亜臨界または超臨界二酸化炭素中でのポリウレアの メタノールを用いた分解反応

本九町 卓^{1*}・向井 真吾²・古川 睦久³・
小椎尾 謙¹・吉永 耕二¹

Methanolysis of the Polyurea in Subcritical or Supercritical Carbon Dioxide

Suguru MOTOKUCHO^{1*}, Shingo MUKAI², Mutsuhisa FURUKAWA³, Ken KOJIO¹, Kohji YOSHINAGA¹ (¹ Graduate School of Engineering, ² Faculty of Engineering, ³ Professor Emeritus, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan)

Methanolysis of polyurea (PUA) in the subcritical carbon dioxide was investigated. PUA was synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and water in the *N,N*-dimethylformamide. The methanolysis were performed in the temperature range from 160 to 190 °C and under supercritical state of carbon dioxide at pressures from 3.5 to 13.8 MPa. The methanolysis of PUA at 190 °C in the pressure range from 4.3 to 7.3 MPa gave methanol soluble products composed of dimethyl-carbamate, diamine and carbamate-amine compounds in 97-99 % conversion.

(Received on July 28, 2011)

(Accepted on January 23, 2012)

Key Words : Supercritical Carbon Dioxide, Polyurea, Methanolysis, Recycle

1. 緒 言

ポリウレタン (PU) は、高分子材料の中でも幅広い用途を持ち工業的役割が非常に高い材料である。PUの原料は、ポリマーグリコール、ジイソシアネートおよび低分子アルコールに大別される。このなかで、ジイソシアネートは、主にPUの合成のために、工業的に生産されており、一般にジアミンとホスゲン为原料として合成される。ジイソシアネートは、合成工程において、蒸留することで精製されるが、この際の釜残液は、焼却によって処理されている。この釜残液は、ジイソシアネートの原料であるジアミンがウレア基を介して結合したポリウレア (PUA) であり¹⁾、これをジアミンへ分解すれば、ジイソシアネートの原料として再利用でき、資源の有効利用ならびに廃棄物削減となる。

PUAの分解反応として、強酸あるいは強塩基を用いた加水分解反応やアルコリス反応が知られている²⁾。しかしながら、強酸あるいは強塩基を用いたPUAの分解反応は、分解生成物がさらに分解される過分解反応の抑制が困難であり、さらには、分解反応後に用いた酸および塩基を除くための精製が必要である^{1,2)}。

超臨界流体は、ある物質の臨界点以上の温度および圧力のときに、液体に近い密度を持つ一方で、粘度と拡散係数は気

体に近い性質を有する。安価で取り扱いやすく、化学的に安定で環境への負荷が少ないなどの理由から、超臨界状態の水 (臨界温度および臨界圧力; 374.2 °Cおよび 22.1 MPa)、メタノール (臨界温度および臨界圧力; 239.4 °Cおよび 8.1 MPa) および二酸化炭素 (臨界温度および臨界圧力; 31.1 °Cおよび 7.4 MPa) を用いた高分子の合成および分解反応が報告されている³⁻¹⁸⁾。超臨界流体を用いた高分子の加溶媒分解反応のうち、超臨界水は、炭素繊維強化プラスチック³⁾、加硫ゴム⁴⁾ およびハロゲン含有難燃性樹脂⁵⁾ を分解することが報告されている。超臨界メタノール中でのポリエステル⁶⁾ およびPU⁷⁾ 分解では、原料が生成し、シロキサン架橋ポリエチレン⁸⁾ の分解では、架橋部のシロキサン結合が分解されることが報告されている。これらの超臨界メタノールを用いた種々の分解反応では、分解生成物の過分解反応は起こらず、目的とする分解生成物が得られる。このことから、リサイクルを意識した高分子の分解反応には、加水分解反応よりもメタノール分解反応がより有利であるといえる。しかしながら、これら超臨界水および超臨界メタノールを用いた高分子の分解反応は、高温高压であるために、省エネルギーと安全性の観点から、より低温低圧での分解反応の開発が望まれる。

