

廃ペットボトルの新規なリサイクル法の開発

Development of Novel Recycling Methodology of PET Waste

久保 雅敬¹、小西 司真²、中野 征孝³
Masataka Kubo, Kazuma Konishi, Seikou Nakano

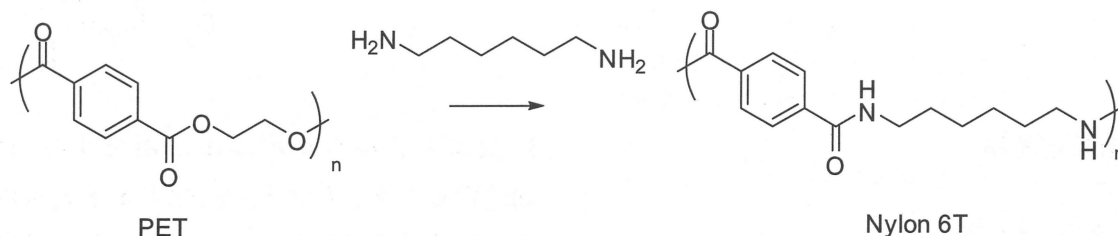
キーワード：PET、リサイクル、アミド交換反応、アラミド

1. はじめに

プラスチックは、日用品から家具・家電、自動車、電子部品材料など、幅広い分野で使用されており、その生産量は年々増加している。それに伴い、大量のプラスチックが製造・廃棄されることになるので、石油資源の枯渇やプラスチック廃棄物による環境汚染などの社会問題が起こってきた。近年になって、プラスチックのリサイクルがその一つの問題解決法として注目されてきている。その代表的なものが、ポリエチレンテレフタレート (PET) である。飲料用容器等に使用されている PET ボトルについては、1997 年 4 月に施行された「容器包装リサイクル法」によって対象事業者 (容器製造事業者、容器利用事業者) に再商品化が義務づけられてい

る¹⁾。しかし、PET のリサイクルにおいては、塩ビ製ボトルやキャップ等の異材質との分離、洗浄、ラベルの除去、粉碎、精製洗浄、乾燥等の多くの工程を経てフレーク状の再生 PET 樹脂となり、ペレット化してからポリエステル繊維としてリサイクルされている。すなわち、PET の回収には多くのコストが必要となっている。

そこで、回収後の PET に高付加価値を持たせることができれば、再生プロセスにおけるコストを回収することが可能になる。そのような発想から、中野らは、PET へ付加価値を加えることを目的とし、PET を原料として、より高性能・高機能な樹脂に変換する試みを行った。その結果、PET と脂肪族アミンとの反応から、PET をナイロン 6T へ誘導できることを見出した²⁾。

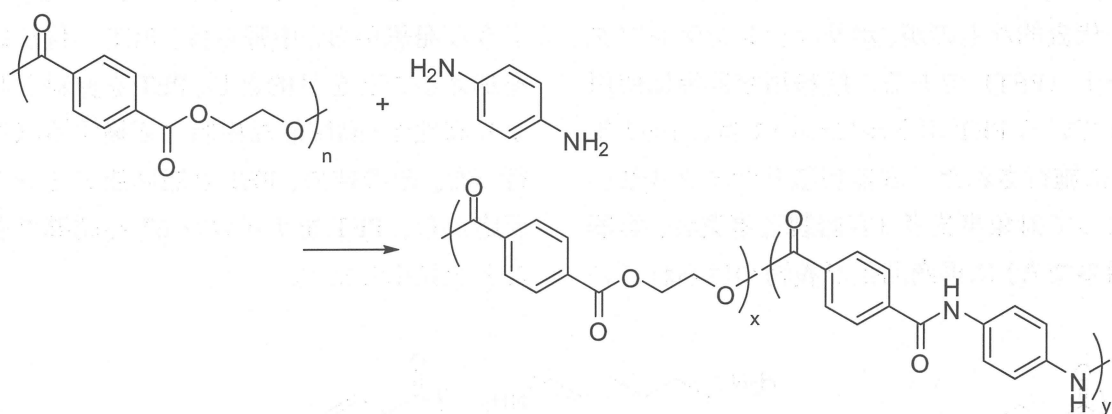


¹ 三重大学大学院地域イノベーション学研究科
Graduate School of Regional Innovation Studies, Mie University
² 三重大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Mie University
³ エムアンドエス研究開発株式会社
M & S Research and Development Co., Inc.

