

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完了

2026年06月25日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 長崎大学 大学院

氏 名 本 九 町 卓



【提出書類】

(1)成果報告書(本紙)

添付書類:研究状況を示す論文や写真等の資料

(2)収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

(1)研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

ポリウレタンエラストマーの炭酸による加水分解を用いたケミカルリサイクル法の開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2025年 4月 ～ 2026年 3月

(3)本研究の成果と今後の課題

1. 背景

ポリウレタン(PU)は、フォーム、エラストマー、接着剤、塗料などに広く用いられる重要な高分子材料である。用途と構造の多様性は PU の利点である一方、使用済み材料の組成差や架橋構造が再資源化を難しくしている。近年のレビューでも、PU 廃棄物では機械的リサイクルに伴う物性低下、化学構造・結晶性・架橋密度・ハード/ソフトセグメント比の多様性、ならびに処理後生成物の品質制御が主要課題とされている^{1,2)}。

PU のケミカルリサイクルでは、ウレタン結合を切断して原料または再利用可能な中間体へ戻すことが重要である。従来は強酸または強塩基を用いた加水分解が検討されてきたが³⁾、分解生成物の二次分解、中和塩の発生、触媒・添加剤の除去といった後処理が避けにくい⁴⁾。したがって、生成物選択性が高く、精製工程を簡素化できる分解法の開発が望まれる。

これに対し、申請者らは水と CO₂ から形成される炭酸を用いた PU モデル化合物の加水分解を検討し、二次分解を抑制しながらアルコールおよびアミンを得られることを報告してきた⁵⁻⁹⁾。本研究では、実用材料に近いマルチブロック型ポリウレタンエラストマー(PUE)を対象とし、ハードセグメント含有量が炭酸水中での加水分解挙動へ与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試薬

本研究で用いた PUE は、以下の試薬および操作により調製した。ポリテトラメチレングリコール(PTMG、日本ポリウレタン工業株式会社製、 $M_n = 991.33$)および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI、三井化学株式会社製)は、精製せずに使用した。1,4-ブタンジオール(BD、和光純薬工業株式会社製)は、CaH₂ 存在下で減圧蒸留して精製した。¹H NMR 測定に用いた重ジメチルスルホキシド(DMSO-*d*₆)および重クロロホルム(CDCl₃)は精製せずに用いた。

2.2 PUE の合成

ワンショット法により、ハードセグメント含有率(HSC)の異なる 3 種類の PUE を合成した。Figure 1 に PUE の化学構造を示す。典型的な操作として、PTMG を 100 °C で 8 時間減圧乾燥し、揮発成分を除去した。窒素雰囲気下で精製 BD を加えて攪拌した後、MDI を加え、80 °C で 5 分間混合した。 $[NCO]_0/[OH]_0$ は 1.01 とした。ここで $[NCO]_0$ は MDI 由来の NCO 基、 $[OH]_0$ は PTMG および BD 由来の全 OH 基のモル濃度である。混合物をステンレス製シャーレに注ぎ、80 °C で 24 時間加熱することで PUE を得た。得られた PUE は PUE-X と表記し、X は HSC を示す。

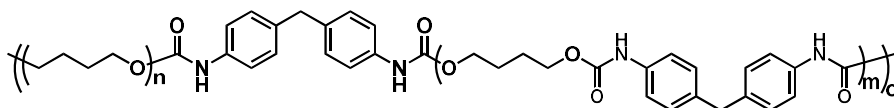


Figure 1. Chemical structure of the synthesized polyurethane elastomer (PUE).

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

2.3 PUE の加水分解

PUE 0.5 g、水 20 mL、およびスターラーチップをサンプル管に入れ、サンプル管を 200 mL オートクレーブ反応容器に設置した。容器内を CO₂ で置換した後、液化 CO₂ を封入し、バンドヒーターにより 190 °C まで加熱して所定圧力を記録した。反応容器には、耐圧硝子工業株式会社製 TVS-N2-200 型特型ポータブルリアクター(温度計保護管付き、ステンレス製、内容積 200 mL)を用いた。

0.5-16 時間反応後、氷浴で急冷し、CO₂ を放出して常圧に戻した。反応混合物は吸引濾過により水溶性成分と水不溶成分(WIC)に分別した。分解生成物は主として水溶性成分に含まれ、未分解または高分子量成分は WIC に含まれる。水溶性成分はロータリーエバポレーターで濃縮し、WIC は油回転ポンプにより減圧乾燥した。

