

2023年8月17日

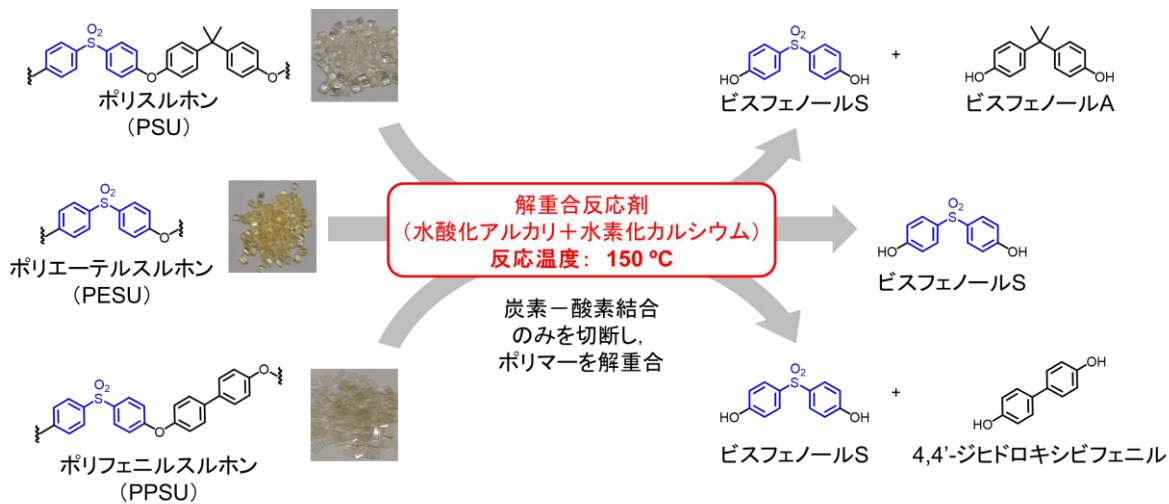
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 / 国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST)

## ポリスルホン樹脂に適用できる原料化技術を開発

難分解性のプラスチックを低温で分解し、ビスフェノール類を回収

### ポイント

- ポリスルホン樹脂は、強固な化学結合や高い耐熱性をもつスーパーエンジニアリングプラスチックで、ケミカルリサイクルが困難
- 水酸化アルカリを主成分とする反応剤によって、150 °Cという穏和な温度条件で樹脂内部の特定の炭素-酸素結合を切断、モノマーへの分解に成功
- スーパーエンジニアリングプラスチックからその原料として多用されるビスフェノール類に分解、循環型社会の実現に貢献



### 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、リサイクルが難しいスーパーエンジニアリングプラスチック（以下「スーパーエンブラ」という）を、直接、原料物質に分解する技術を開発しました。ここで生成される原料物質の一つである**ビスフェノールS**はスーパーエンブラを構成する汎用的な原料であり、合成に再利用することができます。

スーパーエンブラは、耐熱性が高く機械的強度が求められる製品に広く活用されています。その反面、樹脂を構成している化学結合が強固であるため、モノマーに分解することは容易ではなく、リサイクル技術が確立されていません。今回開発された技術を使うことで、ガス化（600 °C以上）や亜臨界水による分解（250 °C程度、おおむね10~20 MPa）に必要な温度を大きく下回る150 °Cという穏和な温度条件下でスーパーエンブラを分解できます。この分解技術は、安定樹脂材料のリサイクル技術確立への道を拓き、持続可能な社会の実現に寄与すると期待されます。この技術の詳細は、2023年8月17日（日本時間）にアメリカの学術誌「*JACS Au*」に掲載されます。

