

P-5 自動車シュレッダーに含まれる発泡ポリウレタンの植物油中での熱分解

(工学院大学大学院) ○ 高橋 俊一 ・ 大嶋 剛 ・ 佐藤 貞雄

(静岡県立大学) 佐野慶一郎 (日清オイリオグループ(株)) 高柳 正明

日本では、2005年に自動車リサイクル法が施工され、プラスチックのリサイクルによるASR(自動車シュレッダー・ダスト)の低減化が一層求められている。しかしながら、廃車の座席クッションや天井材、吸音材などに用いられている熱硬化性樹脂のFPF(Polyurethan Foam Flexible, 軟質系発泡ポリウレタンフォーム)の殆どはリサイクルされずASRに混入し、その量は膨大である。FPFは密度が低く、容積率ではASR成分の大半を占めている。また、FPFは、自動車のみならず、家庭日用品にも多用されている。例えば、家具クッション、寝具マットレス、ジュタン裏地、洗浄用スポンジ等が挙げられる。国内におけるFPFの総生産量は約30万トン/年で、大半は10年以内の使用で廃棄されるため、FPFの焼却や埋め立て処分はかなりの量に上り、環境への負荷は大きい。今回、FPFの適正なリサイクル手法を模索するため、植物油中でのFPFの熱分解挙動を確認した。

1. 発泡ポリウレタンと菜種油

主剤のポリオール(旭硝子社製)と硬化剤のイソシアネート(住友バイエルン社製)を所定の割合で混合し、発泡成形させた自動車座席用のFPFを写真1示す。FPFは連続気泡体であり、構造体の全ての空孔内に溶媒の菜種油が浸入するため、その分解反応は効率よく起こる。尚、硬質ウレタンの場合では、独立発泡体であるため、構造体の表面のみで菜種油と接触反応し、その分解性は劣っていた。大気下におけるFPFと溶媒の菜種油(日清オイリオ製)のTG曲線を図1示す。FPFを分解する時の温度は、FPFの分解が速やかに進行する300℃以上で、且つ菜種油の熱分解反応がさほど進行しない350℃未満が望ましいと判断した。

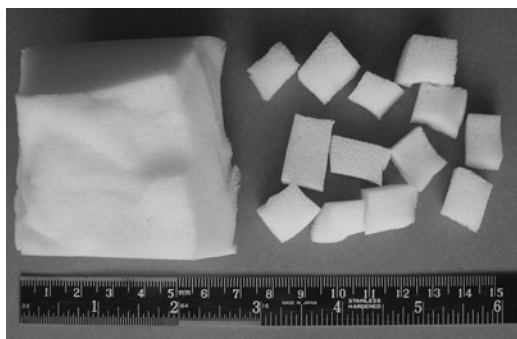


写真1 発泡ポリウレタン

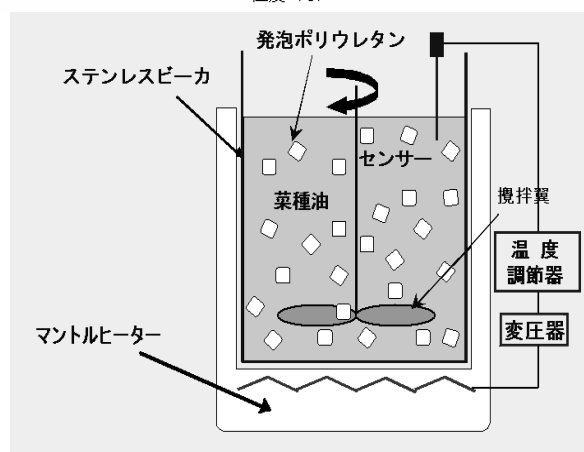
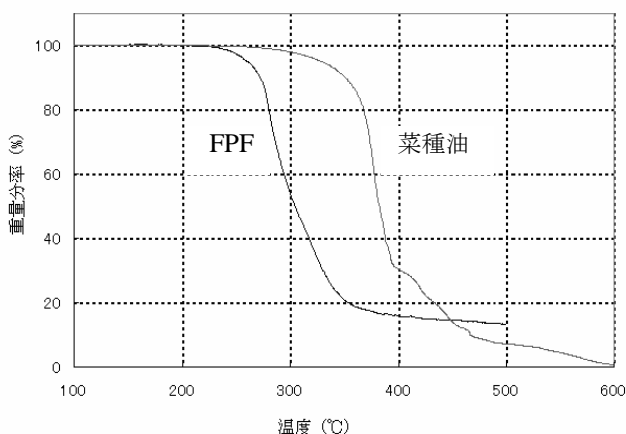


