

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 新炭素源“廃プラ”を高付加価値化(upcycling)する

中條哲夫

### 1. はじめに

これは 触媒懇談会ニュース「新しい炭素源としての廃プラ」の続編である。得られた廃プラを高付加価値化(upcycling)することを考える。廃プラを元のモノマーへ戻したり(chemical recycle)、元の成形原料へ(material recycle)ではなく、所謂(closed loop cycle)ではなく、新しい原料として高付加価値化(upcycling)を追究することである。

利点は(1)エネルギー削減の可能性(2)新しい材料の提供で市場の広がりへの期待。

Nature 603 (2022) 803

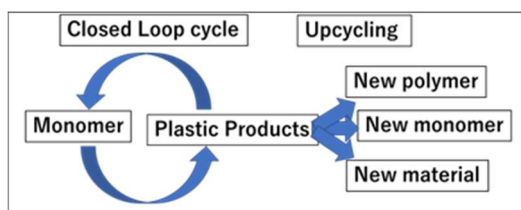


図1 論文の説明から作成

廃プラ利用と言えば通常は“closed loop cycle”を頭に浮かぶと思う。世の中の流れとして廃プラを原料に高付加価値化を唱える論文も多い。実際は難しい。敢えて取り上げ話題を提供したい。論文でも“chemical upcycle は新しい価値を生み出す取り組み”と意気込んでいる。“the nascent field (新たに作り出した分野) of chemical upcycling

promises ....”

### 2. PET から FRP

廃プラの高付加価値化を PET から FRP で説明している。PC ポリカーボネートも利用される例が多い。

Joule 3 1006 2019

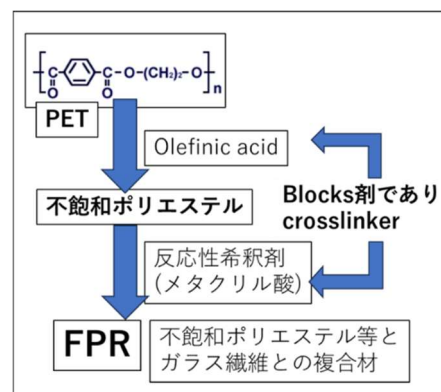


図2 PET から FRP

ここでの表現は、製品流通販売価格当たりのエネルギー使用量である。

10MJ/FRP US\$。今回の図2の製法 40MJ/PET US\$、chemical recycle 法/PET 22MJ/FRP US\$。Styrene 系を使う従来法 流通販売価格比較 2.6/FRP vs 0.51/PET 引用文献では、(1)PET 製造時と再利用時のエネルギー比較 123MJ vs 72MJ は分かり易い(2)販売価格基準のエネルギー使用量に

は抵抗感がある。(3)価格より付加価値所以の明示の方が良いと思う。

### 3. 機能化

Green Chem., 2024, 26, 571

Closed recycling に比べ、研究例や廃プラ原料利用が限られている。リサイクルが普及して高付加価値化の世界を。



図3 upcycling のありたい姿

### 機能化

廃プラ原料の大部分はポリオレフィンである。ポリエステルに比べ難易度は上がる。これを取り扱った総説がある。

Chem,Soc,Rev., 2023, 52, 4755

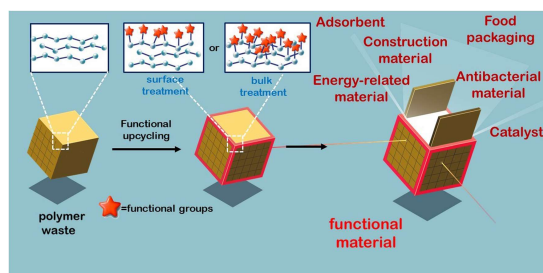


図4 廃プラ原料に機能化した製品

吸収剤やエネルギー貯蔵デバイスが共通した応用分野。

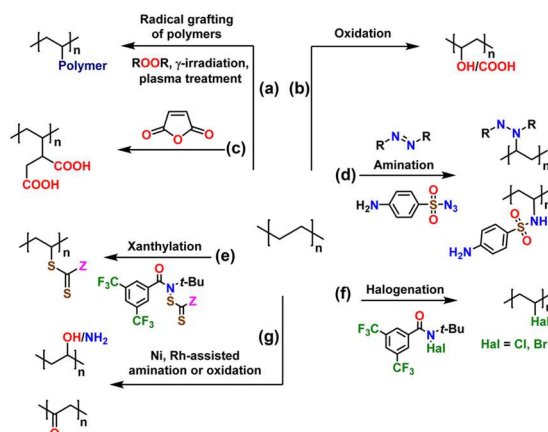


図5 ポリエチレン原料に機能化

この論文ではポリオレフィン種類毎に機能化を図示している。図5はグラフト化、酸化、無水マレイン酸化、amination、等をポリエチレン原料に展開。また、本文では応用例を引用文献付きでまとめている。