水やメタノールに比べて、非常に低い沸点と臨界温度を有する二酸化炭素を用いた反応では、乾燥工程を省くことが可能であり、省エネルギーおよびコスト削減になるため、工業的に有利である。超臨界を含む高压二酸化炭素が、水やメタノールの

¹長崎大学大学院工学研究科, ²長崎大学工学部, ³長崎大学名誉教授
(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

ように高分子と反応する基質として働く例は、皆無であるが、超臨界二酸化炭素を溶媒として用いることで、一般的な有機溶媒では、起こり得なかった様々な反応が誘起されることが報告されている⁹⁻¹⁸⁾。覚知らは、結晶性セルロースとイソシアネートとの反応において、超臨界二酸化炭素が、セルロースの水酸基間の水素結合を解離することによって、有機溶媒を用いるよりも効率よくカルバメート化を促進することを報告した¹⁶⁾。したがって、カルボニル基を介して水素結合を形成しているPUやPUAに対しても、二酸化炭素はこれらのポリマー鎖間に浸透しウレタン基およびウレア基が形成する水素結合を解離し、化学反応を促進すると期待される。われわれは、超臨界二酸化炭素を用いることでPUAの分解反応が誘起されることを見いだしているが¹⁸⁾、PUAの分解反応における詳細は明らかとなっていない。

本研究では、超臨界を含む高圧二酸化炭素中、メタノール存在下でのPUAの分解反応における分解率に及ぼすメタノールの添加量および圧力の影響、およびそれらの因子と分解生成物の化学構造と組成の関係について調べた。

2. 実 験

2.1 原料

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) は、日本ポリウレタン工業 (株) 製および4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DA) は、和光純薬 (株) 製のものを、そのまま用いた。N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF, 和光純薬 (株) 製, 一級), テトラヒドロフラン (THF, 和光純薬 (株) 製, 一級) およびメタノール (和光純薬 (株) 製, 一級) は、水素化カルシウムで乾燥後、減圧または常圧下で蒸留したものをを用いた。

2.2 ポリ (メチレンビス (1,4-フェニレン) ウレア) (PUA) の合成¹⁹⁾

窒素置換したセパラブルフラスコ中でMDI (21.77 g, 87.0 mmol) を 160 mL のDMFに室温で溶解した。この溶液に、蒸留水 (1.57 g, 87.0 mmol) を 19.0 mL のDMFに溶かした溶液を滴下ロータで30分間かけて室温で滴下した。滴下終了後、油浴温度80℃の条件で8時間かくはん混合した。反応終了後、生成した白色の沈殿物を濾別し、アセトンで洗浄した。その後、一晚減圧乾燥することで、白色粉末状のPUA 19.47 g (収率99.8%) を得た。IRスペクトル (KBr) : 3350~3400 ($\nu(\text{NH})_{\text{free}}$), 3311 ($\nu(\text{NH})_{\text{H-bond}}$), 1641 ($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urea}}$), 1595 ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatic ring}}$) および1543 ($\delta(\text{N-H})_{\text{urea}}$) cm^{-1} 。Elemental analysis: calcd C, 74.98; H, 5.39; N, 12.49. Found C, 75.16; H, 5.47; N, 12.57. $T_{\text{d5}} = 323^\circ\text{C}$ 。

2.3 N,N'-ジメチル (メチレンビス (1,4-フェニレン)) ジカルバメート (DU) の合成

窒素置換した二口フラスコ中、室温でMDI (2.9 g, 11.6 mmol) を 26.7 mL のTHFに溶解した。この溶液へメタノール

(3.0 g, 94.0 mmol) を加え、70℃で3時間かくはんした。その後、THFと余剰のメタノールを減圧留去し、アセトンへ加熱溶解した後、放冷することで、白色結晶を得た。その白色結晶を、一晚減圧乾燥して、白色針状結晶のDUを3.28 g得た; 収率90.1%。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) : $\delta = 9.51$ (s, 2H), 7.22~7.24 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 7.06~7.08 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz), 3.75 (s, 2H), 3.61 (s, 6H) ; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) : δ 154.5, 137.5, 136.0, 129.3, 118.9, 52.0。

