

結晶化処理を用いたポリブチレンテレフタレートの効率的鎖延長反応の開発

井原 誠司* 城間 弥* 山崎 慎一* 木村邦生*

Efficient Chain Extension Reaction of Poly(butylene terephthalate) by using Crystallization

Seiji IHARA*, Hisashi SHIROMA*, Shinichi YAMAZAKI*, Kunio KIMURA*

(Received November 30, 2006)

Plastics are quite important materials for not only industrial usages but also in our daily life. Many plastics are difficult to reuse because they are susceptible to UV, hydrolysis and so on leading to the reduction of molecular weight. Among them, poly(butylene terephthalate) (PBT) is a valuable materials prepared by polycondensation reaction, and PBT has the same limitation to reuse. Hence, efficient chain extension reaction for recovered PBT has been needed to improve the properties damaged by chain scission. In this study, new chain extension reaction had been examined by using crystallization as pre-treatment. Isothermal crystallization at 161°C concentrated the chain end-groups on the surface of the crystals, and chain extension reaction at 210°C, which was lower than the melting temperature of PBT, enhanced the molecular weight significantly compared with the reaction over the melting temperature. It concluded that the pre-treatment of crystallization was favorable for the efficient chain extension reaction and this result provided the new technology for the effective reuse of the plastics.

Key words: Polyester, material recycle, crystallization, chain extension reaction

1 はじめに

ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるプラスチックは、丈夫で軽く優れた耐形性と廉価であることから、身の周りで広く利用され欠くことのできないものとなっている。しかし、多くのプラスチックは耐久性を追及したために自然環境に馴染めず、炭素循環サイクルに組み込めない。よって、使用後に廃棄されるプラスチックが様々な環境問題を誘発している。社会構造の大量生産・大量消費型から持続的環型へのパラダイムシフトを迫られており、プラスチックにおいてもリサイクルシステムの構築や再資源化能の賦与が急務である。プラスチックのリサイクルシステムとして、回収後に再度成型・加工して再利用するマテリアルリサイクル、原料モノマーまで化学的に戻してから再利用するケミカルリサイクル、ならびに熱エネルギーとして利用するサーマルリサイクルがある。マテリアルリ

サイクルには、同じ用途へ利用する水平リサイクル（リユース）と低品質用途へ転用するカスケードリサイクルとがある。有機系プラスチックは使用中に紫外線、熱、水などの外部刺激によって劣化してしまい、物性が低下することから水平リサイクル性に乏しい。資源循環の観点からは、マテリアルリサイクルの中でも水平リサイクル性の向上が希求される。

汎用プラスチックの中でも、ポリエステルやナイロンに代表される縮合系プラスチックは骨格構造の多様性から多くの機能や性能を賦与することが可能であり、加えて骨格結合の加水分解性により高いケミカルリサイクル性を併せ持っている。よって、これからの持続的循環型社会を構築する上で主役となるプラスチック材料として期待される。ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート(PBT)などの身近な材料であるポリエステル樹脂は、繊維、フィルム、成形品はもとより、飲料用ボトルとしてその需要は急増している。しかし、回収されたポリエステル樹脂は上述のように紫外線や熱の影響に加え

* 岡山大学環境理工学部環境物質工学科

て、エステル結合の加水分解から分子量が低下してしまい、強度や弾性率などの力学的特性が大きく低下してしまう。よって、水平リサイクル性に乏しく改善策が希求されている。現在は、低下した力学特性を回復させるために、回収ポリエステルに鎖延長剤を加えて分子鎖末端を繋ぎ分子量を増大させる鎖延長反応が施されている^[1]。しかしながら、熔融状態での鎖延長反応においては、末端基濃度が低いことに加えて、高分子がランダムコイル鎖からなる糸球状を形成する(Fig. 1)ために末端基と鎖延長剤を効率よく反応させることが難しい。末端基を効率よく反応させるために希薄な末端基を局所的に濃縮させることが必要となる。

