

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05949

研究課題名(和文) プラスチックの知能化リサイクルを目指したハイブリット分解システムの開発

研究課題名(英文) Development of hybrid degradation system for smart plastic recycling

研究代表者

中谷 久之 (NAKATANI, Hisayuki)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：70242568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：知能を持つがごとく狙った成分の選択的分解、分子量になるように切断して高付加価値材料に変換する“知能化リサイクル”を開発する事を目的とした。成果としては、(1) 水性ポリウレタンを反応性のオリゴマーとして変換リサイクルする事に成功した。(2) ポリスチレン(PS)中の残留性汚染物質であるヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)を、抽出操作を行わずに、直接、HBCDを選択的に分解させる事に成功した。また力学的性能を維持したままPS部をリサイクルする事にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のプラスチックリサイクル研究は、選択的な分解や分子量の制御に関してまったく考慮していなかった。そのため、アップグレードなりサイクル製品を生み出す力が弱い。有害な含有物を選択的に分解、狙った分子量を得るといふ本研究は、非常に新規性に富み、さらにはアップグレードなりサイクル製品を生み出す力を持っている。本研究の学術的な特色は、ドーマント種を分子の結合でなく解離という正反対のものへ応用した初めての例であり、非常に独創的な試みである。本成果により、リサイクルが高付加価値を与えるプロセスに変わり、産業廃棄物の処理への貢献が期待される。

研究成果の概要(英文)：The main purpose was development of plastic smart recycling system to supply selective decomposition and to get a controlled molecular weight. As result, we succeeded in (1) Conversion recycling of an aqueous polyurethane as a reactive oligomer. (2) Selective flame retardant decomposition and polymer recycling in a polystyrene material containing hexabromocyclododecane.

研究分野：高分子科学

キーワード：リサイクル ドーマント種 ポリスチレン ポリウレタン 難燃剤 選択的分解

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究が実現しようとしているプラスチックリサイクル法は、高付加価値を持つ製品の原料オリゴマー体を得るものである。現在の廃プラスチックのリサイクル方法は、(1)マテリアルリサイクル、(2)ケミカルリサイクル、(3)サーマルリサイクルである。現在、これらリサイクル法は一部実用化されている。しかしながら、水平型(カスケード)リサイクルであり、リサイクル品の付加価値は低い。そのため、平成23年度に破たんした札幌プラスチックリサイクル(株)のように、商業ベースでの持続性に難がある場合が多い。アップグレード型のリサイクルが望まれている。

高付加価値を持つ製品としてオリゴマー体ベースの製品群がある。例えば、ポリスチレン(PS)オリゴマー体は、タイヤ用樹脂改質剤、コーティング剤など高付加価値な製品としての用途がある。廃プラスチック中に不純物を含まずにオリゴマー体へ高収率で変えるプロセスを開発できれば、アップグレードリサイクルが可能となる。現在までの偶然に頼った高分子鎖の切断ではなく、知能を持つがごとく狙った分子量になるように切断、不要な添加剤のみを選択的に分解して高価値な製品に変える。研究代表者は、この新規リサイクル法を“知能化リサイクル”と名付け、開発・実用化を本研究のテーマとした。

### 2. 研究の目的

本研究は高付加価値な製品を生み出すプラスチックリサイクルプロセス(知能化リサイクル)の実現を将来的な目標とし、高分子鎖の切断を自在に制御して選択的分解やオリゴマー体を高収率で得る事を実現するための基盤技術を確認することにある。

