

分解性アセタール結合を有する ポリウレタン材料の合成とそのケミカルリサイクル

(福井大院・工) ○橋本 保*・漆崎 美智遠・阪口 壽一

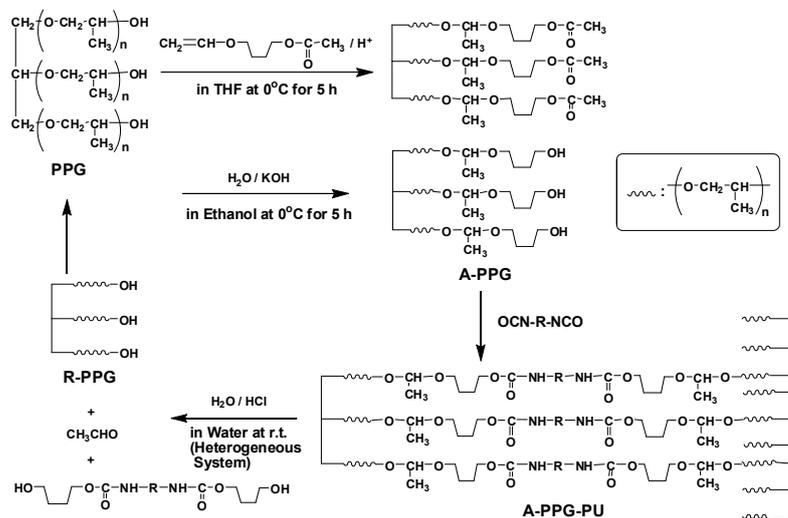
1. 緒言

ポリウレタン材料は、ケミカルリサイクルにより原料化するには、安定なウレタン結合を切断する必要があるため、一般に 200℃以上の過酷な分解反応条件を要し、再生されたポリオールとの分離回収および精製も容易ではない。そこで我々は、ポリウレタン材料のケミカルリサイクルを実現するため、原料ポリオールの分子構造中にあらかじめ分解性基の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フォームやポリウレタンエラストマーを合成した。これら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、かつ酸の作用により室温で化学分解し、原料のポリオールや低分子原料を高純度で再生・リサイクルすることが可能となったので報告する。

2. 実験・結果・考察

アセタール結合を有するポリウレタンフォームの合成とそのケミカルリサイクルの反応スキームを Scheme 1 に示す。ポリウレタンフォームの最も一般的なポリオールである三官能性のポリプロピレングリコール (PPG; 分子量約 5,000) を原料に用いて、アセタール化 PPG (A-PPG) の合成、フォーム合成、フォームの分解と PPG の回収精製、再生 PPG (R-PPG)

によるフォーム合成を行った。¹⁾ それぞれの過程でのポリオールの分析値とそれらから得られたポリウレタンフォームの熱的性質を表 1 に示す。アセタール結合を導入してもフォームの熱分解温度 (T_d) やガラス転移温度 (T_g) はほぼ変わらない。さらに、一連の合成・分解反応を経ても、再生された PPG ポリオール (R-PPG) の分子量、分子量分布、および水酸基価はバージンの PPG と変わらず、再合成されたフォームの T_d や T_g も、バージンの PPG を用いて合成したフォームとほぼ同じ



Scheme 1

表 1 各ポリオールの分析値と合成されたポリウレタンフォームの熱的性質

	ポリオール			ポリウレタンフォーム	
	$M_n^a)$	$M_w/M_n^a)$	水酸基価 ^{b)} (mgKOH/g)	$T_g^c)$ (°C)	$T_d^d)$ (°C)
PPG	7,390	1.06	33.2	-59.3	258
A-PPG	7,530	1.08	33.1	-58.9	255
R-PPG	7,700	1.12	32.9	-59.2	261

a) GPC による数平均分子量と多分散度 (ポリスチレン換算).

b) アセチル化法による.

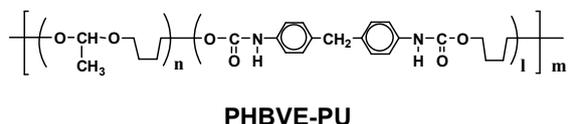
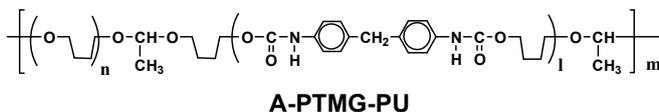
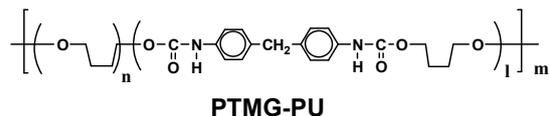
c) DSC によるポリオールセグメントのガラス転移温度.

d) TG-DTA による熱分解温度.

であった。フォームを分解して得られる PPG の収率はもともと使用された PPG に対して一般に 80%以上である。

一方、ポリウレタンエラストマーは、一般に熱可塑性であるので、マテリアルリサイクルが可能であるが、ケミカルリサイクルするには安定なウレタン結合を分解する必要があるのでフォームと同じ問題がある。ポリオールにあらかじめアセタール結合を導入する同様の方法により、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グリコール (PTMG) 鎖を有するポリウレタン (PTMG-PU) のソフトセグメント (PTMG 鎖) とハードセグメント (ウレタン結合単位) の間にアセタール結合を導入したポリウレタン (A-PTMG-PU) を合成した。²⁾ また、PTMG のリサイクル性代替ポリオールとしてヒドロキシ末端ポリアセタールを合成し、^{3,4)} これからポリウレタンエラストマー (PHBVE-PU) を得た (Scheme 2)。^{5,6)} 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 A-PTMG-PU と PHBVE-PU の熱分解温度は 300°C程度で、汎用ポリウレタンエラストマー PTMG-PU 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、引張弾性率もほぼ同じで、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 A-PTMG-PU と PHBVE-PU 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、A-PTMG-PU からは PTMG が、PHBVE-PU からは 1,4-ブタンジオールが再生された。たとえば再生された PTMG の回収率は約 80%であり、再び PTMG-PU や A-PTMG-PU の合成原料として使用できる。1,4-ブタンジオールは PTMG のモノマーであるテトラヒドロフランの製造原料である。



Scheme 2

3. 文献

- 1) 橋本 保：特開 2005-307083 (2005).
- 2) T. Hashimoto, H. Mori, M. Urushisaki: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1893 (2008).
- 3) T. Hashimoto, A. Umehara, K. Ishizuka, and T. Kodaira: *Proceedings of the Japan Academy*, **77**, Ser. B, 63 (2001).
- 4) 橋本 保, 梅原章弘, 石塚耕治, 小平俊之：特開 2003-119281 (2003).
- 5) T. Hashimoto, A. Umehara, M. Urushisaki, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2766 (2004).
- 6) 橋本 保, 三澤蔵充, 漆崎美智遠：高分子論文集, **65**, 178 (2008).

【連絡先】 〒910-8507 福井市文京 3-9-1 福井大学大学院工学研究科材料開発工学
専攻 橋本 保 Tel: 0776-27-8768 FAX: 0776-27-8767 E-mail:
t.hashimoto@matse.fukui-u.ac.jp