

プラスチックリサイクル化学の理解を深めるための有機化学講座-I

生き返る物質の命を大切に使うープラスチックの化学リサイクルー

奥 彬

はじめに

プラスチック化学リサイクルについて、入門講座的解説を3回に分けて書くように依頼を受けました。すでにプラスチック・リサイクル化学研究会 (FSRJ) からプラスチック化学再資源化技術に関する編纂書が2005年に出版されていますから[1]、リサイクル技術の原型(プロトタイプ)になる技術情報はそこに出揃っているともいえます。とはいえ洞察するに、化学リサイクル実用化の情熱は産業社会と国策の厚い壁に阻まれています。これでは化学リサイクルが化学技術研究者による一時的な理念の発熱だったと誤解されても困りますし、持続型社会の形成に近づこうと努力する人々にとってもマイナスです。化学リサイクルよりもマテリアルリサイクルへとリサイクルの流れが変わろうと、しよせんその規模は小さく、使用済みプラスチック(以下廃プラと略記)が大量に溢れている現状の根本的問題解決にはなりません。まして焼却型の終末利用に解決策を短絡させることなど無責任の極みです。

社会の未来展望には資源と生態系の持続的確保が不可欠であり、プラスチック関連産業もその責任を負わなければならないのに、視野の短狭な経営と資本効果のことばかりを考えて、次世代へ積み残す資源環境負荷など眼中にないのが現状です。この消耗型産業社会の矛盾と障害を取り除かないでプラスチック社会を持続できるわけがありません。

プラスチックと合成繊維(この二つを合わせて本章ではプラスチックと呼ぶ)は合成高分子を素材とする有機材料ですから、化学リサイクルを学術的に学ぶのであれば有機化学と高分子化学の基礎から勉強するのがよいでしょう。でも、FSRJの活動領域には化学工学の研究者も多く、工学的専門知識以上に産業消費社会を動かしている価値観はなにかを知る必要があります。つまり工学的・技術的知識よりも科学倫理、社会倫理、哲学、経済学が必要であるように思います。

奇しくも執筆依頼を受けた日の新聞にTYB社の新ボトル素材PEF(ポリエチレンフラーアート)の記事が載っていました。すぐれたガスバリアー性に加えて全植物由来原料が売り口上です。でも、半年以上放置してガスが抜けないボトルなどどれだけ必要でしょうか。それに使用されたら化学リサイクル環境は大混乱するでしょう。

20年ほどまえ、植物由来プラスチックメーカーの多くが「生分解性」を前面に立てポリ乳酸を売り出しました。化学大手のTRY社は小学校に乗り込んで「このプラスチック定規は生分解性だから紛失しても生態系が分解してくれます」と教師、生徒を相手に宣伝。ユーザー企業もそれに倣って「植物から作るから環境にやさしい」と理屈に合わない文言を使い、事務機器のCNN社は「このフィルムは風に散っても生分解するから環境にやさしい」とCD包装フィルム上にプリント、どこが環境にやさしいのですか。「散ったフィルムを拾ってCNN社に届けましょう」と筆者が皮肉っても馬耳東風。大企業の環境問題意識はいまでもこの程度でしょうか。

とはいえ捨てたものばかりではありません。同じ頃、TKR 酒造がテイジン製 PEN 樹脂で作った飲料ボトルを企画していたとき担当役員と話す機会がありました。そこで、PET ボトルのリサイクル経路を乱さないように独自の回収・リサイクル・再利用経路を製造者責任でつくるのかと問いました。それが理由かわかりませんがとりやめになりました。

5年ほどまえ、STR ウェルネスは商品梱包用緩衝材に特殊フィルム製の空気袋を使っていました。その表面には「酸化型生分解性フィルム。自然環境の光、熱などの働きで酸化分解し、微生物により生分解され、水と炭酸ガスに分解されます」とのプリントが。そこで「消費者がこれを読めばポイ捨てしてもよいと勘違いします、御社らしくない表示」と伝えたら対処がありました。

このように、プラスチックのリサイクルに取り組む研究者と産業ビジネスの間には、少ない例外を除いて資源環境問題の倫理観にかなりの乖離があります。これは産業人と消費者の倫理観が薄いからであって好ましいことではありません。産業が利益ばかりを追うと、その結果、宣伝のための感覚的な美辞麗句の罠にはまり、不必要な差別化商品をつくりがちです。同様に、研究と技術に携わる者もリサイクル理念を矜持して、障害があれば逐次取り除く努力を怠らないことです。科学技術者が正しい信念を持たずにリサイクル問題に取り組むと、持続型社会の形成によからぬ影響を及ぼし、M.ガンディーが警告する“七つの社会悪”を犯すことになります。その二つにはこのように刻まれています。

道徳なき商業 (Commerce without Morality)

人間性なき科学 (Science without Humanity)

プラスチックを作って売る産業社会は、商品を市場に出したあと素材の物質生涯に関してこれまで責任を持つともしませんでした。日本でリサイクル法が五つ施行されても、プラスチックによる資源環境負荷の軽減という課題からみると経済優先の軽薄な法律であって、“資源環境負荷は後世に、経済的利益は現世に”の姿勢のままです。

資源環境負荷の軽減は避けて通れない人類の宿題であるのに、これでは私たちの行く手に映し出される次世代社会にバラ色の気配が感じられません。私たちプラスチックリサイクル(以下プラリサと略記)の関係者は、資源環境負荷の軽減にとって障害となる社会の矛盾をとりぞくために、根気強く社会の一隅で活動を続ける努力が欠かせません。

