

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550070

研究課題名(和文) 回収ポリエステルを原料とするアラミド樹脂のエコ調製法の開発

研究課題名(英文) Development of eco-preparation procedure of aramide from wasted PET

研究代表者

木村 邦生 (Kimura, Kunio)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号：40274013

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：PET樹脂は、生活に欠かせないプラスチック材料として多量に使用されている。持続的資源循環型社会を目指すには、効率的なPETのリサイクル技術が必要である。回収PETとジアミンやテトラアミンとのエステルアミド交換反応を結晶化を誘起する重合相変化を利用した不均一系で行うことにより、より高付加価値であるアラミドやポリイミダゾールを結晶として調製する新しいPET樹脂のアップグレード型リサイクル技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the sustainable society, aramides were prepared by reaction-induced crystallization during ester-amide exchange reaction between PET and aromatic diamines. Further, aromatic polybenzimidazoles were also obtained by the similar procedure between PET and aromatic tetramines. This procedure provides a novel upgrade recycle of PET.

研究分野：環境学

キーワード：リサイクル化学 プラスチック PET樹脂 アラミド アップグレードリサイクル

## 1. 研究開始当初の背景

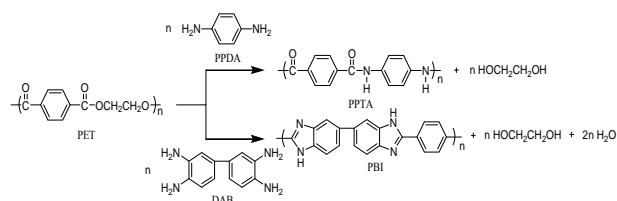
ポリエチレンテレフタレート(PET)に代表されるポリエステル樹脂は飲料用ボトルや衣料用繊維, 包装用フィルム, ならびに成型品として私たちの生活に欠かせないプラスチック材料であり, その需要は増大する傾向にある. 持続的な資源循環型社会を構築するためには, プラスチックのリサイクル性を向上させる技術の開発が急務である. PET はマテリアルリサイクル性が比較的高く, かつ加水分解性であるエステル結合を有するためにケミカルリサイクル性にも優れており, 資源循環型社会におけるプラスチック材料として高い潜在能力を有している. 特に PET ボトルのマテリアルリサイクル率は高く, 回収 PET ボトルから繊維や成型品が再成形され, 要求性能の低い分野へカスケード的に利用されている. しかし, このカスケードリサイクルは, 資源循環の観点から考えると樹脂寿命を延ばしているに過ぎず, 効率的なケミカルリサイクル技術と新しい樹脂への変換技術とが開発されなければ本質的なリサイクル性向上とは言えない.

ケブラーやノーメックスの商標名に代表される芳香族ポリアミド(アラミド)樹脂は, その剛直構造と強い分子間水素結合により, 耐熱性, 化学安定性, ならびに力学特性等に優れており, 耐火・断熱材料や高強度・高弾性率材料などの高性能工業材料として重要である. 加えて, アラミドは加水分解性を有するアミド結合から成るためにケミカルリサイクル性も併せ持っている. これらアラミドは, 一般的には芳香族ジカルボン酸ジクロリドと芳香族ジアミンとの重縮合法によって調製されるが, この重合方法では腐食性ガスである塩化水素が副生するために環境負荷が大きく, 環境低負荷型調製法の開発が希求されている.

## 2. 研究の目的

上記した2つの問題を解決する環境技術として, 回収ポリエステル樹脂を原料とし, 芳

香族ジアミンとのエステル-アミド交換反応を液相中で行い, 生成したアラミドオリゴマーの結晶化と結晶内固相重合を利用してより付加価値の高いアラミドであるポリ(1,4-フェニレンテレフタルアミド)(PPTA)を調製する新しいエコ調製法を開発する. 更には, このエコ調製法を用い, 回収ポリエステル樹脂と芳香族テトラミンから付加価値の高い高性能材料として利用されているポリ[2,2'-(1,4-フェニレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール](PBI)を調製する(Scheme).