この課題を実現するために、本研究では、以下の項目の研究を遂行した。

(平成29年度)PS中に添加されたヘキサブプロモシクロドデカン(HBCD)難燃剤の選択的分解

(平成30年度)上記プロセスを用いた水性ポリウレタン(WBPU)のオリゴマー体によるケミカルリサイクル

(令和元年度)選択的にHBCDを分解してリサイクルしたPS部の力学物性を中心としたリサイクル性の改善

### 3. 研究の方法

(平成29年度)照射した可視光の時間ならびに熱処理温度の最適化を図ることで、PS中に重量比で10%添加したHBCDを約94%分解率で選択的に分解することに成功した。分解後のPSは分子量の低下はなかったが、動力学的測定からスチレンモノマーがグラフトしたPSが生じ、力学的特性の低下が生じた。この欠点については、令和元年度の検討で克服した。HBCDと今回使用したヒンダードアミン系光安定剤[HALS(LA-77:株式会社ADEKA製)]の化学構造をFig.1に示す。はじめに、PSとPS/HALS、PS/HBCD/HALSの3種類についての粉末試料を作製した。PSとHBCD、HALSの重量比については100:10:0.1になるようにそれぞれ調整した。そして、TiO<sub>2</sub>および銅フタロシアニン(CuPc)、ポリエチレンオキシド(PEO)を原料とする光触媒システムを作製し、それぞれの粉末試料に塗布した。光照射は可視光(LEDライト)を用いて、平均温度と平均光子密度がそれぞれ28.6°Cと55.4 μmol・m<sup>-2</sup>・sec<sup>-1</sup>の条件で行った。サンプリングは可視光照射0、6、12、18、24、36、48時間後に行った。各光照射時間後の試料について、120°Cで110分間熱処理を行った。光照射のみの試料と光照射と熱処理の両方行った試料について、各種測定を行って比較検討を行った。

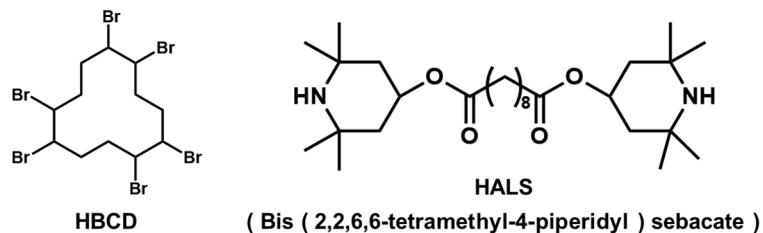


Figure 1 Chemical structure of HBCD and HALS (LA-77).

(平成30年度)HALSを添加することにより、望む時に分解(自在分解)してリサイクルを可能とするWBPUの開発を行った。可視光領域に吸収帯を持ち、自己溶解性を持つため、物質中に残存しないZnOを光触媒として使い、ソフトセグメントであるポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)部分を多く含み、HALSとドーマント結合を形成している成分を選択的に得ることに成功した。得られた成分が反応性のオリゴマーとしてリサイクルできる事も確認した。

Fig.2にWBPU/TiO<sub>2</sub>の合成スキームを示す。HALSはLA-77: Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacateを用い、合成後に添加した。シート状のサンプルに対して紫外光照射および熱処理を行った。劣化成分は水-エタノール混合液(水:エタノール=2:3)を用いて抽出し、回収した。

(令和元年度)最終年度にあたる令和元年度の研究成果としては、ポリスチレン(PS)の難燃性

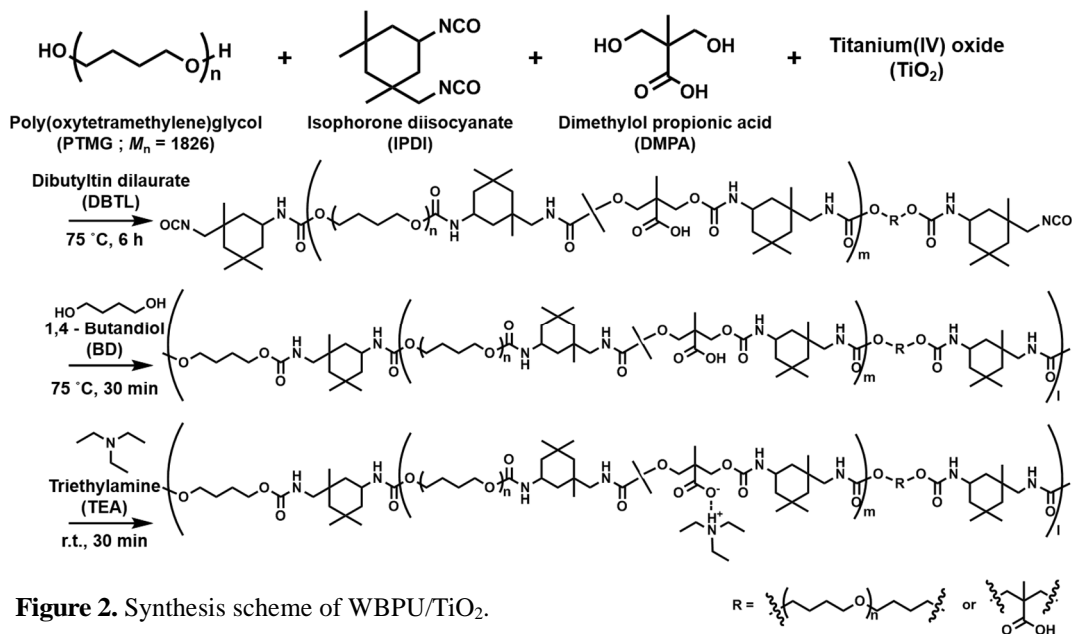
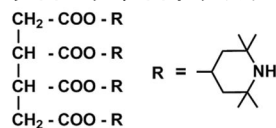