2.4 構造同定および物性評価

¹H NMR 測定には、超伝導多核種核磁気共鳴装置 JNM-GX400(400 MHz、日本電子株式会社製)を用いた。重溶媒には、PUE-21、PUE-31 および WIC について DMSO-*d*₆ を、PUE-0 について CDCl₃ を用い、積算回数 16 回、室温で測定した。

示差走査熱量(DSC)測定には DSC-60 Plus(株式会社島津製作所製)を用いた。試料約 5.0 mg をアルミニウム製簡易セルに入れ、N₂ 雰囲気下、-110 °C から 270 °C まで 10 °C / min で昇温した。

フーリエ変換赤外分光(FT-IR)測定には FT4600(日本分光製)を用い、多重全反射(ATR)法により、分解能 2 cm⁻¹、積算回数 32 回、波数範囲 600–4000 cm⁻¹ で測定した。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定には JASCO-BORWIN GPC(日本分光株式会社製)を用い、検出器に示差屈折率検出器、溶離液にジメチルホルムアミド(DMF)を使用した。分子量および分子量分布は標準ポリスチレン校正曲線から算出した。WIC 2 mg を DMF 1 mL に溶解し、メンブレンフィルターで濾過して測定試料とした。測定はカラム温度 40 °C、流速 1 mL / min で行った。

3. 結果と考察

3.1 PUE の構造同定

PUE-0、PUE-21 および PUE-31 の ¹H NMR スペクトルでは、いずれも PU 構造に由来するシグナルが観測された。1.7 ppm 付近および 3.8 ppm 付近のシグナルは、それぞれ PTMG 中メチレン基および酸素原子に隣接したメチレン基に帰属された。7.1 および 7.3 ppm 付近には芳香環に由来するプロトン、3.8 ppm 付近には MDI 由来のベンゼン環に挟まれたメチレン基プロトンのシグナルが観測された。PUE-21 および PUE-31 では、BD を含むハードセグメントに由来する 1.8 ppm 付近および 4.1 ppm 付近のシグナルも確認された。

芳香族ウレア構造に由来する 6–7 ppm 付近のシグナルは観測されなかったため、用いたイソシアネートから主にウレタン結合が形成されたと考えられる。GPC 測定では、各 PUE の重量平均分子量(*M_w*)はいずれも 10 万以上であり、十分に高分子量化していることが確認された。

DSC 測定では、ハードセグメントドメインの融解に起因すると考えられる吸熱ピークが観測され、HSC の増加に伴いピーク温度は 144–181 °C の範囲で高温側へ移動した。融解エンタルピーは 12–29 J/g へ増加し、HSC の高い PUE ほどハードセグメントドメインを形成しやすいことが示唆された。また *T_g* は -60–-45 °C の範囲で HSC の増加に伴い高温側へ移動した。

FT-IR スペクトルでは、3320 cm⁻¹ に NH 伸縮振動、2942 cm⁻¹ および 2857 cm⁻¹ に CH 伸縮振動、1733 cm⁻¹ に自由 C=O 伸縮振動、1700 cm⁻¹ に水素結合 C=O 伸縮振動、1530 cm⁻¹ に NH 変角振動および C–N 伸縮振動、1086 cm⁻¹ に C–O–C 伸縮振動が観測された。ウレア結合由来の吸収帯は認められず、¹H NMR の結果と一致し、HSC の増加に伴い 1700 cm⁻¹ の吸収強度が増大し、DSC で示された相分離傾向と整合した。

以上より、調製した PUE はいずれも十分な分子量を有し、HSC が高いほど相分離傾向が強くなることが明らかとなった。

3.2 PUE の炭酸水を用いた加水分解

PUE を水とともに高圧 CO₂ 下で加熱すると、元の PUE 形状は消失し、乳白色の脆い WIC と淡黄色の水溶液が得られた。水溶性成分を濃縮して ¹H NMR 測定したところ、1,4-ブタンジオールおよび 4,4'-ジフェニルメタンジアミンに由来するシグナルが観測された。

WIC の ¹H NMR スペクトルでは、PUE 由来のウレタン結合および PTMG 構造に対応するシグナルが観測された。加水分解後には、アミノ基末端に対応する芳香環シグナルが 6.4–6.8 ppm 付近に現れ、ウレタン結合由来の芳香環シグナルは減少した。PTMG 由来シグナルに大きな変化が認められないことから、PTMG のエーテル結合は本条件では保持され、主としてウレタン結合が選択的に切断されたと考えられる。

以上より、本反応では PUE のウレタン結合が加水分解され、1,4-ブタンジオールおよび 4,4'-ジフェニルメタンジアミンが水層へ、PTMG 由来成分が WIC へ分配されることが示された。少なくとも ¹H NMR 測定では明瞭な副生成物は認められなかったことは、炭酸水が PU の選択的加水分解に有効であることを示している。

