

2023年1月24日

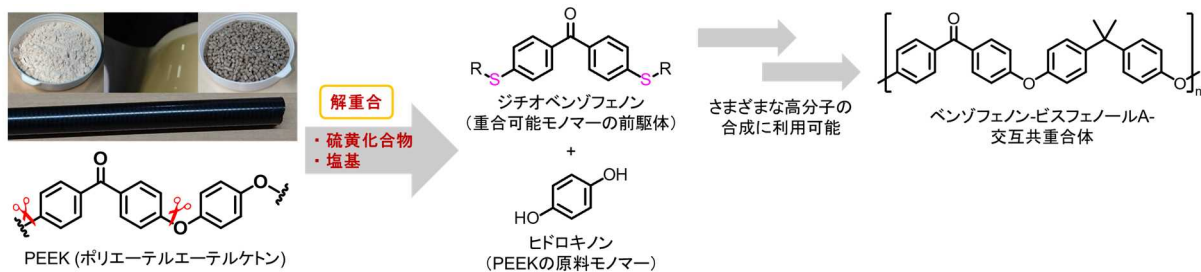
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 / 国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

耐熱性・耐薬品性に優れるスーパーエンジニアリングプラスチックのリサイクル技術を開発

ポリエーテルエーテルケトン(Monomer)への解重合に成功

ポイント

- ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の主鎖結合を正確に切断し、モノマー単位への解重合に成功
- 熱分解より低い 150 °C で実施でき、フィルムやペレットなど素材の形状に影響しない
- 炭素繊維およびガラス繊維強化 PEEK も解重合できるため、循環型社会の構築に貢献



ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)をモノマー単位へ分解する解重合

概要

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (以下「産総研」という) 触媒化学融合研究センター ケイ素化学チーム 南 安規 主任研究員は、スーパーエンジニアリングプラスチック (以下「スーパーエンプラ」という) として知られる高機能熱可塑性ポリマーの ポリエーテルエーテルケトン(PEEK) を モノマー単位へ分解できる解重合法 を開発しました。

この技術は有機硫黄化合物の チオール と 塩基 を解重合剤に使用することによって、樹脂の一般的な熱分解温度の 600~1500 °C を大きく下回る 150 °C、19 時間以内に PEEK をモノマー単位へと分解します。また、重合可能モノマーの前駆体(ジチオベンゾフェノン)と PEEK の原料モノマー(ヒドロキノン)をそれぞれ 93%、95%という高収率で得ることができます。PEEK のモノマー単位への解重合は、世界で初めて成功しました。ポリプロピレンやポリアミドなどの樹脂を含む場合でも、また、炭素繊維強化 PEEK などの複合 PEEK 材料を用いる場合でも、PEEK 成分の選択的な分解が可能です。得られたモノマーから ベンゾフェノン-ビスフェノール A-交互共重合体 などいろいろな高分子を合成できます。今回開発した技術は PEEK の ケミカルリサイクル の道を切り開くとともに、PEEK 以外のスーパーエンプラ解重合にも応用できると考えられ、安定樹脂材料のサーキュラーエコノミー に貢献します。

なお、本研究成果の詳細は、2023年1月24日(英国時間)に英国の学術誌「*Communications Chemistry*」に掲載される予定です。

下線部は【用語解説】参照

開発の社会的背景

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK) やポリフェニレンスルフィド(PPS)などの高機能熱可塑性樹脂はスーパーエンブラと呼ばれ、耐熱性と力学的な強度を有し、種類によっては耐薬品性などの性能を有する工業製品として知られています。PEEK は自動車や航空宇宙、電気・電子分野の関連部品、医療機器や薬品・溶剤・腐食性ガスの製造ラインの関連部品など、安全性が求められる製品において広く利活用されています。PEEK の生産量は、現在世界で6千トン(化学経済増刊号 世界化学工業白書 (2015) より)であり、プラスチック全体の生産量の中では少ないものの、産業社会において不可欠な材料であるため、今後増加すると予測されています。しかし、スーパーエンブラのケミカルリサイクルは、高い安定性のために極めて困難であり、これまでに PPS やポリエーテルスルホン(PESU)を対象とする数例しかありません。このままでは環境への負荷だけでなく、リサイクル不能のプラスチックが使用禁止になる未来に対応できません。また、高価格製品であるため、廃棄することは経済的に大きな損失となります。これらの問題を打開するため、新たなリサイクル技術が望まれます。