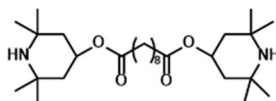
Figure 2. Synthesis scheme of WBPU/ $\text{TiO}_2$ .

を向上させるため使われてきた残留性汚染物質であるヘキサプロモシクロドデカン(HBCD)を、抽出操作を行わずに、直接、PS 内部から HBCD を選択的に分解させることを試みた。方法としては、可視光応答型の  $\text{TiO}_2$  系光触媒と光に対しては安定であるが熱処理によってラジカルを生成する HALS を用いて、光および熱によってラジカルを制御することで PS 内部の HBCD を選択的に分解させることを行った。その結果、選択的に約 80% の HBCD の分解に成功した。分解後の PS 部のリサイクル性も力学試験で評価検討とした。その結果、力学物性も元の PS の 90% の水準を維持している事が分かった。

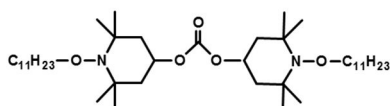
Fig. 3 に用いた 3 種類の HALS の化学構造を示す。THF 溶媒に PS は HBCD を加え、キャストし、粉碎したものを PS/HBCD 粉末試料とした。HBCD の量は PS 重量 100 部に対して 5 部になるように調整した。粉末試料には作製した[ポリエチレンオキシド(PEO)銅フタロシアニン修飾酸化チタン( $\text{CuPc-TiO}_2$ )]長波長吸収型光触媒を塗布後、メタノールに溶かした HALS を PS に対して 0.1 部になるよう調整し、塗布した。得られたサンプルは光照射および熱処理を行い、その後分子量の変化を調べるために GPC 測定を行った。その後、HBCD 抽出を行って PS と HBCD を分離し、分解率を評価した。また、分離した HBCD 成分と PS 成分について、 $^1\text{H-NMR}$  測定、動的粘弾性(DMA)測定、引張試験および熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析計(py-GC/MS)を用いて調べた。



LA-57, MW=791



LA-77, MW=481



LA-81, MW=681

Figure 3 Chemical structures of three kinds of HALS.

#### 4. 研究成果

(平成 29 年度) PS、PS/HALS、PS/HBCD/HALS の粉末試料 (粒形 1 mm 径以下) について、光触媒システムを塗布した後、可視光照射を行い、光照射時間ごとの分子量の変化を観察した。また、可視光照射後に  $120^\circ\text{C}$ 、110 分間で熱処理もを行い分子量の変化を観察した。可視光照射時間ごとの重量平均分子量( $M_w$ )の変化について、それぞれ光照射前の値で規格化して評価を行った。はじめに PS 粉末について、光照射ごとに重量平均分子量が増加していることが確認できた。架橋防止剤の HALS を用いていないため、架橋が起きていることが示唆される。続いて、PS/HALS(100:0.1)粉末は光照射 18 時間後の試料において、熱処理により重量平均分子量が減少することが確認できた。これは、光照射することで生成したドーマント種から熱によりニトロキシルラジカル (TEMPO) が生成したため、PS が分解したと考えた。一方で PS/HBCD/HALS 粉末について、光照射後に熱処理を行っても分子量の変化は見られなかった。この結果は、熱処理によってドーマント種から生成する TEMPO が HBCD を選択的に分解し、さらに PS の分解を抑制していることを示唆した。

