

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”の高付加価値化(upcycling)を探る

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」の続編です。

廃プラ(ポリエチレン)を原料に付加価値化するには **C-H活性化**が大きな課題です。

1, 活性化のアプローチ、幾つかの例(図1)

2, **廃プラ混合物(実際の)を活性化(図2)**

特に2番目に注目して紹介します。

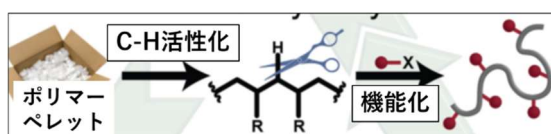


図1 C-H活性化と機能化

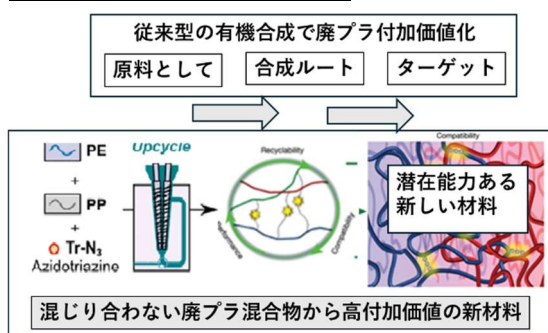


図2 廃プラ混合から一体モノで良さ

2、活性化技術の検討

2-1) C-H活性化に副資材を駆使

Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 8654

ポリオレフィン(ポリエチレン)は世界で生産されるプラスチックの55%を占める。非極性である事やC-H結合の強さが課題で、著者らは幾つかの

提案をしている。ポリオレフィンを錯体触媒で反応。一般的に厳しい条件であるが温和でも進行する。図3でポリエチレンだと4%収率であり汎用性に欠ける。

A. Dehydrogenation

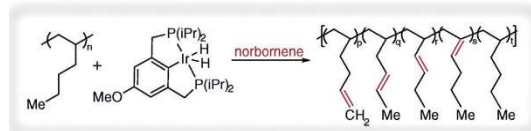


図3 ポリ(1-ヘキセン)の水素化

むしろ**3つの反応**を紹介する。この反応はC-H活性化に対して示唆に富む。後半触れるアジドトリアジンとの関連で興味深い。

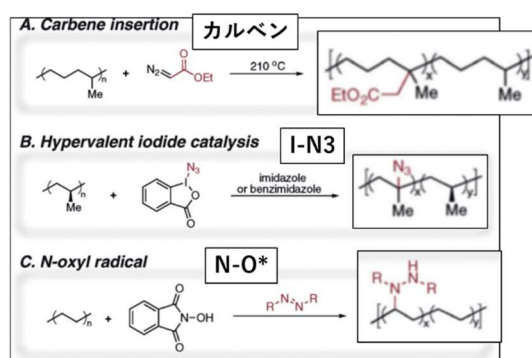


図4 過酸化物を使わない活性化例

2-2) ポリオレフィン単独C-H活性化

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

この総説では汎用樹脂を対象に機能的付加価値化戦略をまとめている。ポリエチレン含む。前報でも取り上げた文献。ポリオレ

フィンの付加価値の応用例は吸収剤、センサー、触媒を挙げている。特に単独 PE の場合；用いる反応と応用を5つの反応で分類している。いずれも厳しい条件である。

1と2は過酸化物を使い(1)表面反応(2)押出器を利用しての反応。

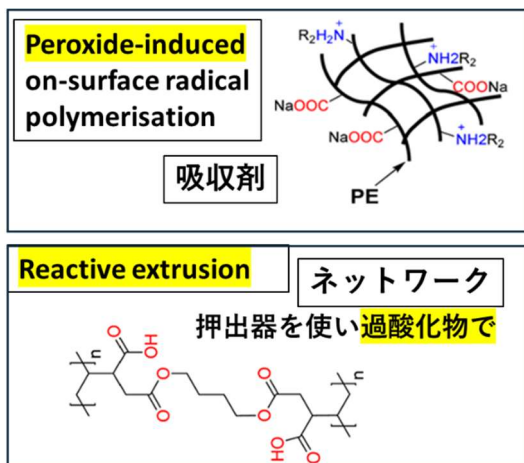


図5 過酸化物を用いる

3はグラフト化を強烈な照射で行う。

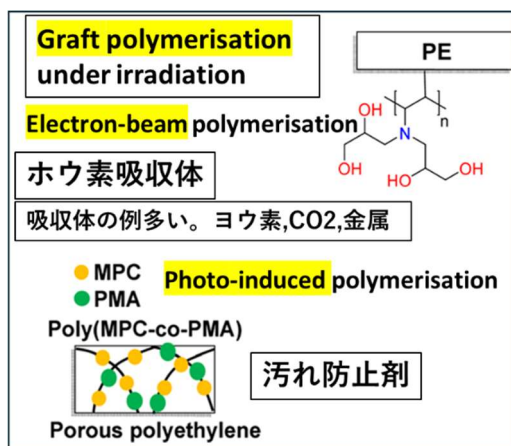


図6 強力な照射でグラフト化

4はプラズマ誘引で行う。



図7 プラズマで初期活性化

5は表面酸化でオゾン処理を行う。

