

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05151

研究課題名（和文）炭酸水を用いた加水分解によるケミカルリサイクル法の開拓

研究課題名（英文）Exploration of Chemical Recycling Method Using Hydrolysis with Carbonated Water

研究代表者

本九町 卓（Motokucho, Suguru）

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：70404241

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、環境負荷が極めて低い炭酸水を用い、廃高分子（海洋プラスチックごみ）の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。申請者は、炭酸水中の炭酸が酸触媒として作用する種々の反応を見出している。高分子の炭酸水による加水分解は、1)環境低負荷な炭酸水を用いて行い、2)純度の高いモノマーを与え、3)中和操作も必要としないため、4)中和塩（廃棄物）の生成がないという独自の手法を開拓した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によりポリオールの化学構造が本炭酸水での加水分解反応に与える影響は、その親疎水性に大きく依存していることが明らかになった。特に、架橋構造が加水分解反応に与える影響は非常に大きく、これは研究開始時には予想されていなかった新たな知見を得た。すなわち、一次構造だけでなく、化学的架橋や物理的架橋の導入が加水分解に与える影響を明らかにしたことは、高分子化学や材料科学の分野における理解を深める学術的意義を有する。

この知見は、環境に優しい材料の開発や、持続可能な化学工業への応用に貢献する可能性があり、加水分解反応を利用したリサイクルプロセスや環境分解性材料の設計において重要な指針となると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This research aims to develop a chemical recycling method for waste polymers (marine plastic waste) using carbonated water, which has an extremely low environmental impact. The applicant has discovered various reactions in which the carbonate in carbonated water acts as an acid catalyst. The hydrolysis of polymers by carbonated water is a unique method that 1) uses environmentally low-impact carbonated water, 2) yields high-purity monomers, 3) does not require neutralization operations, and 4) does not generate neutralization salts (waste).

研究分野：環境材料学

キーワード：ケミカルリサイクル ポリウレタン 二酸化炭素 水 炭酸水

## 1. 研究開始当初の背景

廃高分子による環境汚染(昨今では、海洋プラスチックごみ問題)は、世界規模で解決されるべき問題である。一般に高分子は、使用時には優れた耐久性を示すが、その優れた耐久性がゆえに自然界への長期残留が問題とされてきた。海洋プラスチックごみを回収し、埋め立てや焼却処分を行なうことは、環境負荷の増加につながる。このため、海洋プラスチックごみの処理として、廃高分子から化学原料(モノマー)を得ること(ケミカルリサイクル)が望ましい。しかしながら、ケミカルリサイクルには、様々な課題が山積している。その課題の一つに廃高分子のケミカルリサイクルには、根本的に不可避な矛盾がある。

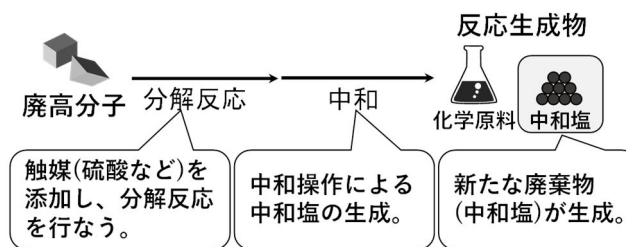


図1. 廃高分子の分解により廃棄物が生成する矛盾

例えば硫酸(酸触媒)を用いた場合、反応後に中和を行なうことで、使用量に比例して多量の中和塩が廃棄物として生成する。図1に示す通り従来のケミカルリサイクル法では、廃高分子から、化学原料を得ると同時に“新たに廃棄物(中和塩)”を生み出すという矛盾が生じる。

例えば硫酸(酸触媒)を用いた場合、反応後に中和を行なうことで、使用量に比例して多量の中和塩が廃棄物として生成する。図1に示す通り従来のケミカルリサイクル法では、廃高分子から、化学原料を得ると同時に“新たに廃棄物(中和塩)”を生み出すという矛盾が生じる。

## 2. 研究の目的

ポリウレタンの炭酸水を用いた加水分解反応は、以下の4つの特長を有する。

- (1) 環境低負荷な炭酸水が、酸触媒として酸加水分解反応を誘起する。
- (2) 精製不要なほど高純度なモノマー(図2中、ジアミンとジオール)が得られる。
- (3) 系の開放によりCO<sub>2</sub>は気化し、系中は中性の水となるため中和は不要である。
- (4) 定量的にモノマーが得られ、副生成物や中和塩などの廃棄物を生成しない。

これらの特長をすべて満たす加水分解反応の例は、申請者の知る限り炭酸水を用いた本系のみである。このように従来法における不可避の問題(廃棄物の産出)がない炭酸水中での反応は、申請者が独自で遂行する革新的加水分解法である。本申請の目的は、炭酸水による加水分解反応を新たな高分子へ拡張し、廃棄物を生み出すことなく海洋プラスチックごみから化学原料(モノマー)を得るケミカルリサイクル法を確立することである。

