

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19877

研究課題名(和文) 環-鎖平衡を利用した芳香族高分子材料のケミカルリサイクル技術の開発

研究課題名(英文) Development of novel chemical recycling system of aromatic polymers by using equilibrium exchange reaction between polymer molecules and cyclic oligomers

研究代表者

木村 邦生 (Kimura, Kunio)

岡山大学・環境生命科学研究所・教授

研究者番号：40274013

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：持続的資源循環型社会構築のためには、高性能材料であるスーパーエンブラにおいても、マテリアルリサイクルと同様にケミカルリサイクルが重要である。モノマーにまで化学分解する従前のケミカルリサイクルより省エネでコスト低下に貢献するシステムを開発する必要がある。そこで、脱炭素社会を目指して2,5-フランジカルボン酸とカルド型ジオールやジアミンを用いて6種類のバイオベーススーパーエンブラを合成し、環-鎖平衡を利用した環状オリゴマーへの変換と環状オリゴマーの開環重合を検討した。芳香族ポリエステルより芳香族ポリアミドが適していることが分かり、環状オリゴマー変換反応と開環重合の条件最適化の検討を行っている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続的資源循環型社会構築のためには、高性能材料であるスーパーエンブラにおいてもケミカルリサイクルが重要である。本研究対象技術では、劣化したエンブラを環状オリゴマーに変換しておき、必要に応じ開環重合によってスーパーエンブラを再生するため、モノマーへの変換を目指す従前のケミカルリサイクルに比べて省エネルギー化や低コスト化が可能となる。

研究成果の概要(英文)：In order to establish the sustainable society, chemical recycling system of super-engineering plastics which are comprised of aromatic moieties is important. However, usual chemical recycling of plastics converting to monomers by chemical reaction contained many steps, leading to cost demerit and high energy consumption. From these circumstances, novel chemical recycling system was developed in this study, by using equilibrium exchange reaction between polymer molecules and cyclic oligomers. Bio-base aromatic polymers possessing high-performance were synthesized from biomass and cardo-type compounds extracted from tar. Although aromatic polyesters were difficult to convert cyclic oligomers so far, it was clarified that the aromatic polyamide was better for this system. Now, the optimization of conditions to convert cyclic oligomers and their ring-opening polymerization of aromatic polyamides is examined to establish the novel chemical recycling system.

研究分野：高分子化学

キーワード：ケミカルリサイクル 高性能高分子 スーパーエンブラ 環-鎖平衡反応

1. 研究開始当初の背景

プラスチックの中でも、分子鎖骨格に芳香環を多く含むポリイミド、ポリエステル、ポリアミドなどに代表される高性能プラスチックは、スーパーエンブラと呼ばれ、自動車材料、航空宇宙材料や電気電子材料などに広く使用されている。特に、自動車や航空機の軽量化などを通して、エネルギーの消費抑制にも大きく貢献しており、持続的資源循環型社会にとって非常に重要な材料である。しかし、一方でプラスチックの使用量が増すにつれ、廃プラスチックによる処理問題や環境破壊が顕在化してきている。廃プラスチックが引き起こしている環境負荷を低減させるためには、廃プラスチックを資源循環に組み込むためのより効率的なリサイクル技術が必要である。基本的には、マテリアルリサイクルとケミカルリサイクルを組み合わせることが重要であるが、スーパーエンブラにおいては過酷使用環境下での劣化は避けられず、リユースやリターナブルを含めたマテリアルリサイクルには限界がある。よって、ケミカルリサイクルが重要となってくるが、原料への分解・精製と再重合が必要であり、工程数の多さや煩雑さから経済的に不利となり、環境アセスメントの結果も踏まえてサーマルリサイクルに供されているのが現状である。スーパーエンブラは縮合反応で合成されており、その多くが平衡反応であるために、加水分解反応や加アルコール分解反応などの逆反応を利用して原料であるモノマーまで分解することは可能である。よって、ケミカルリサイクル性は高い。しかし、これらのスーパーエンブラは複数のモノマーから合成するために、ケミカルリサイクル工程では、分解した後に複数のモノマーを分別し、精製する必要があるが、工程数が多くなることに加えて、分離・精製工程が煩雑になってしまうという問題点がある。上述した資源循環型社会構築のためには、スーパーエンブラにおいても効率的なケミカルリサイクル技術を開発しなければならない。2002年から2005年にかけて、芳香族ポリエーテルスルホンや芳香族ポリアミドからの環状オリゴマー調製と開環重合によるポリマー合成に関する研究が報告された。これらの研究は、縮合系ポリマーの環-鎖平衡反応を利用しており(図1)、新しいケミカルリサイクル技術の可能性を示唆している。廃棄されたポリマーをモノマーまで分解することなく環状オリゴマーに変換しておき、必要に応じ開環重合によってポリマーを再生するため、これまでのケミカルリサイクルの際に生じる工程数の増大によるエネルギーロスや分離・生成工程の煩雑さが解消できる可能性がある。