本講座では、社会にプラリサがなぜ必要か、理想に近いリサイクル社会とはどのようなものか、プラリサを不都合とする障害はなにか、リサイクル社会での産業倫理と科学技術倫理、その人達の姿勢はどうあるべきか、について筆者の考えを概論的に語ります。それと併せて読者の研究に資すために、化学リサイクル技術について反応解析的な説明を試みます。そこから新たな技術的成果が生み出されるでしょうから。

本講座は三回に分けて三つの章で構成し、各節は次の予定です。

第1章 プラスチックと社会と化学技術者を結ぶ絆

1.1 緒言 1.2 なぜプラスチックをリサイクルするのか 1.3 生命体はすべからずオートファジー機作を備えて物質をリサイクルする (技術論 I) 1.4 化学リサイクル技術一般論 1.5 加溶媒分解と加水分解: ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド

第2章 化学リサイクル技術の正しい発展

2.1 緒言 2.2 化学物質のリサイクル回路は社会の大義 2.3 プラスチックの総量をリサイクルで管理し資源として蓄積 2.4 再生可能資源も化石資源もプラスチックになれば同じ (技術論 II) 2.5 酸アルカリ触媒分解: ポリエステル、ポリシロキサン(シリコーン) 2.6 ポリオレフィンの熱分解・触媒的熱分解・油化物の化学リサイクル 2.7 植物由来プラスチックの化学リサイクルと資源環境負荷

第3章 リサイクル社会の未来

3.1 緒言 3.2 拡大から減量へ、吾唯知足と環境道、Up-Spiral Life Style へ 3.3 廃プラ経済学には先見性ある哲学と倫理観が不可欠 3.4 廃プラは安価な良質資源、コストは公平に受益者が負担 (技術論 III) 3.5 熱硬化性樹脂のリサイクル 3.6 化学リサイクルを生かす材料設計と流通の改革(再考) 3.7 新たなリサイクル技術、新たな持続可能型材料のかたち

終章

第1章 プラスチックと社会と化学技術者を結ぶ絆

1.1 緒言

プラスチックの化学リサイクルに科学技術面から取り組む者は、問題の核心を地球的規模で捉え、自らの Life Style を変えるくらいの気概を持って取り組むのが望ましい・・・といっても、Life Style の改造に直ちに対応できるほど私たちは Spartan ではないのでどこから取り掛かればよいのでしょうか。

資源環境負荷の軽減と聞いて立ちすくむとき、心理学者の Alfred Adler が唱える Life Style とはなにかを考えてみるのも一つです。彼は Life Style とは自分の生き方を自分で決める力つまり後天的な心の行動力であり、どのように生活すべきかを決める個人の欲望と消費行動次第で通常は3日、最速1日で変えられると言います。最速で1日、家庭的変革に3週間、コミュニティー規模なら3か月、国全体なら3年、その速さは人々がどれだけ強く変革を望むかの意志力次第であると。また、個人心理の基底状態は劣等感にあり、そこから抜け出ることによって心理的励起状態つまり優越感へのシフトが起こるが、変化を好まないのが平均的な個人感情だから、変化を起こすには心理的励起が必要であると説きます。

これを資源環境問題に重ねると、政治や産業経済社会は本来変化を望まない集団だから、社会の原単位であるあなた個人が心理的励起を起こして Life Style を変えなければ、変革は起こらないことになります。

視点を変えて見ると、社会は富者と貧者で構成されています。富者は社会の少数派であっても義務観(ノーブレスオブリージュ、Nobles Oblige)を持つべき人たちですから、資源環境問題の解決そのものである Life Style の変革に取り組む責任があります。そして貧者の大衆はそこから変革の果実を受け継ぐわけです。その大衆は一般に変化を望まない多数派ですが、わずかな変化でも個人として受け継げば全体として大きな効果を生みだし、資源環境負荷のマイナス遺産を償還する力になります。ですから我われ**科学技術者はなんと言われようと間違いなく少数派の知的富者**であることを自覚しなければなりません。

1.2 なぜプラスチックをリサイクルするのか

プラスチックが抱える問題： プラスチックは、モノマーと呼ばれる有機化合物の重合反応で作られるポリマーが素材の有機材料であり、したがってそのリサイクルには重合反応の逆の解重合反応を用いるのが早道であるのは容易に理解できます。でも筋書きどおりには進みません。なぜならプラスチックは、リサイクルを前提とする教育を受けずに育ってきたので問題を多く抱えたままなのです。その問題とは、

① 素材の種類が必要以上に多い、② 複数の素材を混合または積み重ねている、③ 素材に多様な可塑剤、強度補強材、色剤、酸化防止剤等を練り込む用途優先の材料設計、④ ユーザー毎に異なる材料設計、⑤ 汚れと経年劣化が加わり回収物の組成が複雑になる。など、その多くは産業にとって表面上の利点にはなってもリサイクルには障害です。

そもそもプラスチック産業にはかつてリサイクル理念はありませんでした。用途と製品設計、製造工程の設計という道程はモノ作り一色に塗られ、プラスチックの物質的生涯は片道切符の旅でした。言い換えると、使用後のプラスチックを同じプラスチックへ再生することなど関心外の事であり、いまだにこの狭い利益至上感覚から抜け出せずにプラスチックの価値が決められています。リサイクルを困難にしている主な原因はここにあります。