海洋プラスチックごみにおいて、漁網、ロープ(42%(重量ベース)、10%(個数ベース))、飲料用ボトル(7%(重量ベース)、39%(個数ベース))が、高い割合を占める。これらの基材は、ポリアミド(PA)やポリエチレンテレフタレート(PET)である。そこで本申請では、炭酸水での加水分解反応の新たな展開としてPAならびにPETを対象とする。炭酸水での反応は、温度、圧力、時間といった反応条件によって制御可能である。これらを種々の条件で行ない、それぞれの反応条件が加水分解反応へおよび影響を明らかとすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

操作は、耐圧反応装置へ水とCO<sub>2</sub>を封入して炭酸水中にて行う簡便な方法である。炭酸水は、清涼飲料水としても流通していることから無毒で、水とCO<sub>2</sub>からなるため環境への負荷が極めて低い。一般に炭酸水は、弱酸として知られている。しかし糖の脱水反応、多糖の単糖化、アセタール化やポリウレタンの加水分解といった種々の強酸(硫酸や塩酸)を用いる反応へ、炭酸を代替酸として用いることが可能であることから、プラスチック材料の加水分解も可能であることが期待される。

## 4. 研究成果

持続可能な社会構築を目指しての取り組みは、環境問題への意識の高まりからリサイクルへの関心が高まっている。特にプラスチックを対象とする問題は、原料においては化石資源の枯渇、製品については環境ホルモンや劣化に対する耐久性の向上、そして廃棄される際には、高い耐久性が故の環境への長期の負荷ならびに最近では、マイクロプラスチックに代表されるような以前ではそれほど大きく取り正されなかった問題が発生している。このような中で、化石資源の枯渇や環境負荷を解決するために大きく貢献すると考えられるケミカルリサイクル技術の確立がある。しかしながら、高い耐久性を持ち、様々な環境にさらされたことで多くの混合物となった廃棄プラスチックを分解しうる技術開発は大きく遅れていると言わざるを得ない。今後、再生可能エネルギーやクリーンエネルギーといわれるように石油を素としないエネルギー開発がさらに進めば、原油価格の高騰によるプラスチック製品もそれに伴い価格が上昇することは想像に難くない。

炭酸を発生させるための水と二酸化炭素は、環境負荷の低い物質である。これらが反応して生成

する炭酸水もまた広く一般に飲料水として広まっている。炭酸は、これまでに用いられた高分子のケミカルリサイクルに用いられる一般的な薬品とは異なり、環境負荷がほぼ無いといってよい。一般的に弱酸として認識されているが、特定の条件を設けることで塩酸や硫酸で行っている酸性条件下での反応を誘起しうることを見出した。さらに炭酸は、常圧とするだけで媒体である水が中性となる。すなわちこれまでの酸触媒と異なり、中和の操作が不要であるばかりか、当然のことながら中和塩が発生しえない。このようなこれまでの酸触媒では実現しえない系において、高分子を副反応を伴うことなく加水分解することが確認された。

