

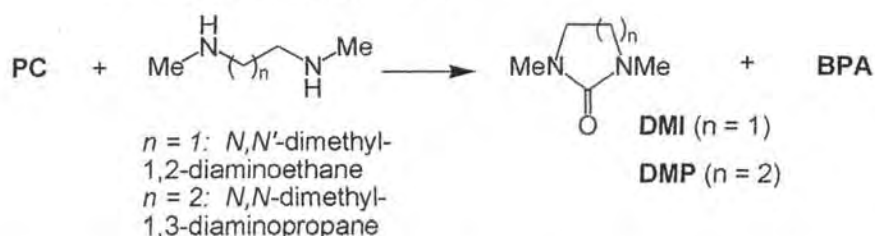
2-1 廃PC樹脂のケミカルリサイクル：ジメチルイミダゾリジノン（DMI）への高効率変換を目的とした速度論的解析

(財)生産開発科学研究所 奥 彬
京都市立洛陽工業高等学校 畑 宗平

1. 概要：ポリカーボネート（PC）と *N,N*-ジメチルジアミノエタン（DMDAE）のアミノリシス反応により工業原料のビスフェノールA（BPA）と環状尿素誘導体のジメチルイミダゾリジノン（DMI）を高効率で製造するために、副反応生成物のビスカルバメート抑制を目的とする機構的解析を行った。モデル反応には炭酸ジフェニル（DPC）とプチルメチルアミン、およびDPCとDMDAEの反応を選んで速度論的解析を行なった。

2. はじめに：ポリカーボネート（PC）の国産量は40万トンを超える。その多くは電気電子産業や自動車産業でのエンジニアリングプラスチック（エンプラと略記）としての用途であるが、使用後の廃PC管理に国はまだ着手していない。しかし今後の社会では廃プラも化学物質管理の対象になるだろうから、PC材料を再生し再利用することは重要な意味をもってくる。その意味でPCはポリオレフィン系廃プラと比べて恵まれた要件を備えている。

図1 廃PCからDMIの製造



我々は本研究に先立ちPCの加ジアミン分解によってBPAを回収し、同時に炭酸エステル構造単位からDMIを得る技術を開発してきた（図1）。DMIは優れた工業溶媒としての

市場を持ち、BPAはPC以外にもエポキシ樹脂やフェノール樹脂の製造原料として使用されている。

3. PCのアミノリシスに関する機構的研究：PCとDMDAEの反応では通常90%以上の収率でDMIが生成するが、若干の副生物も生じる。そこでPCとジアミンの求核置換反応の機構的解析を行い、そこから副反応を抑制する手段を探ることにした。まず高分子反応につきまとう解析上の困難を避けるために、適切な低分子化合物を選んでモデル反応系を組んだ。すなわち、PCの代わりにDPC、モノアミンのモデルにプチルメチルアミン（BMA）、ジアミンのモデルにDMDAEが選ばれた（図2）。

このモデル反応を検討した結果わかったことは次の2点である。

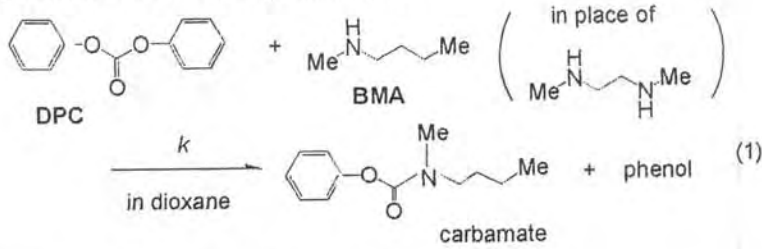
- 1) PCはモノアミンと極めて迅速に反応してカルバメートとフェノールを与える（式1）。
- 2) ジアミンとの二段目の反応は分子内アミノリシスにもかかわらず、一段階目と比べて遅い（式2）。

