

# ポリウレタンの炭酸を用いた環境に優しいケミカルリサイクルの開拓

本九町卓

長崎大学 〒852-8521 長崎市文教町 1-14

## Development of chemical recycling method for polyurethane by using H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Suguru Motokucho

Nagasaki University

Bunkyo-machi, Nagasaki-Shi, Nagasaki, Japan

Hydrolysis reaction of polyurethane was carried out using H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for the development of chemical recycling. High pressure carbon dioxide with water generated the H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Multi-block polyurethane was synthesized from polytetrahydrofuran, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate with 1,4-butanediol. The generated H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acts as an acidic catalyst for the hydrolysis of the multi-block polyurethane. The hydrolysis reaction produced the corresponding diamine, 1,4-butanediol and polytetrahydrofuran as the resulting products.

KEYWORDS: polyurethane, chemical recycling, carbon dioxide

### 1. はじめに

ポリウレタン材料(以下 ポリウレタン と略称する)は、多様な形態(樹脂, エラストマー, 発泡体など)を有するため、汎用高分子材料としての地位を確立している。一方で、近年は合成高分子の廃棄問題は、海洋プラスチック問題など SDGs Goal 14 にも組み込まれるなど、国際的に議論されるようになってきている。

廃棄高分子は、望むらくはリサイクルされることが望ましいが、ポリウレタンのリサイクル率は 40% しかなく、60% が埋め立てや焼却処理されている。

当然ながらポリウレタンのリサイクル法に関する報

告りは多数ある。そのなかで、ポリウレタンのケミカルリサイクルには、ポリウレタンのウレタン結合を分解し、イソシアネートの原料であるアミンを回収することが再生技術として理想的なケミカルリサイクルであると考えられる。しかしながら、既報のケミカルリサイクル法は、副生成物のみならず添加剤(酸や塩基並びにこれらの中和塩)の除去という不可避の問題がある。この添加剤(酸や塩基並びにこれらの中和塩)は、再生することが困難であるため廃棄せざるを得ない。言い換えるならば、「廃棄物(廃高分子)から有効資源を得るために廃棄物(使用済添加剤)が発生する矛盾」を含む。以上のような思想に加え、ポリウレタンの分解は、分解生

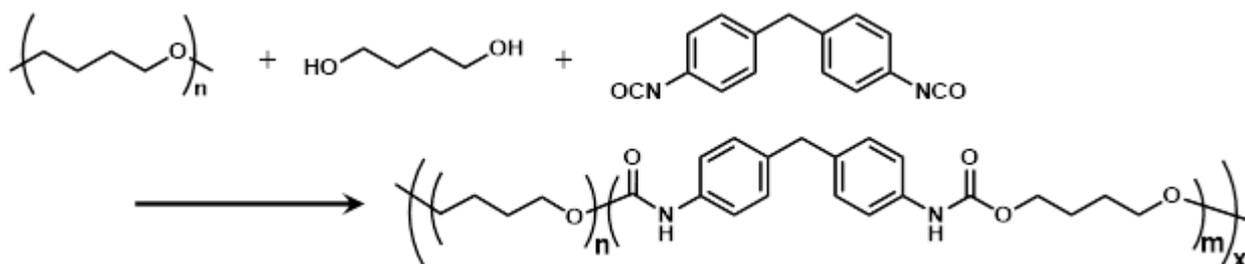


Fig. 1. Preparation of polyurethane (polytetrahydrofuran, 1,4-butanediol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate).

成物の高い選択性を有することが理想的である。

このことから、本研究では、ポリウレタンの炭酸を用いた加水分解によるケミカルリサイクル法の開拓を目的とする。

炭酸は、水に二酸化炭素が溶けることで発生する酸である。水も二酸化炭素も環境への負荷がほぼなく、従来の有機溶媒や、無機酸、有機酸を用いた手法に比べて、きわめて環境負荷が小さい。このような環境低負荷でかつ弱酸がポリウレタンのウレタン結合を加水分解することが可能であったので、以下説明する。

## 2. 結果と考察

### 2.1 本研究に用いたポリウレタンの合成

本研究に用いたポリウレタンは、ポリテトラヒドロフラン、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,4-ブタンジオールから一般的によく行われるone-shot法により合成した。

得られたポリウレタンは、弾性を有する乳白色固体であった。化学構造の同定には、フーリエ変換赤外分光測定、<sup>1</sup>Hならびに<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトル、分子量の測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより行った。これらの測定により、得られた試料は、ウレタン結合を有し、一般的なポリウレタンとして十分な分子量を有することを確認できている。以上より、Fig. 1 に示す化学構造を有するポリウレタンを本研究では用いた。

### 2.2 モデルポリウレタンの炭酸を用いた加水分解

加水分解反応には、耐圧硝子工業製ステンレス耐圧反応装置<sup>2)</sup>を用いた。

ジイソシアネートと1,4-ブタンジオールからなるポリウレタンの炭酸を用いた加水分解反応については、すでに報文にまとめている<sup>3,4)</sup>。一次構造の異なるポリウレタン(Fig.2 中HDI-ポリウレタン、IPDI-ポリウレタン および MDI-ポリウレタン)を調製し、各々を水とともに190 °C、8 MPaの二酸化炭素下で加熱加圧することで加水分解した。各々の得られた反応混合物には、

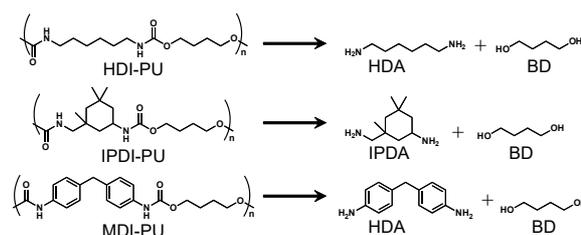


Fig.2. Chemical structure of polyurethane (ポリウレタン) s, and hydrolysis products.