図2 反応装置の概略 エネルギー

2 ポリウレタンの分解実験と考察

実験に用いた反応装置を図2に示す。先ずSUS製ビーカーに150gの菜種油を入れる。所定の反応温度まで加熱した後、立方体(1cm³)に切断したFPF(密度45kg/m³)を3g投入し、所定温度を保持しながら、FPFが完全に分解して液化する迄の時間を計測し、分解速度を求めた。図3に反応温度とFPFの分解速度の関係(アレニウスプロット)を示す。温度の上昇に伴い、FPFの分解性は上昇し、高い温度依存性(正の活性化エネルギー)を示している。

図4にKOHの添加量に対するFPFの分解速度を示す。ここでの反応温度は280℃と低くした。KOHの添加量の増加に伴い、FPFの分解速度は著しく向上する。無添加の菜種油中ではFPFは約70分で分解するが、

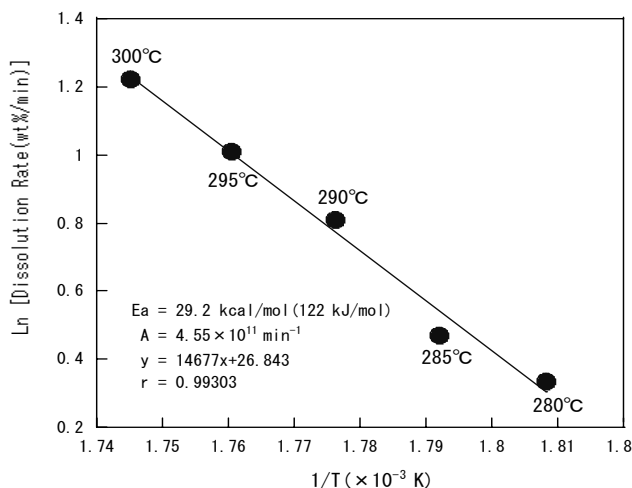


図3 反応温度と分解速度との関係

KOHを1 wt%添加することにより、分解時間を約4分の1に短縮できた。尚、NaOHの添加実験では、KOHより分解性の上昇は低かった。アルカリ金属において、NaはKよりも最外殻電子が原子核に近くイオン化率が低いと考えられる。

図5にFPF分解油のFTIRスペクトルを示す。この試料は、FPFを100g、菜種油を150gを入れ、320°Cで30分間反応させたものである。菜種油の脂肪酸やエステル結合、C=Cの検出ピークが顕著に認められる。さらに、FPF由来のエーテル結合やメチレン基、エステル結合、アミド基のピークが確認できる。ポリウレタンのグリコール中での熱分解や加水分解などの他の研究を参考にすると、大気下で加熱された菜種油中では、図6に示すポリウレタンの熱分解反応が進行すると推測する。まず、加熱による菜種油の分解反応と重合反応が開始する。同時にポリウレタンも熱せられ分解し、ポリオール類が生成する。次いで、生成したアミド基を有するポリオールからカルバミン酸とアルコール類が生成し、さらに反応が進み、カルバミン酸は分解され、最終的にアミン類が生成し、二酸化炭素も発生すると推察される。

