

炭酸を用いた高分子材料の分解によるケミカルリサイクル法の開拓

研究代表者 長崎大学大学院 助教 本九町 卓

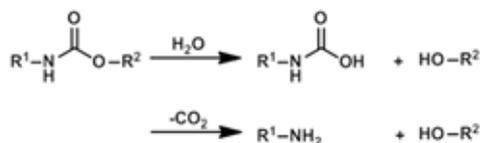
1. 研究背景及び目的

ポリウレタンは、種々様々な物理的、化学的な性質を示すため、様々な用途に用いられる高分子材料である。具体的な主たる用途は、発泡体(ウレタンフォーム)である。他の高分子材料に比べて著しく密度が低く(1/3~1/10程度)、生産量は、重量換算で第6位に位置するが、容積換算ではポリスチレンに次ぐ2位となる(環境省 HP, 2017)。ポリウレタンの処分方法は、単純焼却が9.9%、埋立が44.1%と報告されており、半分以上がリサイクルされていない。ここで、焼却処理を行えばCO₂のみならずNO_xが発生するために、環境保護の観点から望ましい処理とは言い難い。一方で埋立処理を行なう場合、その容積のために広大な埋め立て地が必要となる。そこで、化学的分解により、原料へ戻すケミカルリサイクルが最も望ましいと考えられる。

ウレタン結合は、化学的・熱的にも高い安定性を示す。このために、ウレタン結合を分解する手法に関しては、強酸や強塩基を用いて Scheme に示す加水分解反応を行なうケミカルリサイクル法が多数成されている¹⁾。しかしながら、ウレタン結合を分解する酸や塩基は、強すぎるために分解生成物をも二次分解させるという問題がある。ポリウレタンのケミカルリサイクルの実現には、副生成物の抑制および添加剤(強酸や強塩基)の除去といった問題がある。コストの低減にも直結することからケミカルリサイクル法の最も重要な問題は、精製操作の有無と工程の簡素化である²⁾。このような思想から、ポリウレタンの分解には、分解生成物の高い選択性はもちろん、分解反応後の後処理工程が少ないことが理想的である。しかしながら既存の触媒を用いたこれまでのポリウレタンの加水分解法では、これらを解決することは困難であり、これまでに使われたことのない触媒を見出す必要があると考えられる。

一方、研究者はポリウレタンのモデル化合物を用いて、水とCO₂からなる炭酸を用いて加水分解反応を行なっている³⁻⁷⁾。炭酸を用いた本手法を適用すると、分解生成物は二次分解を起こしておらず、ポリウレタンの原料となる化合物が高い純度で得られることを明らかとしている。

本報告書内での研究対象は、これまでの基礎研究と異なり実用を意識して、ポリウレタンの中でも製品として最もよく用いられるマルチブロック型のポリウレタンエラストマー(Figure 1 に化学構造



Scheme ウレタン結合の加水分解反応によるアミンとアルコールの生成反応

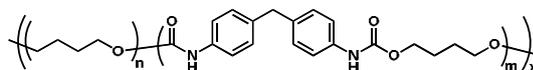


Figure 1 合成したポリウレタン(PUE)の化学構造

を示す:PUE)とした。一般的なポリウレタンエラストマーは、組成が複雑であることから、均一分解が困難と言われている。しかしながら、本研究で提案する手法は、これまでの加水分解法とは全く異なる方法ならびに成果を得ている。このため炭酸によるポリウレタンエラストマーの加水分解は、実用化に向けたケミカルリサイクル法の新たな知見が得られると考えられる。具体的には、副反応が皆無であることから、非常にシンプルな分解挙動の解析が可能である。この一点においても、これまでの報告でなされている複雑な加水分解挙動とは異なる明快な知見が得られると期待される。このことは、本手法が理想的であるばかりでなく、実用性の高いリサイクルの研究となりうることを示している⁸⁻¹⁰。

