

1-7 超臨界二酸化炭素中での二酸化窒素を用いた ナイロンのケミカルリサイクル

(帝京大理工) ○柳原 尚久*・阿部 奈緒人・(宇都宮大工) 葭田 真昭

概要

エンジニアリングプラスチックや衣類として幅広く利用されているナイロンは、その機械的強度や化学的安定性のため、ケミカルリサイクルが難しいとされている。そこで今回、超臨界二酸化炭素 (scCO₂) の溶媒特性と二酸化窒素 (NO₂) の酸化力に着目し、ナイロンの酸化分解を試みた。その結果、ナイロン試料 0.5 g に対して、2.0 g の NO₂ を用い、140 °C で 10 MPa、1 h という比較的温和な反応条件下で、ナイロンが容易に酸化分解され、コハク酸、グルタル酸ならびにアジピン酸が高収率で得られることが分かった。生成されるジカルボン酸の割合は種々のナイロンによって多少異なるが、ナイロンから有用な工業化学原料である低級脂肪族ジカルボン酸が回収されることを見出した本研究の成果は、ナイロンの新規ケミカルリサイクル法を示唆するものである。

序 論

環境調和型工業プロセスとしての超臨界二酸化炭素 (scCO₂) 利用技術には、二酸化炭素排出削減、省エネルギー等、資源と環境の保護を実現できる可能性がある¹。さらに、scCO₂ は拡散性ならびに浸透性に優れた特徴を示すことが知られているため、有機溶媒に替わる新たな反応媒体と位置づけられている。

プラスチックの使用は年々、多様化、増加の一途をたどり、それに伴う廃プラスチックの処理の問題も深刻化しつつあるが、そのほとんどが単純焼却処理や埋め立て処理されているのが現状である^{2,3}。一般に、廃棄物のリサイクルは、素材のまま再利用するマテリアルリサイクル、焼却後エネルギーを回収するサーマルリサイクル、燃料や化学原料に変換するケミカルリサイクルの3つに大別される。マテリアルリサイクルは製品の品質劣化、サーマルリサイクルでは燃焼時に発生する有毒ガス等々の解決すべき問題を抱えている。一方、ケミカルリサイクルは応用される素材が限定されており、3つのリサイクル法のなかでは最も立ち遅れている分野である⁴。

今回我々は、地球に優しい新規溶媒として優れた溶媒特性をもつ scCO₂ を溶媒とし、酸化剤に二酸化窒素 (NO₂) を用いて、種々のナイロンの酸化分解を行ないナイロンのケミカルリサイクルを試みた。

実験方法

市販のナイロン試料を 50 ml ステンレス製オートクレーブ中に量りとり、液体 NO₂ ならびに液体存在 CO₂ を順次導入し、所定の超臨界条件で反応させた。生成物を ¹H-NMR により同定し、さらに、その一部をジアゾメタンでエステル化後、ガスクロマトグラフィー (GLC) により定量した。また、反応温度、圧力ならびに NO₂ の量、反応時間等を系統的に変化させ、これらの諸条件が生成物の収量に与える影響を詳細に検討した。

結果と考察

NO₂ 存在下 scCO₂ 中で各種ナイロンの酸化分解を行ない、その生成物を ¹H-NMR で同定したところ、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸のみが生成されていることが分かった。

ナイロン-6,6 を代表例として用い、反応条件がどのように酸化分解生成物の収率に影響を及ぼ

*E-mail: yanagi@koala.mse.teikyo-u.ac.jp; Tel: 028-627-7204 (direct).

すのかを詳細に検討した。Fig. 1には、その収率の温度依存性が示されている。反応温度が高くなるにつれて、全体の収率が徐々に増え、同時にコハク酸の収率も高くなる傾向にあることが判明した。その他の条件として、反応時間、反応圧力ならびに NO₂ の使用量を検討した。その結果、反応時間が長くなるほど、また NO₂ 量が増えるほど、収率に占めるアジピン酸の割合が急激に減少し、コハク酸のそれが増大することが分かった。さらに、収率とジカルボン酸の割合はほとんど圧力に依存しないことが判明した。一方、試料質量 0.5 g (モノマー単位で約 2 mmol) に対して、NO₂ 量を 2 g (約 40 mmol) 用いたときに、最高収率が得られるという結果が得られた。