ポリマーの種類とリサイクル反応： 上記の議論はさておき、まずはリサイクルを円滑に進める基礎知識から始めます。

(一) リサイクルの産業的重要性を素材の種類と需要量から推測したプラスチックの優先順位は次のようになるでしょう。

1. ビニル系ポリマーが主体の汎用プラスチック、なかでも国内生産でさえ年間数百万トンに達する圧倒的製造量のポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC) などの連鎖成長ポリマー (chain-growth polymer : ビニル系ポリマーのこと) を素材とするもの。
2. 機能性に特色があり、国内生産量だけでそれぞれ数十万トンになるポリエステル (PET など)、ポリカーボネート (PC)、ポリアミド (PA)、ポリウレタン (PU) などの逐次成長ポリマー (step-growth polymer : 重縮合、重付加系ポリマーのこと) を素材とするもの。

表1 プラスチック・リサイクル技術の分類

循環再生方法	必要な工程	取扱量	再利用用途	繰返し利用度
1) リユース	運搬, 仕分け, 洗浄	少	同一用途に繰返し使用	複数回可能
2) マテリアルリサイクル	運搬, 洗浄精製, 溶融, 再成型・再加工	中	溶融再成型. 広く低品位製品へ利用	1-2回(カスケードリサイクル)
3) ケミカルリサイクル(フィードストックサイクル)	運搬, 粗洗浄, 化学的解重合, 精製, 再重合	多	市場広く限定なし	複数回, 制限なし

- (二) 一方、リサイクル技術論から解重合の容易さを推測した優先順位は逆転します。
1. 解重合反応で選択的に切断できる主鎖官能基を持ち、解重合反応が容易で進行を調節しやすい逐次成長ポリマー：モノマー回収率は高いが触媒と溶媒が必要。
 2. 解重合反応の官能基選択性またはモノマー回帰性の低い連鎖成長ポリマー：触媒と高温反応装置が必要でモノマー回収率は高くないが溶媒はふつつ不要。
- 上記の(一)と(二)の将来性に加えて受け皿となる化学品市場と“**持続型社会形成**”への寄与を考慮し、描いたのがリサイクル技術分類表の表1です。

リサイクルとは呼べないもの： この化学リサイクルを考える前に済ませておきたい問題があります。それは廃プラの燃焼型利用技術の扱いです。これはリサイクルではなく終末利用または最終利用と呼んで区別すべきものであり、あえてサーマルあるいはケミカルリサイクルを偽称する産業政策に筆者は反対です。それはなぜかを説明しましょう。

廃プラの主な構成元素である炭素と水素が空気中の酸素分子を還元して燃焼熱を生じる、それが廃プラの燃焼です。その還元熱を発電に利用する用途(サーマルリサイクルと偽称している)、および空気中の酸素の代わりに鉄鉱石(酸化鉄)中の酸素原子を還元する用途(ケミカルリサイクルと偽称している)、この二つの技術はリサイクルではなく“**終末または最終利用**”です[2]。いずれも①プラスチックは再生産されずに物質生涯を終える、②生産物は二酸化炭素と水、③熱、電力、銑鉄を副生してもプラスチック化学原料是一片も生成しない。決してプラスチックのリサイクルではありません(図1)。

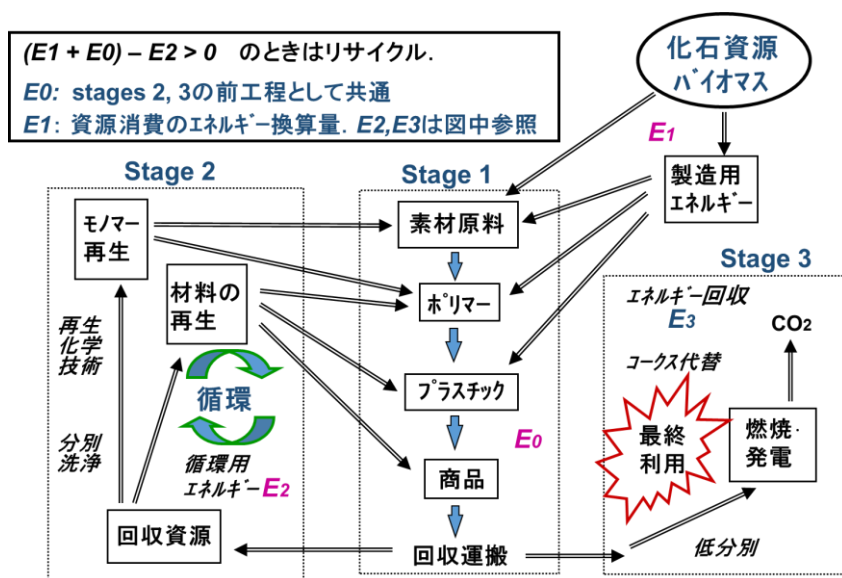


図1 プラスチックのリサイクル vs. 原油からの製造、および燃料化の前にすべきことを示すエネルギーバランス図

ではなぜリサイクルを偽称するのか、それは廃プラをプラスチックとして再利用促進するはずだった容器包装リサイクル法(容リ法)が廃棄物の処理法令に変貌してしまい、その結果、リサイクル倫理を持たずに処理奨励金だけを欲しい企業(大企業を含む)が多く出てきて本来のリサイクルを排除しているからです(2章2.4参照)。筆者はまっとうなプラリサ促進のためにこれらの偽称リサイクルを表1に含めていません。

