

平成21年 4月12日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18310057
 研究課題名（和文） 有機触媒を用いた難分解性プラスチックの画期的なケミカルリサイクル技術の開発
 研究課題名（英文） Development of a novel method for chemical recycling of waste plastics by using supercritical lower alcohol and organo catalysts
 研究代表者
 上村 明男（KAMIMURA AKIO）
 山口大学・大学院医学系研究科・教授
 研究者番号：30194971

研究成果の概要：廃 FRP を超臨界メタノールと触媒量の DMAP（N,N-ジメチルアミノピリジン）とともに 275℃で 6 時間加熱したところ、モノマー成分、リンカー成分、無機成分に分解分離が達成できた。この反応の詳細を条件を変化させることで明らかにした。また、反応における DMAP の役割とその運命についても考察した。こうして得られたモノマー成分とガラス繊維から再生 FRP を合成することが達成できた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2007 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

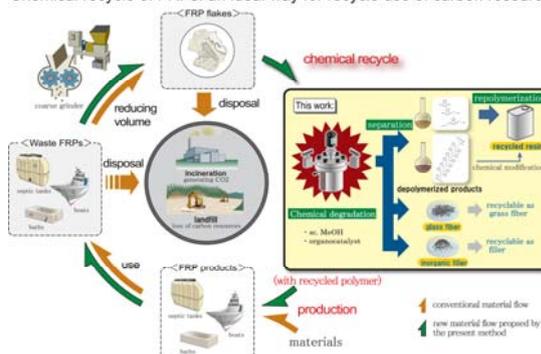
キーワード：環境技術，高分子合成，廃棄物再資源化，廃棄物処理，二酸化炭素排出削減

1. 研究開始当初の背景

年々増え続けるプラスチック廃棄物の適正な処理は、今日の解決が求められている社会問題の一つである。プラスチックをはじめとする有機高分子材料は、過去50年の間に、それまで人類が使い続けて来た金属や木製材料を押し替えて、もっとも幅広く日常的に使われる素材となった。今やプラスチック素材無しで社会生活を営み続けることは考えられない時代となっている。プラスチックには強靱で軽量、安価で整形しやすいなど、数え切れないほどのメリットがあり、それが使用量の増大に拍車をかけてきた。しかし、21世紀に入り石油資源の枯渇や、廃棄物処理

の問題、加えて二酸化炭素排出削減の問題がクローズアップされてくるようになり、プラ

Chemical recycle of FRPs: an ideal way for recycle use of carbon resources.



スチック廃棄物の適正処理が大きな問題となってきた。

プラスチックのリサイクルには、大別して三種類有り、中でもプラスチックをプラスチックとしてよみがえらせることができるケミカルリサイクル（あるいはモノマーリサイクル）がもっとも理想的であることは論を待たない。しかし、このためには、プラスチックを、原料モノマーに戻し、精製して、再度ポリマー化してプラスチックにする、3段階の工程が必要となる。このうちケミカルリサイクルの正否を左右するもっとも重要な段階が最初の段階の「プラスチックをモノマーに戻す」解重合反応である。もしこの段階がうまく進行しなければケミカルリサイクルは成り立たず、また、仮に分解してもモノマーまで分解してしまうような反応では、生じた生成物が複雑な混合物となって、その先の精製や再重合ができなくなり、やはりリサイクルは成立しない。すなわち「解重合反応」には、目的の反応だけ進行し、活モノマーだけを選択的に与えることが、必要となる。すなわち高選択的解重合反応が必要とされてきたのであるが、我々が研究を開始した時このような反応はなかった。

2. 研究の目的

このような背景の元、我々はそれまで処理困難とされてきた繊維強化プラスチック（以下 FRP）の解重合反応を検討し、有機触媒である DMAP (N,N-ジメチルアミノピリジン) 存在下超臨界メタノールで処理すると、FRP は解重合され、フタル酸ジメチルやグリコールからなる油状の成分と、リンカー由来のポリスチレンなどからなる固体成分、およびガラス繊維や炭酸カルシウムからなる無機残渣に分解分離できることを明らかにした。そこで本研究では、この反応の詳細を明らかにするとともに、この反応を駆使することで、それまで困難とされてきた FRP のケミカルリサイクルの実現に向けた検討を行うこととした。特に、超臨界分解後回収できるモノマー成分を使った再樹脂化の検討を行い、プラスチックをプラスチックに戻すリサイクルの道を開く研究を行った。

