

PET フィルムの結晶構造 -ケミカルリサイクル分解反応のその場から見えるもの-

(茨城大・工) ○小泉 智・能田洋平・永井春香

諸言

フィルムや繊維形態のプラスチック材料のケミカルリサイクルの理解には、結晶などの高次構造と分解反応性の関係を知る必要がある。本研究ではポリエチレンテレフタレート(PET)について、X線、中性子線の小角散乱を利用し、分解反応の過程における高次構造の関係を観察することを試みた。本研究では、田中真司ら(産総研)によって報告されたエステル交換反応を利用した常温分解反応に着目した[1]。この反応の第一段階の生成物であるエチレングリコールの濃度を下げるために、反応系に溶媒兼捕捉剤として炭酸ジメチルを加える。これが分解生成物のエチレングリコールと炭酸ジメチルが反応して消化するために、PETの解重合が常温でも効率的に進行する。フィルムの分解反応においては、溶液と接する表面から内部に向かってこの分解反応が進行するであろう (Fig.1 の surface degradation)。このとき非晶部の分解反応が結晶性のグレインに先行すると期待する。そこで時分割 X 線反射率測定にて、表面における高次構造の変化を追跡した。

実験方法

分解反応溶液として粉末のリチウムメトキシド 10mg に炭酸ジメチル 15mL、メタノール 2mL を混合した。正方形にカットした PET 板(厚さ 2mm)を反応溶液内に投入し、一定の時間経過後に試料を取り出し、斜入射方向から X 線入射して反射率及び小角散乱の測定を行った。装置はリガク社の Smart-lab 装置を用いた。

実験結果

Fig.2 に反応開始後 3 日の写真を示した。フィルムが全体に白濁している。Fig.2 に X 線反射率及び小角散乱の時間変化を示した。入射角度の浅いとき ($2\theta < 0.1^\circ$)、X 線はフィルム内部に侵入せずに表面で反射する。このときの全反射臨界角より表面組成を決定できる。反応が進行するにつれて、臨界角が大きくなること、また反射強度が減少することが確認できた。入射角度の大きいとき ($2\theta > 0.1^\circ$)、X 線はフィルム内部に侵入し始め、内部の高次構造による小角散乱、回折を示す。このとき観察方向はフィルム表面の法線ベクトルの方向である。黒矢印で示した散乱角に小角散乱が現れ反応の進行に伴い大きく変化した。同時に 2 番目の黒矢印で示した散乱角には、反応の進行に伴い、アモルファスハローが減少し結晶性の回折が顕著になることが確認できた。定量的な解析結果は当日報告する。

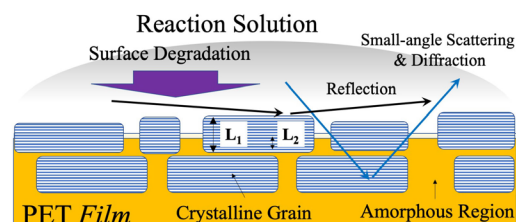


Fig.1 Chemical reaction formula by room temperature depolymerization of PET.

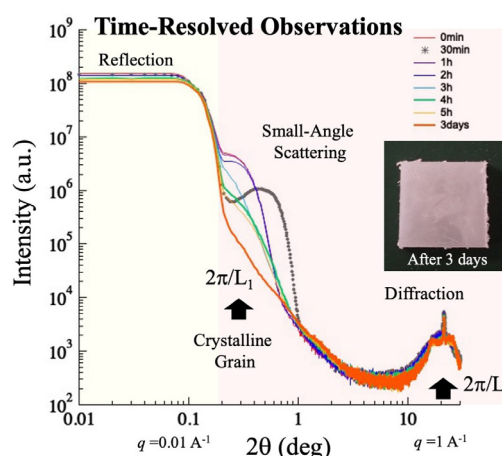


Fig.2 Chemical reaction formula by room temperature depolymerization of PET.

[1] Tanaka, S., Sato, J., Nakajima, Y. *Green Chem.* 2021, 23, 9412-9416. doi:[10.1039/D1GC02298A](https://doi.org/10.1039/D1GC02298A)

こいずみ さとし、のうだようへい、ながいはるか

In-situ observation of degradation reaction of PET at room temperature -Understanding a role of higher-order structure for chemical recycling-. Satoshi Koizumi¹, Yohei Noda¹, Haruka Nagai¹

(¹College of Engineering, Ibaraki University, 162-1 Shirakata, Tokai village Ibaraki 319-1106, Japan)

¹TEL:0294-38-5004, FAX:0294-38-5280, E-mail: satoshi.koizumi.prof@vc.ibaraki.ac.jp