リサイクルはこれです: 話を戻して、表1には技術評価のためのプラットフォームとしてリサイクル技術を3タイプに分けて示してあります。(1) リユースと(2) マテリアルリサイクルは物理的リサイクル(physical recycle)または機械的リサイクル (mechanical recycle)または材料リサイクル(material recycle)に分類されます。この工程に必要なエネルギーは、化学的処理エネルギーよりも機械的分別と洗浄処理エネルギーであり、これを少なくするために汚染の少ない廃プラが求められるので、いまのところ排出源と供給量は限られます。

代わって汚れた廃プラを純度の高い化学原料モノマーへ大量に戻すのが(3) 化学リサイクル。解重合反応法と条件を適切に選んで効率よくモノマーへ戻します。たとえばポリ(テレフタル酸エチレン) (PET のこと) はテレフタル酸とエチレングリコールへ、ポリ(炭酸ビスフェノール A) (ポリカーボナートのこと) はビスフェノール A と炭酸誘導体へ、ポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA のこと) はメタクリル酸メチルへ、PE と PP はナフサを経てエチレンとプロピレンへ、と枚挙に限りがありません。

しかし技術論は整っていても産業社会は矛盾だらけ、作って売って使うことは歓迎しても回収再利用とプラリサには北風を吹かせます。そこでの優先順位は、第1にプラスチックの生産と販売、第2に消費者のニーズ。そのあと第3に次世代への資源環境負荷の軽減と続く気配さえ感じさせずに馬耳東風。その東風が吹き抜ける露地にはリサイクル通路などありません。理念よりも経済、リサイクルの手間よりも金、使い終わったモノに未練はないから誰か処理してくれれば体面上少しは負担、とそっぽを向きます。

それでもめげずに前へ進み、化学リサイクルに適合したプラスチック製品とは何かを考えてみましょう。それは“**プラスチックを大量に生産して消費したあとに回収する流通システムを備え、リサイクル技術で再生産した原料モノマーを再使用する化学品市場を備えたもの**”と定義できます。しかしここにも問題が多くあります。

1. ポリマー素材の多さよりもさらにプラスチック材料の種類が多いので、分別回収が困難。
2. 不必要なほど商品の差別化を進めてきたので、プラスチック材料組成も例外なく差別化され、単一素材と称するプラスチックにさえ不必要と疑われる異物質が混合。
3. 燃焼法など偽称リサイクルが出現したため廃プラの汚れにますます無頓着。
4. 消費者にはもちろんのこと製造、加工、流通業者にリサイクルの大切なことを啓発する場と機会がきわめて少ない。

1.3 生命体はすべからくオートファジー機作を備えて物質をリサイクルする。

大隅義典教授が“オートファジー現象の発見と解明”の研究業績で2016年度ノーベル医学生理学賞を受けられたニュースは刮目すべき知らせでした[3]。それは、プラスチックの化学リサイクルに取り組もうとしない産業社会へのうつぶん晴らしの清涼剤であり、彼らの覚醒剤になったことと信じています。

“**オートファジー現象**”とは、酵母から哺乳類までの生物細胞内において、その生命発祥以来続いているタンパク質とアミノ酸のあいだの生物化学的リサイクルです。生物全般が備えているこの生命維持機能をなぜ人間社会は導入できないのか、それはいまの政治と産業社会に対する怒りに似た疑問です。それを取り入れることで“**有機材料のオートファジー機能**”を持つ持続型物質社会のスタイルが成立するのです。

人類はもちろんのこと細胞で作られている生物は、その生体内の細胞が生命維持のために

“自食”と“廃棄物の分解再生”をはたらかせているから存在できています。驚くべきことは、この地球圏の微小生命単位である細胞が原発生以来、地球の有限性を見通していたかのように脈々とオートファジー機能を働かせてきたこと。すなわち、生体内の化学物質を繰り返し利用することで“**生命の維持と種の保存というリサイクル**”を着実に続けていることです。

ここに別の疑問が生じます。このオートファジー機能を人間社会が物質リサイクル機能として備えなかったのはなぜか。学識者に聞くまでもなく答えは明白、この社会を持続させずに滅亡させるためであると。ブラックユーモアではありません。

“**プラスチック化学リサイクル**”は、プラスチックなしに成り立たなくなったこの物質経済社会が備えなければならない**オートファジー機能**です。すなわちプラスチックをくり返し同じ用途にリサイクルすることで資源の有限性という敷居を低くできるのです。言いかえると、使用済みプラスチック(タンパク質)を化学原料(アミノ酸)に戻して市場(細胞)が必要とするプラスチック(タンパク質)を繰り返し製造し、持続型社会(生命体)を維持することです。因みにヒト細胞のオートファジーは細胞が必要とするタンパク質量の3/4まで補っているというから驚きます。熱エネルギー回収だけのゴミ処理をリサイクルと欺く政治産業社会の姑息さと比べると雲泥の違いです。

技術論 I

1.4 化学リサイクル技術一般論

1.4.1 重合反応の特性を知る

ポリマー素材は大きく2つのタイプに分類されることを1.2で説明しました。

1. 連鎖成長ポリマー (chain-growth polymer : ビニル系ポリマーのこと)
2. 逐次成長ポリマー (step-growth polymer : 重縮合、重付加系ポリマーのこと)