3. 研究の方法

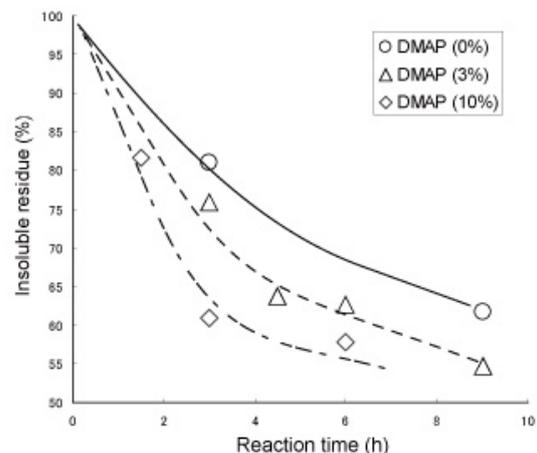
本研究では、超臨界アルコールと有機触媒を用いた廃 FRP の解重合反応を種々の条件で行い、その反応の詳細を明らかにする検討を行った。また、この解重合反応で得られたオイル成分に含まれるモノマー成分を用いた再生プラスチックの合成を検討し、その表面の分析と硬度試験から、再生プラスチックの評価を行った。

4. 研究成果

粗粉碎した廃 FRP を容積 100mL のオートクレーブに入れ、メタノールと DMAP とともに 275°C で 6 時間加熱したところ、FRP の融解がみられ、解重合反応が起こっていることが強く示唆された。冷却後、メタノール可溶成分をろ過し、残渣にクロロホルムを加えて加熱すると、ガラス繊維にこびりついていたポリマー成分が溶解し、これをろ過することで、分解生成物を 3 種類に分別することができた。以下に典型例を示す。

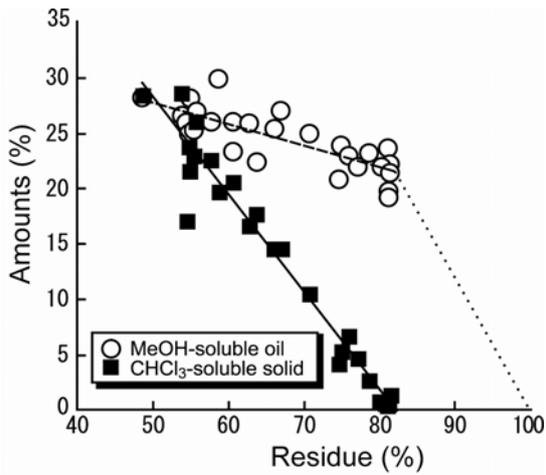


このように、それまで処理困難であった廃 FRP を解重合するだけでなく、それぞれの成分ごとに分離できることがわかった。この反応はメタノール中では加えた DMAP の量に依存して進行することがわかった。この実験に用いた樹脂の有機成分は約 50%であったので、有機成分を可溶化した場合は不溶性残渣の割合は 50%程度となり、可溶化や解重合の進行が悪いとその割合が増えてくると考えられる。そこで、不溶性残渣の重量%を算出し、解重合反応の進行具合を見積もった。



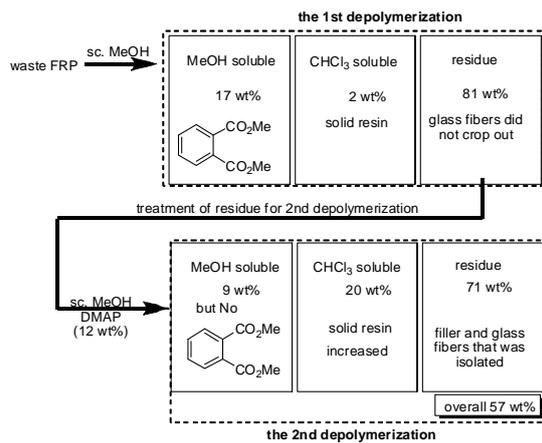
その結果、メタノール中での解重合反応では、反応時間が延びるにつれて、不溶性残渣の割合は減少し、解重合が効果的に進行していることがわかった。また、DMAP の量を増やすにつれて反応速度は上昇し、3wt%の DMAP を用いた場合では 6 時間、10wt%の DMAP を用いた場合では 3 時間で反応が完結することがわかった。

