

ポリウレタンの非カスケード型循環利用のための 高分子デザインと合成的アプローチ

(福井大院工) 橋本 保*

化学分解して原料や中間体を再生できるように設計された“化学（ケミカル）リサイクルを前提としたポリウレタン材料”の開発について述べる。ポリウレタン材料の原料ポリオール分子構造中にあらかじめアセタール結合単位を導入し、そのポリオールを用いてポリウレタンエラストマーやポリウレタンフォームを合成した。これらのポリウレタンは従来の汎用ポリウレタン材料と同等の性質や性能を有し、かつ酸的作用により室温で化学分解し、ポリオールや低分子原料を高純度で再生できることがわかった。再生されたポリオールは再び同じ種類のポリウレタンの製造に利用でき、非カスケード型のリサイクルが可能であることを示した。

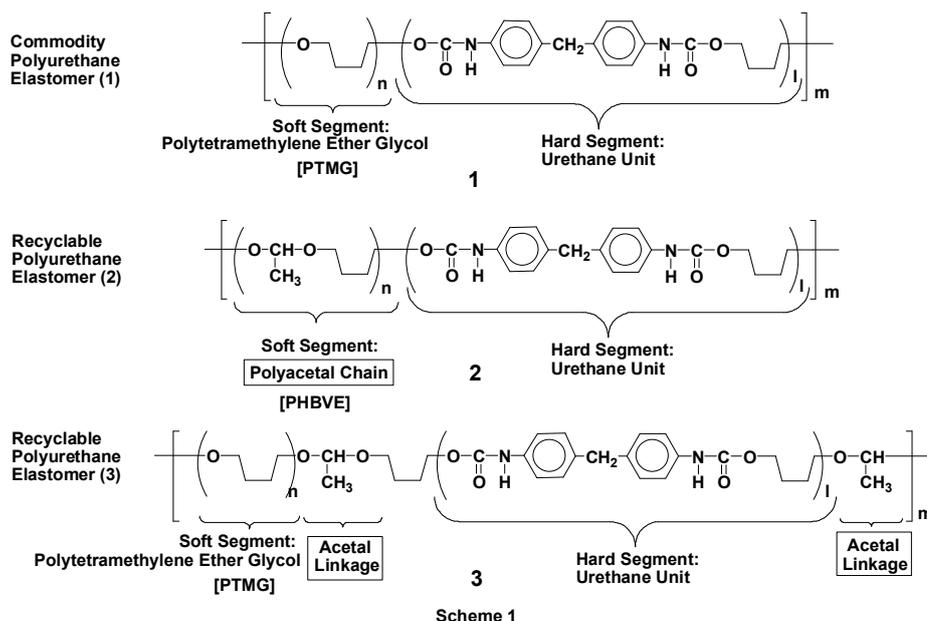
1. はじめに

材料資源を循環させる観点から、高分子材料を化学（ケミカル）リサイクルすることが求められている。しかし、既存の汎用高分子の多くは化学的に安定でもともとリサイクルしやすいようには設計されていないので、分解してモノマーなどの原料に戻すには一般に過酷な分解反応条件が必要である。例えば、ポリウレタンゴムやポリウレタンフォームを加水分解やアミン分解して原料のポリオールを再生するためには、一般に高温（～200℃以上）で分解反応を行わなくてはならない。¹⁾ さらに様々な分解生成物の混合物よりポリオールを分離回収するのも容易ではない場合が多い。¹⁾

我々は、効率のよい高分子材料のケミカルリサイクルを実現するには、分解して原料分子を再生できる結合部位を分子構造中に有し、なおかつ汎用的な用途に利用可能な高分子を開発することが重要と考えた。²⁻⁵⁾ そこで本研究では、中性やアルカリ性条件下では安定であるが、酸により加水分解可能なアセタール構造を分子中に導入することにより、新規ケミカルリサイクル性ポリウレタンエラストマーとポリウレタンフォームを開発した。

2. アセタール結合を有するポリウレタンエラストマー（2および3）の合成と性質

工業的に製造されている熱可塑性ポリウレタンエラストマーの代表である、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）鎖を有するポリウレタン（1；Scheme 1）を、我々が開発した2つのケミカルリサイクル性ポリウレタンエラストマー（2と3；Scheme 1）のモデルポリマーとして位置づけた。ポリマー2は、1のソフトセグメントであるPTMG鎖を、PTMGと同じ程度低いガラス転移温度（ T_g ）を持つポリ