Scheme Preparations of PPTA and PBI from PET

## 3. 研究の方法

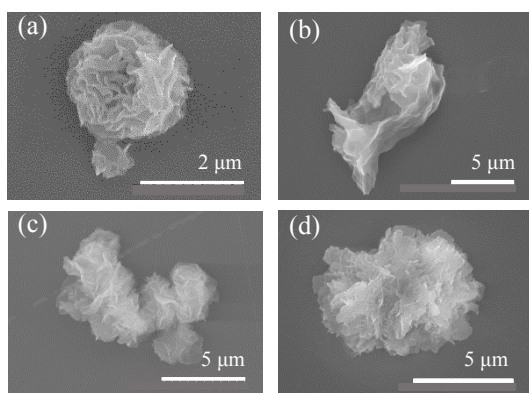
重合管に PET ( $M_w = 28000$ , 酸価:  $4.11 \times 10^{-5}$  mol/g)と溶媒であるジベンジルトルエン混合物(DBT)を所定量仕込み, 窒素雰囲気下で反応温度まで昇温した. 溶液が反応温度に到達後, 1,4-フェニレンジアミン(PPDA), または 3,3'-ジアミノベンジジン(DAB)を添加し, 溶液を攪拌した. PPDA, 或いは DAB が溶解したら攪拌を停止し, 静置下で所定時間反応した. 析出した生成物は熱時吸引濾過により回収し, *n*-ヘキサンとアセトンで洗浄した.

## 4. 研究成果

### (1) アラミドの調製

#### 等モル条件下でのポリマーの調製

PETのエステル結合に対してアミノ基が等量となるように PPDA を仕込み ( $M = [\text{Amino group of PPDA}]/[\text{Ester linkage of PET}] = 1.0$ ), ポリマーの調製を行った. 析出したポリマーの収率と生成物中のアミド成分含有率( $\chi_{\text{PPTA}}$ )の経時的变化を調べたところ, 反応時間の増加とともに収率と  $\chi_{\text{PPTA}}$  が増加しており, 反応開始から 12 時間では  $\chi_{\text{PPTA}}$  が約 90 mol%に達した. このことから液相内で交換反応により生じたアミド結合を含むオリゴマ



**Fig. 1** Precipitates prepared at 320°C for (a) 0.5 h at M of 1.0, (b) 24 h at M of 1.0, (c) 0.5 h at M of 2.0 and (d) 24 h at M of 2.0

一が PET よりも相溶性が低いために析出し、結晶を生成していることが分かる  $\chi_{\text{PPTA}}$  は 12 時間以降ほとんど変化しておらず、100 mol% とならないことから固相内での交換反応は進行しないと考えられる。反応開始から 0.5 時間の反応初期の生成物の分析を行ったところ、 $\chi_{\text{PPTA}}$  は 22 mol% であり、PET 成分が多く残っていた。交換反応は液相内でのみ進行し、固相内ではほとんど進行しないために、反応初期に析出したオリゴマーに含まれるエステル結合が反応後期まで残り、 $\chi_{\text{PPTA}}$  が 100 mol% にならなかったと考えられる。よって、反応初期においても液相内で交換反応を効率的に進行させ、アミド結合含有率の高いオリゴマーを析出させる必要がある。得られた生成物の形態を観察したところ、反応初期では板状結晶の球状凝集体 (Fig. 1 (a)) が、反応時間 24 時間では板状結晶の積層体 (Fig. (b)) が得られた。温度を上げてオリゴマーの溶解度と反応速度を増大させることで、液相内での交換反応が効率的に進行し、アミド結合含有率の高いオリゴマーが析出すると期待できる。そこで次に、温度 350°C で 24 時間反応を行った。その結果、320°C の場合と比較して  $\chi_{\text{PPTA}}$  は増加したが、100 mol% にはならなかった。等モル条件下で  $\chi_{\text{PPTA}}$  が 100 mol% にならなかった原因として、反応温度が 300°C 以上と高温であるために PPDA が昇華し、交換反応に必要な PPDA の量が不足した可能性が考えられる。