ポリオール化学構造が本炭酸水での加水分解へ及ぼす影響は主に親水性(疎水性)に依存することが見いだされた。さらに、架橋構造が加水分解挙動へ及ぼす強い影響を及ぼしていると結論には至った。このことは研究を開始する時点では想定していなかった興味深い挙動である。そこで、一次構造のみならず、架橋構造の導入(ここでは、化学的架橋にとどまらず物理的架橋(水素結合や相分離など)も考慮している)は、低分子ならびにオリゴマーにおける加水分解とは全く異なる挙動を示した。そこで、同一原料からなる化学架橋密度の異なるポリウレタンを調製し、系統的な化学架橋構造の影響を明らかとした。この際に、ウレタン構造を架橋点に有する架橋高分子とウレタン構造を架橋点以外に持つ高分子を別途合成した。これにより、炭酸による加水分解においての架橋密度の影響のみならず、架橋構造の違いによる影響を評価した。得られた知見から高分子の分子運動性との相関を評価したところ分子運動性と化学構造が加水分解性へ及ぼす影響は想定していた挙動と異なることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakatani Hisayuki, Hayashi Haruka, Motokucho Suguru	4. 巻 169
2. 論文標題 Preparation of a novel oligomer type compatibilizer for polypropylene/polystyrene blend	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 105090 ~ 105090
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105090	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, Muraoka Takuya, Ohshima Yuina, Motokucho Suguru	4. 巻 3
2. 論文標題 Difference in polypropylene fragmentation mechanism between marine and terrestrial regions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 773 ~ 773
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s42452-021-04759-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計29件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 本九町卓, 亀井結衣花, 三藤祐聖, 竹村健矢, 佐々井萌, DAO Thi Ngoc Anh, 中谷久之
2. 発表標題 ポリエーテルポリウレタンの炭酸水を用いた加水分解反応
3. 学会等名 第34回ゴム技術研究事例発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々井萌, 本九町卓, DAO Thi Ngoc Anh, 中谷久之
2. 発表標題 有機酸を用いたカチオン開環重合による制御されたポリカプロラク톤の合成
3. 学会等名 第34回ゴム技術研究事例発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本九町 卓, 鬼木 良彦, 北野 創
2. 発表標題 ケミカルリサイクルを目的とするポリウレタンフォームの炭酸水による加水分解
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本九町卓, 橋本康希, 中谷久之
2. 発表標題 炭酸水を用いた加水分解によるポリウレタンエラストマーの原料化
3. 学会等名 第10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 第24回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐々井萌, 本九町卓, 中谷久之
2. 発表標題 有機酸を用いた分子量の整ったポリカプロラク톤の合成
3. 学会等名 第10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 第24回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 成住 峻, 大久保聖也, 本九町卓, Anh Thi Ngoc DAO, 中谷久之
2. 発表標題 珪藻によるポリプロピレン (PP) のアップグレードリサイクル化
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 34 回研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山浦悠人, 本九町卓, Anh Thi Ngoc DAO, 中谷久之, 中原浩之
2. 発表標題 ミールワームを用いたプラスチックのアップグレードリサイクル
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 34 回研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中谷久之, 本九町卓, Anh Thi Ngoc DAO, 金 禧珍, 八木光晴, 経塚雄策
2. 発表標題 実試料を基にした海洋マイクロプラスチックモデルの作製とそれによる生態リスク評価
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 34 回研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山城海渡, 内山大志, 本九町卓, Anh Thi Ngoc DAO, 中谷久之
2. 発表標題 マイクロプラスチック生成時における亜酸化銅の影響
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 34 回研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Suguru Motokucho
2. 発表標題 Development of environment-friendly recycling methods of polyurethanes
3. 学会等名 The 5th international PU forum 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中谷久之, 大島由結奈, 内山大志, 本九町卓
2. 発表標題 海洋マイクロプラスチックの回収とそのモデルの作製
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内山大志, 大島由結奈, 本九町卓, Anh Thi Ngoc DAO, 中谷久之
2. 発表標題 各種マイクロプラスチックにおける紫外線吸収剤の残留挙動
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 27 回春季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大久保聖也, 坂田智哉, 本九町卓, Anh Thi Ngoc DAO, 中谷久之
2. 発表標題 微生物によるポリプロピレン(PP)のアップグレードリサイクル化
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第 27 回春季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本九町卓
2. 発表標題 炭酸を用いた加水分解によるポリウレタンのケミカルリサイクル
3. 学会等名 プラスチックリサイクル化学研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本九町卓
2. 発表標題 炭酸水を用いたポリウレタンの化学原料化
3. 学会等名 第 32 回東海ミニシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本九町 卓, 中谷 久之
2. 発表標題 種々のポリウレタンの炭酸水を用いた加水分解による原料化
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本九町 卓, 大島 良太, 佐々井萌, 中谷久之
2. 発表標題 炭酸水によるポリウレタンの加水分解への化学架橋の影響
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々井 萌, 本九町卓, 中谷久之
2. 発表標題 天然有機酸を用いたε-カプロラクトンの無溶媒カチオン開環重合
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 Suguru Motokucho, Ryota Oshima, Kohki Hashimoto, Hiroshi Morikawa
2. 発表標題 Hydrolysis of polyurethane by using carbonic acid
3. 学会等名 9th International symposium on applied engineering and sciences 2021 (SAES2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryota Oshima, Suguru Motokucho, Hiroshi Morikawa, Hisayuki Nakatani
2. 発表標題 Hydrolysis of polyurethane in a CO2-water system for environment-friendly chemical recycling
3. 学会等名 International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (e-ISFR 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本九町卓, 大島良太, 中谷久之
2. 発表標題 ポリウレタンのケミカルリサイクルへ向けて炭酸を用いた加水分解にアルコール成分がおよぼす影響
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島良太, 本九町卓, 中谷久之
2. 発表標題 架橋ポリウレタンの炭酸水を用いた環境低負荷なケミカルリサイクル法の開拓
3. 学会等名 第32回研究発表会 (マテリアルライフ学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本九町卓, 橋本康希, 大島良太
2. 発表標題 化学組成がポリウレタンの炭酸による加水分解反応へ及ぼす影響
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会 (高分子学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島良太, 本九町卓, 中谷久之
2. 発表標題 架橋ポリウレタンの炭酸での加水分解反応へ架橋密度がおよぼす影響
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会 (高分子学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷 久之、村岡 拓哉、大島 由結奈、本九町 卓
2. 発表標題 プラスチックの種類とマイクロプラスチックの形状と大きさの関係
3. 学会等名 第24回日本水環境学会シンポジウム講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷久之, 村岡拓哉, 大島由結奈, 本九町卓
2. 発表標題 各種マイクロプラスチックの形状と大きさ
3. 学会等名 第70回高分子討論会 2021年9月7日
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林陽佳, 本九町卓, 中谷久之
2. 発表標題 ドーマント結合を利用したプラスチックのアップグレードリサイクル
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第 32 回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂田智哉, 緒方真優, 本九町卓, 中谷久之
2. 発表標題 ドーマント結合を利用したポリプロピレンの高機能化
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第 32 回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島由結奈, 村岡拓哉, 本九町卓, 中谷久之
2. 発表標題 劣化反応を用いたマイクロプラスチックの効率的作製法の開発
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第 32 回研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 吉岡敏明, 本九町卓	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 334
3. 書名 プラスチックのケミカルリサイクル技術	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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