種々の測定から副生成物が検出されず、原料であるジイソシアネートの構成要素であるジアミンがそれぞれと1,4-ブタンジオールのみが収率よく回収された。この際の回収操作は、脱圧後、水を気化するのみでよく、きわめて簡便である。他方、加水分解反応が終了する前に回収した部分分解物は、副反応に由来する構造変化は観測されず、一方で分子量は低下した。

### 2.3 ポリウレタンの炭酸を用いた加水分解

ポリウレタン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と黄色味を帯びた水溶液が得られた。この水不溶部と可溶部をそれぞれ分けて回収した。水可溶部には、用いたポリウレタン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が含まれていた。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。次に水不溶部について説明する。水不要物は、<sup>1</sup>H-NMR測定により、PTMGの骨格を有することが明らかとなった。また、GPC測定の結果は、わずか30分程度で原料のPTMGとほぼ同じプロファイルを示した。反応時間を延長することで分子量は低下し、16時間反応することで原料と同じ溶出時間を示した。以上より、本加水分解反応をFig. 3に示す。用いたポリウレタンは、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ポリテトラヒドロフランが水

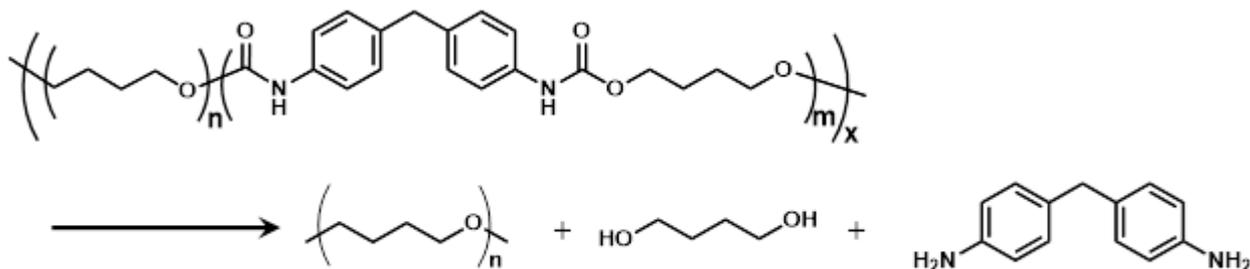


Fig. 3. Hydrolysis of polyurethane to polytetrahydrofuran, 1,4-butanediol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate.

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。

#### 2.4 ポリウレタンの炭酸を用いた加水分解の推定される反応機構

本加水分解反応の推定される反応機構を Fig. 4 に示す<sup>3-8)</sup>。まず炭酸は、二酸化炭素と水の付加により生成する。ウレタン結合のカルボニル基が生成した炭酸により発生したプロトンによって活性化される。この活性化カルボニル基の炭素に対して求核的に水分子が攻撃することで、カルバミン酸とアルコール残基が生成する。最後にカルバミン酸から二酸化炭素の脱離が起こり、アミンとアルコールが生成する。

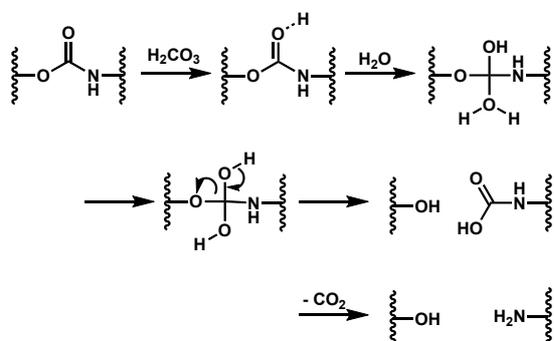


Fig.4. Plausible mechanism of hydrolysis of urethane linkage by  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

### 3. まとめ

本研究では、炭酸水を用いたポリウレタンの加水分解を行った。本手法では、炭酸を用いるだけでポリウレタンの加水分解が可能であるという特長がある。本報告書では、ポリウレタンのウレタン結合の加水分解について紹介した。本報告書にて紹介した炭酸による加水分解法は水を溶媒とし、二酸化炭素と水が反応することで容易に調製可能な炭酸を酸として用いている。炭酸は、特異な結果をもたらす酸触媒としての性質のみだけでなく、これらを反応媒体として捉えることは地球環境保護の観点から極めて重要である。

謝辞

本研究はポリウレタン国際技術振興財団の第5回研究助成を受けたものです。

### 文 献

- 1) 例えば N. Gama *et al.*, *Materials* **11**, 1841 (2018)
- 2) <https://taiatsu.co.jp/>
- 3) S. Motokucho *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **55**, 2004 (2017)
- 4) S. Motokucho *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45897 (2018)
- 5) S. Motokucho *et al.*, *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) 本九町卓, *接着の技術, ~特集: 環境対応技術 I~*, **39**, 2, 13 (2019)