

1-8 水熱反応によるナイロン6および ナイロン12のモノマー化

(熊本大・工) ○佐々木満*・後藤元信・小野裕子・梅田 慈・広瀬 勉

【概要】

超臨界域を含む水熱条件下における廃プラスチックのモノマー化反応の一例として、ナイロン6ならびにナイロン12を回分反応器を用いて分解し、原料モノマーを高収率で回収することを目的とした。ナイロン6の分解反応では、原料モノマーであるε-アミノカプロン酸及びε-カプロラクタムが、ナイロン12からは12-アミノラウリル酸が回収しうることを見出した。また、原料モノマーを高収率で回収し得る操作条件の策定も進めるとともに、ナイロンのモノマー化の反応機構ならびに反応速度についても検討を行なった。

【緒言】

20世紀後半から、従来の石油化学工業プロセスを基盤とした化学プロセスを低環境負荷型の化学プロセスへと転換しようとする動きが活発化し、それにともない新たな環境適合型廃プラスチック処理技術の開発が必須となってきた。廃プラスチックの「化学リサイクル」は化学変化により資源化できる点において極めて有用な手法であり、これまでに熱分解、解重合、部分酸化などの研究が実施され既にいくつかの技術は実用化されている。しかしながら、これらの技術では強酸触媒による装置の腐食、反応が遅いといった問題があり、新規な資源化法の開発が求められていた。

近年、超臨界領域を含む水熱条件を反応場として廃棄物を資源化する研究が盛んに進められ、縮重合系プラスチックを中心に速やかに解重合し得ることが報告されている[1-3]。本研究では、酸アミド結合を有するナイロン類（ナイロン6及びナイロン12）を出発原料として、高温高压用回分式反応器による超臨界域を含む水熱条件下での処理実験を行い、分解生成物の定量とともに分解反応機構について検討した結果を述べる[4]。

【実験及び分析】

実験には内容積5.0 mlのSUS316製回分式反応器（(株)AKICO製）を用いた。また、反応器を反応温度に加熱するために、振とう機能付の電気炉（(株)AKICO製）を使用した。原料にはナイロン6（Sigma Aldrich Co.製）及びナイロン12（宇部興産(株)製）を用いた。

反応器に所定量の原料及び目的の圧力が得られるようにWaterTMv.3.3（Summit Research Co., USA）で算出した量の脱気水を仕込み、アルゴン置換の後に封入した。これを反応温度（300、330、360及び400℃）に予熱した電気炉内に導入し、所定時間（5、10、30及び60分）反応させた。反応後、反応器を冷水浴に投入することで反応を停止させた。反応器より取り出した内溶液をろ過後、水で0.2wt%に調製し、HPLC分析及びGC-MS分析を行

い、内容液成分の同定・定量を行なった。

【結果及び考察】

ナイロン6の種々の反応温度及び反応時間における処理後の回収液の状態について調べた。その結果、水熱条件で短時間（温度300℃で5～30分、330及び360℃で5～10分）反応させたものについては無色透明の液体及び白色の固体残渣の存在が確認され、各温度においてより長時間反応させたものについては無色透明の液体のみが得られ固体残渣は存在しなかった。なお、この白色の固体残渣は未反応ナイロン6または高分子量のオリゴマーであると考えられる。一方、400℃では5～60分のすべての条件下で反応残渣は認められず全て水溶液として回収された。このことより、超臨界域ではナイロン6を速やかに水溶化し得ることが示された。次に、分解生成物における原料モノマー収率の温度依存性を調べた。その結果、どの温度においてもそれぞれ60%、40%の収率で回収し得る反応時間が存在することを見出した。特に、360及び400℃では反応時間5～10分でナイロン6をほぼ完全にε-アミノカプロン酸、ε-カプロラクタムへ転化できた。反応機構については、ナイロン6がまずε-アミノカプロン酸に分解され、その後、ε-アミノカプロン酸はε-カプロラクタムへの脱水環化されるか、またはさらに低分子量の物質への転化されることが推察できた。

また、ナイロン12に関しても同様の水熱条件下での分解実験を行なった。その結果、超臨界水中で処理した生成物は白濁していたものの固体残渣は認められず、当該処理により高分子量のオリゴマー及び原料モノマーへ転化していることが示唆された。また実際に、原料モノマーである12アミノラウリル酸が生成することが確認できた。現在、水熱条件下でのナイロン12分解実験を継続中である。討論会において、モノマー化条件の策定及び反応機構・速度に関する検討結果を紹介予定である。

【謝辞】

本研究は熊本大学21世紀COEプログラム「衝撃エネルギー科学の深化と応用」の協力により遂行できました。ここに感謝の意を表します。

【引用文献】

1. H. Tagaya; K. Katoh; J. Kadokawa; K. Chiba, "Decomposition of polycarbonate in subcritical and supercritical water", *Polymer Degradation and Stability*, 64, 289-292, 1999.
2. Z. Dai; B. Hatano; H. Tagaya, "Decomposition of a polyol in supercritical water", *Polymer Degradation and Stability*, 80, 353-356, 2003.
3. L. Meng; Y. Zhang; Y. Huang; M. Shibata; R. Yosomiya, "Studies on the decomposition behavior of nylon-66 in supercritical water", *Polymer Degradation and Stability*, 83, 389-393, 2004.
4. 後藤元信; 梅田 慈; 児玉昭雄; 広瀬 勉; 永岡昭二, "亜臨界・超臨界水によるナイロン6の単量体化", *高分子論文集*, 58(10), 548-551, 2001.

* 〒860-8555 熊本市黒髪2丁目39番1号 熊本大学工学部物質生命化学科

E-mail: msasaki@kumamoto-u.ac.jp;

Phone: (096)342-3665; Fax: (096)342-3679 (学科)