

## A213

## PET 最適解重合法に向けた実験的、理論的考察

(兵庫県立大院) (正) 朝熊裕介、山村祐介、藤田 章吾 (正) 前田光治 (正) 福井啓介

【緒言】PET(Poly-Ethylene Terephthalate)ボトルの回収・保管コストや再生品の需要と供給のバランス、再処理の技術的な課題が混在しているため、処理困難物とされる PET を含むポリエステル系複合プラスチックの多くは焼却、埋立処理されているのが現状である。PET のみ解重合は技術的に確立されているが、不純物が解重合速度やモノマー純度の低下を引き起こす。さらに、分解生成物が複数となれば、新たな分離操作が必要となる。本研究では、重合度や結晶化度の異なる PET や他のポリエステル(PBT: Poly-Butylene Terephthalate)の解重合実験を行い、そのメカニズムを解明することを目的とする。

【実験】フラスコに NaOH 1.0 g、EG (エチレングリコール) 50 ml を入れ加熱し、PET (or PBT) 1.0 g を入れ所定の温度で反応させる。加熱を止め、水 50 ml 加え析出しているテレフタル酸ナトリウムを溶解させ、未反応の PET を回収する。

【計算】アルカリ解重合では、エステル結合にアルコキシドが付加し、エステル交換反応によって、エステル結合は短いアルキル基に置換され分解される。今回、分子軌道法(Gaussian 03)により、この分解反応における PET の結晶性の違いに関して、エステル交換反応の基底状態および遷移状態のエネルギーを算出し、活性化エネルギーを計算する[2]。結晶性が高い場合、層状の平面的な PET 周期構造を、結晶性が低い場合、折れ曲がった構造をそれぞれ模擬し、EG による解重合反応の分子軌道法計算を行った。

【結果と考察】PET の反応時間と分解率からアレニウスプロットより反応速度定数を求め、活性化エネルギー  $E$  [kJ/mol]、頻度因子  $A$  を算出する[1]。Table 1 にその実験結果を示す。

Table 1 実験結果

No.	ポリエステル	IV	A	E
1	PET(A) 高結晶化度	0.86	$1.8 \times 10^{10}$	103.2
2	PET(B) 高結晶化度	0.76	$4.8 \times 10^{11}$	114.6
3	PET(C) 低結晶化度	0.52	$9.1 \times 10^{16}$	152.2
4	PBT(A) 高結晶化度	1.14	$2.3 \times 10^9$	101.8
5	PBT(C) 低結晶化度	0.69	$6.5 \times 10^{15}$	147.4

PET(A), PET(B) は固相重合法 (Solid-State Polymerization) で合成され結晶化度が高く、

PET(C)は溶融重合(Melt Polymerization)で合成され、結晶化度は低い。No.1 と 2 を比較すると、ほぼ同程度の速度定数を示しており、ポリマーの重合度 (IV 値) が活性化エネルギーや頻度因子に及ぼす影響は少ないと考えられる。次に、結晶化度の比較(No.1,3)では、結晶化度が低い PET(C)ほど大幅に速度定数は大きく、頻度因子が大きくなった。これは、層構造が維持されている PET(A)より隙間が多く、より EG アルコキシドの攻撃性が高まったものと考えられる。また、PBT についても同様の結果が得られた。

エステル交換反応では、EG のアルコキシドがポリマー中のカルボニル炭素に攻撃していく。Fig.1 に遷移状態の環状構造 (員環数) の大きさと活性化エネルギーの関係を示す。完全な平面状の PET(A), PBT(A) (straight:No.1,4)より、折れ曲がった PET(C), PBT(C) (Curved:No.3,5)の方の活性化エネルギーが高いことがわかる。これは、実験結果と同じ傾向である。

【結論】各種ポリエステルにおける解重合反応を活性化エネルギーの実験値と計算値から比較検討し、ポリマーの重合度より結晶化度が反応性に大きく影響することを示し、分解メカニズムを明らかにした。

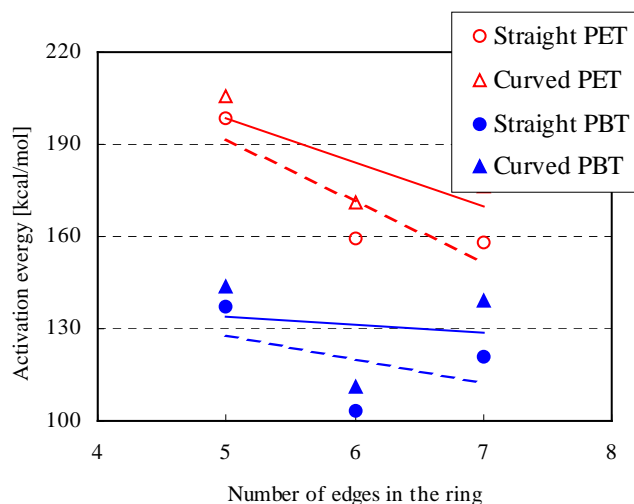


Fig.1 Activation energy for various polyesters

【参考文献】[1] A.Oku et al., *J. Applied Polymer Science*, **63**, 595-601 (1997)[2] Y.Asakuma et al., *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 240-245 (2009)

\*E-mail; asakuma@eng.u-hyogo.ac.jp