

プラスチックを分解する 化学反応の開発



高橋講平

東京大学工学系研究科化学生命工学専攻 特任講師

プラスチックの消費による環境負荷を低減するため、分解が難しいポリオレフィンやエポキシ樹脂のケミカルリサイクル技術を開発した。ニッケル触媒による還元分解やセリウム光触媒を用いたラジカル反応で、低分子化学原料を効率的に回収し、循環型利用の可能性を示した。

プラスチックのケミカルリサイクルと 有機分子の結合切断

プラスチックの大量消費による炭素資源の枯渇と廃プラスチックによる環境汚染は、現在の社会が直面する重要な課題である。溶融・再成形によって再利用する「マテリアルリサイクル」は、繰り返しの加工による物性劣化が避けられない。また、燃焼によって熱エネルギーを回収するサーマルリサイクルは、炭素を CO_2 として失うため、炭素資源の枯渇問題の解決にはつながらない。これに対し、プラスチックを化学的に分解して化学原料として再利用する「ケミカルリサイクル」は、炭素資源を持続的に循環させる手法として注目されている。しかし、汎用プラスチックは強固で安定な結合で構成されており、分解は容易ではない。そのため、従来の化学分解法では高温条件や強力な酸化剤・酸・塩基を用い、最終的に水素や一酸化炭素などのガス状分子にまで分解する方法が主流であった。あるいは、カーボンファイバーなどの無機成分の回収を主目的とし、有機成分を廃棄するケースも少なくなかった。一方で、有機分子の結合切断という観点から見ると、より選択的かつ穏和な結合切断反応が有機合成化学の分野で広く研究されてきた。しかし、プラスチックのケミカルリサイクルを実現するためには、安価で大量に入手可能な反応試薬を用いる必要があり、水・酸素・水素以外の高価で複雑な試薬を用いると、結果としてプロセス全体として排出される CO_2 量がかえって増加してしまう場合も多い。したがって、医薬品や精密化学品の合成に用いられるような高価で

複雑な反応は、実用的なりサイクルプロセスには適さない。筆者らの研究グループでは、中でも分解が極めて困難なエポキシ樹脂とポリオレフィン類に焦点を当て、これらの結合を水・酸素・水素といった単純かつ持続可能な反応剤を用いて切断する反応の開発に取り組んだ。これらの樹脂は溶媒への溶解性が極めて低く、融点が高い、または持たないため、均一系触媒を固体高分子の表面で作用させるという挑戦的なアプローチを採用し、固液界面での反応によって温和な条件での分解を実現することに成功している。

エポキシ樹脂の還元分解

エポキシ樹脂は、エポキシドと架橋剤との反応によって得られる熱硬化性樹脂であり、熱的に非常に安定で、溶媒にも一切溶解しない。その化学分解を実現するには、共通骨格である炭素-酸素結合の切断が不可欠である。この結合切断は有機合成化学の分野で確立された反応であるものの、先述のように CO_2 排出を抑える反応剤の使用が求められる。筆者らは、安価で入手容易であり、今後も需要拡大が見込まれる水素を用いた均一系触媒による還元分解に着目した。しかし、エポキシ樹脂は完全に不溶であるため反応性が低く、さらにNMRやGCなどの通常の分析手法も通用しない。このため、モノマー生成が確認できない限り触媒や条件の優劣を評価できず、研究は容易ではなかった。この問題を克服するため、エポキシ樹脂と共通する部分構造をもつモデル化合物を用いて検討を行った。数ある候補からイリジウム触媒がある程度の

