

PETのリサイクル促進及び生産収率向上のためのポリマー分解挙動に関する研究

参加企業：三菱化学株式会社

要約

PETの生産やリサイクル時の加熱溶融で起こる品質低下の防止は、環境負荷低減の問題と密接につながっている。これらの問題を克服するためには、PETの溶融状態における分解挙動を解明し分解を抑制するための技術開発をする必要がある。本テーマの目的は、PET熱分解挙動を多角的に追跡し、反応機構を明確にした上でリサイクル過程における分解物発生の抑制方法について提案する事である。最終年度となる今年度は、これまでに明らかにしてきたPETの分解挙動や制御に関する検討を踏まえ、次の3項目の検討を行った。

1) PET分解物の解析 熱劣化機構解明を目的にこれまで行ってきた検討に引続き今年度は、特にポリマー鎖の変化について解析し、架橋成分となり得る多価カルボン酸の生成等を見出した。

2) 熱分解/酸化熱分解反応の制御 本研究で得られた熱分解に関する知見を生かしPET熱分解の制御方法を考案した。第一は、酸化劣化反応を抑制するために添加剤を用いる方法で、これにより酸の発生を抑制することができた。第二は、超臨界CO₂を用いて熱劣化したPETの分子量の回復を図りながら発生した副生成成分を除去する方法である。

3) 新しい品質評価法 PETの熱水抽出水に着目して液体(味)センサーを用いたPETの品質評価法を確立した。その結果、熱劣化品や超臨界処理および添加剤混練等の処理を行ったPETを分類することができた。

これらの検討の結果、生産やリサイクル時における熱劣化防止に有用な多くの知見が得られた。

1. 技術開発の目標

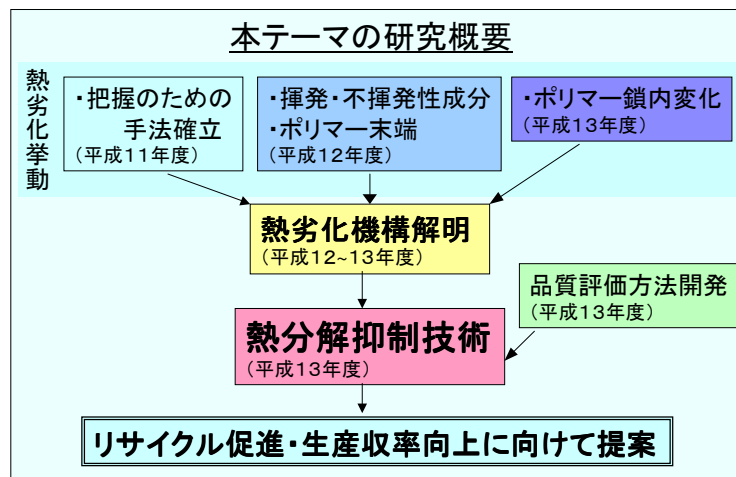
1) PET分解物の解析

PETは加熱されるとエステルが解裂により分子量が減少し、それに伴い末端基量も変動する。同時に低分子量の副生成成分が発生し、ポリマー鎖内で組成に変化が起きる。このような熱劣化反応機構の解明のため、熱劣化によって生成する揮発性物質、末端基および分子量変化を分析する方法をこれまでに

確立してきた。さらに副生成成分の化学構造に関する解析も詳細に行ってきた。最終年度にあたる平成13年度はポリマー鎖組成変化の詳細を明らかにすべく研究し、これまでに得られた知見と併せてPET熱劣化の全体像を描くことを目標とした。

2) 熱分解反応制御手法の開発

熱分解反応を制御する方法として、添加剤を利用する方法がある。昨年までの研究により副生成成分の多くは酸化劣化により引き起こされ、なかでも蟻酸や酢酸が多量に発生することが判っている。これらの成分を抑制するためには酸化防止剤が有効であることが予想される。平成12年度の実験に引き続き今年度は更に数種の添加剤の効果について検討した。また、昨年度の研究で不活性ガス中における熱分解ではむしろ分子量が上昇することが見出されている。この現象の応用により、分子量の低下したPETを元の分子量に回復する事ができれば新たなマテリアルリサイクル法として有望である。そこで、熱履歴により低下した分子量を回復する手法として超臨界CO₂法を検討した。この方法では分子量の回復を図る