研究の経緯

私たちは、パラジウム錯体触媒により、溶媒に不溶な PPS のベンゼンへの分解に成功しました。この研究を通して、スーパーエンブラのケミカルリサイクルに関する知識と技術を蓄積してきました。今回、代表的なスーパーエンブラとして知られる PEEK のケミカルリサイクルの前例がないことに着目し、PEEK のケミカルリサイクルに成功すれば、他のスーパーエンブラ、および安定樹脂材料のケミカルリサイクルの実現に向けた突破口になると考えました。こうして、PEEK の主鎖結合の選択的な切断による原料モノマーとその類縁体を与える新たな解重合技術の開発に取り組みました。

なお、本研究開発は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (さきがけ)「安定主鎖構造の活性制御に基づく高機能ポリマーの精密解重合 (課題番号 JPMJPR21N9) (2021~2024 年度)」、藤森科学技術振興財団による支援を受けています。

研究の内容

硫黄求核剤は高い反応性を持つことが知られています。また、硫黄官能基は脱離基として取り扱えます。つまり、硫黄求核剤を用いて PEEK を分解できれば、脱離基として硫黄官能基を有するモノマー生成物が得られることになります。この視点のもと、硫黄求核剤と高沸点溶媒の *N,N*-ジメチルアセトアミドを適切な比率で混合し、粉末状の PEEK を加えて、副反応が進行しない 150 °Cでかき混ぜました。これは、通常のプラスチックの熱分解温度の 600~1500 °Cよりも低い温度です。反応開始から 3 時間後には PEEK が完全に分解し、19 時間後には解重合中間体であるベンゾフェノンジチオラートとベンゼンビスオラートが生成しました(図 1 中央)。ここにヨウ化メチルを添加すると、ベンゾフェノンジチオラートのみが反応し、最終的に 4,4'-ジメチルチオベンゾフェノンと PEEK のモノマーの一つであるヒドロキノン回収できました (図 1 右上)。4,4'-ジメチルチオベンゾフェノンは重合可能なモノマーに再生でき、実際に PEEK と類似した構造の交互共重合体の合成を達成しています (図 1 右中)。ヨウ化メチルの代わりに、2-ブロモエタノールと塩化メタクリロイルを順次加えると、高屈折率樹脂の原料として利用できる機能化ジチオベンゾフェノンが得られました (図 1 右下)。このように、本法は単にモノマー再生にとどまらず、さま

さまざまな機能性分子を合成できることから、PEEKのアップサイクリング法にもなります。また、粉末状のPEEKだけでなく、ペレット状やフィルム状のPEEKにも適用できるので、素材に対して汎用性があります。