さらに、Kimらは、PETと芳香族ジアミンである *p*-フェニレンジアミン (PDA) から、高性能樹脂であるアラミドへ変換することを検討した^{3,4)}。アラミドは全芳香族ポリアミドの総称である。特に、米国デュポン社によって開発された *p*-フェニレンジアミンとテレフタル酸クロリドとの縮重合によって得られるアラミドはケブラーとして知られている。ケブラーは結晶性のポリマーであり、一般の有機溶媒に溶解せず、耐熱温度が高く熱による成形も困難であるため、硫酸に溶かして成形する。分子構造が剛直で直鎖状の骨格を持ち、周囲のポリマー鎖との芳香環の部分的なスタッキングやアミド基による水素結合を形成するので、鋼鉄の5倍の引っ張り強度を有し、耐熱・耐摩擦性に優れる。ケブラーは、このような優れた特性のために、耐火服、耐熱フェルト、タイヤ・ゴム資材、コ

ンクリート補強剤、各種スポーツ用品などの広範囲にわたる製品として利用されている。

本研究では、回収されたPETに高付加価値を持たせるという観点から、PETを原料として、高性能樹脂であるアラミドへ誘導する検討を行うことにした。Kimらは、溶媒としてドデシルベンゼンを用い、四酢酸鉛を触媒として用いることで、PETからアラミドへの59%の転化率を報告している。しかし、反応条件の詳細については十分な検討を行っていない。本報告では、PETからアラミドへの変換反応において、反応溶媒やエステル交換触媒の探索実験を行い、ゲル化を引き起こすことなく、高い転化率を与える反応条件の検討結果をまとめた。また、高い転化率が得られたものについて、赤外吸収スペクトル、熱分析、溶液粘性についても検討した。



2. 結果と考察

2.1 転化率の算出

図1及び2に、それぞれ、原料のPET及び市販のアラミドであるポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド) (帝人 TWARON) のIRスペクトル(1800~1400 cm^{-1})を示した。PET

にはエステルカルボニルに由来する 1710 cm^{-1} のピーク、アラミドにはアミドカルボニルに由来する 1510 cm^{-1} のピークが観測される。PETからアラミドへの転換率(%)は、これらの特徴的なピークの強度比を利用して、式(1)によって算出した。

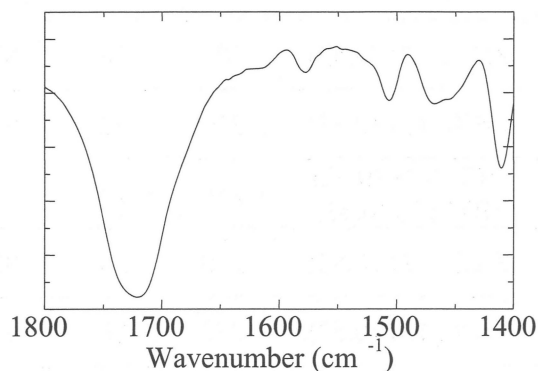


Figure 1. IR spectrum of PET.

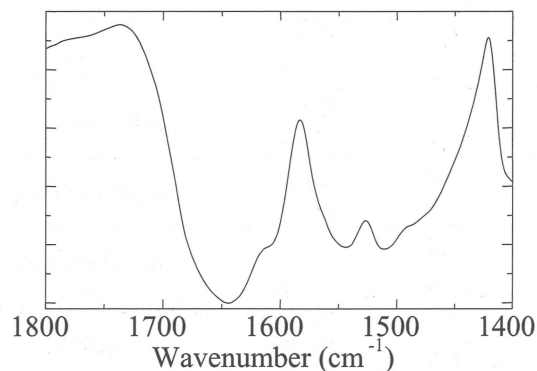


Figure 2. IR spectrum of TWARON.

$$\text{conversion (\%)} = \frac{\lambda_{1510}}{\lambda_{1510} + \lambda_{1710}} \times 100 \quad (1)$$