タイプ1は、斜面を滑り落ちるがごとく、一般には同種モノマー間で、あるいは異種モノマー間の共重合で、ラジカル、アニオン、カチオン、金属配位分子種など反応活性の極めて高い中間体を經由して、休むことなく反応が進行する連鎖反応が特徴です。得られるポリマーのほとんどはモノマー単位が炭素原子どうしで結合した主鎖(C-C結合と略記)を持ち、結合部分の極性が低く、イオンのにも熱的にも安定なものがほとんどです。その重合反応には主にZiegler Natta型触媒法による立体規則性重合またはラジカル連鎖重合反応が用いられます。またポリイソブテンのようにカチオン連鎖重合反応で得られるもの、ポリエチレンオキシドのようにアニオン連鎖重合反応で得られるものもあり、後者では炭素-酸素が形成されません。

いっぽうタイプ2は、異種の官能基を二つ持った分子間で、一步ずつ階段を上るように縮合反応あるいは付加反応が進行し、水、アルコールなどの小分子を脱離して進む逐次反応が特徴です。ここでは特に活性な反応性中間体を經由しません。得られるポリマーは、モノマー単位が炭素、酸素、窒素、ケイ素、硫黄、などの異種原子間で結合した主鎖を有するものがほとんどで、熱的には安定でイオンのには切れやすい性質のものが多くあります。その例としてポリエステルがあります。いっぽう主鎖形成時に小分子を脱離しない重付加反応の例にポリウレタンがあります。

1.4.2 ポリマー主鎖結合の特性を知る： 解重合反応はこれらのポリマー主鎖結合の特性を知ったうえで選ばれ考案されます。たとえば、

タイプ1には、熱分解反応あるいは加熱下の触媒的分解反応(2章で説明)

タイプ2には、イオンの分解反応(本章1.7および1.8)が適していることがわかります。

タイプ1の解重合： 重合反応で形成された C-C 結合と本来モノマー中に存在していた C-C 結合とが、生成したポリマー主鎖上では反応的に識別しにくいために、重合で形成された結合だけを切断してモノマーへ転換するリサイクル効率は一般に低くなります。そのため、リファイナー工程ではモノマーより上流側に位置するナフサ留分に標的を定めて解重合すれば、モノマー以外の留分も有効に利用できるため転換効率の低さは克服できます。これがプラリサの熱分解技術です。

タイプ2の解重合では熱分解とイオンの分解の二法を使い分けます。

熱分解では一般にタイプ1の熱分解よりも穏やかな加熱条件で、主としてラジカル中間体を經由してモノマーへ解重合します。触媒を使った穏やかな分解あるいは水素原子供与能を持った溶媒の使用で、モノマー選択率を向上させる工夫もできます。

イオンの解重合では一般に溶媒を使用します。その溶媒にはポリマーやプラスチックを溶解して主鎖中の官能基結合のイオンの分解速度を促進する極性溶媒を多く使います、その役割は、

1. 溶媒を同時に反応試薬とする加溶媒分解反応。
2. 溶媒がポリマーや触媒や反応試薬の極性を活性化して反応を促進する。
3. 溶媒に解重合生成物のモノマー自身を使用でき、一般溶媒が不要になる。

など多彩です。酸・アルカリ性の触媒を用いる場合はとくに溶媒の選択は重要です。

塩基性加水分解における求核試薬は水酸化物イオンです。加溶媒分解の求核試薬は溶媒分子であり、その分子中の分極した電気陰性度の大きいヘテロ原子、すなわちアルコールなら水酸基の酸素原子、アミンならアミノ基の窒素原子、チオールなら硫黄原子ということになります。これらのヘテロ原子が溶媒の持つ溶媒和力を借りてエステルカルボニル基の炭素を攻撃し、ほぼ不可逆的にポリマー中のアルコキシル基を追い出すのです。

1.4.3 モノマー全ての回収リサイクル利用をめざす： 化学リサイクルで忘れてならないことがあります。2種類のモノマーがポリマー主鎖を形成するタイプ2の素材を例にとると、リサイクルするモノマーが一つに絞られて、残りもう一つのモノマーは回収されないことがあります。選んだ解重合反応に原因がある場合もありますが、多くは高価なモノマーを得るために安価なもう一つのモノマーを犠牲にしています。これでは物質としてのリサイクル率は半分以下ですから、これを改善するにはモノマー二つのリサイクルコストを合わせて受け入れる市場の確保が必要です。例としては PET 樹脂からのエチレングリコール (EG)、PC 樹脂からの炭酸誘導体、エポキシ樹脂からのプロピレンオキシド (PO) またはグリコール (PG) があり、いずれも安価な化学原料であるため重要視されていません。

また、厳密にはプラスチックの化学リサイクルではありませんが、化学反応手段を使う繊維強化プラスチック (CRP, GRP など)のリサイクルがあります。ここではリサイクル対象が繊維材料であり、樹脂部分は再利用されないのので正しくはマテリアルリサイクルです。とはいえ繊維材料を回収するためにプラスチックを解重合するわけですから、解重合した樹脂部

分を再生樹脂に利用すればリサイクルに無駄が生じません。

1.5 加溶媒分解と加水分解

1.5.1 ポリエステル

ポリ（テレフタル酸エチレン）（PET と略記）の化学リサイクルほど多様に取り組みられてきたものはありません。その中には実用化の可能なものが多くあり、しばらくの期間は操業して市場にリサイクル材料が出荷されていたこともありました。しかし、1.2 節(p.17)の容リ法のところで述べたように廃 PET が安定して供給されなくなって、残念ながらほとんどが操業を停止しています。