## PPDA 過剰系でのポリマーの調製

液相内での交換反応を効率的に進行させるために、PET のエステル結合に対してアミノ基が過剰となるように PPDA を添加し、反応時間 24 時間でポリマーの調製を行った。反応温度 320°C では  $M = 2.0$  と 1.7、350°C では  $M = 1.3$  とした場合に  $\chi_{\text{PPTA}}$  が 100 mol% の生成物を得ることができた。 $M = 2.0$  での反応初期と反応時間 24 時間の結晶形態は、いずれも PPTA に特徴的な板状結晶の積層体 (Fig. 1 (c),(d)) であった。反応初期の  $\chi_{\text{PPTA}}$  を分析したところ、84 mol% となっており、等モル条件の場合と比べると約 4 倍増加した。このことから  $\chi_{\text{PPTA}}$  が 100 mol% の生成物を得るには反応初期の液相内で交換反応を効率的に進行させることが重要であることが分かった。反応初期では 84 mol% であったが、反応時間 24 時間で 100 mol% となったのは、オリゴマー結晶が析出し、結晶成長と同時にエステル-アミド交換反応が進行したためであると推察される。 $\chi_{\text{PPTA}}$  が 100 mol% となった生成物の粘度測定から分子量 ( $M_w$ ) を算出したところ、反応温度 320°C、 $M=2.0$  の条件では  $M_w=8400$ 、 $M=1.7$  では  $M_w=9,600$  となり、350°C、 $M = 1.3$  の条件では  $M_w=10,200$  となった。次に、均一重合系で PPDA を過剰に添加した条件で PPTA の調製を行った場合の最大の分子量 ( $M_{w \text{ calc.}}$ ) を見積もったところ、 $M=2.0$  で  $M_{w \text{ calc.}}=1,400$ 、 $M=1.7$  で  $M_{w \text{ calc.}}=1,800$ 、 $M=1.3$  で  $M_{w \text{ calc.}}=3600$  となり、どの条件においても不均一重合系で調製した生成物の方が分子量が高いことが分かった。これは、オリゴマー結晶の結晶成長と同時に脱 PPDA 重合が進行することで分子量が増加したためと考えられる。

## PPTA 結晶の形態制御

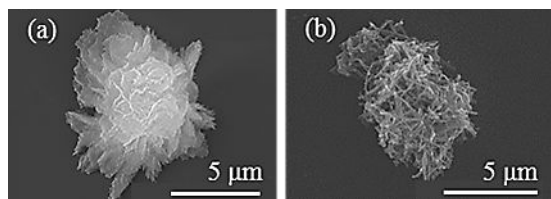
重合結果を Table に示す。PET のエステル結合に対してアミノ基が過剰となるように PPDA を仕込むことで板状の形態を有する PPTA 結晶 (Fig. 2(a)) が得られた。より等モル

に近づけることで高分子量化が期待できるため、PPDA を仕込んだ後にさらに PET を逐次添加したポリマーの調製を行った。PET を逐次添加することで、 $M_w=11,000$  となり、逐次添加しない条件よりも高分子量の PPTA 結晶が得られた。得られた結晶の形態は板状とは異なり、長さが約  $3.7 \mu\text{m}$ 、幅が約  $160 \text{ nm}$  のファイバー状 (Fig. 2(b))であった。この形態の違いは、析出するオリゴマーの組成に違いがあると考えられる。そこで、反応開始から 0.5 時間の反応初期の析出物の分析を行った。IR スペクトルから算出した 0.5 時間での析出物のアミド結合含有率 ( $\chi_{\text{amide}}$ )は、それぞれ 86 mol%と 94 mol%であり、PET を逐次添加した析出物の方がアミド結合含有率の高いオリゴマーが析出していることが分かった。反応初期で得られた結晶の形態も PET を逐次添加しない条件では、板状であったのに対し、PET を逐次添加した条件では、長さが約  $2.0 \mu\text{m}$ 、幅が約  $150 \text{ nm}$  のファイバー状であった。これらのことから、ファイバー状の形態を有する PPTA 結晶を得るには、アミド結合含有率の高いオリゴマーを析出させることが重要であることが分かった。