2.4 高圧二酸化炭素中におけるメタノール共存下での PUAの分解

PUA 0.5 g, メタノール 40 mL およびスタラーチップをオートクレーブ反応容器に入れて密封した。オートクレーブ反応容器には、耐圧硝子工業製TVS-N2-200型ポータブルリアクター (ステンレス製, 内部容積200 mL) を用いた。容器内をCO₂ガスで置換した後、液化CO₂を任意の圧力で封入し、バンドヒーターを用いて所定の温度になるように加熱した。反応容器内の温度が、設定温度に到達した後、容器内の圧力を計測し、温度を保持したまま2時間加熱かくはんした。分解反応終了後、反応容器を室温まで冷却し、CO₂を反応容器外へ開放して常圧に戻した。取り出した反応混合物をろ過し、ろ物 (不溶物) を回収した。さらに、ろ液を濃縮して白色固体のメタノール可溶成分 (分解生成物) を回収した。得られた試料を一晚減圧乾燥した後、秤量し分解率を算出した。

2.5 測定

2.5.1 プロトン核磁気共鳴スペクトル

試料 30 mg を 0.8 mL のDMSO- d_6 あるいはCDCl₃に溶解し測定試料とし、超伝導多核種磁気共鳴装置日本電子 (株) 製JNM-GX400 (400 MHz) を用いて、測定した。

2.5.2 赤外吸収スペクトル

Bio-Rad Laboratories社製FTS 3000MXN型赤外分光光度計を用いて、KBr法により測定した。測定条件は、測定範囲500~4000 cm^{-1} , 分解能4 cm^{-1} , 感度2, 積算回数32回とした。

2.5.3 熱重量分析

測定試料5.0 mgをアルミニウムセルに入れ、理学電気 (株) 製Thermo PlusステーションおよびTG8120を用い、温度範囲30~450℃, 昇温速度10℃/min, 窒素流量100 mL/minの条件で測定した。なお、標準試料には α -アルミナ (Al₂O₃) を用いた。

3. 結 果 と 考 察

3.1 メタノール分解反応への各種条件の影響

3.1.1 反応時間およびメタノール添加量

比較実験として、メタノールを用いず、二酸化炭素を導

入してPUAを190℃、7.4 MPaに加熱加圧し、2時間保持したがPUAは、全く重量減少しなかった。

Figure 1に、反応温度190℃および圧力7.4 MPaにおけるPUAの分解率の経時変化を示す。反応時間とともに分解率は上昇し、2時間後に98.7%に達した。分解率は、分解前のPUA重量に対するメタノール溶解物の重量百分率とした。

Figure 2に、反応2時間後のメタノール添加量依存性を示す。圧力を7.4 MPaとして、160℃で分解反応を行ったところ、18%前後の分解率を、190℃では97%以上の分解率を示し、メタノール添加量の依存性は、観測されなかった。これに対して、190℃、10.2 MPaにおけるPUAの分解率は、メタノール添加量が40 mLのとき最も高かった。メタノールの添加量が40 mL以下および以上のときは、メタノールおよび二酸化炭素がPUAに対して十分に浸透せず、ウレア基とメタノールとの反応が起こらなかったと考えられる。

3.1.2 温度および圧力

メタノールのみを用いてPUAの分解反応を行った。メタノールを40 mL用いて反応温度を、190℃としたときの圧力は、24 MPaであった。この温度と圧力を2時間保持したところ、PUAの分解率は62.7%であった。そこで、二酸化炭素の添加効果を明らかにするために、本分解反応の二酸化炭素導入による圧力依存性について検討した。Figure 3に、メタノールを40 mL用いた時の反応温度160および190℃におけるPUAの分解率の圧力依存性を示す。反応温度160℃、反応時間2 hの条件では、2.1～13.8 MPaの広い圧力範囲において、

Figure 1 Changes of degradation of PUA with reaction time at 190℃ under 7.4 MPa.