また PS/HBCD/HALS 粉末について、光照射前と光照射 18 時間後そして、光照射後に熱処理を行った試料の動的粘弾性測定も行った。光照射前の試料では  $90^\circ\text{C}$  付近で HBCD 由来のシグナルが観測された。一方で光照射後または熱処理後の試料には HBCD 由来のシグナルが観測されなかった。このことから、光照射または熱処理によって HBCD が分解したことが確認できた。

HALS を用いた光触媒システムによって、PS 中の HBCD が最大で 94% 選択的に分解されることが確認できた。さらに、HBCD の分解生成物の同定を行うことと、HBCD が分解した後の PS について GPC、<sup>1</sup>H-NMR 及び動的粘弾性測定を用いて評価を行い、HBCD 分解後の PS リサイクルの可能性について検討した。その結果、リサイクルした PS はオリジナルの PS と比べ、分子量ならびに化学構造に変化は見られなかったが、弾性率 ( $E'$ ) が 30 °C で約 7 倍高い値を示し、剛直化していることが分かった。剛直化の理由としては、PS 鎖に極少量の HBCD 分解物がグラフト結合したためと推定した。

(平成 30 年度) 光酸化劣化と続く熱処理により、ソフトセグメント(SS)の劣化物と結合してドーマント状態となっていた HALS がラジカル活性種となり SS 劣化物が低分子量化あるいはハードセグメント(HS)部と結合(ラジカルグラフト化)したことを DSC および Py-GC/MS 測定から確認した。光酸化劣化後に抽出回収したサンプルと純粋な PTMG と 1:1 の重量比で混合し、窒素下で熱処理をしたブレンド体の相溶性の評価を行った。GPC プロファイルでは分子量の変化は観測されなかったが、融点は一つとなる相溶性ブレンドの挙動を観測した。この結果から熱処理により抽出サンプルと PTMG の一部が反応してラジカルグラフト化することで相溶化剤として働き、抽出物と PTMG を相溶化させたと推定した。