本研究では、炭酸での加水分解反応へハードセグメントの含有量がおよぼす影響を明らかにすることを目的に、ハードセグメント含有量の異なるポリウレタンエラストマーを用いた炭酸による加水分解を検討した。

2. 実験方法

2.1 試薬

本研究で用いた PUE は以下の試薬ならびに実験操作によって得られた試料を用いた。原料には、ポリテトラメチレングリコール(PTMG:日本ポリウレタン工業(株)製; $M_n = 991.33$)、ならびに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI(三井化学(株)製))は精製を行わずそのまま用いた。1,4-ブタンジオール(BD:和光純薬工業(株)製)は、減圧下 CaH_2 を用いて減圧下蒸留により精製したものを使用した。測定に用いた重ジメチルスルホキシド(DMSO- d_6)、重クロロホルム(CDCl_3)はそれぞれ精製せずに用いた。

2.2 PUE の合成

ワンショット法によって 3 種類の異なるハードセグメント含有量(HSC)を持つ PUE を合成した。典型的な合成操作を以下に示す。PTMG を加えたフラスコを 100 °C、8 時間減圧下において揮発成分を留去した。窒素雰囲気下で精製済みの BD を加え攪拌した。その後、MDI を加え 80 °C で 5 分間よく混合した。 $[\text{NCO}]_0 / [\text{OH}]_0$ は、1.01 とした($[\text{NCO}]_0$ は、MDI の NCO 基、 $[\text{OH}]_0$ は、PTMG および BD の全 OH 基のモル濃度である)。攪拌した混合物をステンレス製シャーレに注ぎ、80 °C で 24 時間硬化させこれを PUE とした。得られた PUE は PU - X と表記し、X は HSC を示した。それぞれの PUE の合成時のモル比(PU - X = PTMG : MDI : BD)は、PU - 0 = 1 : 1 : 0, PU - 21 = 1 : 2 : 1, PU - 31 = 1 : 2.7 : 1.7 でそれぞれ合成した。

2.3 PUE の加水分解

PUE 0.5 g、水 20 ml、スターラーチップをサンプル管に入れ、そのサンプル管を容量が 200 ml のオートクレーブ反応容器に入れ、容器内を CO_2 ガスで置換した後、液化 CO_2 を封入し、バンドヒーターを用いて 190 °C に加熱し、その時の圧力を記録した。オートク

レーブ反応容器は、内部温度を正確に測ることができる耐圧硝子工業(株)製 TVS-N2-200 型特型ポータブルリアクター(温度計保護管付き)(ステンレス製、内部容積 200 ml)を用いた。0.5 - 16 時間反応させた後、氷浴を用いて素早く冷却し、CO₂ ガスを反応容器外へ放出し常圧に戻した。取り出した反応混合物を水溶成分と水不溶成分(WIC)に分別するために、吸引濾過を行った。分解物は水溶成分に含まれ、未分解物は水不溶成分に含まれる。水溶成分は、ロータリーエヴァポレーターを用いて水を留去し、不溶物はそのまま油回転ポンプを用いて減圧乾燥を行った。

2.4 構造同定と物性評価

プロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)測定を行った。重溶媒は、重ジメチルスルホキシド(DMSO-*d*₆)を PU - 21, PU - 31 ならびに WIC、重クロロホルム(CDCl₃)を PU - 0 にそれぞれ用いた。測定は超伝導多核種核磁気共鳴装置 JNM-GX400(400 MHz、日本電子(株)製)を用いて、積算回数を 16 回とし、室温で測定を行った。

示差走査熱量(DSC)測定には DSC-60 Plus((株)島津製作所製)を用いた。サンプルを約 5.0 mg 秤量し、アルミニウム製の簡易セルに入れ、測定試料を作成した。測定の際は、-130 °C に冷却したのち開始した。昇温速度は 10 °C / min にて、N₂ 雰囲気下で測定を行った。測定温度範囲は、-110 °C から 270 °C とした。