ここでは PET を例にとりて説明します。数多くある PET のリサイクル技術を分類すると次のようになるでしょう。

- ・無溶媒の加溶媒分解型解重合、エステル交換型解重合から直接 PET を再生産
- ・溶媒を使う加溶媒分解型解重合
- ・亜臨界流体、超音波照射など装置型の解重合
- ・水相において樹脂表面を部分的に加水分解（マテリアルリサイクルの一部として）
- ・水を使わない加アルカリ分解型の解重合
- ・酸-アルカリ触媒以外の触媒を用いる解重合

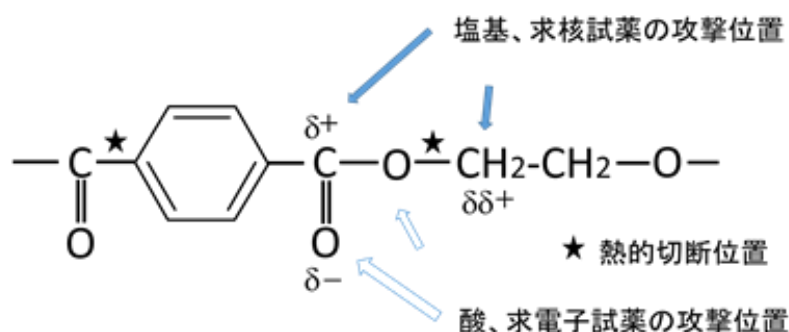
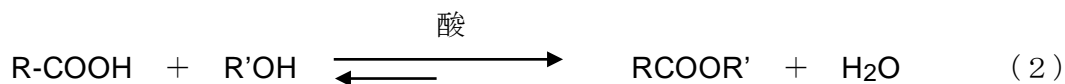
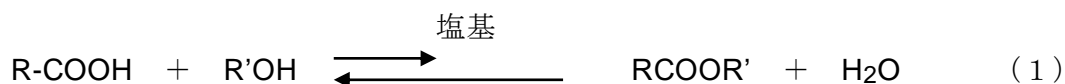


図 2 エステル結合の極性と切断位置



ポリエステルの解重合には塩基性条件下の求核的置換反応が有利であり、求核試薬には水、アルコール、アミン、チオールなどを用います[4]。その理由は次のように説明できます。図 2 にエステル結合の分極状態を示しますが、塩基・求核試薬は主鎖上のカルボニル炭素原子をほぼ不可逆的に求核的攻撃し、いっぽう酸（プロトン）・求電子試薬は酸素原子上へ可逆性のある求電子的攻撃を行います。これは化学のテキストにも書いてあるように、エステル

結合の生成 ⇌ 分解という典型的な平衡反応において、塩基性では（式 1）の平衡点は原料側に、酸性では（式 2）の平衡点はエステル側に偏っているのと同じ理由です。

1.5.2 ポリカーボナート

ポリカーボナート（ポリカーボネートとも読む、PC と略記）は二塩基酸である炭酸の誘導体とグリコール類またはビスフェノール類とから作られるポリエステル的一种です。その物性と反応性は一般のポリエステルとは少し異なるのでここでは独立して扱います。ポリ（炭酸ビスフェノール A）（以下 BPA-PC と略記）を例にとると、この PC は光学的物性に優れた特徴があり、熱や対候性に優れているので屋外設置物に使用されています。これはビスフェノール A（BPA と略記）と炭酸ジフェニルまたは炭酸ジアルキルまたは炭酸アルキレンとのエステル交換反応で、あるいはフォスゲンとの重縮合反応で作られます。この BPA-PC 主鎖上の分極状態を図表 4 に、加溶媒分解反応であるエステル交換の酸触媒または塩基触媒を使った平衡反応式をそれぞれ（式 3）、（式 4）に示します。

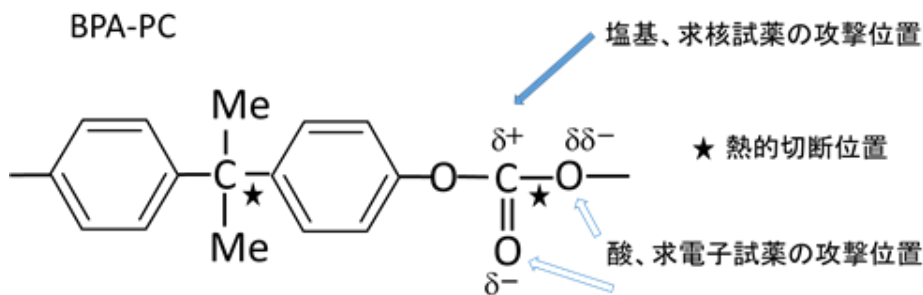


図 3 カーボナート結合の極性と切断位置

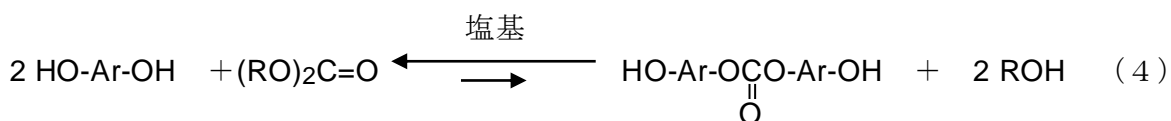
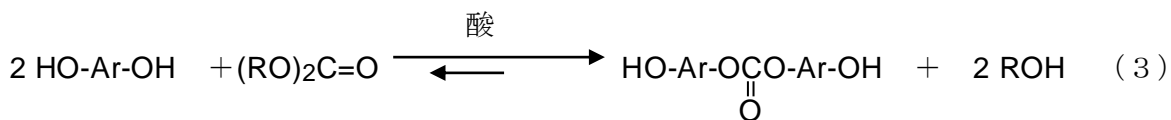