### 4. “相溶化剤”の大きな効果

Chem, Eng, J., 428 (2022) 131928

元々この論文では廃プラをどう付加価値を付けるか議論し、3章では図6にブロック共重合体(この場合相溶化剤)の大きな効果を示している。相溶化剤のデザイン必要。

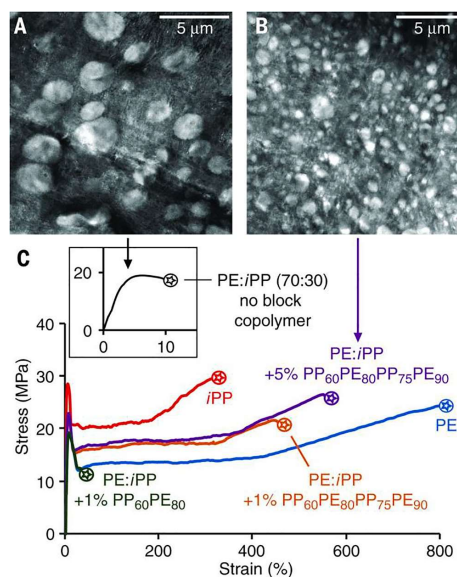


図6 ブロック共重合体(相溶化剤)

(A)(B)の SEM 像はブロック共重合体の有無で混合状態がわかり、(C)その結果マルチブロックは相溶性を発揮し物性向上。このオリジナルは Science 355, 814–816 (2017)。短いジブロックの相溶化剤がバランス良く作用する。テトラブロックでは層構造で捕まり、長いジブロックだと杭を打ったように柔軟性に欠け望ましい物性が出ない。奥が深い。同様な結果が報告されている。Macromolecules. 2018, 51, 8585–8596

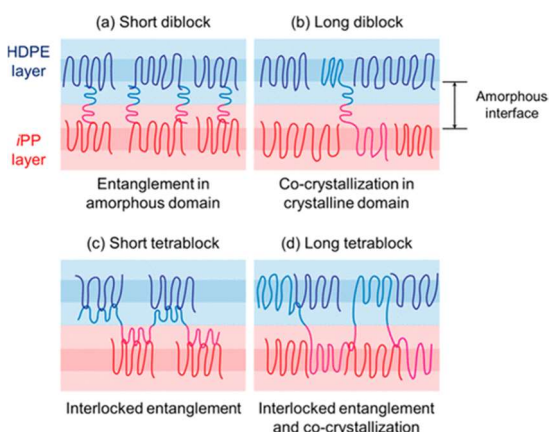


図 7 (a) short diblock 表面相互作用良好

## 5. クロスリンカー

廃プラの異種同士を相互作用させ新しい材料を提供するには、新しい道具立てが必要である。異種層の間でそれぞれの物性をつなぐ役割がクロスリンカーである。

### 5.1 PET と PE をつなぐ

Nature vol.616 731 (2023)

極性が異なるもの同士をつなぐ。



図 8 極性が異なる廃プラを活かす

開発の歴史の中で静的クロスリンカーが先行していた。より反応性に富み出来上がった生成物も物性上優れたものを目指した。

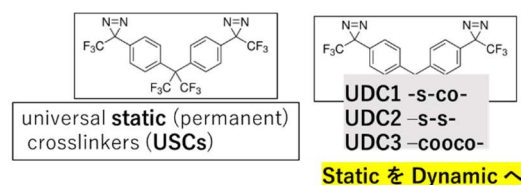


図 9 動的クロスリンカー(UDC-no.)

静的クロスリンカーは熱や光で活性化され CH の二重結合とカルベン(:CH<sub>2</sub>)が作用する機構である。一方、動的クロスリンカーは混じり合わない混合系に対し”グラフト化マルチブロック共重合体(gMBCP)”が形成され in situ で相互作用し混合系本来の物性発現を引き出している。

**The resulting in situ generated dynamic thermosets exhibit intrinsic reprocessability and enhanced tensile strength and creep resistance relative to virgin plastics.**

また、構造はそのままにして本来持っている個々の価値を引き出す手法である。

### 5.2 ポリオレフィン同士をつなぐ

J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 27450

廃プラに対して(1)CH 活性化は、従来型のパーオキシド(反応条件がキツイ)ではなく、チオスルフォネートを使用した。(2)次にこのチオ体はトリケトン構造を持つ。次のジケトエナミンネットワークへつながる。

