	はた　　そうへい
氏　　名	畑　　宗　平
学位(専攻分野)	博　　士（工学）
学位記番号	博甲第２９９号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第３条第３項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　材料科学専攻
学位論文題目	Study on the Chemical Recycling of Plastic Wastes as the Monomers (主査)
審査委員	委　員　原田　俊郎
	委　員　今村　成一郎
	委　員　塚原　安久
	委　員　山田　悦
	委　員　奥　　彬

論文内容の要旨

本論文は全５章から構成されている。

第１章は序論であり、本研究の理念、目的、コンセプトについて述べている。使用済みプラスチックの再資源化問題の根本的な解決法は、それらをプラスチックの素材原料に繰り返し回帰させる解重合技術の確立にあり、このシステムの開発が地球的な環境資源問題の解決策として有効であること、並びにその解重合技術としてはエミッションレスで低エネルギー工程のモノマーリサイクル法が中心となるであろうと提案している。また、論文の主題となるポリカーボネート樹脂のモノマーリサイクル技術について、社会的、技術的な背景を解説している。

第２章では、エチレングリコールや 1, 3 - プロパンジオールなどの脂肪族ジオールとの反応によりポリカーボネート樹脂を解重合するケミカルリサイクル法が検討されている。ポリカーボネートを塩基触媒の存在下にエチレングリコール中で加熱すると、当初予想された炭酸エチレンの生成は認められず、ビスフェノールＡに加えてモノ及びビスヒドロキシアルキルエーテル誘導体が得られる。反応機構に注目してこの結果を検討し、反応系に炭酸エチレンを添加してポリカーボネートの解重合を行うことにより、ビスヒドロキシアルキルエーテル誘導体のみが選択的に合成できることを見いだしている。

第３章では、ポリカーボネート樹脂とジアミンの反応により、ビスフェノールＡ及び環状尿素誘導体を製造するケミカルリサイクル法を報告している。*N,N'*−ジメチルエチレンジアンを用いる解重合反応では、ビスフェノールＡが再生すると同時に付加価値の高い化学製品である 1, 3−ジメチルイミダゾリジノンが生成することを見いだすとともに、アルカリ炭酸塩を触媒に用いることで本解重合プロセスの高効率化に成功している。また、このプロセスで生成するジメチルイミダゾリジノンが優れた溶媒特性を持つ点に着目して、これを反応溶媒に用いたエミッションレスな解重合プロセスの開発にも成功している。さらに、ジメチルイミダゾリジノン生成の反応機構にも注目して研究を行い、炭酸ジフェニルと *N,N'*−ジメチルエチレンジアミンとのモデル反応の検討から、一般的な予想とは逆に２段階目のカルバメート中間体からの分子内環化反応が律速段階となることを明らかにしている。

第４章では、ジチオール、ヒドロキシチオール、アミノチオール、あるいはアミノアルコー

ルとの反応によるポリカーボネートのケミカルリサイクル法が検討されている。ポリカーボネート樹脂をジオキサン中でこれらの二官能性化合物と加熱処理することにより、ビスフェノールＡの再生とともに、医農薬などの合成中間体や高極性溶媒として有用な種々の環状尿素誘導体が高収率で得られることを明らかにし、ホスゲン等価体として工業的にポリカーボネートが利用できることを示している。

第５章では、論文全体を総括するとともに、第１章で提案された解重合によるモノマーリサイクル技術の社会的意義の観点から、本研究の成果を位置づけ評価している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、使用済みプラスチックの再資源化問題の根本的な解決法は、それらをプラスチックの素材原料に繰り返し回帰させうる解重合技術の確立にあるとの考えに基づき、ポリカーボネート樹脂のケミカルリサイクルのための解重合反応の開発を検討したものである。これらの検討により、ポリカーボネートをエチレングリコールなどのジオール類との反応によりビスフェノールＡビスヒドロキシアルキルエーテル誘導体へと効率的に変換する解重合反応を開発するとともに、ジアミンをはじめとする各種の二官能性化合物との反応によりビスフェノールＡの再生と同時に複素環化合物を合成する解重合反応の開発にも成功している。ポリカーボネートの解重合に関する従来の研究では、構成単位の一つであるビスフェノールＡの回収に主眼が置かれてきたが、本研究の特徴は、アトムエコノミーの観点から、もう一つの構成単位である炭酸ユニットにも注目しその再資源化に成功した点にある。このように、ポリカーボネートがホスゲン等価体として工業プロセスに利用できる可能性を示した点は特に意義深い。

以下に示すように、申請者はすでに２編の論文（いずれもレフェリー制）を発表しており、そのうち１編において筆頭著者になっている。また、申請者を筆頭著者とする１編の論文が現在審査中である。

(1) “Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers.” A. Oku, S. Tanaka, S. Hata, *Polymer* **2000**; *41*: 6749-53.

(2) “Chemical conversion of poly(carbonate) to 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and bisphenol A: a practical approach to the chemical recycling of plastic wastes.” S. Hata, H. Goto, E. Yamada, A. Oku, *Polymer* **2002**; *43*: 2109-16.

(3) “Viable utilization of polycarbonate as a phosgene equivalent illustrated by the reaction with alkanedithiols, mercaptoethanol, aminoethanethiol and amino- ethanol. A solution for the issue of carbon resource conservation.” S. Hata, H. Goto, S. Tanaka, A. Oku, submitted to the *Journal of Applied Polymer Science*.