3.3 炭酸による加水分解に及ぼす圧力の影響

圧力の影響を明らかにするために 3.0–15.0 MPa の範囲における圧力と加水分解率の関係を評価した。いずれの PUE でも、3 MPa より高圧条件で高い加水分解率を示した。一方、6–15 MPa の範囲では加水分解率の大きな上昇は認められず、一定以上の CO₂ 圧力で反応促進効果が飽和する傾向が示された。このことは過去の実験結果ともよく一致する。^{5–7)}

また、全圧力条件において、HSC の高い PUE ほど高い加水分解率を示した。これは、ハードセグメンを形成するウレタン結合の相分離構造が、炭酸によるウレタン結合切断の進行に影響したためと考えられる。

3.4 炭酸による加水分解に及ぼす反応時間の影響

190 °C、6.8 MPa における各 PUE の加水分解率の経時変化を検討したところ、反応時間の延長に伴い、すべての試料で加水分解率は増加した。圧力依存性の結果と同様に、HSC の高い PUE ほど加水分解率は高く、短時間でウレタン結合が消費された。ウレタン結合由来シグナルがほぼ消失するまでの時間は、PUE-31、PUE-21、PUE-0 の順に、それぞれ約 8、10、16 時間であった。したがって、HSC の高い PUE ほど炭酸による加水分解が進行しやすいことが明らかとなった。PUE-31 の方が PUE-0 よりも速やかに分解したことは、ウレタン結合の親水性に由来すると推察する。

なお、いずれの条件でも水溶性成分は 1,4-ブタンジオールおよび 4,4'-ジフェニルメタンジアミンであり、副生成物は検出されなかった。

4. まとめ

本研究では、水と CO₂ から形成される炭酸水を用いて、ポリウレタンエラストマーのウレタン結合を選択的に加水分解できることを示した。反応後は脱圧により酸性成分を除去できるため、強酸・強塩基を用いる従来法で必要となる中和操作や中和塩の除去が不要である。

加水分解生成物として、1,4-ブタンジオールおよび 4,4'-ジフェニルメタンジアミンが水溶性成分として得られ、PTMG 由来成分は水不溶成分として回収された。¹H NMR 測定では副生成物が検出されず、二次分解を抑制できる高選択的な反応系であることが示された。

さらに、HSC の増加に伴い加水分解率は高くなり、PUE-31、PUE-21、PUE-0 の順に短時間で反応が完結した。以上の結果、炭酸水を用いる本手法は、有機溶媒や強酸・強塩基を用いず、後処理工程を簡素化できるポリウレタンの低環境負荷型ケミカルリサイクル法として有望である。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

今後の課題

以上の成果から、炭酸水をポリウレタンエラストマーの加水分解に適用できることが示された。一方で、HSC が加水分解率に影響を及ぼすことは確認されたものの、その要因や機構については、現時点では十分な実験的根拠が得られていない。ウレタン構造の異なる試料を作成し、比較検討を行うことで HSC の及ぼす普遍性ならびに分解機構の根拠を明らかにする。さらに、HSC、相分離構造、ウレタン結合の局所濃度が加水分解挙動に及ぼす影響を整理し、炭酸水による PUE 分解の支配因子を明らかにする。

参考文献

1. G. Rossignolo, G. Malucelli, A. Lorenzetti, *Green Chem.*, **26**, 1132-1152 (2024).
2. F. Yang, L.-X. Cui, M. Ma, Y.-L. Zhu, Y.-Q. Shi, S. Chen, X. Wang, *Green Chem.*, **27**, 8467-8491 (2025).
3. N. V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons, *Materials*, **11**, 1841 (2018).
4. 本九町卓, *接着の技術*, **39**(2), 13 (2019).
5. S. Motokucho, A. Yamaguchi, Y. Nakayama, H. Morikawa, H. Nakatani, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **55**, 2004 (2017).
6. S. Motokucho, Y. Nakayama, H. Morikawa, H. Nakatani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45897 (2018).
7. S. Motokucho, T. Matsumoto, Y. Nakayama, R. Horiuchi, H. Morikawa, H. Nakatani, *Polym. Bull.*, **74**, 615 (2017).
8. 本九町卓, *ファインケミカル*, **7**, 35 (2019).
9. 本九町卓, *日本接着学会誌*, **54**(9), 343 (2018).

(4)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし。

(5)本研究の成果の公表先

現時点ではまだありません。

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。