Figure 2 Effects of methanol volume on degradation of PUA at 160℃ and 190℃ for 2h.

一様に分解率は14.5～25.1%となり低い値を示した。一方、反応温度190℃では、3.4～11.2 MPaの圧力範囲で69.6%以上となり、とくに4.3～7.3 MPaにおいて、97.4%以上の高い値を示したが、さらに高圧の10 MPa以上では低下した。このことは、4.3 MPaよりも低い圧力では二酸化炭素がPUAへ十分に拡散しないために分解反応が起こり難いと考えられる。また、温度一定下において、より高圧になると二酸化炭素の量が多くなるために、反応装置内のメタノールおよびPUAのモル分率が低下し、PUAとメタノールとの反応が、起こり難くなり分解率が低下したと推測される。

これらのことから、本メタノール分解反応は、メタノール添加量および圧力への依存性を示し、最適条件が存在することが明らかとなった。このことは、PUAのメタノール分解反応がメタノールと二酸化炭素の協奏効果によって促進されていることを示唆している。

3.2 メタノール不溶物

Figure 4に、160℃、6.1 MPa下での分解によって得られたメタノール不溶物およびPUAのFT-IRスペクトルを示す。不溶物のFT-IRスペクトルには、PUAのIRスペクトルと同様に3311, 1641, 1595および1543 cm^{-1} に、それぞれN-H伸縮振動、ウレア基のカルボニル伸縮振動、芳香環のC=C結合の伸縮振動およびN-H変角振動の吸収帯 ($\nu(\text{N-H})_{\text{free}}$, $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$, $\nu(\text{C=C})_{\text{aromatic ring}}$ および $\delta(\text{N-H})_{\text{urea}}$) が観測された¹⁹⁾。これより、不溶物はPUAと同様の化学構造を有することが明らかとなった。さらに、不溶物のFT-IRスペクトルには、分解前のPUAに観測された3350～3400 cm^{-1} 付近の水素結合していないN-H伸縮振動に由来すると考えられるシオルダー ($\nu(\text{N-H})_{\text{free}}$) が観測されず、3311および1641 cm^{-1} に水素結合しているウレア基のN-H伸縮振動 ($\nu(\text{N-H})_{\text{H-bond}}$) およびカルボニル伸縮振動 ($\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond}}$) が強く現れた。このことは、水素結合していないウレア基がメタノール分解反応によって消費されたことを示唆するものである。これについては、反応機構とともに考察する。

上述のメタノール不溶物を用いて、190℃、6.1 MPaの条件で2時間加熱、加圧下にてメタノール分解反応を行ったとこ

Figure 3 Pressure dependence on degradation of PUA at 160℃ and 190℃ for 2h.

ろ、分解反応後にメタノール不溶物は、メタノール可溶成分へと転化した。このとき得られたメタノール可溶成分は、次項で述べる¹H-NMRの測定結果と一致する結果を与えた。

3.3 メタノール可溶生成物

Figure 5に、分解生成物中メタノール可溶成分の¹H-NMRスペクトルをDAおよびDUのそれらとともに示す。このメタノール可溶成分のスペクトルは分解条件による変化は観測されなかった。メタノール可溶分解生成物のプロトンに由来するシグナルのケミカルシフトはDAおよびDUのプロトンに帰属されるそれらと一致した。このことから、分解生成物中に、DAおよびDUが含まれていることが明らかとなった。さらに、分解生成物の¹H-NMRスペクトル中には、DAとDUに由来するシグナル以外に、3.67, 4.84および6.4~7.4 ppmにシグナルが観測された。これらは、Methyl (4-(4-aminobenzyl) phenyl) carbamate (AU) に由来するシグナルであり、また3.67, 4.84および6.4~7.4 ppmのシグナルは、それぞれフェニル基に挟まれたメチレン (*j*)、アミノ基 (*a'*)、およびフェニル基 (*b'*, *c'*, *g'*, *h'*) に由来すると考えられる。さらに、分解生成物の¹H-NMRスペクトルには、DA, DUおよびAU以外のシグナルは観測されなかった。