次に分解して得られたそれぞれの成分の重量%を不溶性残渣の重量%に対してプロットし、反応のプロフィールについて考察した。



上図で白丸はメタノール可溶性のモノマー成分重量%、黒丸はクロロホルムに溶解するリンカー成分である。不溶性残渣が 80wt%の時には、メタノール可溶性分が約 20wt%を占め、クロロホルムに溶解するリンカーは全く得られてこない。このときの不溶性残渣は、ガラス繊維の周りにリンカーポリマーがこびりつきこれらは全く溶解しなかった。不溶性成分の重量%が減少するにつれて、メタノール可溶性分もクロロホルムに溶ける模造化するが、後者の方が残渣の減少分に対応して増加していることがわかる。すなわち、残渣が 80%以下になるより進行した可溶化反応では、ガラス繊維にこびりついた不溶性リンカーが、DMAP の添加量を増やすにつれて、クロロホルムに可溶化されていることが強く示唆される。メタノール成分の増加量は加えた触媒の量に対応していると考えられる。

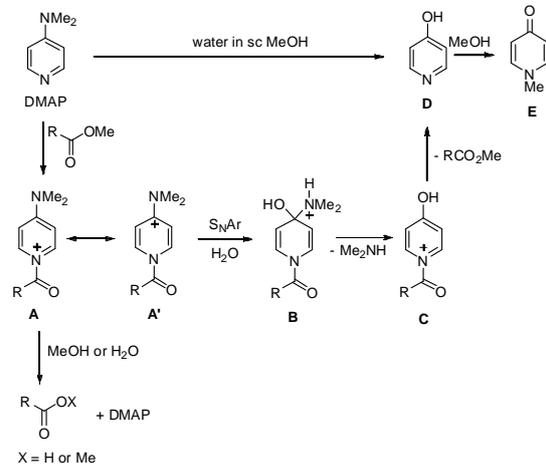
以上のことから、DMAP の働きについて、確認するために以下の二段階分解反応を検討した。



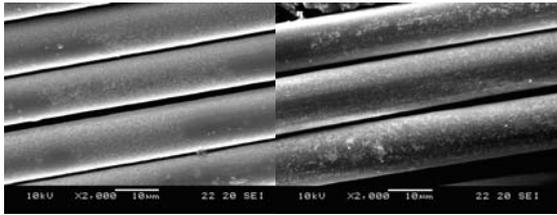
廃 FRP をまず超臨界メタノールだけで分解した。予想通り、ガラス繊維にはリンカー成分がこびりつき、それはいかなる有機溶媒にも不溶であった。このとき回収できたメタノール可溶性分 17wt%であり、それらにはフタル酸ジメチルとプロピレングリコールが含まれていることがわかった。DMAP を添加した条件で残渣を再び超臨界メタノールで処理し、

分解生成物を得た。第 2 弾分解でのメタノール成分にはフタル酸ジメチルなどのモノマー成分はほとんど含まれていないことがわかった。一方、ガラス繊維は今度はきれいに回収でき、リンカー成分はクロロホルムに可溶であった。以上のことから、DMAP はリンカー成分を可溶化するための触媒として大きく作用していることがわかった。現在リンカー成分の構造については検討を行っているが、その詳細については確定的な証拠を得ていない。しかし、リンカー主鎖内の無水マレイン酸由来のエステルユニットはおそらく加溶媒分解を受けにくいと思われ、このためグリコール由来の水酸基が多数存在しているものと予想される。これらの水酸基は主鎖どおしで多数の水素結合を形成できると思われ、それ故、多数のポリマー鎖が水素結合でリンクしているような状態となり溶解性が落ちたものと思われる、DMAP が存在すると、この主鎖内のエステルも加溶媒分解を受け、引き続き隣接カルボキシル基同士で酸無水物を作ると思われる。これは水素結合を作る官能基を持たないポリマーとなるので、ポリマー鎖同士の相互作用がなくなり溶解性が増したと考えている。

