

グリーンケミストリーとポリオレフィン

Green Chemistry and Polyolefins

小川昭二郎

Shojiro OGAWA

1. はじめに

環境問題に対する取り組みが、化学技術の様々な分野においてなされようとしている。再生可能な原料の使用、使えなくなったあとでも環境に悪影響を与えない化学製品の製造、エネルギーの使用を抑え、排出を極限にまで抑える製造プロセス等がその主な課題である。このような化学は最近グリーンケミストリーと呼ぶようになり、これまで純粋化学と呼ばれてきたものを、持続可能性を目的とした広い視野から取り扱うという点において、今までにないものである。例えば、廃棄物を少なくする触媒の開発、再生可能な原料の使用、生体触媒の積極的利用、化学反応への光エネルギーの利用等である。

2. プラスチックと環境問題

ところで、20世紀の中頃から我々の生活のなかに合成ポリマー材料が急速に浸透してきたことは、年間総生産量がこの30年間で100万トン未満から1億5000万トン以上に増加したという事実からも明らかである。その大部分はプラスチック、合成繊維、合成ゴムであり、なかでもプラスチック類は、長期に使用される場合もあるが、その多くは包装材のように短期の使用に供されている。この状況は環境への取り組みを模索し始めた産業界の格好の対象となっている。産業界はポリマーの生産および成形加工の段階だけでなく、使用できなくなったあとまで、直接的な責任をもつように

なった。すなわち、グリーンケミストリーの重要な分野をポリマー材料は占めているのである。

「容器包装リサイクル法」では容器包装廃棄物を金属、ガラス、紙、プラスチックの4種類に分類しているが、プラスチックについては、ペットボトルとその他に分けられている。1997年4月からガラスビンとペットボトルを対象に施行され、さらに2000年4月からはその他のプラスチック製容器包装も対象となった。ここで消費者は市町村の指導により分別排出に協力する責任が生じ、事業者は排出プラスチックの再商品化を進めることとなる。

プラスチックは非常に種類が多く、また、種類の異なるプラスチックを混ぜて成形すると極端に性能が低下する。そこで種類ごとの分別が不可欠である。また、プラスチックの使いみちは多岐にわたっており、家電製品、建築、自動車部品、家庭用品、機械部品、農業用品、玩具等あらゆる場所に使われている。しかし、日本では包装材料に使う量が最も多く、全プラスチック消費量の30%を占めている。プラスチック製品は、多くの場合数年から10年以上は使用されたのちに廃棄物になるのに対し、包装用プラスチックは寿命が短いため、プラスチック廃棄物として大きな位置を占めている。現在、排出されたプラスチック全体の49%が焼却、41%が埋め立て、10%が再生利用されている(1994年の調査)が、

通産省は 21 世紀初頭における最終目標として、再生利用を 20%、ごみ発電、燃料化などによるエネルギー資源としての利用を 70%とし、埋立て処分を 10%以下にするとしている。このうち、再生利用、エネルギー資源としての利用（再資源化）がリサイクルとよばれる。

プラスチック排出量は産業系で 337 万 1 千トン、都市系で 418 万 7 千トン、合計 755 万 8 千トン（1993 年、(社)プラスチック処理促進協会）といわれるが、その大部分はポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリエチレンテレフタレート (PET) である。

廃棄物・リサイクル対策の優先順位は以下のようなだろう。

- ① 使用量を出来るだけ減らし (Reduce)、廃棄物の発生を抑制する。
- ② 使用済製品は出来るだけ再使用 (リユース、Reuse) する。
- ③ 回収したものを再生素材として利用するリサイクル (マテリアル・リサイクル、Material Recycle) を行う。
- ④ 劣化などにより再生素材として利用できなくなったものは、化学的処理によりモノマーにもどす (ケミカル・リサイクル、Chemical Recycle)。
- ⑤ それが技術的に困難な場合や、環境への負荷の程度等の観点から適切でない場合、環境保全対策に万全を期した上で廃棄物をエネルギーとして利用する (サーマル・リサイクル、Thermal Recycle)。

最終的に排出された廃棄物については環境に配慮した埋立て等の適正な処理を行う。

ここで最も大きな問題は、現在使われているポリマーの種類が極めて多いということである。これまでは、使う状況に最も適した材料となるポリマーが開発されてきたが、この種類の多さが再利用への大きな障害となっている。特に問題とされているポリ塩化ビニル (PVC) は添加する可塑剤の量によって軟質から硬質まで自由に性能をコントロールすることができるため、多方面に使われ、その使用量はポリエチレンに次いで多い。

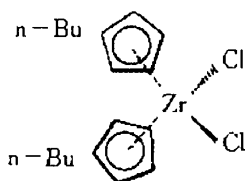
ところで、廃プラスチックなどの廃棄物の焼却およびサーマルリサイクルには常にダイオキシン対策に留意しなければならない。ダイオキシンはポリクロロジベンゾダイオキシンの略称であり、塩素の数と置換位置によって異性体は 70 種以上あり、その多くは猛毒物質であるが、とくに 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾダイオキシン (2,3,7,8-TCDD) は人工化合物のなかで最強の毒物として知られている。いずれも非常に安定な物質で、毒性は半永久的に持続するといわれる。ダイオキシンは、塩素化合物の存在下で有機物が燃焼するときに生成するというメカニズムが提唱されているが詳細はまだ明らかにされていない。PVC やポリ塩化ビニリデンのような塩素系プラスチックの焼却とダイオキシン発生量との関係の解明を急がなければならないが、疑いがある限り、塩素系プラスチックは焼却しないで回収するシステムが確立されなければ出来る限り使用量を減らすべきである。