4. 結論

- (1) FPFは大気下の菜種油中で容易に加熱分解できる。また、FPFの分解反応は、高い温度依存性を示した。
- (2) 菜種油中にKOHを少量添加することで、FPFの反応温度の低減化と分解速度の向上が顕著に図られた。
- (3) 菜種油中でFPFは熱分解され、ポリオールやカルバミン酸となり、分子量の小さいアミン類も油中に残存していると推察する。

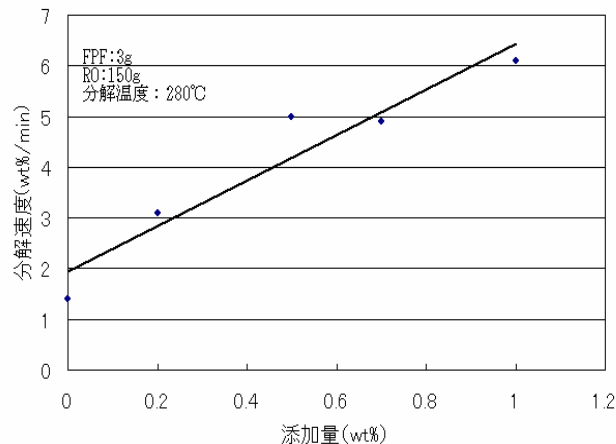


図4 KOH添加量に対する分解速度

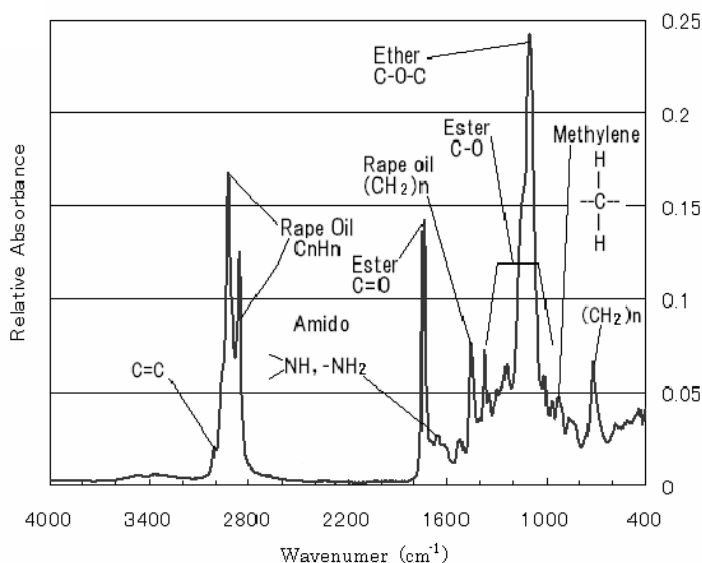


図5 FPF分解物のFTIRスペクトル

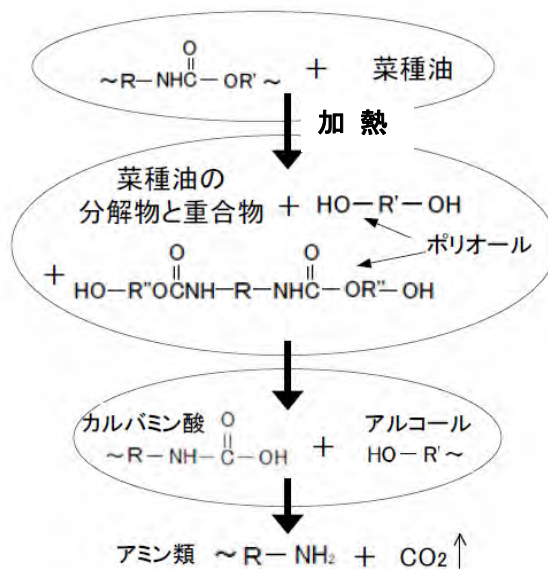


図6 菜種油中でのポリウレタンの熱分解