この反応で主要な役割を担う DMAP を回収再利用して用いることを考えたが、反応後のメタノール可溶成分からは全く回収できなかった。代わりに N-メチル-4-ピリドンが定量的に回収できた。従って、DMAP はこの反応条件下では下記のような反応機構を經由して分解してしまうことが考えられる。

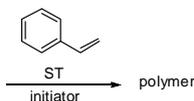
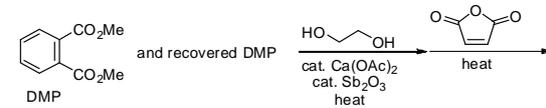


すなわち、DMAP はエステル交換反応の触媒としてアシル中間体 A を与え、本解重合反応を促進する。しかし、A ではピリジンの 4 位の活性化も同時に起こってしまい (A')、ここに超臨界メタノール中で生じた水が求核攻撃すると (B)、芳香族求核置換反応を經由して C を与える。ここから N アシル基がメチルエステルとして脱離すると D となる。超臨界メタノールはよいメチル化剤として作用することが知られているので、D の窒素がメチル化されて E を与えたと考えられる。



回収した成分サイクルを考慮して、まずガラス繊維の状態を SEM 観察した。左が新品のガラス繊維、右が回収したガラス繊維である。SEM 画像から回収繊維にはそれほど大きな傷は見られないことから、そのまま再利用に供することができるものと思われる。実際回収された繊維の強度は新品の 90%程度であり、それほど劣化が起こっていないことがわかった。これは本解重合条件が、穏和な条件、すなわち中性の有機触媒を用いて超臨界メタノール中 275°Cで進行させているためであると思われる。

回収したモノマー成分を用いた樹脂の再合成について検討した。まず DMAP を用いないで分解してえられたメタノール可溶性分の樹脂化について検討した。メタノール可溶性文中のフタル酸ジメチルの量を GC 定量したところ 57wt%含まれていることがわかったので、この値を元に、新品のフタル酸ジメチルとエチレングリコールを添加し、カロザースの示した通常の不飽和ポリエステルを合成する条件で樹脂化を行った。

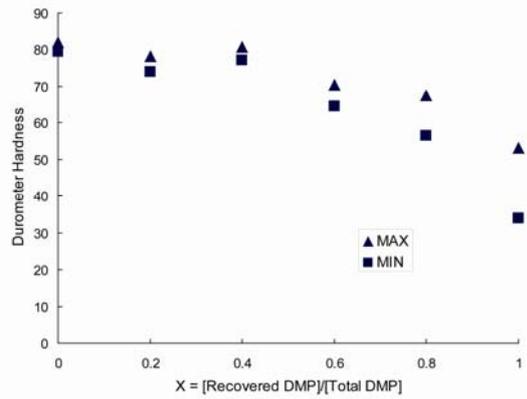


回収したモノマーと新品モノマーをいかなる割合で混合しても樹脂化はうまく進行し、再生プラスチックが合成できた。



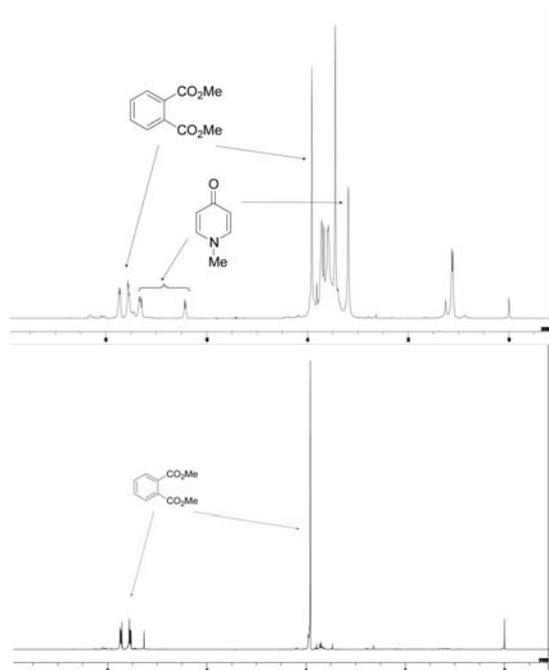
このようにして合成した再生プラスチック（左から回収フタル酸ジメチルが 100%, 40%, 0%）の硬度試験を行ったところ、回収フタル酸の量が増えるにつれて硬度は低下し、柔らかいプラスチックとなることがわかった。回収フタル酸ジメチルの量が 50%以下の場合では新品樹脂とそれほど遜色ない硬度の樹脂ができるが、それ以上に回収フタル酸ジメチルの量を増やすと急激に硬度の劣化がみられた。