フーリエ変換赤外分光(FT-IR)測定は、NEXUS670(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)を用いて、多重全反射(ATR)法により測定を行った。分解能 2 cm⁻¹、積算回数 64 回、波数範囲 600 - 4000 cm⁻¹ とした。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定は、JASCO-BORWIN GPC(日本分光(株))を用い、検出器に示差屈折率検出器、溶離液にジメチルホルムアミド(DMF)を用いた。分子量および分子量分布は、標準ポリスチレンによって得られた校正曲線を用いて換算した。分解生成物の水不溶成分(WIC)を 2 mg 秤量し、これを 1 mL の DMF に溶解させた後、メンブレンフィルターを用いて濾過し、測定試料を調製した。カラム温度 40 °C、流速 1 ml / min の条件で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 PUE の構造同定

PU - 0, 21, 31 の ¹H-NMR スペクトルにおいて、PU 構造の化学構造に由来するシグナルがそれぞれ観測された。1.7 ppm 付近ならびに 3.8 ppm 付近にメチレン基プロトンに由来するシグナルならびに酸素原子に隣接したメチレン基プロトンに由来するシグナルは、ソフトセグメント成分である PTMG に由来するシグナルである。次にウレタン結合に由来するシグナルは、7.1 ppm 付近にウレタン結合に隣接するベンゼン環プロトンに由来するシグナル、7.3 ppm 付近にメチレン基側に結合するベンゼン環プロトンに由来するシグナル、3.8 ppm 付近にベンゼン環に挟まれたメチレン基プロトンに由来するシグナルが観

測された。また、PU - 21, 31 において、1.8 ppm 付近に HS 中、メチレン基プロトンに由来するシグナル、4.1 ppm 付近に HS 中、酸素原子に隣接したメチレン基プロトンに由来するシグナルが観測された。芳香族系ウレア構造に由来する芳香環のシグナルは、6 - 7 ppm 付近に現れるが、いずれの試料においても、シグナルは観測されていないことから、用いたイソシアネートからは、ウレタン結合のみが生成していると考えられる。PU - 0, 21, 31 の GPC 測定により得られた分子量(M_w)は、いずれも 10 万以上の値を示した。これにより、十分に大きな分子量を有することを確認した。

つぎに DSC 測定により得られたそれぞれの PUE は、HSC の融解に起因すると考えられる吸熱ピークが観測された。そのピーク温度は、HSC の上昇に伴って 144 - 181 °C の範囲で高温側へシフトした。この吸熱ピークの融解エンタルピーは、12 - 29 J/g へと増加した。HSC が高い PUE ほどハードセグメントドメインを形成しやすいことと、高い相分離傾向にあることによると考えられる。さらに T_g は、-60 - -45 °C の範囲で HSC の増加に伴って高温側へ観測された。これらより、HSC が高い試料ほど相分離していることが考えられる。

最後に得られた PUE の FT-IR スペクトルには、3320 cm^{-1} に NH 伸縮振動 (ν_{NH}), 2942 cm^{-1} に CH 非対象伸縮振動 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH})$), 2857 cm^{-1} に CH 対象伸縮振動 ($\nu_{\text{S}}(\text{CH})$), 1733 cm^{-1} に C=O 伸縮振動 ($\nu_{\text{free}}(\text{C=O})$), 1700 cm^{-1} に水素結合した C=O 伸縮振動 ($\nu_{\text{H-bond}}(\text{C=O})$), 1530 cm^{-1} に NH 変角振動 ($\delta(\text{N-H})$) と CN 伸縮振動 ($\nu(\text{C-N})$), 1086 cm^{-1} に C-O-C 伸縮振動 ($\nu(\text{C-O-C})$) が観測された。また、いずれの試料においてもウレア結合に由来する吸収帯が観測されていないことからウレア結合は生成していないことが示された。これは $^1\text{H-NMR}$ の結果と一致する。1733 cm^{-1} ($\nu_{\text{free}}(\text{C=O})$) と 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{H-bond}}(\text{C=O})$) の吸収帯を比較したところ、試料の HSC の増加に伴って、1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{H-bond}}(\text{C=O})$) の強度が増加する傾向が見られた。これより HSC が高い試料ほど相分離の傾向がみられた。これは DSC の結果と一致する。