下線部は【用語解説】参照

## 開発の社会的背景

高機能熱可塑性樹脂、いわゆるスーパーエンブラは、耐熱性が高く、耐薬品性や機械的強度などの点で優れた性能をもっています。このスーパーエンブラの中でも、ポリスルホン (PSU)、ポリエーテルスルホン (PESU)、ポリフェニルスルホン (PPSU) などのポリスルホン樹脂は、耐薬品性を生かした医療用品、電気的特性と耐熱性を生かした電子機器部品、耐加水分解性を生かした食品加工分野など、素材の安全性が求められる製品において広く活用されており、機能性部材としての成長が非常に期待されています。一方で、プラスチックが環境に与える大きな負荷がクローズアップされており、ポリスルホン樹脂などのスーパーエンブラについても環境負荷の少ないリサイクル技術が望まれています。しかし、スーパーエンブラは高い化学的安定性をもつため、分解して原料物質を再生することは困難です。

## 研究の経緯

本研究チームは、スーパーエンブラのケミカルリサイクルを念頭に、化学反応を用いた分解反応の研究を推進しています。これまでに、溶媒に不溶なポリエーテルエーテルケトン (PEEK) および ポリフェニレンスルフィド (PPS) の低分子への解重合反応など、特定のスーパーエンブラのケミカルリサイクルを実証してきました。

今回の研究では、ポリスルホン樹脂が構造中にビスフェノール類、特に、ビスフェノール S 型の骨格を有することに注目しました。ビスフェノール S は、PESU の原料としてだけでなく、水酸基を変換することにより、さまざまなポリスルホン樹脂の原料として利用できる分子です。ポリスルホン樹脂を分解し、ビスフェノール類を効率よく得ることができれば、ポリスルホン樹脂のケミカルリサイクルに応用可能だと考えました。そこで、ポリスルホン樹脂からビスフェノール類を効率よく生成するために、PSU や PESU、PPSU の炭素-酸素結合を選択的に切断する新たな解重合反応を開発しました。

なお、本研究開発は、科学技術振興機構 (JST) ERATO 「野崎樹脂分解触媒プロジェクト (JPMJER2103)」、池谷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

解重合反応の開発に際して、高い塩基性を有しヒドロキシ基を与える求核剤として知られている水酸化アルカリに注目しました。PSU を水酸化アルカリで解重合できれば、ビスフェノール A とビスフェノール S が得られると考えられます。一方で、水酸化アルカリを用いた解重合反応により水が生成し、生成した水によって反応効率が低下すると予測されたため、適切な反応条件を見いだす必要がありました。こうした構想のもと、ペレット状 (2 mm 程度の大きさ) の PSU を、安定な高沸点溶媒の 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 中、求核剤の水酸化セシウムと脱水剤である水素化カルシウムを適切な比率で混合し 150 °C でかき混ぜることによって、選択的に解重合反応を進行させることに成功しました。これは、通常のプラスチックのガス化温度の 600 °C 以上、熱分解温度の 400~500 °C、垂臨界水を用いた分解温度 (250 °C 程度) よりもはるかに低い温度です。PSU (図 1 左) に対して 19 時間反応後に抽出操作を行うことにより、PSU やポリカーボネートなどさまざまなプラスチックの原料として多く用いられているビスフェノール類分子：ビスフェノール A と、ビスフェノール S とに分離回収できます (図 1 中央)。さらに、ビスフェノール S の水酸基を変換することにより PSU のもう一つの原料となるモノマーであるビスフェノール類分子：ビス(4-フルオロフェニル)スルホンを合成できます (図 1 右)。このモノマーは PSU だけでなく、PESU

や PPSU の原料としても使用できる他、各種有機製品の原料でもあります。本法はビスフェノール類の合成にとどまらず、いろいろなプラスチックの原料にも利用可能なモノマーに変換できるため、PSU の アップサイクル法 にもなり得ます。

また、本成果の解重合条件を精査し、脱水剤として水素化カルシウムを必要としない反応条件、あるいは高価な水酸化セシウム代わりに水酸化カリウムなど他の安価な水酸化アルカリを用いた反応条件によっても、反応効率は低下したものの解重合反応が進行することを明らかにしました。