次に DMAP を含む条件での FRP の解重合反応で得られた回収モノマーを用いた際樹脂



化の実験を行った。先と同様に、回収したモノマーの中に含まれるフタル酸ジメチルの量を GC で定量し、31wt%と決定した。これに見合った量のフタル酸ジメチルとグリコールを添加して樹脂化を行ったが、今度はいかなる割合で新品と回収のフタル酸を混合しても樹脂の合成は達成できなかった。

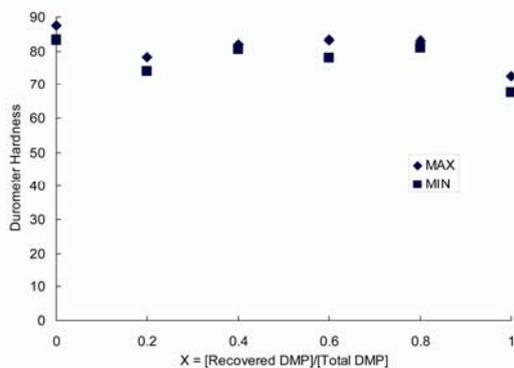
これは DMAP の分解して生じた N-メチル-4-ピリドンが樹脂化をじゃましているものと考え、これの除去とフタル酸ジメチルの精製を検討した。そこで、回収樹脂をエーテルに溶解し、水で 3 回洗浄し、有機層を回収して濃縮した。得られた水洗後の回収モノマーをみて、大変驚いたことに、その NMR はフタル酸ジメチルが大変高純度で回収されていることを示していた。すなわちこの水洗処理は重合を阻害している N-メチル-4-ピリドンの除去だけでなく、それ以外の不純物も効果的に除去できることが明らかとなった。



すなわち、回収直後のモノマー成分(上の NMR チャート)には多数の不純物が含まれているが、水洗後得られた回収モノマー成分には、フタル酸ジメチル由来の信号しかみられな

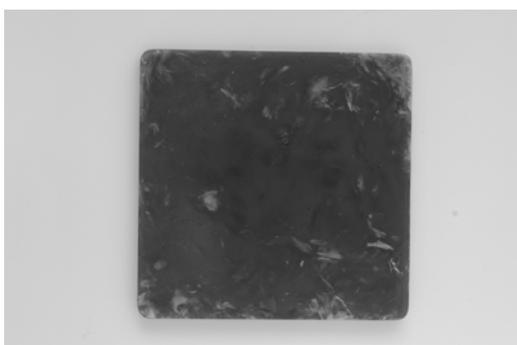
い。このとき水洗後のフタル酸ジメチルの純度は95%以上に達した。また、元から含まれている回収成分中のフタル酸ジメチルの量の90%以上がこの方法で回収できていることもわかった。すなわち回収樹脂の水洗による精製は簡便かつ大変効果的な精製法を提供することがわかった。

このようにして得られた回収フタル酸ジメチルを再生樹脂合成に用いたところ予想通り大変スムーズに樹脂化は進行し、再生不飽和ポリエステル合成を達成できた。新品フタル酸ジメチルをいかなる割合で混合しても、樹脂化はスムーズに進行した。硬度も新品のそれと遜色ないものが得られること