次に、分解生成物の¹H-NMRスペクトルにおいて3.4~3.9

ppmに観測される*d*, *i*および*j*のシグナルの積分強度比は、それぞれDA, DUおよびAUのモル比に比例するので、これらのシグナルの積分値から分解生成物中の組成比を算出した。Table 1に、反応温度190℃での種々の圧力における分解生成物の組成比と組成比から見積もった収量を基にしたDA, DUおよびAUの収率を、Figure 6に、分解生成物のそれらの組成比の反応圧力依存性を示す。それぞれの組成比は、圧力および分解率に依存せず、ほぼ一定の比率であり、平均するとDA, DUおよびAUのモル比は、29 : 21 : 50であることが明らかとなった。ウレア基のメタノール分解反応では、ひとつのウレア基から、ウレタン基とアミノ基が等モル生成されるため、各官能基の比 ([ウレタン基] / [アミノ基]) の理論値は1.0になり、PUAのメタノール分解により生成する分解生成物DA, DUおよびAUの組成比の理論値は、25 : 25 : 50となる。したがって、分解生成物中のDAの成分が過剰であることが明らかとなった。これは、PUAの末端がアミノ基であるためと考えられ、元素分析の結果からも窒素が理論値よりも大きな値をとっていることと一致する。PUAの分解率と得られた分解生成物の収量から見積もったDA, DUおよびAUへの転化率を見積もったところいずれの場合も97%以上の値を示した。このことから、本メタノール分解反応では、DA, DUおよびAUのみが生成し、これら以外の生成物を与えることなく進行していることが示唆される。

3.4 メタノール分解の反応機構

FT-IRスペクトルから、メタノール不溶物は、水素結合していないウレア基が減少したことから、水素結合しているウレア基よりも、水素結合していないウレア基はメタノールと反応しやすいと考えられる。また、本論文で提案するPUAのメタノール分解反応は、メタノールの添加量および圧力へ依存したことから、Figure 7に示すようにウレア基間のカルボニル基へメタノールと二酸化炭素¹⁷⁾が相互作用することによって水素結合の解離が誘起されたと考えられる。この水素結合が解離したウレア基のカルボニル基の炭素に対してメタノールが求核攻撃することで、エステル交換反応が起こり、一つのウレア基が解裂してウレタン基とアミノ基を生成したものと推察される。

Figure 4 FT-IR spectra of PUA and insoluble product after degradation at 6.1 MPa and at 160 °C in methanol.

Figure 5 ¹H-NMR spectra of DA, VA and methanol-soluble products.

Table 1 Degradation of PUA, and mole fraction and yields of products in methanolysis under 3.4 ~ 11.2 MPa at 190 °C for 2 h.

Run	Pressure Mpa	Degradation of PUA wt%	Mole fraction			Yields ^{a)} g (%)
			DA	DU	AU	
			%			
1	3.4	78.9	27.3	19.4	53.3	0.44 (99)
2	4.3	98.1	29.2	19.4	51.4	0.54 (97)
3	5.3	98.7	27.5	22.4	50.1	0.55 (98)
4	7.3	97.4	29.5	20.8	49.7	0.54 (99)
5	10.3	82.1	26.3	23.5	50.2	0.46 (98)
6	11.2	69.6	29.2	19.7	51.1	0.39 (98)

a) Values in parentheses are conversion of PUA to DA, DU and AU.

Figure 6 Degradation ratio of PUA (●) and mole fraction of AU (○), DA (△) and DU (□) in methanolysis at 190 °C for 2 h.