そこで本研究では、上記問題の解決策として、高分子の結晶構造に注目した。多くの結晶性高分子は結晶領域と非晶質領域からなり、結晶領域では分子鎖が折りたたみ鎖を形成する(Fig. 1)。その結果、高分子鎖末端は不整合性のために結晶格子欠陥となり、優先的に非晶質領域、すなわち結晶表面に排除される。結晶性高分子は等温結晶化処理を行うことでより規則正しい折りたたみ結晶を形成する。結晶化処理温度を制御することで非晶質領域を減少し、結晶表面に末端基を濃縮させることができる。表面に末端基を濃縮した結晶を調製し、結晶が融解しない条件で鎖延長剤と反応させることによって効率よく鎖延長反応が進行すると期待できる。

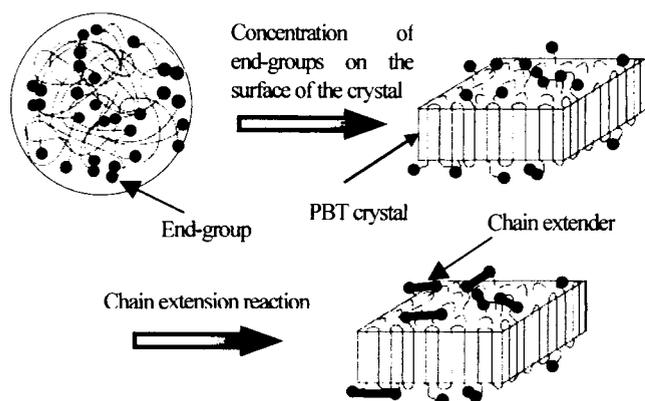


Fig. 1 Concept of efficient chain extension reaction

自動車分野において需要が拡大している結晶性ポリエステルPBTを対象とし、結晶化処理を利用した高効率鎖延長反応について検討した。

2 実験

2.1 試薬

東洋紡績株式会社製PBTを用いた。鎖延長剤として*p*-フェニレンビストプチルカルボジイミド (PPBC) を既報にしたがって合成した^[2]。

2.2 数平均分子量測定

固有粘度 $[\eta]$ は、フェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタンの混合溶媒 (体積比 60 : 40) 中30°Cで測定した。得られた $[\eta]$ を用い、下式(1)により数平均分子量 M_n を求めた^[3]。

$$[\eta] = 1.166 \times 10^{-4} M_n^{0.871} \quad (1)$$

2.3 酸価測定

PBT 0.02 g と α -クレゾール 10 ml を試験管に入れ、150°Cのオイルバスで約5分加熱しPBTを溶解した。室温まで冷却した後、フェノールレッドエタノール溶液0.1wt%を0.2ml加え、クロロホルム 10 ml を加えた。スターラーで攪拌しながら、調製したKOH 滴定溶液を用いて滴定し、全末端基に対する末端カルボキシル基の割合 (酸価) を求めた。

2.4 水酸基末端低分子量PBTの合成^[4]

絶乾した 500 ml 四つ口フラスコに乾燥させた PBT チップ 22 g と精製した *o*-ジクロロベンゼン 100 ml を加え、窒素雰囲気下攪拌しながら 180°C で還流した。PBT が完全に溶解したら 1,4-ブタンジオール 22 ml を添加し、所定時間加熱した。冷却後に得られた試料はメタノールで洗浄し、50°C で一晚減圧乾燥して両末端が水酸基の低分子量 PBT を得た。調製した試料は分子量と末端カルボキシル基濃度を測定し、末端水酸基濃度を算出した。

2.5 酸末端低分子量 PBT の合成

乾燥させた M_n 14800、末端水酸基率 75 % の低分子量 PBT 1 g と所定量の無水コハク酸をフラスコに入れ、精製したニトロベンゼン 10 ml を加えた。ピリジンを 5% 添加し、窒素雰囲気中攪拌しながら 150°C で 24 時間反応させた。反応終了、ピリジンと等モル量の酢酸を加え、メタノールとクロロホルムで十分洗浄して未反応の無水コハク酸を取り除いた。その後、一晚減圧乾燥して末端カルボキシル基 PBT を得た。