以上の結果から、温度ならびに NO₂ 量が高いほど、さらに反応時間が長いほど、NO₂ に起因するラジカル反応が促進され、反応物のみならず生成物自身も分解されていることが示唆される。

ナイロン-6,6 で最高収率が得られた反応条件 (140 °C; 1h, 10 MPa; NO₂ 量 : 2.0 g) を他のナイロンに適用し、その収率ならびにジカルボン酸の割合を比較検討した。その結果を Fig. 2 に示す。ナイロン-4,6 を除く、縮重合系ナイロンではアジピン酸が酸化分解生成物の主成分で、開環重合系ナイロンではコハク酸、グルタル酸が主成分であった。さらに、ナイロン-4,6 の場合、コハク酸の生成量が非常に多いという興味ある結果が明らかになった。A. Sen らも酸素存在下、一酸化窒素により各種高分子のケミカルリサイクルに成功している⁵。彼らは、170 °C; 16h; NO, 0.28 MPa; O₂, 0.69 MPa; O₂, 3.17 MPa の反応条件下、ナイロン-6,6 の質量に対して約 30% に相当するジカルボン酸総量を得ているが、この量は本研究の約半分に過ぎない。

各種ナイロンによって分解生成物の割合が異なるのは、各々の異なった繰り返し単位によるものであり、NO₂ に起因する最初の酸化的ラジカル開裂が優先的にアミド結合のアミノ基部位で起こり、カルボン酸が生成されるためであると推測される。このようにして得られたカルボン酸からさらに炭素数の少ないジカルボン酸が生成される機構は、A. Sen らによって提唱されているように⁵、最初にできたジカルボン酸のカルボキシラジカルから脱二酸化炭素されて生じるアルキルラジカルを経て、逐次的にラジカル酸化反応が進行するためと考えられる。

NO₂ 存在下 scCO₂ 中で各種ナイロンが効率良く酸化分解され、高収率で脂肪族ジカルボン酸が得られることを実証した本研究の成果は、他の高分子にも応用できる可能性もあり、新規ケミカルリサイクル法を示唆するものである。

参考文献

- (1) 相田哲夫, “超臨界二酸化炭素流体中での接触酸化反応”, *Jasco Report*, **4**, 72(1999).
- (2) 佐古猛 編著, “超臨界流体”, p.86, アグネ承風社(2001).
- (3) 小林敏幸 編著, “プラスチックリサイクル市場”, pp. 15-21, シーエムシー出版(2002).
- (4) 長井寿 編著, “高分子材料のリサイクル”, pp. 54-59, 化学工業日報社(1997).
- (5) A. Piefer and A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3306(1998).

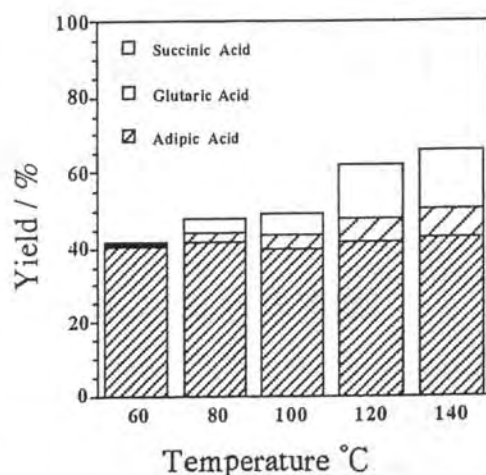


Figure 1. ナイロン-6,6 の酸化分解生成物の収率の温度依存性 (1h, NO₂:2.0 g; 11MPa.)

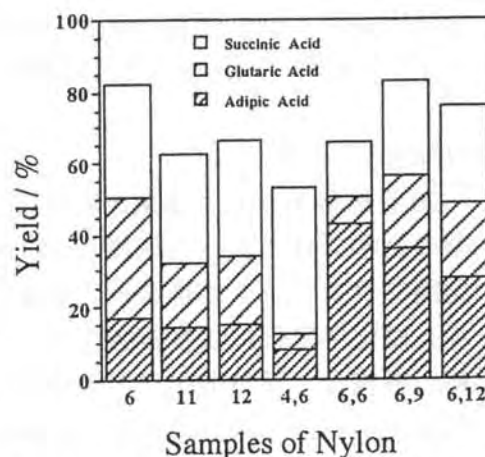


Figure 2. 各種ナイロンの酸化分解生成物の収率 (140°C, 1h, NO₂:2.0 g; 11MPa.)