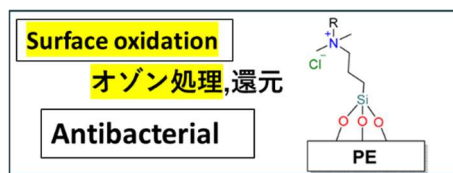


図8 表面オゾン処理

結論として、ポリエチレンについて不活性なC-H結合が根源で、厳しい反応条件、コスト高を招く。応用分野も限られる。

2-3) 触媒酸化反応でPEを接着剤へ

Chem 7, 137-145, 2021

C-H結合を酸化剤で行うと副反応を伴う。フリーラジカルによる機能化はC-C結合切断やクロスリンクが起こりやすい。その中でRu触媒を見出した。

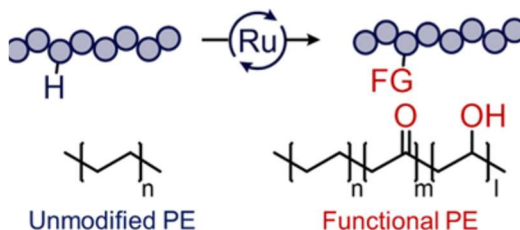


図9 Ru触媒によるPE酸化

詳細に見ると酸化条件も接着剤の実験条件も塩素系溶媒を使用している。実用化は困難である。非塩素系溶媒は全く挙動が違う。一からの見直しになる。簡単ではない。

3. 異種樹脂

ポリオレフィン、中でもポリエチレンは。反応性が乏しく厳しい条件では分子主鎖が切断する。結合エネルギーの差でも理解できる。C-H官能基化でC-C切断が起きる。ポリオレフィン単独の付加価値は限定的な範囲に絞られる。

3-1) 2種のポリオレフィン

J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 2673

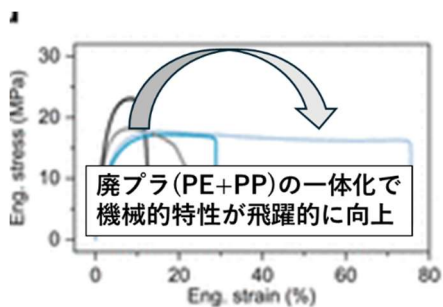


図 10 混合物と比べ一体化で大幅に向上

この C-H 活性化とグラフト化はシンプルな事である。Azidotriazine を用いる。特徴は生成物の機械的性能が向上する事。(図 10) まずアジドトリアジンの働きを見る。

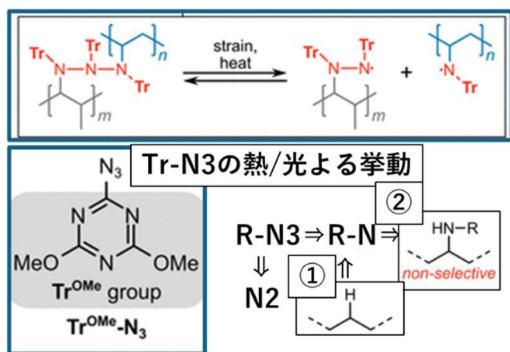


図 11 Tr-N3 ①活性化 ②グラフト化

③動的クロスリンカー(図 13)

それに対して前報(図 12)では活性化とグラフト化は夫々反応剤を、ジアミン等々でポリマー間のクロスリンクさせている。

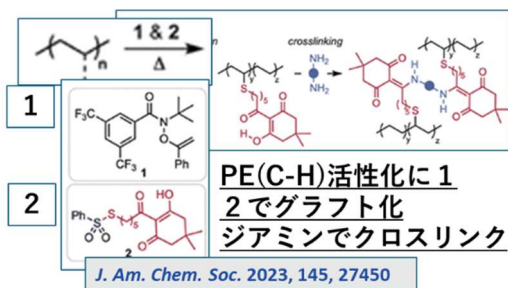


図 12 活性化/グラフト化/クロスリンク

一方、アジドトリアジンは押出器の中の樹脂間で(1)活性化(2)グラフト化(3)クロスリンクを同時に行う。

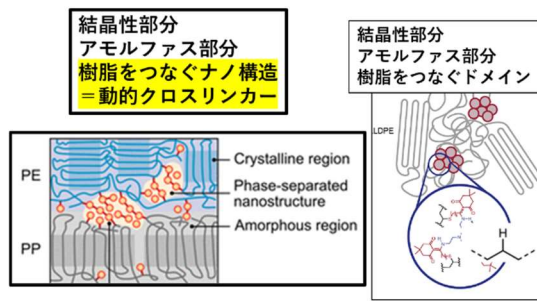


図 13 押出器中でクロスリンク

押出器反応条件は高温である。>200℃。

前報では優れた方法(図 12)を紹介したが今回のアジドトリアジンを用いる手法はシンプルである。

- 1) 活性化剤でありグラフト化剤である。
- 2) ナノ構造でポリマー同士をつなぐクロスリンカーでもある。
- 3) 三重(ターナリー)の例がある。

ternary blends of HDPE, LDPE, and PP with r-N3 (1 mol %) 廃プラ、特に汎用樹脂を技術面で飛躍的に進歩させた事は画期的だ。