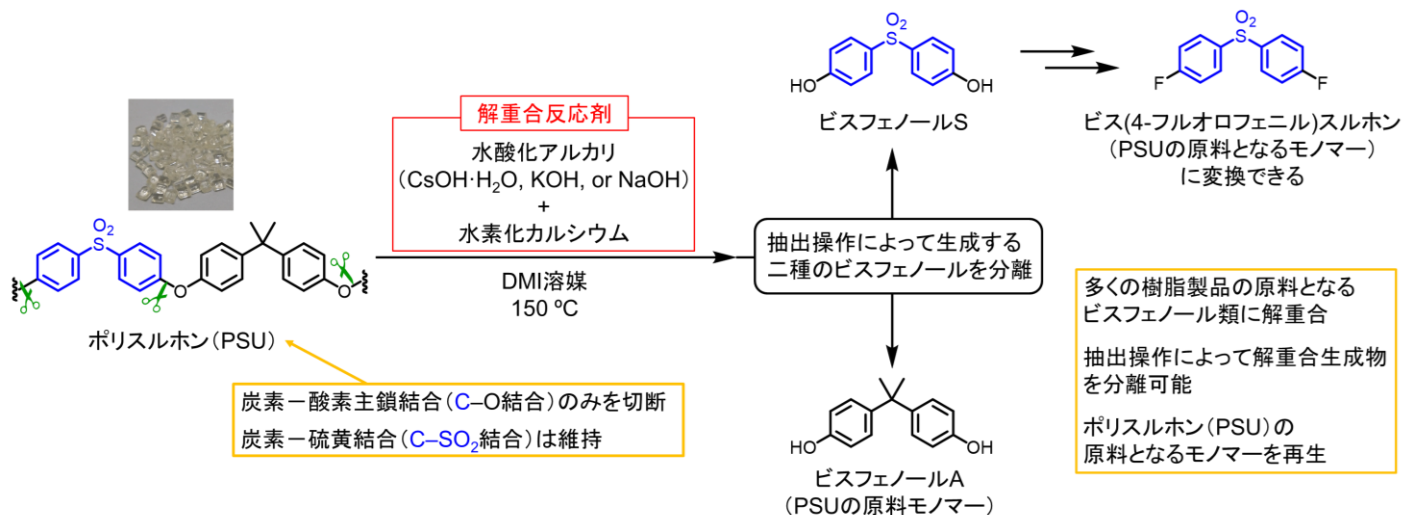


図 1. PSU のビスフェノールへの解重合

※原論文の図を引用・改変したものを使用しています。

今回見つけた解重合反応は、PSU だけでなく、PESU や PPSU などの他のポリスルホン樹脂、あるいは ポリエーテルエーテルスルホン (PEES)、PEEK にも適用できます。例えば、PESU に対し、適量の水酸化セシウムと DMI を用いて 150 °C で 4 時間反応させると、ビスフェノール S が収率 90% 以上で得られます (図 2 上)。また、市販されている PPSU 製の哺乳瓶についても、ボトルを細かく裁断し、適量の水酸化セシウムと水素化カルシウム、DMI を用いて解重合すると、ビスフェノール S と 4,4'-ジヒドロキシビフェニルを含む解重合混合物が得られることを実証しました (図 2 下)。