3. 新しいポリオレフィン

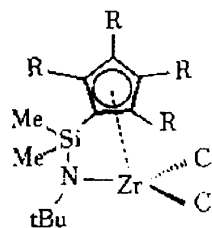
ここで、ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィンには PVC やポリアミド、ポリウレタン、ポリアクリロニトリルなどのプラスチックに比べて、炭素と水素のみから構成されている点において、再利用のしやすさ、さらに熱回収までを考えたとき優れているといえる。現在多く使われているポリオレフィンとして、三種類のポリエチレン材料、すなわち高密度(HDPE)、低密度(LDPE)、線状低密度(LLDPE)ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、エチレン-プロピレン-コポリマーがある。

ポリエチレンの歴史は、1937年、ICI社によるLDPEの製造に始まる。その後、チーグラ-ナツタ触媒とその関連技術が生まれ、HDPE、LLDPEが製造されるようになった。1990年代初めに、メタロセン化合物を触媒とするオレフィン重合が行われるようになり、製品と使用の両面で新しい展開がなされた。メタロセンポリマーについては、本誌第2巻第1号(2000)に解説したが、ここではさらに詳しく述べ、グリーンケミストリーとの関連について述べてみたい。

1991年からエクソン・ケミカル社はメタロセンPEの製造を開始しているが、最初はジルコノセンであるビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド($n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$)とメチルアルモ



キサン(MAO)の混合触媒系で製造が行われていた。その後、種々のメタロセンが開発され、またMAOをより高活性で経済的にも有利な助触媒にかえるなどさらに高活性触媒が開発されている。ダウ・ケミカル社は1つのCp環を含むCGC(Constrained Geometry Catalyst)触媒を独自に開発し、1993年にメタロセンPEの製造を開始している。



メタロセン触媒によりHDPE、LLDPEいずれも製造可能であるが、今後の発展が注目されているのはLLDPEである。チーグラ触媒を用いた場合、1-ブテンのような炭素数の少ないオレフィンとのみエチレンとの共重合が可能であり、現在使われているLLDPEはこのような共重合体であるが、メタロセン触媒では1-ヘキセンや1-オクテンのような炭素数の多い α -オレフィンとの共重合が可能となり、メタロセンLLDPEは耐衝撃性、透明性に優れるなどの特徴がある。特にそのフィルムは柔軟性をもちながら強度が大きいため、フィルムの肉薄化が可能であり、省資源、省エネルギー材料として期待されている。

さらにエチレンと高級 α -オレフィンとの共重合体はプラストマー(plastomer)と呼ばれる軟質樹脂を与えるため、軟質PVCの代替などの分野への展開が期待されている。これまでPVCが可塑剤の添加量によって軟質素材から硬質素材まで幅広い

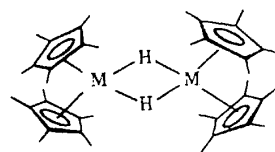
素材を提供してきたが、燃焼による環境汚染、可塑剤の人体への影響などが問題となっていた。メタロセンポリエチレンはそれらの代替品として有望であり、グリーンケミストリーの中の大きな位置を占めている。

従来のチーグラータ触媒によるPPはアイソタクチック構造を持つPP (iso-PP) であるが、メタロセン触媒を用いると、触媒によってはシンジオタクチックPP (synd-PP) の製造が可能となる。synd-PP の特徴は軟質でありながら優れた耐衝撃性、耐熱性を示すことであり、また、透明性、耐放射線性にも優れていることから、可塑剤を用いない食品包装材、容器などとして、ここでもPVC代替品としての用途が期待されている。

チーグラータ触媒は不均一系で、その中に複数の性質の異なる触媒活性点をもつため、マルチサイト触媒と呼ばれるが、メタロセン触媒は均一系であり、活性点も均一な性質であるため、シングルサイト触媒と呼ばれる。さらに、メタロセン触媒はチーグラータ触媒に比べてはるかに高い活性を示す。これらの性質をもつメタロセン触媒から得られるポリマーの特徴として、分子量分布が狭い、共重合体では組成分布が均一となるなどがあげられる。また、前述したように、チーグラータ・ナッタ触媒では不可能だったモノマー、例えば高級オレフィン、環状オレフィンなどの重合および共重合が可能となり、多くの新しいポリマーが得られるようになった。

エチレンの重合の場合、初期のチーグラータ・ナッタ触媒を第1世代触媒、これを高活性化した触媒を第2世代触媒と呼ばれ、メタロセン触媒の大部分は第3世代触媒と

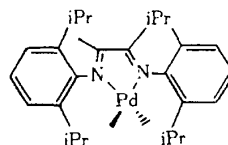
呼ばれている。最近、有機希土類金属メタロセンが登場し、第4世代触媒と呼ばれる。



(M=La, Nd, Sm, Lu)

希土類金属メタロセン

さらにメタロセンとは構造が全く異なる金属錯体が第5世代触媒として注目をあびている。1995年にアメリカのブルックハート (M. Brookhart) が下図のような錯体を用いてエチレンなどの重合に成功したことを発表した。これもシングルサイト触媒であり、メタロセン触媒を凌ぐともいわれ、デュポン社が事業化をめざして研究を進めている。



メタロセン触媒の高い触媒活性により、ポリマー収率は著しく向上し、さらにそのプロセスと工業プラントの大幅な単純化につながった。また、前述したように、ポリオレフィンの分子構造を様々な制御できるため、広い密度範囲にわたるポリエチエンをつくることができるようになった。このため環境に問題がある材料の代替、とりわけ包装材料の分野でPVCを代替できるようになった。PVC以外にも、ポリアミド、ABS、ポリスチレンとの代替も可能となり、現在まで様々な化学組成をもつ材料が使われてきた広い範囲の特性をポリオレフィンという同一組成の材料によって実現することが近い将来可能となるであろう。