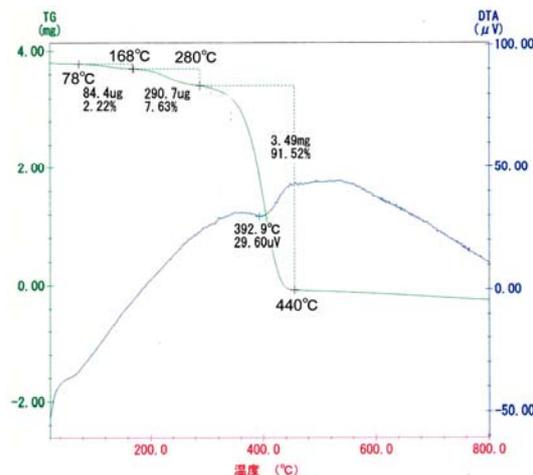
がわかった。

このようにして樹脂化ができることがわかったので、回収したガラス繊維を埋め込んだ再生FRPの試作も検討した。予想通り、回収樹脂から再生FRPの合成ができることがわかり、リサイクル率の高いプラスチック化学リサイクルを達成することができた。



最後に、残ったリンカー成分の再利用に向けた検討を行った。この成分はポリスチレンが主体であることがわかっているので、その熱分解特性を検討した。TGマス分析で分解挙動を検討したところ、加熱に伴い3段階の質量減少がみられた。すなわち78°Cから168°Cでは全重量の2.2%が消失した。次いで168°Cから280°Cの領域で7.6%の質量減少がみられた。これらは無水マレイン酸に起因するユニットからの脱カルボキシル基に起因していると推定される。さらに加熱すると280°Cから440°Cまでの領域で残りの重量のほとん

どに対応する91%の質量減少がみられた。これはポリスチレン主鎖の熱解重合反応に起因すると思われる。実際熱分解後蒸発してきた成分を回収したところスチレンオリゴマーであった。すなわち、リンカー成分の再利用には熱分解による解重合が可能であろうと思われる。



以上の検討の結果、これまでケミカルリサイクルが困難で放置されてきた廃FRPに対して超臨界メタノールとDMAPを組み合わせた解重合反応は、大変有効であることがわかった。今後この方法を他のプラスチックに幅広く応用して、有機資源である廃プラスチックのリサイクルに役立てられることを切望している。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計6件)

- 1 Improved method for the formation of recycled resins from depolymerized products of waste fiber reinforced plastics (FRP). Simple and effective purification of recovered monomers by washing with water Akio Kamimura*, Eisuke Konno, Shigehiro Yamamoto, Takeru Watanabe, Kazuo Yamada, and Fumiaki Tomonaga, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2009**, *11*, in press(査読有)
- 2 Formation of recycled plastics from depolymerized monomers derived from waste fiber reinforced plastics, Akio Kamimura*, Eisuke Konno, Shigehiro Yamamoto, Takeru Watanabe, Kazuo Yamada and Fumiaki Tomonaga, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2009**, *11*, 38-41. (査読有)
- 3 DMAP as an Effective Catalyst to Accelerate Sufficient Solubilization of Waste FRP: A New Method for Recycling Waste Plastics, Akio Kamimura*, Kazuo Yamada, Tomohiro Kuratani, Yusuke Oishi, Takeru Watanabe, Takayuki Yoshida, and Fumiaki Tomonaga, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 845-850 (査読有)

- 4 有機触媒と超臨界アルコールを用いたFRPの化学リサイクル, 上村明男, 友永文昭, 山田和男, 化学工業 **2008**, 59, 560-568(査読無)
- 5 超臨界流体とイオン液体を使った新しいプラスチックの解重合反応—有機合成化学の新しい応用, 上村明男, *Chemical Times* **2008**, 208, 2-8(査読無)
- 6 Effective Depolymerization Waste FRPs by Treatment with DMAP and Supercritical Alcohol, Akio Kamimura,* Kazuo Yamada, Tomohiro Kuratani, Yohei Taguchi and Fumiaki Tomonaga, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 586-587(査読有)

[学会発表] (計 13 件)