以上より、調整した試料はポリウレタンとして十分な分子量を持ち、かつ HSC が高いほどに相分離傾向が強くなることが明らかとなった。

3.2 PUE の炭酸を用いた加水分解反応

PUE を所定量の水とともに高圧二酸化炭素下にて加熱加圧を行なった。一定時間、温度圧力を保持することで、元のポリウレタンの形状はなくなり、乳白色の粘稠な水不溶物 (WIC) と黄色味を帯びた水溶液が得られた。得られた WIC と可溶部をそれぞれ分けて回収した。水可溶部をロータリーエバポレータを用いて濃縮後得られた不揮発残渣について $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。得られた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Figure 2 に示す。スペクトル中に観測されたシグナルは、Figure 2 に示す帰属を行なった。得られたシグナルはいずれも用いた PUE の加水分解によって生成すると考えられる 1,4-ブタンジオールと 4,4'-ジフェニルメタンジアミンに由来するシグナルと帰属された。この際、副生成物に由来するシ

グナルは観測されなかった。

次に水不溶部である WIC について述べる。WIC の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、PUE と同じケミカルシフトに以下のシグナルが観測された(Figure 3)。9.5 ppm にウレタン結合の水素(NH)に由来するシグナルが観測された。7.0 - 7.5 ppm 付近に現れたシグナルは、ウレタン結合の隣のベンゼン環に由来するシグナル(Figure 3 中 B, C, b, c)、4.1 ppm 付近には、MDI の構造に由来するメチレンプロトンに由来するシグナル(f)が、さらに 3.8 ppm ならびに 1.7 ppm には、ブタンジオールが MDI と結合したことで形成されるシグナル(g, e)がそれぞれ観測された。重溶媒中に含まれる水のシグナルと重複するが 3.3 ppm ならびに 1.5 ppm には PTMG のシグナル(d, a)がそれぞれ観測された。

WIC では、これらに加えてウレタン結合が加水分解して生成すると考えられるアミノ基末端に由来するベンゼン環のシグナル(b', c')が、6.4 - 6.8 ppm 付近に現れた。一方で B, C, b, c, g, e といったウレタン結合に由来すると帰属されるシグナルは減少した。

これらより $^1\text{H-NMR}$ 測定により WIC は、PTMG に由来するシグナルには大きな変化が見られないことから PTMG のエーテル結合は、本加水分解において加水分解されなかった。一方で、ウレタン結合の加水分解による末端構造が確認された。このことは、PUE のウレタン結合の加水分解反応が進行したことを意味すると考えられる。

以上より、本加水分解反応を Figure 4 に示す。用いた PUE は、加水分解により 1,4-ブタンジオールと 4,4'-ジフェニルメタンジアミンが水層に PTMG に由来する成分が水不溶物として得られた。この際に副生成物に由来する化合物は検出されなかった。

以上より炭酸を用いた本加水分解は、ウレタン結合を加水分解しうることを明らかとした。WIC においてウレタン結合が減少したことから加水分解率をウレタン結合の減少量と

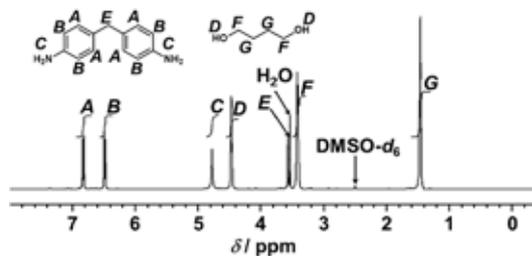


Figure 2 反応混合物の水溶解成分 (未精製)