2.2 大気圧下におけるPETとPDAのアミド化反応

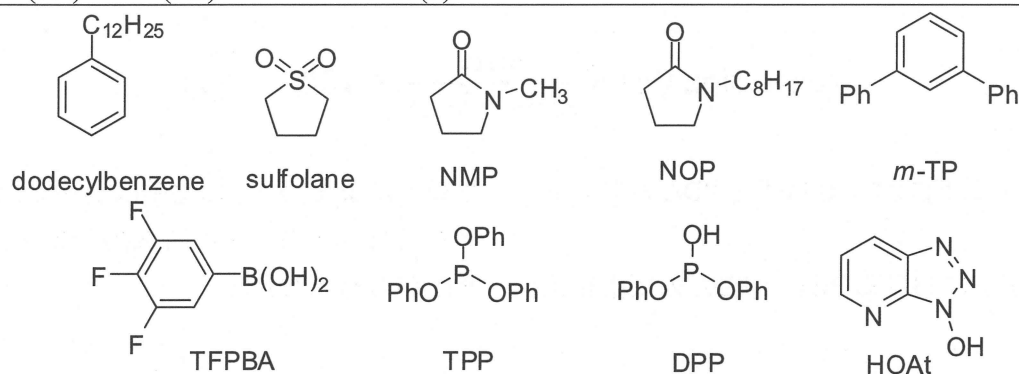
大気圧下におけるPETとPDAの反応結果

を表1にまとめた。転化率は上述したように、赤外吸収スペクトルの特徴的なピークの強度比から算出した。

Table 1. Reaction between PET and PDA at Atmospheric Conditions

run	PET, g (mmol)	PDA, g (mmol)	solvent (mL)	catalyst, mg (mmol)	temp., °C	time, h	conv, (%)
1	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	dodecylbenzene (7)	none	210	8	0
2	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	none	210	15	59
3	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	ZrCl ₄ , 121(0.52)	210	24	85
4	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	Pb(OAc) ₄ , 68 (0.15)	210	21	70
5	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	Sc(OTf) ₃ , 128 (0.26)	210	22	67
6	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	TFPBA, 92 (0.52)	210	41	72
7	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	NiCl ₂ · H ₂ O 120 (0.52)	210	24	75
8	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	DPP, 0.12 (0.52)	210	24	77
9	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	TPP, 0.16 (0.52)	210	24	75
10	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (9)	DMAP 50 (0.52)	210	24	60

11	1.0 (5.2)	0.84 (7.8)	sulfolane (10)	ZrCl ₄ , 121 (0.52)	210	24	84
12	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	NMP (10)	ZrCl ₄ , 121 (0.52)	200	24	83
13	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (10)	ZrCl ₄ , 121 (0.52)	210	72	89
14	1.0 (5.2)	0.62 (5.7)	sulfolane (10)	ZrCl ₄ , 121 (0.52), HOAt 70 (0.52)	210	24	85
15	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	sulfolane (5)	ZrCl ₄ , 121 (0.52)	210	24	85
16	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	<i>m</i> -TP (5g), NOP(1), NMP(3)	ZrCl ₄ , 121 (0.52)	270	30	92
17	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	<i>m</i> -TP (5g), NOP(1), NMP(3)	TFPBA, 92 (0.52)	275	18	91
18	1.0 (5.2)	0.56 (5.2)	<i>m</i> -TP (5g), NOP(1), NMP(3)	TFPBA, 92 (0.52)	270	48	91



触媒を全く添加しない場合、溶媒がドデシルベンゼンの場合には全くアミド化反応が進行しなかったのに対し (run 1)、非プロトン性高極性溶媒であるスルホランを溶媒として用いると、59%の転化率でアミド化反応が進行することがわかった (run 2)。Kim らが触媒として用いた四酢酸鉛を用いた場合、溶媒をスルホランとすることで、70%の転化率が得られた (run 4)。この値は、Kim らの報告値 (59%) に比べて 10%以上向上している。このことから、スルホランの有効性が実証された。また、スルホランの熱分解温度以下である 210 度の反応では、四塩化ジルコニウムが最も効果的な触媒であることがわかった (run 3)。特に、反応時間を 72 時間とすることで、90%近い転化率を達成することがで

きた (run 13)。揮発する PDA のことを考慮し、PDA の仕込量を増やしたり、溶媒をスルホランと同様な非プロトン性極性溶媒である NMP に変えて実験を行ったが、顕著な差は認められなかった (runs 11 and 12)。また、副生するエチレングリコールを系外により排出し、平衡を生成系に片寄せ、アミド化反応を促進する目的で、反応温度を 270 度まで上げて実験を行った。触媒の違いにかかわらず、91%程度の転化率が得られた (runs 16 and 17)。また、反応時間を延ばしても転化率の向上は認められなかった (run 18)

2.3 減圧下における PET と PDA のアミド化反応
減圧下におけるアミド化反応の結果を表 2 にまとめた。

Table 2. Reaction between PET and PDA at Reduced Pressure

run	catalyst, mg (mmol)	temp., °C	Pressure, mmHg	time, (h)		conv, (%)
				1st step	2nd step	
19	none	210	300	2	8	65
20	ZrCl ₄ , 120 (0.52)	210	300	2	8	74
21	ZrCl ₄ , 120 (0.52)	210	420	24	6	83

Conditions: PET = 1.0 g (5.2 mmol), PDA = 0.56 g (5.2 mmol), Solvent = sulfolane (9 mL).