3-2) ポリオレフィンとポリエステル

Polym Eng Sci. 2024;1-16

極性の違う樹脂をγ線照射で相溶化させている。反応機構を考えると PET でラジカル発生し PE でもラジカルが相互作用して PE での水素引き抜きが起こる。

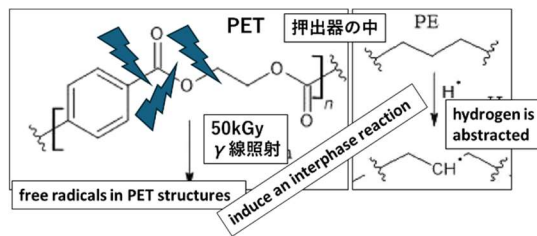


図 14 γ線照射による LLDPE/PET 相溶化

照射後、レオロジー(流れ 粘度)、モルフロジー(形状)、機械的特性から、混じり合わない混合物から相溶化が改善された。

4, 相溶化されたポリマーの形状

4-1) ダイナミックケミストリー

Adv. Sci. 2024, 2308666

混じり合わないポリマーをつなぎ3次元的巨大分子が生成する。求める性能を持つ目的物を設計しやすくする。著者らはこの **dynamic chemistry for polymeric materials** は技術の鍵だと言っている。耐久性、長期寿命、リサイクル性等を持つ高付加価値物質を作り出す手段である。

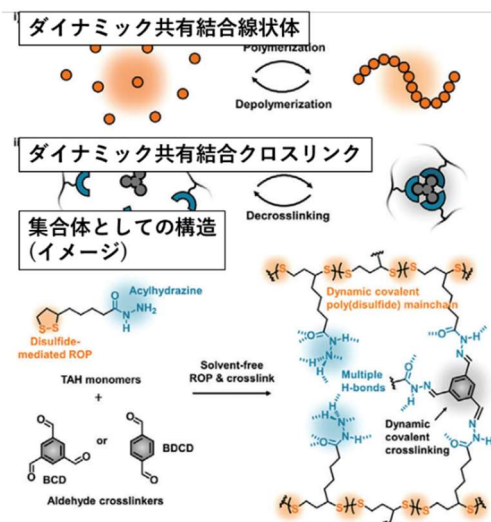


図 15 dynamic chemistry

4-2) 線状ポリマー

Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202311733

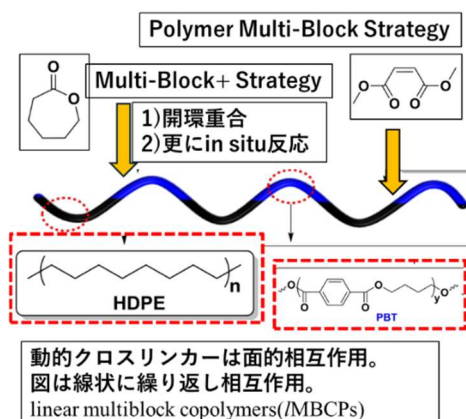


図 16 線状ダイナミック共有結合体

HDPE と PET を線状につなぐ。高付加価値化の為に、開環重合しその後、更に反応させ

連結する方法である。2%のマルチブロック共重合体(開環重合し更に反応させ作った)を 80/20 の HDPE/PET 混合物に加え反応した。元の値 30%に対して 420%の伸びが出た。高付加価値化である。

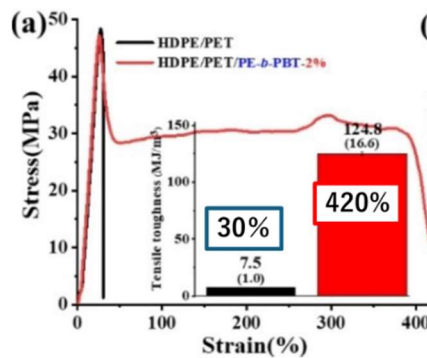


図 17 伸び(elongation)

5, まとめ

1, 廃プラをモノマーへ戻すのではなく原料として上手にさばくには道具が要る。

2, 廃プラは混合物であることが多い。精製分別も必要な場合もある。混合物が使えるならクロスリンクし性能向上させる方が付加価値化向上につながる。

3, アジドトリアジンの一人三役は多くの示唆に富む。想定反応機構から優れたものが出て来ると期待したい。付加価値化して道具の価値がわかる。触媒も一緒。

4, 最後に廃プラの高付加価値化をどう捉えるか。既存製品代替でない方がいい。従来とは違い原料は不揃いである。場合によってはターゲットも不揃いであってもよい。(規格が個性的。許容範囲が広い。)

もっとも市場開拓キャッチボールも必要だ。

(日付) 2024年3月21日