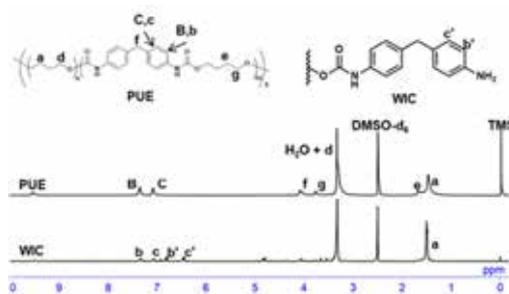


Figure 3 PUE と反応後に得られた水不溶成分(WIC)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

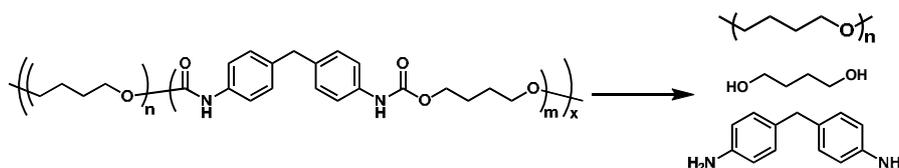


Figure 4 炭酸水を用いたポリウレタンの加水分解反応

して定義し、以下の評価を行った。

分解率は、PUE ならびに WIC の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分値の比から算出した。ソフトセグメント成分として用いた PTMG は、本加水分解において何ら化学構造が変化しないことを別途確認している。そこで PTMG の繰り返しユニット中メチレン鎖に由来するシグナル(Figure 3 中 a)を基準とし、ウレタン結合に由来するベンゼン環のシグナル(B, C, b, c)の積分値の比の減少率を加水分解率と定義して、様々な条件が PUE の加水分解反応へおよぼす影響を評価した。

3.3 炭酸による加水分解への圧力の影響

Figure 5 に PUE の加水分解率に及ぼす 3.0 - 15.0MPa の範囲での圧力の影響を示す。ハードセグメント含有量の有無ならびに違いによらず 3MPa よりも高圧の方が高い分解率を示し、6 - 15 MPa において明確な加水分解率の上昇は観測されなかった。このことは、本加水分解反応が圧力依存性を有することを示すと考えられる。また、いずれの圧力においてもハードセグメント含有量の高い PUE ほど高い加水分解率を示した。

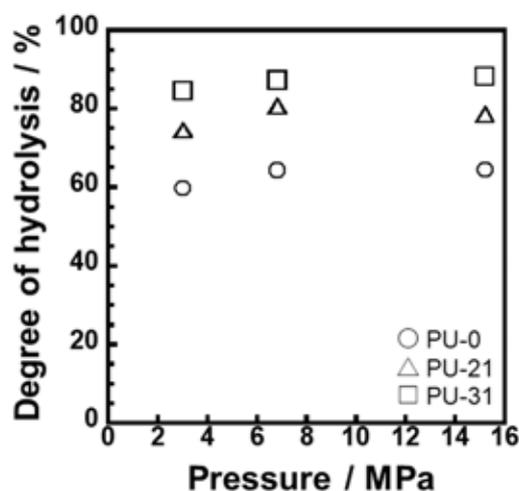


Figure 5 PUE の加水分解率と圧力の関係

3.4 炭酸による加水分解への反応時間の影響

Figure 6 に 190 °C におけるそれぞれの PUE について加水分解率の経時変化を示す。反応時間の延長に伴ってすべての試料において加水分解率が上昇することが明らかとなった。圧力依存性での議論と同様にハードセグメント含有率の高い PUE ほどウレタン結合の加水分解率が高い値を示した。ウレタン結合に由来する構造をすべて消費するには、PU - 31, PU - 21 そして PU - 0 の順に 8, 10, 16 時間を要した。ハードセグメント含有率の高い PUE ほどより短い時間で加水分解反応が進行することが明らかとなった。