図 3 が示すように、フェノキシ基を持つ BPA-PC は塩基性試薬と反応する性質を持ち、弱塩基性条件下で容易に加溶媒分解を受けるなど、化学リサイクルしやすいポリマーです[5]。図表 5 にはいくつかのグリコール、ジアミンとの加溶媒分解型解重合が描かれていますが、どれも BPA と炭酸誘導体へ効率よくリサイクルされます[6]。この反応例のいくつかでは生成物の炭酸誘導体そのまま溶媒として使えるので一般溶媒を使う必要はありません。

ところが残念なことに、PC の化学リサイクル技術の多くは高価な BPA だけを目的生成物にして炭酸ユニットをリサイクルしませんから、リサイクル効率は半分にしかありません。加溶媒分解で得られる炭酸誘導体をもっと PC 製造原料として利用すべきでしょう。ここではバイオマスの炭水化物もまた求核試薬として使用できるのです[7]。

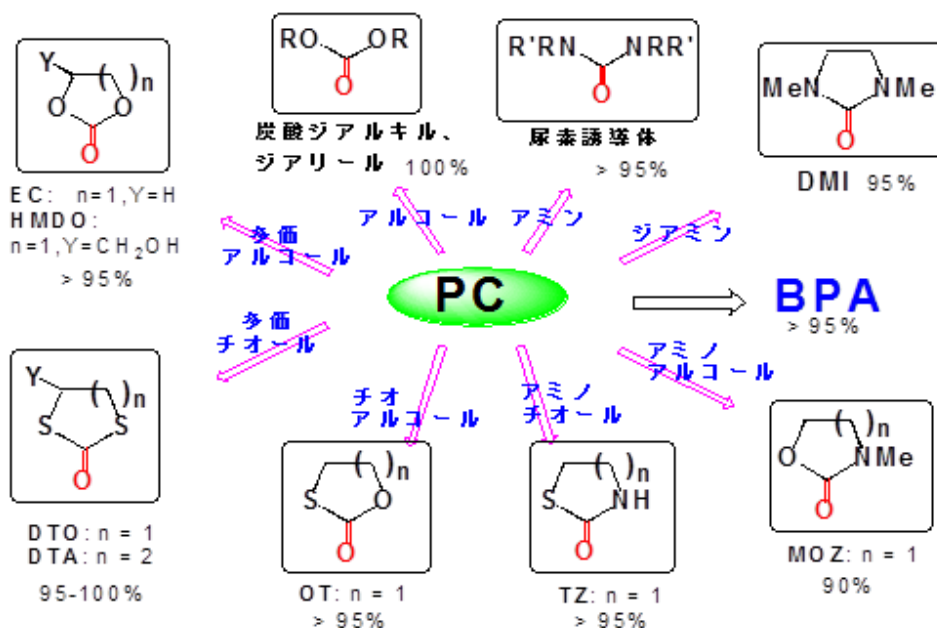


図4 BPA-PCの化学リサイクルで得られるモノマーと化学品

1.5.3 ポリウレタン

ポリウレタン（ポリカルバマートまたはポリカルバメート、PU と略記）は一般にジイソシアナートとグリコールまたはポリオールとを重付加反応させて作られるタイプ2のポリマーです。この重合反応の途中で計画的に水を少し加えると、ジイソシアナートが一部分解してジアミンと CO₂ を発生し、前者はジイソシアナートと反応してポリウレタ結合を形成し、後者は発泡してスポンジ状のポリウレタンフォームを形成します。ウレタン結合は公式にはカルバマートと呼ばれるように、形式上はカルバミン酸とアルコールが作る一種のポリエステルであり、その分極状態（図5）が示すようにエステルと同様に加溶媒分解を受けますから、化学リサイクルは可能であって実用化が試みられてきました。

しかしPUは重付加型ポリマーであり、加溶媒分解型の解重合反応を行っても原料モノマーのジイソシアナートは入手できません。反応の形式上、ジイソシアナートはPUの熱分解でしか得られないのです。そこで、リサイクルには分子量の小さいグリコールを過剰に用いる加溶媒分解型の解重合を行います。するとグリコール交換反応が起こり、両末端に水酸基を持ったポリウレタンオリゴマーとPU製造当初のグリコールが共に得られます。また求核試薬にジアミンを使うと、主鎖にウレタン結合とウレタ結合が混じり両末端にアミノ基を持つオリゴマーが当初のグリコールと共に得られます。

これらのオリゴマー型グリコールをジイソシアナートと重付加反応させて新種のポリウレタンをつくり、並行して得られる製造当初のグリコールはもとに戻して再使用します。この新種ポリウレタンの用途を開拓すれば立派なPUの化学リサイクルになるでしょう。