2. 研究の目的

本申請研究では、スーパーエンブラの環-鎖平衡を利用して廃スーパーエンブラを環状オリゴマーに変換し、必要に応じて開環重合によりポリマーを再生するという新しい省エネルギー型ケミカルリサイクル技術の開発を目指し、以下の課題を検討する。

- ・芳香族ポリマーの合成と効率的な環状オリゴマーの調製(調製条件の検討)
- ・環状オリゴマーからの高分子量ポリマーの合成(開環重合条件の検討)
- ・再生したポリマーの性能評価とケミカルリサイクル技術としての環境評価

3. 研究の方法

脱炭素社会と資源循環型社会の実現には、プラスチックを開発する上で、非再生型資源からの脱却と廃棄物の社会的築盛からの回避が重要である。そこで、スーパーエンブラにおいてもバイオマス由来の原料、工業的廃棄物や低付加価値ゆえに廃棄される化合物を効率的に利用してポリマーを創製する必要がある。そこで、本課題では、セルロースやフルクトースから誘導される2,5-フランジカルボン酸(FDCA)とタールから抽出されるカルド型ジオールやカルド型ジアミンを用いてバイオベーススーパーエンブラを合成し、環-鎖平衡を利用したケミカルリサイクルを検討することとした。FDCAとカルド型化合物はともにキंक構造であり、環-鎖平衡を利用したオリゴマー変換には有利と考えられる。

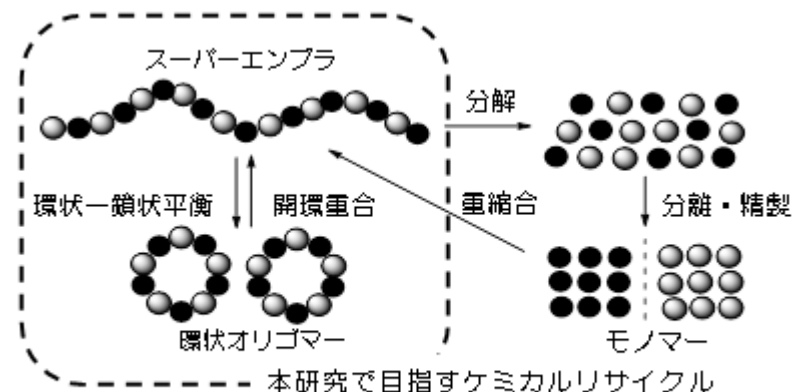


図1 スーパーエンブラの環-鎖平衡反応を利用したケミカルリサイクル

4. 研究成果

(1) 芳香族ポリエステルに関する研究

カルド型ジオールである 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン (BPEF), 9,9-ビス[6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル]フルオレン (BNEF), ならびに 9,9-ビス[6-(2-ヒドロキシプロポキシ)-2-ナフチル]フルオレン (BNF-2PO) を用い, FDCA から合成した 2,5-フランジカルボン酸ジメチル (DMFC) ならびに 2,5-フランジカルボン酸クロリド (FDCC) を用い, 熔融重合或いは界面重合でカルド型芳香族ポリエステルを合成した (図 2). 重合条件を最適化することで, 5 種類のポリエステルを合成することができた. 嵩高いカルド構造に起因して非晶性であった. 25°C での溶解性試験を行ったところ, 主鎖骨格にアルキレン基を有していないポリエステルは DMSO に不溶であり, DMF と THF には部分的に溶解した. これに対して, アルキレン基を含む他のポリエステルは, DMSO, DMF, クロロホルムに加えて THF やテトラクロロエタンにも可溶であり, 高い溶解性を示した. 合成したポリエステルのスーパーエンブレとしての性能を評価した結果, 汎用のスーパーエンブレと比較しても遜色ない高い耐熱性を示した. また, カルド型構造の特徴である優れた透明性も示すことが分かった.

得られた芳香族ポリエステルを用いて, 溶液中での解重合過程での環状オリゴマーの生成を検討した. ポリエステルには 2 種類の末端基が存在し, 解重合効率に違いがあると推察されが, 解重合過程で生成したオリゴマーの TOF-MS を測定した結果, 環状オリゴマーの生成は見られなかった. 高いエステル交換反応と容易に起こる加水分解反応が起因していると推察できる.

