

重合相変化を利用した ポリエステル樹脂のアップサイクルシステムの開発

(岡山大学院・環境) ○佐伯壮真、小原達也、石原広崇、新史紀、山崎慎一、木村邦生

【緒言】ポリエチレンテレフタレート(PET)はボトルやフィルムなどとして、ポリブチレンテレフタレート(PBT)は電気電子部品や自動車製品などとして広く使用されており、我々の生活を支える代表的なポリエステル樹脂である。飲料用ボトルを中心として回収 PET のマテリアルリサイクルが行われているが、殆どが低品質製品を対象としたカスケード型リサイクルである。また、PBT においては、PET と同様なリサイクル性を持たせることが課題となっている。資源循環型社会の実現のためには、リサイクルシステムだけではなく、これらのポリエステル樹脂からより高付加価値なプラスチックを創り出すアップサイクルシステムの開発が希求されている。高性能高分子材料であるポリ(1,4-フェニレンテレフタルアミド)(PPTA)を PET と *p*-フェニレンジアミン(PPDA)のエステル-アミド交換反応によって合成する研究が報告されているが、エステル結合を完全にアミド結合に置き換えることはできていない^[1,2]。また、PBT からの PPTA の調製の報告例はない。そこで本研究では、アップサイクルシステムの構築を目指して、重合相変化を利用した PET と PBT からの PPTA 調製を検討したので報告する(Scheme)。

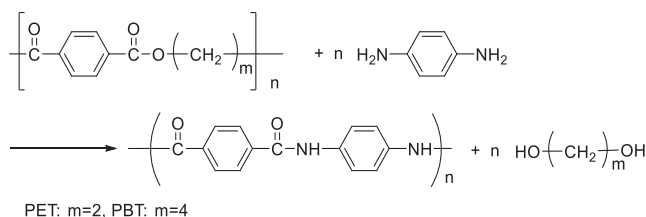
【実験】反応管に PET または PBT と溶媒を所定量仕込み、窒素気流下で 350°C まで加熱して溶解させた後、PPDA を添加して静置下で 6h 反応した。重合初期にオリゴマーの析出により反応溶液が白濁し、その後結晶が得られた。生成した結晶は濾別し、*n*-ヘキサンとアセトンで洗浄した。高沸点溶媒としてジベンジルトルエン混合物(DBT)と流動パラフィン(LPF)を用いた。

【結果と考察】効率的にエステル-アミド交換反応を行うために、PET のエステル結合に対する PPDA のアミノ基仕込み比率(*S*)を 1.6 とし、アミノ基過剰条件下で DBT 中反応を行った。6h 後に収率 79%で板状結晶の PPTA が得られた(Fig. 1 (a))。重量平均分子量(*M_w*)は 8000 であった。続いて、PBT を用いて PET と同条件で PPDA と反応させた。その結果、PBT からでも収率 79%で 1~5 μm 程度の細長い板状結晶の PPTA が得られた(Fig. 1 (b), Fig. 2)。しかし、PBT から合成した PPTA の *M_w* は 4900 であり、PET から調製した PPTA に比べて分子量が低かった。そこで、PBT と PPDA の反応における *S* 値の影響を調べるために、*S*>1.6 で反応を行った。いずれの条件でも PPTA が高収率で得られ、*S* 値が大きいほど高分子量体の PPTA 結晶が生成することが分かった。特に *S*=2.5 では *M_w* は 6900 であった。次に、溶解性の観点から DBT と LPF の混合溶媒を用いて PBT からの PPTA 合成を行った。LPF 含有率 45wt%、*S*=1.6 で調製した PPTA の *M_w* は 6200 となり、貧溶媒化することでも高分子量の PPTA 結晶が得られることが分かった。エステル結合を含まないオリゴマーを効率的に析出させることで、結晶化と同時にアミド交換反応によって PPDA が脱離し、高分子量体が生成したと推測できる。

【結論】重合相変化を利用することで PET と PBT から PPTA を板状結晶として調製でき、汎用ポリエステル樹脂のアップサイクルシステムが可能であることが分かった。

【参考文献】[1] Y. Kim, H. D. Roh, H. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2502 (2004) [2] S. Nakano, *U.S. Patent*, 5837803 (1998)

Upcycle System of Polyester Resins by Using Reaction-induced Crystallization during Polymerization, Soma SAEKI, Tatsuya KOHARA, Hirotaka ISHIHARA, Hironori ATARASHI, Shinichi YAMAZAKI, and Kunio KIMURA: Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8503, Japan) Tel & Fax: +81-86-251-8902, E-mail: polykim@okayama-u.ac.jp



Scheme Preparation of PPTA from PET and PBT via ester-amide exchange reaction

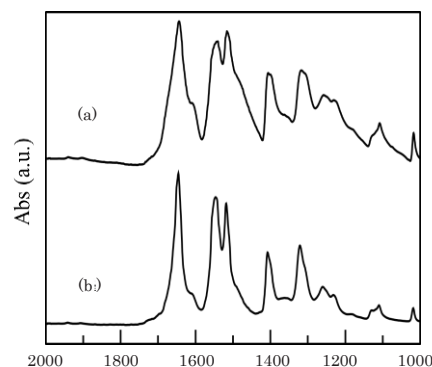


Fig. 1 IR spectra of precipitates prepared from (a) PET and (b) PBT at 350°C for 6h at *S* of 1.6

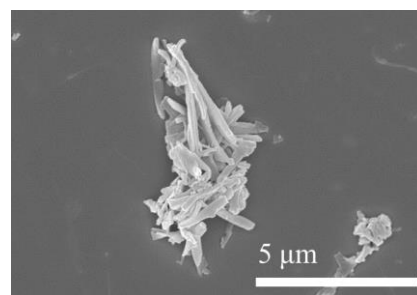


Fig. 2 Morphology of plate-like PPTA crystals prepared from PBT