この二段目が遅いので副生成物ビスカルバメートBCA（式3）を抑えることは困難のように見えた。

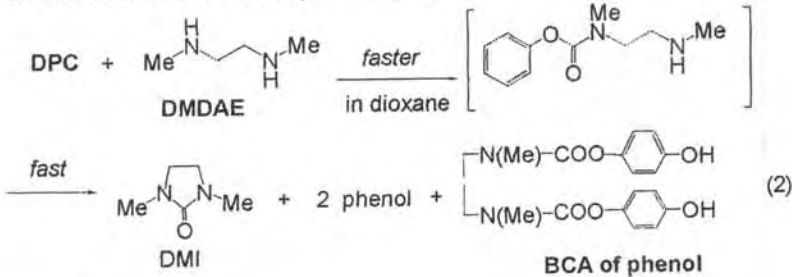
4. DMI製造反応時の副生成物抑制：副生物BCA（式3）を抑制するには、中間体のモノアミノカーボネート（MAC）が分子内環化してDMIを生じるルートを、MACがPCと分子間反応してBCAになるよりも有利にすればよいことがわかる。またこの条件下ではBCAが安定でDMIまで環化しないからDMIの前駆体にはならない。やはり副反応の抑制手段は環化反応の段階にあるとみてよい。そこで次の2つの制御因子を調べた。（1）分子内と分子間反応の違いを生かせる高希釈手法、（2）PCとモノアミンとの活性化エネルギー7.57 kJ/mol と、1段階目の分子間反応と2段階目の分子内反応を合わせた活性化エネルギー27.0 kJ/mol から推算された2段階目の活性化エネルギー19.1 kJ/mol をベースにした温度効果。その結果、次のことがわかった。

図2 DPCとアミンの速度論的研究の反応モデル

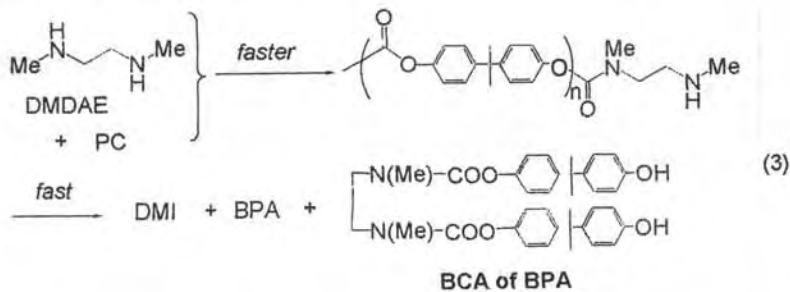
Model reaction for the 1st step aminolysis



Model reaction for the 2nd step aminolysis



Aminolysis of PC polymer



(1) 高希釈法でBCAの生成は抑制できたが別の副生成物が生じてしまう。

(2) 活性化エネルギーの差を利用する方法では、とくに顕著な効果は認められない。

ところが炭酸ソーダを塩基触媒に用いてジオキサン中で反応を行うと副生物BCAの収率を8.9%から2.7%へ、DMI中ではさらに1-0.8%まで低下できた(表1)。この結果は、この反応での副生物抑制の因子がやはり活性化エネルギーにあることを示している。

<参考論文>

1) Hata, S.; Goto, H.; Tanaka, S.; Oku, A. "Viable Utilization of Poly(carbon-ate) as a Phosgene Equivalent Illustrated by the Reaction with Alkanedithiols, Mercaptoethanol, Aminoethanethiol and Aminoethanol", *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2959-2968 (2003).

Email: oku@ipc.kit.ac.jp
T & F: 075-781-1168

表1. 副生成物BCAの生成量と抑制効果

溶媒	触媒等	温度	時間(min)	BCA(%)	DMI(%)	BPA(%)
ジオキサン	-	80	30	12.9	76.4	75.7
ジオキサン	-	90	30	10.3	82.4	83.8
ジオキサン	-	100	30	8.9	84.4	84.4
ジオキサン	Na ₂ CO ₃ aq (0.05mol)	100	30	2.7	94.4	93.1
DMI	-	90	30	4.5	81	43
DMI	Na ₂ CO ₃ aq (0.05mol)	100	30	1.0	90.7	91.3
DMI	-	100	30	0.8	83.5	82
DMI	-	110	30	1.2	93.2	91