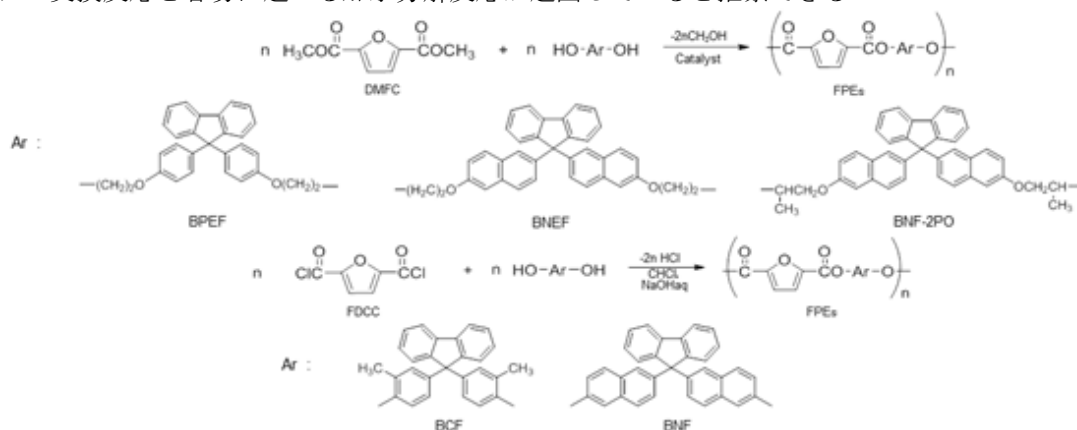


図 2 バイオベースカルド型芳香族ポリエステル

(2) 芳香族ポリアミドに関する研究

芳香族ポリエステルより交換反応速度が遅く, 加水分解反応耐性の高い芳香族ポリアミドについて検討を行った.

まず, カルド型ジアミンとして 9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン (BAF) と FDCA を用い, 溶液重合により芳香族ポリアミド (PFBAF) を合成し (図 3), 得られた芳香族ポリアミドのスーパーエンブレとしての物性を評価した. 分子量の目安である溶液粘度測定の結果, 分子量はそれほど高くないが目的とするポリマーが得られた. カルド構造が嵩高いために, 得られたポリマーの結晶性は低いことがわかった. 耐熱性を評価した結果, 5%重量減少温度は 474°C と高く, 代表的な芳香族ポリアミドの一つである *p*-フェニレンテレフタルアミドは約 500°C の耐熱性を示すことから, 優れた耐熱性を有することが分かった. ポリマーの透過率を測定した. 得られたポリアミドは高透明であり, 芳香族ポリアミド特有の黄色着色が低減した. また, カルド型ポリマーの特徴の一つである可溶性を調べたところ, 室温で DMAc, DMF, ジメチルスルホキシド (DMSO) の非プロトン性極性溶媒に可溶であり, 高い溶解性を示した. ポリエステルに比べてポリアミドの高い可溶性は, 環状オリゴマー変換反応に有利である.

合成した芳香族ポリアミドを用いて、触媒を用いた環状オリゴマーの変換反応を行い、得られたオリゴマーの分析を行っている。また、触媒種、濃度ならびに温度を中心に環状オリゴマー変換反応条件の最適化を検討中である。また、モノマーの希薄条件下での環状オリゴマー合成も行っており、生成物の分析と環状オリゴマーを用いた開環重合条件の検討に入っている。重縮合による課題である高分子量化が開環重合により解決できると考えられる。

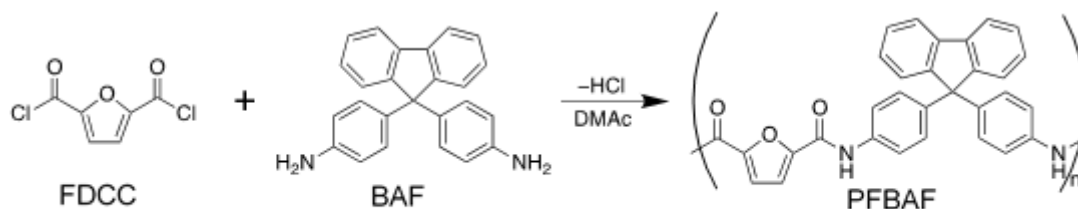


図3 バイオベースカルド型芳香族ポリアミド

(3) まとめ

持続的資源循環型社会のため、スーパーエンプラにおいてもケミカルリサイクルが重要である。脱炭素社会を目指して2,5-フランジカルボン酸とカルド型ジオールやジアミンを用いて6種類のバイオベーススーパーエンプラを合成し、環-鎖平衡を利用した環状オリゴマーへの変換と開環重合を検討した。芳香族ポリエステルより芳香族ポリアミドが適しており、環状オリゴマー変換反応と開環重合の条件最適化検討に入っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山崎 慎一 (Shinichi Yamazaki) (40397873)	岡山大学・環境生命科学研究科・准教授 (15301)	
研究分担者	新 史紀 (Hironori Atarashi) (40723268)	岡山大学・環境生命科学研究科・助教 (15301)	
研究分担者	内田 哲也 (Tetsuya Uchida) (90284083)	岡山大学・自然科学研究科・准教授 (15301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------