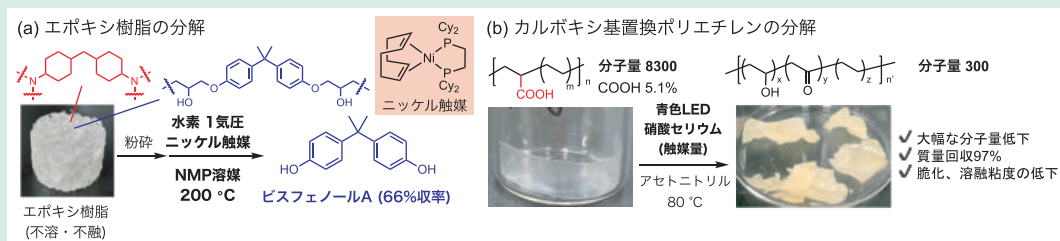


図1 難分解性プラスチックの分解反応。a) エポキシ樹脂の分解、b) カルボキシ基置換ポリエチレンの分解

反応性を示し、ニッケル触媒もそれに準ずる活性を示すことがわかった。当初はイリジウム系での最適化を進めようとしたが、野崎京子教授からの「より安価で豊富な金属であるニッケル触媒を用いる方が実用的ではないか」という助言を受け、ニッケル系を中心に検討を進めた。イリジウムのような希少な金属は生産にあたり多くのCO₂を排出するため不向きである。モデル化合物で高活性を示した触媒の多くは、実際のエポキシ樹脂を分解できなかったが、粘り強い探索の結果、分解反応を進行させる触媒を1つだけ見いだした。条件を整えることでエポキシ樹脂は完全に分解し、その原料であるビスフェノールAを60%以上の収率で回収することができた(図1a)。研究の進行中に、デンマークのグループからアルコールを還元剤とする分解反応が報告され、先を越された形となった¹⁾。しかし、彼らは希少金属ルテニウムを使用していたのに対し、筆者らは安価で豊富なニッケルと水素を用いており、独自性と進歩性を主張できた²⁾。野崎教授の助言に深く感謝している。

ポリオレフィン類の分解

ポリオレフィン類の分解に関してはすでに多くの研究があるが、筆者らは官能基導入ポリオレフィンに注目した新しいアプローチに挑戦した。少量の官能基を主鎖に導入し、それを足掛かりにラジカル反応を誘起することで、より穏和な条件下での分解を目指した。特に、カルボキシ基置換ポリエチレンはエチレンとアクリル酸エステルから容易に合成でき、市販もされているため、モデル化合物として有用であると考えた。カルボキシ基からラジカルを発生させる反応は有機合成化学で確立されており、当初は「これをそのままポリマーに適用すればよい」と高をくくっていたが、現実には容易ではなかった。カルボキシ基置換

ポリエチレンは極めて溶解性が低く、NMRやSECによる分子量分析が困難であった。そこで、分析の前処理としてメチルエステル化を行うことで測定を可能にした。分析法の確立後も、原料の溶解性が依然として問題であった。ポリオレフィン類を溶解する溶媒は一般にラジカル反応性が高く、反応に適用できなかった。しかし、検討を重ねた結果、硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃)を光触媒として用いることで、ラジカルと反応しない溶媒中、ポリマーが溶解しなくても固液界面で反応が効率的に進行することを見だし、分解を実現することに成功した(図1b)³⁾。カルボキシ基とセリウムカチオンがセリウムカルボキシラートを形成することが反応促進に寄与していると考えている。これは、大阪大学の真島和志教授・劔隼人教授らの小分子変換反応での報告を基盤としており、この場を借りて感謝申し上げたい⁴⁾。

以上のように、プラスチックの「ケミカルリサイクル」に向け、通常の有機合成とは異なる制約や条件の中で触媒および反応条件の探究を行い、難分解性プラスチックの分解を実現することができた。今後も、既存の価値観にとらわれず、新たな目的に基づく未開発な有機反応の開拓に挑戦していきたい。また、本研究は、野崎教授の総括する野崎 ERATO 樹脂分解プロジェクトの中で行われた。野崎教授ならびに研究者の皆様に感謝する。

- 1) A. Ahrens, A. Bonde, H. Sun, N. K. Wittig, H. C. D. Hammershøj, G. M. F. Batista, A. Sommerfeldt, S. Frølich, H. Birkedal, T. Skrydstrup, *Nature* **2023**, 617, 730.
- 2) Y. Liao, K. Takahashi, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 2419.
- 3) B. Lu, K. Takahashi, J. Zhou, S. Nakagawa, Y. Yamamoto, T. Katashima, N. Yoshie, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 19599.
- 4) S. Shirase, S. Tamaki, K. Shinohara, K. Hirose, H. Tsurugi, T. Satoh, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5668.

© 2025 The Chemical Society of Japan



たかはし こうへい

〔経歴〕2013年東京大学工学系研究科化学生命工学専攻博士後期課程修了(指導教員:野崎京子),博士(工学)。同年JST-CREST 博士研究員(東京工業大学理工学研究科化学専攻,岩澤・草間研究室),15年同大学院理学部化学系助教(岩澤・鷹谷研究室),22年東京大学工学系研究科化学生命工学専攻主任研究員(野崎研究室),24年同特任講師。〔専門〕有機化学・有機金属化学・高分子化学。

E-mail: takahashi-k@g.ecc.u-tokyo.ac.jp