と同時に副生成分の低減も期待できる。これらの2手法を熱劣化制御方法として提案することを目標とした。

3) 新しい品質評価法の確立

これまでPETの品質評価方法としては主に熱劣化による副生成分の把握を行ってきた。この方法は有用ではあるが、煩雑で加熱時間が長いなど難点があった。PETの品質において容器として利用した場合に水を主成分とする充填物への溶出成分が問題となる。またこれまでの解析の結果では、熱劣化で発生する副生成分の多くは水溶性であることが判っている。一方、最近開発されてきている溶存成分のセンサー(味センサー)によって水溶液中の微量な成分の違いを検出できることが本研究担当者らにより見出されている。そこで品質評価のための簡便な手法として、味センサー法の確立を目標に検討を行った。

2. 平成13年度研究実施結果

1) 熱劣化反応解明のためのPET分解物の解析

分析対象のPETは窒素および空気中で290℃、2時間加熱劣化した。続いてアルカリ性条件下での加水分解を行い構成モノマー単位に分解した。分解後のテレフタル酸部をアセトン抽出 およびメチルエステル化の前処理を行ったのち、GC-MSにより分析した。その結果、空気劣化物に関しては安息香酸メチル、トルイル酸メチルなどのモノベンゼン環化合物が増大していることがわかった。これは熱劣化脱炭酸分解反応に伴って生成していると推察される。また、ビフェニルの多価カルボン酸も多量に生成している。多価カルボン酸は鎖分岐あるいは架橋成分となって、物性に影響を及ぼす可能性があるため注目に値する。

2) 熱分解反応制御手法の開発

2-1) 添加剤混練法

種々の酸化防止剤をペレットに対し 0.1wt%混合しておき同じ条件で混練した。混練機から吐出されるレジンを実験し真空乾燥ののち、熱分解発生ガス分析を行った。その結果、各添加剤ともある程度の抑制効果が見られ、特に発生量の多い蟻酸に関しては、高分子量タイプのヒンダードフェノール型添加剤で効果が高かった。酸成分である蟻酸や酢酸はPETの品質に悪影響を及ぼすため、これらの成分の制御は重要で、その抑制方法が提案できたことは有益な事であると言える。

2-2) 超臨界CO₂処理法

ここでは重要な品質である分子量に着目した。反応器を配置したオーブンの温度を215℃に設定し、流速5mL/分で3時間反応させた。その結果、空気下熱劣化試料の重量平均分子量は 15300 から 19600 に上昇した。PETの重合は熔融状態で280℃前後で行われるが本法ではより低温で分子量の向上が可能であることを示せた。また、同時に熱劣化によって発生する揮発成分を除去する働きもあることからPETの品質を向上できる有用な方法として提案できる。

3) 新しい評価方法の確立

味センサーは分離膜と電極で構成される複数のセンサーからなり、試料溶液に対する各センサーの応答電位により溶存成分を分類評価するものである。本検討ではPET粉末を一定量の熱湯に加え放冷した後、味センサー用の液体試料として用いた。各試料に対するセンサー出力値を多変量解析の一つである主成分分析を用いて分類を試みた。その結果、**第1主成分と第2主成分を軸とするスコアプロット**上ですべての試料を分類することができた。**この事は簡便な水抽出 - 味センサー法でPET分解物の評価が可能**なことを示している。

3. 今後の予定

3年間にわたる本研究で生産やリサイクル時における熱劣化防止に有用な多くの知見が得られた。今後は得られた知見をマテリアルリサイクルや熱劣化抑制技術開発に応用していく所存である。