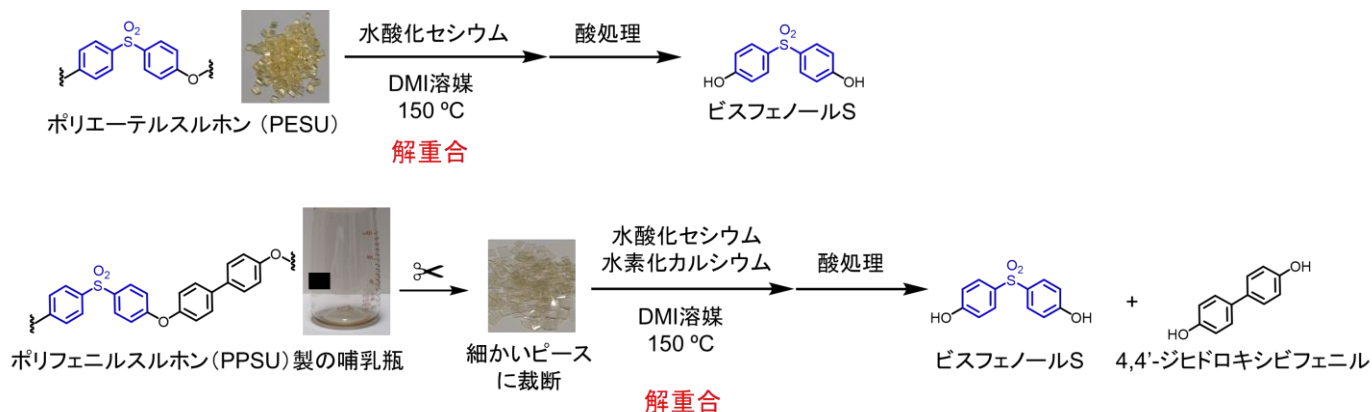


図 2. PESU、PPSU のビスフェノールへの解重合

※原論文の図を引用・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、PSU や PESU、PPSU などいろいろなスーパーエンブラの解重合反応が見いだされ、それぞれのモノマーとなるビスフェノール類を回収できることが明らかとなりました。本研究成果をもとに、プラスチックをリサイクルする社会の実現に向けて解重合反応の改良、解重合反応に適した触媒の開発、スーパーエンブラ以外の難分解性プラスチックの解重合反応を開発し、社会実装を目指します。

## 論文情報

掲載誌： *JACS Au*

論文タイトル： Hydroxylation-depolymerization of oxyphenylene-based super engineering plastics to regenerate arenols

著者： Yasunori Minami,\* Yuuki Inagaki, Tomoo Tsuyuki, Kazuhiko Sato, and Yumiko Nakajima

DOI： 10.1021/jacsau.3c00357

## 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。

### ビスフェノール S

化学式  $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$  で示される有機化合物。ポリカーボネート樹脂およびエポキシ樹脂の原料化合物、感熱紙の原料などの幅広い用途で使用されている。

### モノマー

ポリマー（プラスチック）を構成する最小の単位。

### ポリスルホン (PSU)

スーパーエンジニアリングプラスチックの一つ。琥珀（こはく）色で透明な非結晶質の樹脂。

### 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るスーパーエンジニアリングプラスチック。

### ポリフェニルスルホン (PPSU)

ビスフェノール S と 4,4'-ジヒドロキシビフェニルの繰り返し構造からなるスーパーエンジニアリングプラスチック。

## ケミカルリサイクル

廃棄物を化学反応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、その他の化学物質に転換して再利用する方法がある。

## 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。

## 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。

## 解重合反応

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。

## 求核剤

電子密度が低い原子と反応し、電子対を供給することによって新しい化学結合を作る化学種のこと。水酸化セシウムもこの一つであり、ヒドロキシ基を新たに結合させる。

## ビスフェノール A

化学式  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$  で示される有機化合物。プラスチック容器などに用いられるポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料として使用されている。

## ビスフェノール類分子

ヒドロキシフェニル分子骨格 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) を二つ有する分子の総称。上記のビスフェノール S、ビスフェノール A がこれに該当する。

## アップサイクル法

副産物や廃棄物などの不要物を新たな価値を与えて新しい材料または製品に作り替える方法。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。

## ポリエーテルエーテルスルホン (PEES)

ビスフェノール S とヒドロキノンの繰り返し構造からなるスーパーエンジニアリングプラスチック。

## 本件に関する問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

触媒化学融合研究センター ケイ素化学チーム

主任研究員 南 安規

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

029-861-5079 yasu-minami[at]aist.go.jp

[JST 事業に関する窓口]

国立研究開発法人 科学技術振興機構

研究プロジェクト推進部 ICT/ライフィノベーショングループ

今林 文枝

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

03-3512-3528 eratowww[at]jst.go.jp

## 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/>

ブランディング・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