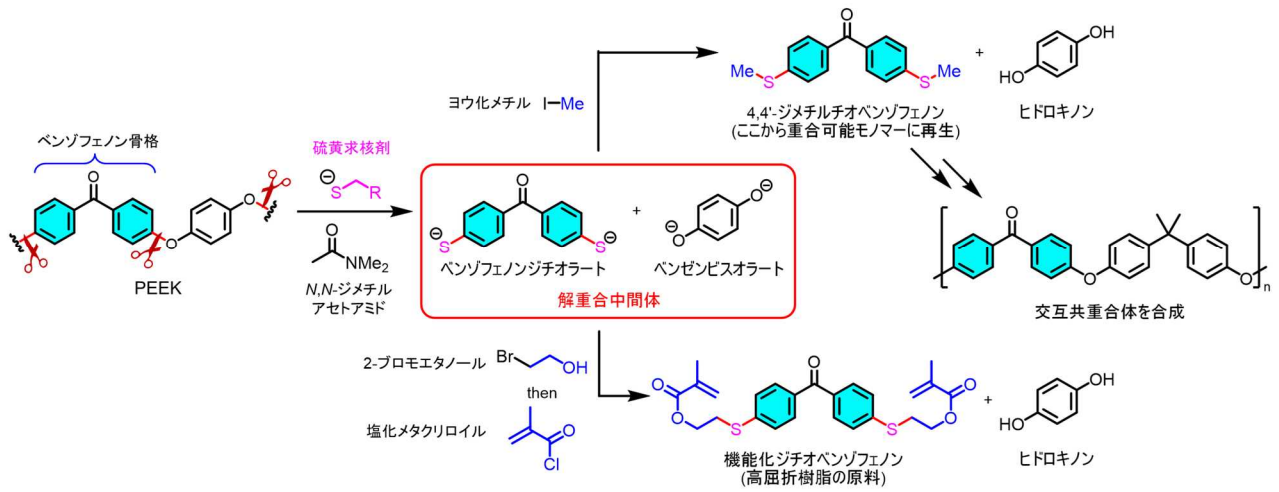


図 1. PEEK のモノマー単位解重合

今回見つけた解重合法は、純粋な PEEK 素材だけでなく、炭素繊維やガラス繊維で強化した PEEK 材料にも利用できます。炭素繊維を 30wt%含む強化 PEEK 素材を細かく粉砕し、適量の硫黄求核剤とアミド系溶媒を用いて解重合し、ヨウ化メチルで処理すると、PEEK のモノマー単位まで分解した 4,4'-ジメチルチオベンゾフェノンとヒドロキノンを含む解重合混合物が得られます (図 2)。ガラス繊維強化 PEEK を用いて同じ解重合を適用しても、同様の生成物が得られます。また、純粋な PEEK 素材の解重合にポリプロピレンやポリスチレン、ポリアミドを共存させても、PEEK の解重合が問題なく進行することも確認しました。本解重合法は、複合 PEEK 材料や他のポリマーの共存下でも適用できます。

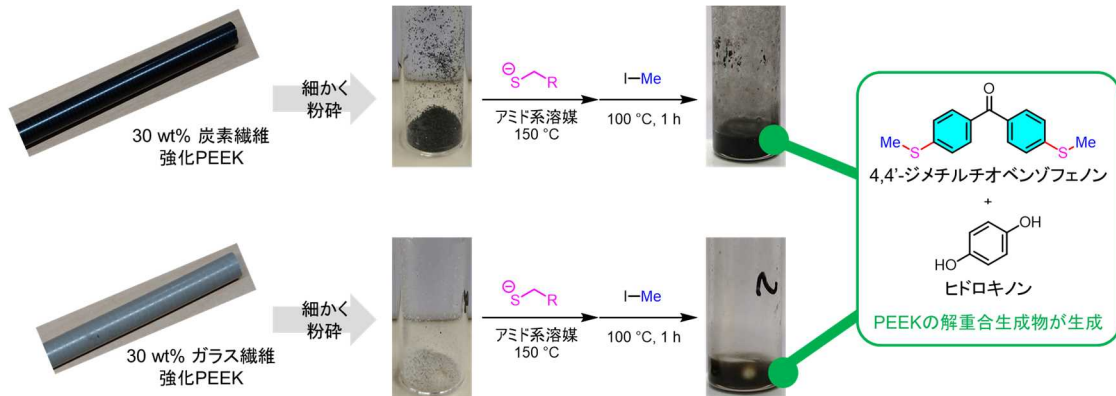


図 2. 強化 PEEK の解重合

※本プレスリリースの図 1、図 2 は原論文「Depolymerization of robust polyetheretherketone to regenerate monomer units using sulfur reagents」の図を引用・改変したものを使用しています。

今後の予定

本研究により、これまで報告例のなかったスーパーエンブラ PEEK の解重合が実施でき、対応するモノマー単位生成物を合成できることが明らかになりました。本研究成果をもとに、すべてのプラスチックをリサイクルする社会の実現に向けて PEEK 以外のさまざまなスーパーエンブラ、スーパーエンブラ以外の安定プラスチックの解重合を実施します。また、新たな解重合触媒を開発することで、より効率的な解重合技術を開発し、社会実装を目指します。

論文情報

掲載誌：Communications Chemistry

論文タイトル：Depolymerization of robust polyetheretherketone to regenerate monomer units using sulfur reagents