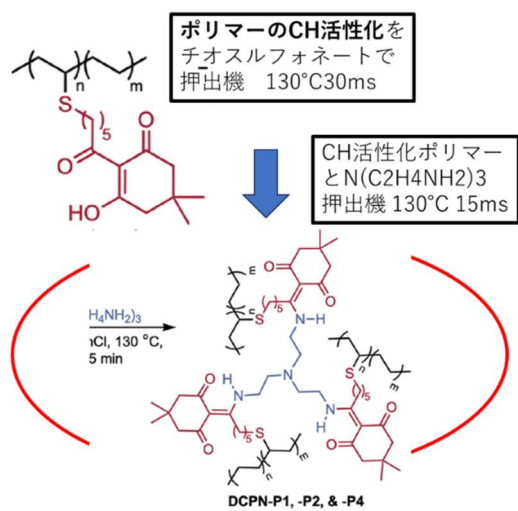


図 10 CH 活性化とネットワーク

図 10 のポイントは非極性ポリマーのアルモルファス部分で CH 活性化を行っている。もう一つは極性ジケトエナミンをドメインとしている事。これが剛性、対クリープ性が飛躍的に向上する要因である。

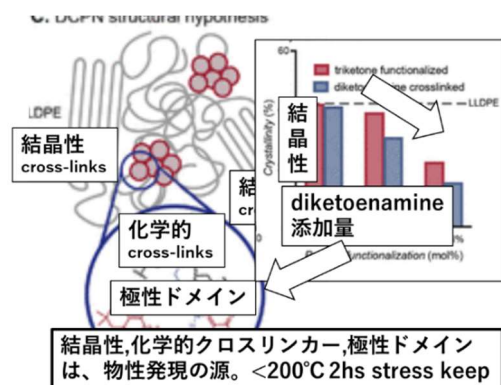


図 11 クロスリンカーのイメージ図

### 5.3 熱可塑性か、熱硬化性か

Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202304708

熱硬化性は使い勝手の良い耐熱性とかを有している。再使用、リサイクルが困難である。熱硬化性を熱可塑性に変える提案。

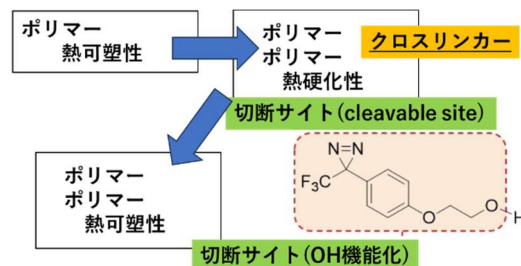


図 12 熱可塑性熱硬化性の可逆性提案

## 6. まとめ

廃プラを新しい原料として展開する事を考えてみた。

- FRP を PET から構築するように部品の展開を想像した。building block である。勿論、機能化と一体での総説も多い。
- 販売価格をメインに考えるのは抵抗がある。既存製品の代替も良いが、品質は劣るか同等で狭義の付加価値化にはならない。
- そこで今回、廃プラは混合物であることを前提に、しかし化学的には一体モノである。道具立てを並べた。
- 相溶化剤の例、クロスリンカーの例等を見ると異種同士をつなぐ事も大事だが、本来持っている物性発揮には可動域の導入が最重要である。設計によっては従来にない高付加価値化になり得る。

前回、廃プラの溶媒分別を提案したが。今回は高付加価値化を考えた。

ポスト石油化学という新時代になって炭素資源循環に寄与できればと願っている。

今回の高付加価値化も溶媒法同様に日本に定着したリサイクルシステムの中で活躍する事を願っている。以下前報より。

### 社会システムとして (夢)

このシステムは関係業者が委託費用を負

担(最終消費者の負担) し合い成立している。

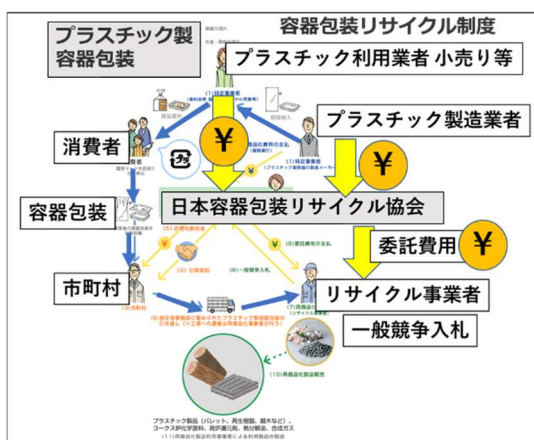


図 13 容器包装リサイクルシステム

システムがもっと有効活用されるように。

(日付) 2024年2月27日