1st step: Atmospheric pressure, 2nd step: Reduced pressure

大気圧下でアミド化させた後、反応により生成するエチレングリコールを排出させるため減圧下で反応させた。触媒を添加しない場合の転化率は65%であり、大気圧（窒素気流下）の反応における59%に比べて若干の向上が認められた（run 19）。しかし、触媒として四塩化ジルコニウムを用いた場合、減圧度を変えて実験を行っても、大気圧のときと比べて顕著な差は認められなかった（runs 20 and 21）。

2.4 熱的性質 一例として、表2のrun 18（転化率91%）で得られたポリマーのDTA曲線を図3に示す（赤色）。参考のため、原料のPET（緑色）及びTWARON（青色）の

スペクトルを合わせて示している。PETとPDAの反応生成物は、400度に至る前から重量減少が観測されているが、500度における重量減少は約30%であり、PETのそれが60%であることから、耐熱性が向上していることがわかる。これは、ポリマーを構成している結合がエステル結合からアミド結合へ変換することにより、ポリマー鎖間に水素結合が可能になるので、結果として、分子間相互作用が生じたためであると解釈できる。すなわち、エステル結合からアミド結合へ変換することで耐熱性の向上を確認することができた。

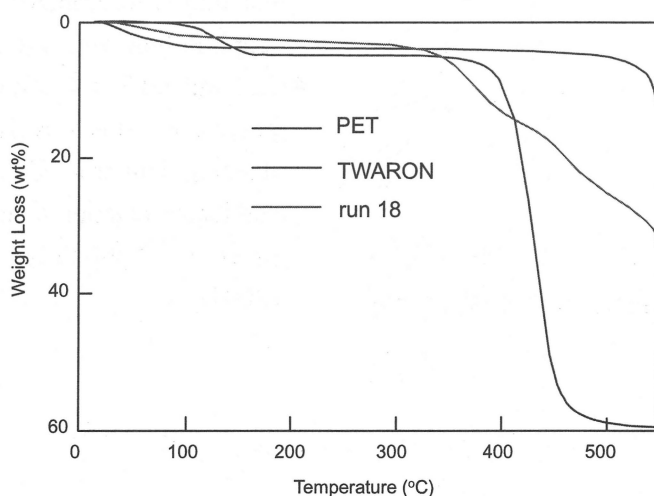


Figure 3. DTA of PET, TWARON, and product obtained from run 18 (Table 2).

2.5 溶液粘性

85%以上の高い転化率が得られたサンプルについて、硫酸溶液の粘度測定を試みた。しかし、いずれの場合も10%硫酸溶液の粘性は低く、紡糸加工できるものではなかった。このことは、最終的に得られた生成物の分子量が低いことに由来するものと考えられる。すなわち、エステル結合からアミド結合への変換過程において、鎖の切断が起こっていることを示唆している。エステル結合からアミド結合への変換反応は、PDAの一方のアミノ基がエステルカルボニル基を攻撃する過程と、次に、PDAのもう片方のアミノ基がテレフタル酸エチレングリコールエステルのカルボニル基を攻撃する過程の二つの段階から構成されている。今回の実験では、後者の過程が円滑に進行せず、結果として、ポリマー鎖の切断が起こっているものと考えられる。従って、後反応として、固相熱反応などを利用することによって、エチレングリコール分子の脱離反応を促進することができれば、鎖を伸長が可能となり、アラミドとしての材料特性が発現するものと考えられる。

3. 結論

ポリエチレンテレフタレート (PET) と p-フェニレンジアミン (PDA) との反応による

アラミド合成反応を検討した。反応溶媒としてスルホランを使用し、種々のエステル交換触媒を用いて実験を行った。触媒として四塩化ジルコニウムを用いることで、ゲル化を引き起こすことなく、90%以上の転化率でエステル結合をアミド結合に変換できることを見出した。また、減圧条件でなくても、窒素気流下の反応において十分な転化率を達成できることがわかった。今後は固相熱脱離反応などの手法によって、鎖の伸長反応を行うことが材料開発の鍵になるものと思われる。

4. 参考文献

- 1) PET ボトルリサイクル推進協議会. PET ボトルリサイクル年次報告書 2009 年度版
- 2) S. Nakano and T. Kato: A new process for producing polyamide from polyester, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 37:, 1413-1423 (1999)
- 3) Y. Kim, H. D. Roh, and H. C Lee: Conversion of polyester into heat-resistant polyamide by reacting with aromatic diamine compound, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91: 2502-2512 (2004)
- 4) Y. Kim and Y. J. Choi: Conversion of polyester into heat-resistant polyamide by reacting with aromatic diamine compound II. semibatch reaction by nitrogen gas sweeping process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94: 2223-2232 (2004)