**Table** Preparations of PPTA by crystallization during ester-amide exchange reaction <sup>a</sup>

Run No.	$M^b$	Yield (%)	$\chi_{\text{amide}}^c$ (mol%)	$M_w^d$	Morphology
1	1.3	71	100	10200	Plate
2 <sup>e</sup>	1.2	70	100	11000	Fiber

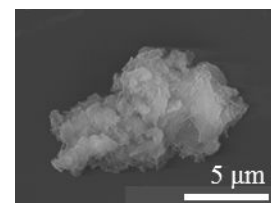
<sup>a</sup>Ester-amide exchange reactions were carried out in DBT for 24 h at  $350^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> Molar ratio of [Amino group of PPDA]/[Ester linkage of PET] <sup>c</sup> Amide content of precipitates <sup>d</sup> Estimated by ...



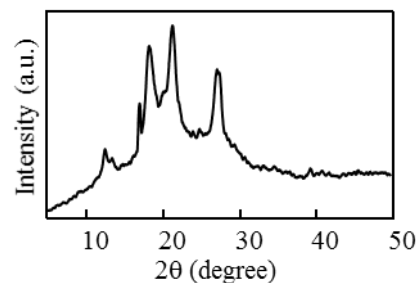
**Fig. 2** PPTA precipitates prepared in (a) Run No. 1 and (b) Run No. 2

## (2) ポリベンズイミダゾール(PBI)の調製

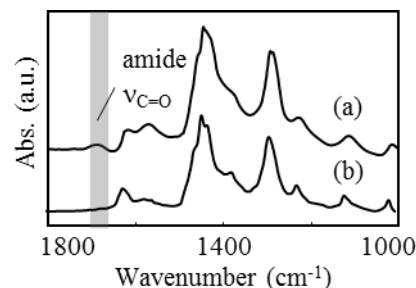
PET と DAB を用いて PBI の調製を行った。濃度 5%、重合温度  $350^\circ\text{C}$  で 6 時間重合すると、 $\eta_{\text{inh}} = 0.30 \text{ dL/g}$  (硫酸中  $30^\circ\text{C}$ 、濃度  $0.2 \text{ g/dL}$ ) の析出物が得られた。析出物の形態は、板状結晶の積層体 (Fig. 3)が多く観察された。WAXS 測定の結果 (Fig. 4)より、得られた析出物は高い結晶性を有していた。IR 測定の結果 (Fig. 5 (a))、 $1620 \text{ cm}^{-1}$  付近にイミダゾール環 C=N 伸縮のピークが見られたが、 $1680 \text{ cm}^{-1}$  付近に僅かにアミド結合の C=O 伸縮のピークが見られ、完全に脱水閉環が進行していないことが分かった。析出物を



**Fig. 3** PBI precipitates



**Fig. 4** WAXS intensity profile of PBI precipitates



**Fig. 5** IR spectra of (a) as-polymerized PBI precipitates and (b) thermally treated PBI precipitates

400°C で 3 時間熱処理を行った結果 (Fig. 5 (b))、アミド結合の C=O 伸縮のピークが消失し、PBI を得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

Hiroataka Ishihara, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Upgrade Recycling of PET -Synthesis of Aramide from PET by Using Reaction-induced Crystallization-,第 11 回中日先端芳香族高分子会議, 中国 (洛陽), 2014, 10/20-21

石原広崇, 山崎慎一, 木村邦生, PET 樹脂の

アップグレード型リサイクル法の開発 -重合相変化によるアラミドの調製-, 第63回高分子討論会, 長崎市(長崎大学), 2014, 9/24-26.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ecm.okayama-u.ac.jp/polymer/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木村 邦生 (KIMURA KUNIO)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・教授

研究者番号: 40274013

### (2) 研究分担者

山崎 慎一 (YAMAZAKI SHINICHI)

岡山大学・大学院環境生命科学研究科・准教授

授

研究者番号: 40397873

内田 哲也 (UCHIDA TETSUYA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 90284083