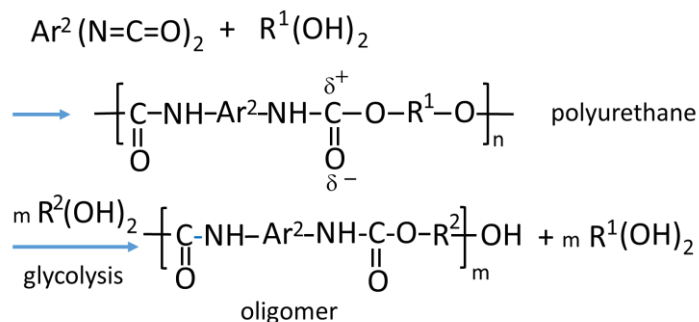


図5 ウレタン結合の極性とポリウレタンの加グリコール分解反応

1.5.4 ポリアミド

ナイロン6,6およびナイロン6で知られるポリアミド(PAと略記)が代表的なものです。前者のタイプは脂肪族ジカルボン酸誘導体と脂肪族ジアミンの重縮合反応で、後者のタイプはラクタムの名称を持つ環状アミドの開環重合で作られ、歴史の古いポリマーです。

アミド結合はエステル結合と比べて一般に酸塩基反応や加溶媒分解反応に安定ですが、解重合リサイクルの手段と反応条件はいろいろ検討されています。良く知られたものがナイロン6の熱分解リサイクル反応で実用化されています。模式的にそのリサイクル例を図6に描いています。

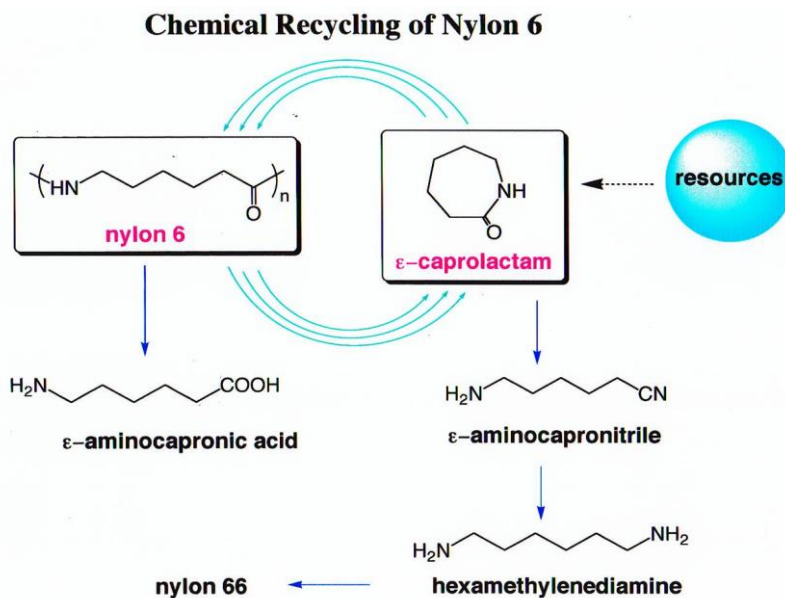


図6 Nylon 6をε-Caprolactamへリサイクルする

ポリアミドだけでなく全てのポリマーとプラスチックについて言えることですが、製造現場で製造、加工くずが発生するのをできるだけゼロに近づけ、発生が避けられなければその企業の現場でリサイクルするのが今ではふつうになってきました。この取り組みを流通と消費生活回路にまで拡大して、プラスチックの物質生涯にリサイクル回路を導入し、終わりまで使い切るのが今後の私たちに求められるLife Styleではないでしょうか。(続く)

参考文献

- [1] a) 「プラスチック・ケミカルリサイクル技術の最新動向」、プラスチック化学リサイクル研究会監修、CMC 出版 (2005). b) 「プラスチック再資源化の基礎と応用」普及版、プラスチック・リサイクル化学研究会監修、CMC 出版(2012).
- [2] a) 奥、"科学技術研究者は有限性に新たな目標と元気を"、化学と工業 **63**, 410 (2010). b) Oku, A "Rekindle the True Concept of Environment vs. Chemical Technology", 日本化学会東北支部 70 年記念国際会議 (招待), 29H2 (2013).
- [3] 朝日新聞 2016 年 10 月 4 日朝刊 pp. 1, 2, 11, ほか.
- [4] a) Oku, A., Hu, L.-C., Yamada, E. "Alkali-Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) in Nonaqueous Ethylene Glycol", J. Appl. Polymer Science, **63**, 595-601 (1997). b) Hu, L.-C., Yamada, E., Oku, A. "Alkali-Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) in Nonaqueous Alcohols", Polymer Journal, **29**, 708-712 (1997).
- [5] a) Hu, L.-C., Oku, A., Yamada, E. "Alkali-Catalyzed Methanolysis of Polycarbonate. A Study on Recycling of Bisphenol A and Dimethyl Carbonate", Polymer **39**, 3841-3845 (1998). b) Hata, S., Goto, H., Yamada, E., Oku, A. "Chemical Conversion of Poly(carbonate) to 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and Bisphenol-A", Polymer, **43**, 2109-2116 (2002).
- [6] a) 奥、"ポリカーボネートのケミカルリサイクル"、プラスチックエージ、**52**, 111-116 (2006). b) Hata, S., Goto, H., Tanaka, S., Oku, A. "Viable utilization of polycarbonate as a phosgene equivalent illustrated by reactions with alkanedithiols, mercaptoethanol, aminoethanethiol, and aminoethanol", J. Appl. Polym. Science, **90**, 2959-2968 (2003).
- [7] Hidaka, K., Iwakawa, Y., Maoka, S., Tanimoto, F., Oku, A. "Viable chemical recycling of poly(carbonate) as a phosgene equivalent illustrated by the coproduction of bisphenol A and carbohydrate carbonates", J. Mater. Cycles Waste Manag. **11**, 6-10 (2009).