(令和元年度) PS 内部の HBCD 選択的分解法および 3 つの HALS 効果について比較し、評価した。動的粘弾性の測定結果より、LA-77 の測定結果において、ピークトップから、純粋な PS より非常に高い損失弾性率( $E''$ )の値を示した。これは LA-77 の分子量が他の 2 つに比べて低いため、光照射および熱処理を行った際、ブリーディングしやすく、PS の内部に HALS が入り込む時間が足りなかったためであると推定した。そのため、作用する HALS の量が少なくアルキルラジカル ( $R\cdot$ ) がトラップしきれず、HBCD 分解物および他の  $R\cdot$  との架橋が起こったためと考えた。一方、LA-81 の場合、純粋な PS と類似する動力的挙動を示した。この結果は LA-81 がほかの HALS と比べ、すでに TEMPO 構造を持ち、分子量が高いためブリーディングし難く、PS の内部まで届く十分な時間があったためであると考えた。引張試験、HBCD 選択的分解率および py-GC/MS 測定結果からも最も分解後の PS 部のリサイクル性に優れた HALS は LA-81 であることが明らかとなった。選択的に約 80% の HBCD の分解し、分解後の PS 部のリサイクル性も、引張試験の結果から力学物性も元の PS の 90% の水準を維持している事が分かった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lee Juhyeon, Urakawa Yukito, Motokucho Suguru, Nakatani Hisayuki	4. 巻 166
2. 論文標題 Selective decomposition of hexabromocyclododecane in polystyrene and recyclability improvement of its polymeric component	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 40 ~ 49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.016">https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.016</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lee Juhyeon, Urakawa Yukito, Motokucho Suguru, Nakatani Hisayuki	4. 巻 166
2. 論文標題 Selective decomposition of hexabromocyclododecane in polystyrene and recyclability improvement of its polymeric component	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 40 ~ 49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.016">https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.016</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakatani Hisayuki, Hamachi Ryouyuke, Fukui Kenta, Motokucho Suguru	4. 巻 532
2. 論文標題 Synthesis and activity characteristics of visible light responsive polymer photocatalyst system with a styrene block copolymer containing TiO <sub>2</sub> gel	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 210 ~ 217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.119">https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.119</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakatani Hisayuki, Nakamura Tomohiro, Motokucho Suguru	4. 巻 127
2. 論文標題 A study on recyclable waterborne polyurethane process with a photo and thermal hybrid treatment system	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 168 ~ 176
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.012">https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.012</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Arita Saki, Yamaguchi Kanae, Motokucho Suguru, Nakatani Hisayuki	4. 巻 143
2. 論文標題 Selective decomposition of hexabromocyclododecane in polystyrene with a photo and thermal hybrid treatment system	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 130 ~ 135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2017.07.003">https://doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2017.07.003</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 中谷久之、李朱鉉、浦川友記斗
2. 発表標題 新規光、熱触媒システムを用いたヘキサブロモシクロドデカン含有ポリスチレンのリサイクル化
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 喜屋武拓真、中谷久之
2. 発表標題 ブロック共重合体を利用した光触媒によるプラスチックの知能化リサイクル法の開発
3. 学会等名 第8回高分子学会グリーンケミストリー研究会発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷久之、浦川友記斗、喜屋武 拓真
2. 発表標題 マイクロプラスチックの生成機構
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷久之、李朱鉉、浦川友記斗
2. 発表標題 新規光、熱触媒システムを用いたヘキサブロモシクロドデカン含有ポリスチレンのリサイクル化
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 喜屋武拓真、中谷久之
2. 発表標題 ブロック共重合体を利用した光触媒によるプラスチックの知能化リサイクル法の開発
3. 学会等名 第8回高分子学会グリーンケミストリー研究会発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷久之、浦川友記斗、喜屋武 拓真
2. 発表標題 マイクロプラスチックの生成機構
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 李 朱鉉、浦川 友記斗、中谷 久之
2. 発表標題 ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) を用いたポリスチレン (PS) 内部ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の選択的分解法のPSリサイクル評価および流動性依存
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第23回春季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷 久之
2. 発表標題 プラスチックの新リサイクル技術
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会 第165回講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 濱地 亮輔、福井 健太、宮川 紫帆、本九町 卓、中谷 久之
2. 発表標題 ナノTiO <sub>2</sub> 粒子含有スチレン系ブロック共重合体の光触媒作用に関する研究
3. 学会等名 第7回JCAI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷 久之、中村 知寛、本九町 卓
2. 発表標題 新規光・熱触媒システムを用いたポリウレタンのリサイクル化
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷久之、山口奏恵、本九町卓
2. 発表標題 新規光・熱触媒システムを用いたポリスチレン中のヘキサブロモシクロドデカンの選択的分解
3. 学会等名 第66回高分子年次大会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 中谷久之、山口奏恵、有田早希、本九町卓
2. 発表標題 知能化リサイクル法によるポリスチレン中のヘキサブROMシクロドデカンの選択的分解
3. 学会等名 2017年度マテリアルライフ学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山口奏恵、濱村綾一、本九町卓、中谷久之
2. 発表標題 擬似酵素システムによる難燃剤含有ポリスチレンの光分解挙動
3. 学会等名 第6回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中谷久之、山口奏恵、有田早希、本九町卓
2. 発表標題 新規光・熱触媒システムを用いた難燃剤含有ポリスチレンのリサイクル
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中谷久之、山口奏恵、有田早希、本九町卓
2. 発表標題 新規光・熱触媒システムを用いたHBCD難燃剤含有ポリスチレンのリサイクル
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第25回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中谷久之
2. 発表標題 劣化反応を利用した知能化リサイクル法の開発
3. 学会等名 日本分析学会高分子分析研究懇談会第391回例会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中谷久之、澤口孝志、吉岡敏明、熊谷将吾、齋藤優子、村内一夫、加茂徹、本多俊一、岩本正和、松方正彦、青山忠、上道芳夫、神田康晴、塩野毅、佐々木大輔、橋本保、池田凌麻、漆崎美智遠、阪口壽一、他	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 336
3. 書名 プラスチックの資源循環に向けたグリーンケミストリーの要素技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap <a href="https://researchmap.jp/read0111962/">https://researchmap.jp/read0111962/</a> 長崎大学工学部化学・物質工学コース <a href="http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/">http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/</a> PolymerLAB_NAGASAKI - 長崎大学工学部化学・物質工学コース <a href="http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/kobunshi/">http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/kobunshi/</a>
--

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
---------	---------------------------	-----------------------	----