* 連絡先 福井大学大学院工学研究科材料開発工学専攻

電話：0776-27-8768

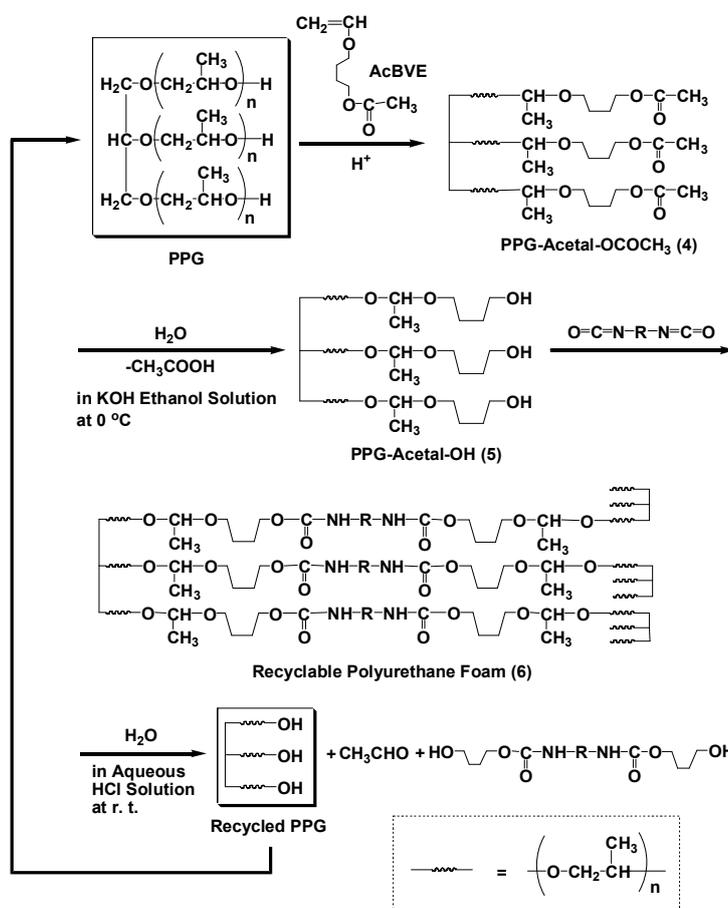
e-mail: t.hashimoto@matse.fukui-u.ac.jp

アセタール鎖 (PHBVE) に置き換えたポリマーである。3は、汎用ポリウレタン1のソフトセグメント (PTMG 鎖) とハードセグメント (ウレタン単位) の間にアセタール結合を導入したポリマーである。熱的性質と力学的性質の検討の結果、アセタール結合を含むポリウレタン2と3の熱分解温度は 300°C程度で汎用ポリウレタン1と同等の熱安定性を有しており、ソフトセグメント鎖の分子量が同じであれば、引張弾性率はほぼ同じで、動的粘弾性試験において観測されるゴム状平坦部の温度領域もほとんど同じであることがわかった。一方、ポリウレタン2または3を、塩酸を含むテトラヒドロフラン溶液中、室温で加水分解すると、24時間以内にポリマー中のアセタール結合は完全に分解し、2からは1,4-ブタンジオールが3からはPTMGが再生された。この反応条件下ではウレタン結合はほとんど分解しないので、ウレタンハードセグメントの部分はウレタンオリゴマーとなる。たとえばトルエンを抽出溶媒に用いるとウレタンオリゴマーとPTMGは容易に分離でき、PTMGの回収率は79%であった。再生されたPTMGの構造、分子量および分子量分布は、原料として用いたPTMGと全く変わらず、分解、回収のプロセスがPTMGを損なわないことがわかった。

3. アセタール結合を有するポリウレタンフォーム (6) の合成と性質

ポリウレタンフォームは発泡体であるので非フォームに比べ体積は数十倍になり、その廃棄物の対策が非フォームポリウレタンよりも深刻である。さらに、3次元架橋構造を有するため、不溶、不融であることもリサイクルを難しくしている原因である。そこでポリウレタンフォームの最も一般的な原料の一つである3官能性のポリプロピレングリコール (PPG) にアセタール結合を導入した。そしてこのように合成したポリオールを用いて、ケミカルリサイクルが可能なポリウレタンフォームの合成を行った (Scheme 2)。

例えば自動車シート用ヘッドレストとして合成したフォーム6は、引張強度、伸び、引裂強度等の物性が実用品としての許容範囲にあることがわかった。このポリウレタンフォーム6をそのまま塩酸中、室温で攪拌し、不均一系で分解反応を行った。6日間反応後、まずウレタンオリゴマーをろ過により除去し、水相よりジエチルエーテルを用いてPPGを抽出する方法により、63%の回収率で高純度のPPGを再生できた。



Scheme 2

4. 文献

- 1) J. Scheirs, *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons (1998), Chapter 10.
- 2) T. Hashimoto, A. Umehara, K. Ishizuka, and T. Kodaira, *Proceedings of the Japan Academy*, **77**, Ser. B, 63 (2001).
- 3) T. Hashimoto, K. Ishizuka, A. Umehara, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4053 (2002).
- 4) T. Hashimoto, A. Umehara, M. Urushisaki, and T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2766 (2004).
- 5) 橋本 保, *月刊エコインダストリー*, **9**(5), 22 (2004); *化学工業*, **56**(11), 840 (2005).