一般講演

- 1 渡邊健, 友永文昭, 山田和男, 上村明男, 超臨界アルコールで分解したFRPの有機固体成分の熱分解反応, 日本化学会第89春季年会講演予稿集 II, 785, 2009.3.29 船橋
- 2 渡邊健, 上村明男, 山田和男, 友永文昭, 超臨界メタノール/DMAPを用いたFRPの可溶化反応によって得られたリンカー成分の熱分解プロセス, プラスチックリサイクル化学研究会(F S R J)第11回討論会予稿集, 61-62, 2008, 9.16 熊本
- 3 今野英亮, 渡邊 健, 山本茂弘, 山田和男, 友永文昭, 上村明男, DMAP/超臨界メタノールを用いたFRPの化学リサイクル: リサイクル樹脂の性能評価, 2007年日本化学会西日本大会講演要旨集, 243, 2007. 11.10 岡山
- 4 Akio Kamimura, Takeru Watanabe, Shigehiro Yamamoto, Kazuo Yamada, Fumiaki Tomonaga, RECYCLE USE OF DEPOLYMERIZATED PRODUCT OF WASTE FRP, Proceedings of the 4th International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics and Other Polymeric Materials. 289-292, 2007, 9, 16-19 Jeju, Korea
- 5 Akio Kamimura, Kazuo Yamada, Takeru Watanabe, Fumiaki Tomonaga, A NOVEL CHEMICAL RECYCLING METHOD FOR WASTE FRP, Proceedings of the 4th International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics and Other Polymeric Materials, 157-158, 2007, 9, 16-19 Jeju, Korea
- 6 山本茂弘, 渡邊健, 山田和男, 友永文昭, 上村明男, 超臨界メタノール中で解重合した廃FRPモノマーの再樹脂化(4C530), 日本化学会第87春季年会講演予稿集 817, 2007, 3, 28 吹田
- 7 渡邊健, 山田和男, 友永文昭, 上村明男, 超臨界メタノール中での各種塩基触媒を用いたFRPの解重合反応(4C529), 日本化学会第87春季年会講演予稿集 817, 2007, 3, 28 吹田

招待講演

- 1 上村明男, プラスチックの化学リサイクルに向けた新しい方法, グリーンケミストリーフォーラム, 2008, 12.10 鳥取
 - 2 上村明男, 超臨界およびイオン液体を用いた廃プラスチックの高効率解重合反応, 岡山地区高分子懇話会第1回定例講演会, 2008, 7, 10 岡山
 - 3 上村明男, 超臨界およびイオン液体を用いた廃プラスチックのゼロエミッションリサイクル, 第57回高分子学会年次大会, 2008. 5, 28 横浜
 - 4 上村明男, 超臨界低級アルコールを用いたプラスチック化学リサイクル技術, 第1回山口県リサイクルセミナー, 2007, 11.28 山口
 - 5 上村明男, イオン液体を使ったプラスチックの解重合反応, 第1回JCIIイオン液体研究推進懇話会, 2007, 10, 5 東京
 - 6 上村明男, FRPの分解反応とリサイクル樹脂の合成, 周南新産業創造プラザ, 2007, 2, 26 周南
- [図書] (計0件)
[産業財産権]
○出願状況 (計0件)
○取得状況 (計0件)
[その他]
なし

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
上村 明男 (KAMIMURA AKIO)
山口大学・大学院医学系研究科・教授
研究者番号: 30194971
- (2) 研究分担者 (2006年度~2007年度)
堤 宏守 (TSUTSUMI HIROMORI)
山口大学・大学院医学系研究科・教授
研究者番号: 90211383
岡本 浩明 (OKAMOTO HIROAKI)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 10274185
- (3) 連携研究者 (2008年度)
堤 宏守 (TSUTSUMI HIROMORI)
山口大学・大学院医学系研究科・教授
研究者番号: 90211383
岡本 浩明 (OKAMOTO HIROAKI)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 10274185
- (4) 研究協力者
友永 文昭 (TOMONAGA FUMIAKI)
山口県産業技術センター・専門研究員
山田 和男 (YAMADA KAZUO)
山口県産業技術センター・専門研究員
渡邊 健 (WATANABE TAKERU)
山口大学・大学院医学系研究科・博士後期課程学生