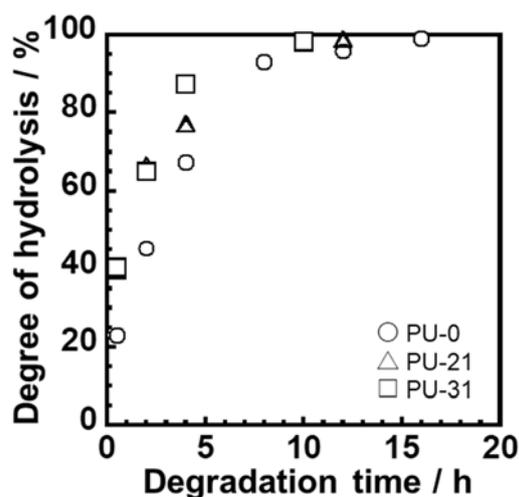


Figure 6 各 PUE の 190 °C、6.8 MPa における加水分解率の経時変化

この際にいずれの条件においても得られた水可溶成分は、1,4-ブタンジオールと 4,4'-ジフェニルメタンジアミンのみで副生成物は検出されなかった。

4. 結言

本研究は、一般に弱酸と認識されている(水と CO₂ から調整される環境負荷が極めて低い)炭酸を用いてポリウレタンを加水分解することを明らかとした。特にポリウレタンの加水分解によるケミカルリサイクル法の開拓において非常に重要な、分解反応による原料化のみならず、手法そのものが環境低負荷である点で他のケミカルリサイクル法に比して優れた手法を見出した。

本研究により炭酸を用いたポリウレタンの加水分解反応は、以下の特長を有することが明らかとなった。①水と CO₂ という環境汚染をほとんど起こさない溶媒(水)ならびに触媒(炭酸)を用いる。反応後は、脱圧するのみで、中和することが可能であり、②一般的な酸を用いた手法のように中和、並びに中和塩の生成が起りえない(すなわち中和と精製操作が不要)。さらに③分解生成物は、副生成物を含まず、かつ副反応も誘起しないため、精製が不要なほどの高純度のモノマーが得られることを明らかとした。

本研究により得られた成果をまとめると、有機溶媒などを用いることなく水ならびに CO₂ を用いてポリウレタンを加水分解することが可能であることを示した。さらに本反応では、中和操作ならびに精製工程が不要で、かつ副生成物が皆無である点において、きわめて先進的で理想的なケミカルリサイクル法を提案していると考えられる。

謝辞

本研究は、2019 年度の公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成により行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 例えば Nuro V. Gama, Artur Ferreira, Ana Barrous-Timmons. *Materials*, 11.10, 1841 (2018).
- 2) 本九町卓, 接着の技術, ~特集:環境対応技術 I~, 39, 2, 13 (2019)
- 3) Suguru Motokucho, Akito Yamaguchi, Yu Nakayama, Hiroshi Morikawa, Hisayuki Nakatani, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 55, 2004 (2017)
- 4) Suguru Motokucho, Yu Nakayama, Hiroshi Morikawa, Hisayuki Nakatani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, 45897 (2018)
- 5) Suguru Motokucho, Takeshi Matsumoto, Yu Nakayama, Ryohei Horiuchi, Hiroshi Morikawa, Hisayuki Nakatani, *Polym. Bull.* 74, 615 (2017)
- 6) 本九町卓, *ファインケミカル*, 7, 35 (2019)
- 7) 本九町卓, *日本接着学会誌*, 54, 9, 343 (2018)

- 8) 監修：吉岡敏明, 本九町卓, ほか 37 名 プラスチックのケミカルリサイクル技術, シーエムシー出版, 324-334 (2021)
- 9) 本九町卓, 他 59 名 生分解, バイオマスプラスチックの開発と応用, 技術情報協会, 488-493 (2020)
- 10) 監修：澤口孝志, 本九町卓, ほか 43 名 プラスチック資源循環に向けたグリーンケミストリーの要素技術, シーエムシー出版 (2019)