、PMT:テレフタル酸モノメチルカリウム) PMT、及び K_2CO_3 を用いたときにはPETが残存しておらず、効果が高いという結果が得られた。

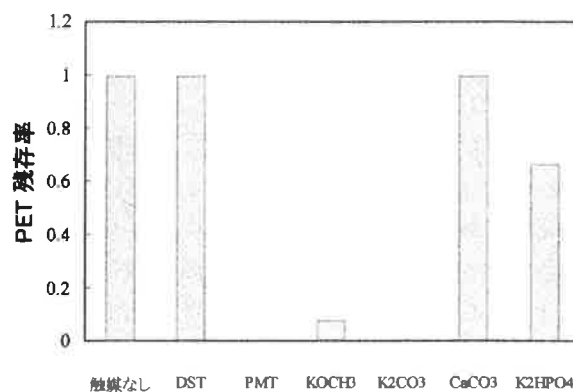


図1 各種触媒添加によるPETの分解性

そこで、この2種を用いて、より低温条件下での分解性を検討した。反応条件は、触媒添加比0.2、及び0.5、処理時間30minとした。その結果を図2に示す。いずれの触媒を用いた場合でも、処理温度が高いほど分解が早く進む傾向が見られ、分解はかなり温度に依存していることがわかる。残存したPETを観察してみると、処理温度160~170℃の場合は、元々のペレット形状を保っていることから、分解はほぼペレットの表面でのみで起こっていると考えられる。しかし、処理温度が180℃以上では、ペレットに細かな亀裂が入り、非常に脆い状態となっていることから、MeOHの膨潤作用により、ペレット表面だけでなく内部でも反応が起こり、分解が加速的に進むものと考えられる。このことから、より低温で分解を促進させる方法の一つとして、PETの粒径を小さくしたり、別途PETを膨潤させる溶媒等を添加することで、MeOHや触媒と接触する表面積を増やしてや

ることが考えられる。

また、それぞれの触媒の特性を比較してみると、PMT は添加比が増加しても PET 残存率にはほとんど影響がなく、これ以上の反応促進が期待できないのに対し、 K_2CO_3 は触媒としての効果が高い上に、添加比の増加に伴い PET 残存率は低下する傾向が見られる。よって、 K_2CO_3 の添加比を増やすことにより、さらに反応を促進できる可能性がある。

そこで、 K_2CO_3 の添加比を 1.0、2.0 に増加させた場合についても検討を行った。その結果を図 3 に示す。やはり、添加比が増加する程、PET 残留率は低下することがわかった。ただし、PET 残存率がゼロになるのは 180 °C で変わらないこと、及び添加比の増加に伴う PET 残存率の低下がそれほど大きくないことから、添加比は 0.5 ~ 1.0 程度が適切な範囲ではないかと思われる。添加比 0.5、処理温度 160 °C で反応させた場合でも、60min 以内で PET 残存率がゼロになることが確認できており、十分に効率的な反応条件であると考ええる。

3-1 ナイロン 6 の加水分解

PA6 の加水分解において、どのような触媒が効果的であるのか検討を行った。触媒としては、酢酸、クエン酸等の酸類、及びアンモニア、炭酸カリウム等のアルカリ類を用いた。また、現在、商業的に行われている PA6 の分解ではリン酸が使用されていることから、リン酸を用いた場合を比較対象の基準とした。

その結果、酸類を用いた場合には分解が起こったものの、いずれの触媒でも、リン酸を用いた場合の PA6 残存率(約 0.15)と同等以上にはならず、残念ながら良好な触媒を見出すことはできなかった。

4. まとめ

PET のメタノリシスにおいて、数種類の触媒を用いて検討したところ、 K_2CO_3 を用いた場合に分解反応が促進され、より低温での処理が可能であることが見い出せた。また、PA6 の加水分解においては、残念ながらよい結果が得られなかった。今後は、触媒以外にも PET を膨潤させるような溶媒等の添加により、さらに効率的な反応条件を確立していきたいと考えている。

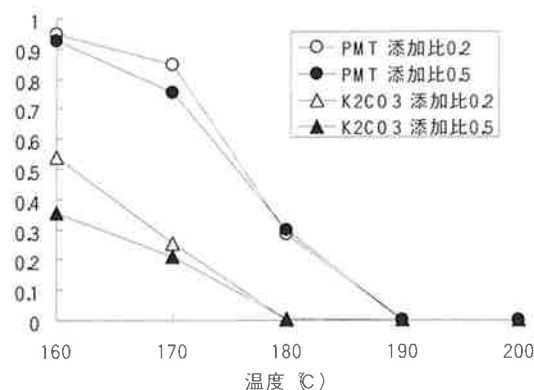


図 2 PMT 及び K_2CO_3 添加による PET の分解性

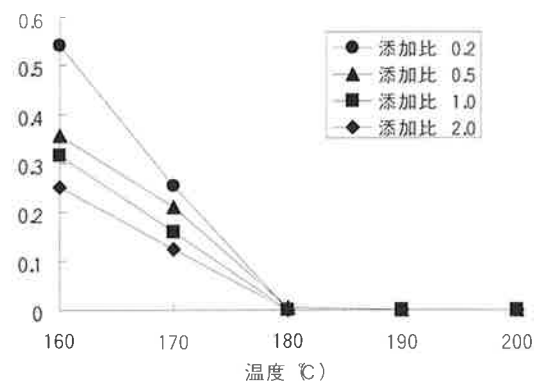


図 3 K_2CO_3 添加比の PET 分解性への影響

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，炭酸カリウム

— Study on Chemical-recycling Technique of Polyester and Nylon6 Fiber —

Masanobu NISHIDA Norimitsu SANAE
Ryoji KANAMARU Shuichi TAKAMATSU

Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) and hydrolysis of nylon6 (PA6) using catalysts at temperatures 160 to 200 °C, were carried out. As a result, we found that methanolysis of PET proceeded efficiently using potassium carbonate as the catalyst. However, we could not find the effective catalyst for hydrolysis of PA6.