4. 結 論

PUAのメタノール分解反応は、超臨界を含む高圧二酸化炭素中で、反応温度190 °Cのときメタノール添加量と圧力への顕著な依存性を示した。分解率は、メタノールの添加量が40 mlのとき、最も高い値を示し、かつ圧力4.3~7.3 MPaのとき、反応時間2 hで97 %以上であった。本分解反応の分解率は、メタノールのみならず、二酸化炭素によってもウレア基間の水素結合が解離するために向上したと考えられる。分解生成物中メタノール可溶成分のDA, DUおよびAUのモル比は、29 : 21 : 50となり、PUAの組成比から計算した値と一致した。さらに、本分解反応は、分解生成物の回収量がPUAの分解により生成するDA, DUおよびAUの理論収量とよく一致したことから副反応が全く起こっていないことが明らかとなった。

References

- 1) Keshi, A.; Kodama, K.; Takemura, I.; Yoshinaga, K.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 1975-142501 (1975)
- 2) Gerlock, J. L.; Braslaw J.; Zimbo M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 545 (1984)
- 3) Okajima, I.; Yamada, K.; Sugeta, T.; Sako, T.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 553 (2002)

Figure 7 Schematic representation of hydrogen bond dissociation and methanolysis reaction of urea group.

- 4) Nakahara, M.; Tennen, T.; Wakai, C.; Fujita, E.; Enomoto, H.: *Chem. Lett.*, 163 (1997)
- 5) Okajima, I.; Sugeta, T.; Sako, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **58**, 557 (2001)
- 6) Sako, T.; Sugeta, T.; Otake, K.; Nakazawa, N.; Sato, M.; Namiki, K.; Tsugumi, M.: *J. Chem. Eng., Jpn.*, **30**, 342 (1997)
- 7) Asahi, N.; Sakai, K.; Kumagai, N.; Nakanishi, T.; Hata, K.; Katoh, S.; Moriyoshi, T.: *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 147 (2004)
- 8) Goto, T.; Yamazaki, T.; Okajima, I.; Sugeta, T.; Miyoshi, T.; Hayashi, S.; Sako, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **58**, 703 (2001)
- 9) Mahe, R.; Sasaki, Y.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.: *J. Org. Chem.*, **54**, 1518 (1989)
- 10) DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Elsbernd, C. S.: *Science*, **257**, 945 (1992)
- 11) Pratt, J. A.; Lee, S. H.; McHugh, M. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 953 (1993)
- 12) Watkins, J.; McCarthy, T. J.: *Chem. Mater.*, **7**, 1991 (1995)
- 13) Hayes, H. J.; McCarthy, T. J.: *Macromolecules*, **31**, 4813, (1998)
- 14) Sakurai, S.; Imanari, M.; Ikariya, T.: *Chem. Lett.*, 424 (2002)
- 15) Ihata, O.; Kayaki, Y.; Ikariya, T.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 717 (2004)
- 16) Kakuchi, T.; Miura, Y.; Takahashi, K.; Idogawa, K.; Kaga, H.; Sasaki, A.: *Kobunshi Ronbunshu*, **58**, 502 (2001)
- 17) Kazarian, S. G.; Vincent, M.; Bright, F. V.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1729 (1996)
- 18) Furukawa, M.; Kojio, K.; Motokuchio, S.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 2010-53055 (2010)
- 19) Wang, C. B.; Cooper, S. L.: *Macromolecules*, **16**, 775 (1983)

日本語表記参考文献

- 1) 芥子明三, 児玉勝久, 竹村一郎, 吉永宇宙男: 特開昭50-142501 (1975)
- 3) 岡島いづみ, 山田和男, 菅田孟, 佐古猛: 化学工学論文集, **28**, 553 (2002)
- 5) 岡島いづみ, 菅田孟, 佐古猛: 高分子論文集, **58**, 692 (2001)
- 8) 後藤敏晴, 山崎孝則, 岡島いづみ, 菅田孟, 三好利一, 林繁信, 佐古猛: 高分子論文集, **58**, 703 (2001)
- 16) 覚知豊次, 三浦雄樹, 高橋憲司, 井戸川清, 加我晴生, 佐々木皇美: 高分子論文集, **58**, 502 (2001)
- 18) 古川睦久, 小椎尾謙, 本九町卓: 特開2010-53053 (2010)