著者：Yasunori Minami, Nao Matsuyama, Yasuo Takeichi, Ryota Watanabe, Siby Mathew, and Yumiko Nakajima

DOI：10.1038/s42004-023-00814-8

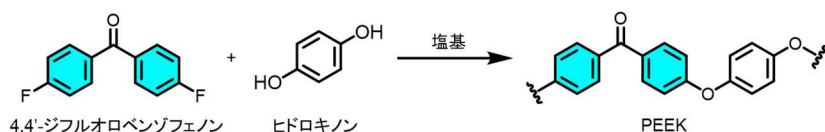
用語解説

スーパーエンジニアリングプラスチック

耐熱性・機械的強度が非常に高い高機能樹脂。温度 150 °C 以上の高温環境でも長時間使用できる。軽量でありながら機械的強度が高いため、金属の代替材料としても利用される。

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)

正式名称「Poly Ether Ether Ketone」である樹脂。高機能を発揮する熱可塑性樹脂であり、スーパーエンジニアリングプラスチックの代表格。一方で、高価な素材であることでも知られている。主に、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとヒドロキノンとの反応によって合成される。



モノマー

ポリマー（プラスチック）を構成する最小の単位。

解重合法

通常はポリマーをモノマーに変換するプロセス、またはモノマーの混合物に変換するプロセス。そこから元の高分子および類似した構造の高分子を再生できることも含む。

チオール

水素化された硫黄 (-SH) を末端に持つ有機化合物。メルカプタン類とも呼ばれる。

炭素繊維強化 PEEK

炭素繊維で PEEK を強化した複合材料。剛性とクリープ強度が高く、ガラス繊維よりも摺動性（滑りやすさ）があり、摩耗・摩擦特性に優れている。また、元の PEEK に対して約 3.5 倍の高い熱伝導性を示す。

交互共重合

二種類以上のモノマーを用いて重合させることを共重合と呼ぶ。特に、二つのモノマーを用いる共重合において、反応するモノマー比が 1 : 1 であり、交互に配列しているような共重合体を合成する方法を交互共重合と呼ぶ。

ケミカルリサイクル

廃棄物を化学合成により他の物質に変え、その物質を原料にして新たな製品を作るリサイクル方法。プラスチックの場合、熱分解により合成ガスや分解油などの化学原料、また化学分解によりモノマー、他の化学物質に転換して再利用することを指す。

サーキュラーエコノミー

日本語訳で「循環経済」。従来の 3R（リデュース・リユース・リサイクル）の取り組みに加え、製品や素材、資源の価値を可能な限り長く保全・維持しつつ、資源の効率的な利用と廃棄物の発生を最小化する経済システム。

ポリフェニレンスルフィド(PPS)

ベンゼンと硫黄の繰り返し構造からなる結晶性の耐熱性ポリマー。融点が約 280 °C と高く、優れた耐薬品性、自己消火性を有する。

ポリエーテルスルホン(PESU)

ビスフェノール S の繰り返し構造からなり、高い耐熱性を持つ非結晶性プラスチック。

硫黄求核剤

水素化された硫黄をメルカプト基 (SH) と呼び、これを分子内に持つ有機化合物をチオールと呼ぶ。ここでは、チオールの水素を解離させて、より反応性を高めたアニオン性硫黄化合物 (S⁻) を硫黄求核剤と指す。

脱離基

有機化合物を構成する官能基において、電子対を持ちながら元の化合物から離れられる官能基を指す。主に求核剤との反応によって脱離が進行する。

アップサイクリング法

副産物や廃棄物などの不要物を新しい材料または製品に作り替える方法を指す。ここでは、ポリマーを解重合して別の新しい材料、またはポリマーに作り替えることを指す。

ガラス繊維強化 PEEK

ガラス繊維で PEEK を強化した複合材料。剛性とクリープ強度とともに寸法安定性に優れている。

機関情報

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

<https://www.aist.go.jp/>

広報部 報道室 hodo-ml[at]aist.go.jp

国立研究開発法人 科学技術振興機構

広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

03-5214-8404 jstkoho[at]jst.go.jp

<JST 事業に関すること>

国立研究開発法人 科学技術振興機構

戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

嶋林 ゆう子

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

03-3512-3526 presto[at]jst.go.jp