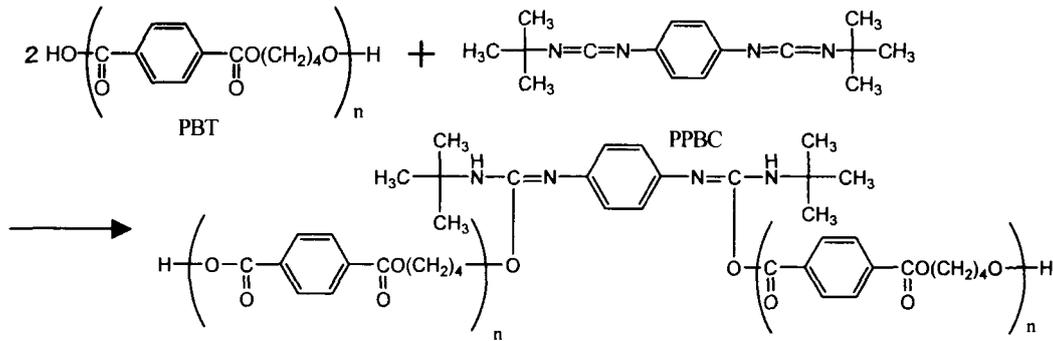
2.6 結晶化処理

パーキンエルマージャパン示差走査型熱量計 DSC-7 (DSC) を用い、PBTの融点(230°C)以上の 250°Cまで昇温させた後、10 分間熔融状態を保持した。その後、所定の温度 (150~190°C) まで 100°C/min で急冷し、60 分保持した。この試料を 10°C/min で昇熱し、結晶化による発熱ピークと結晶融解による吸熱ピークの熱量 ΔH を測定して下式(2)により結晶化度 C_H を算出した。DSC の温度プロファイルを Fig. 2 に示す。PBT 完全結晶として $\Delta H_{ms} = 145 \text{ J/g}$ を用いた^[5]。

$$C_H (\%) = (\Delta H / \Delta H_{ms}) \times 100 \quad (2)$$

2.7 鎖延長反応

一晚乾燥させた PBT 3.5 g を量り取り試験管に詰めて窒素雰囲気



Scheme 1 Chain extension reaction of PBT

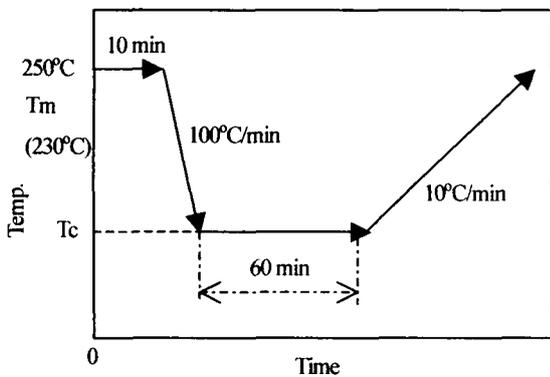


Fig. 2 DSC profile

気中 250°C で完全に融解させた。この温度で 10 分保持した後、所定の等温結晶化温度に保ってあるオイルバスに漬けて 1 時間等温結晶化した。調製した試料を試験管から取り出し、乳鉢で粉砕した。一晩乾燥させた結晶化処理 PBT3g と等モル量の PPBC を重合管に入れ、窒素雰囲気下所定の温度まで加熱し、メカニカルスラワー 300rpm で搅拌下 2 時間反応した。

3 結果と考察

回収 PBT の末端は、主に水酸基とカルボキシル基である。ポリエステル鎖延長剤としてジフェニルカーボネートやジイソシアネートなどが知られているが⁽¹⁾、ジフェニルカーボネートと PBT との反応では副生成物であるフェノールを取り除くのが困難であり、商業的に利用しにくい。また、ジイソシアートと PBT の反応では、枝分かれや架橋構造を形成してしまうため、PBT 本来の物性が変化してしまう可能性がある。そこで本研究では、これらの問題が起こらなく、かつ両末端との反応性を有している PPBC⁽²⁾ を鎖延長剤とした。PBT と PPBC との鎖延長反応を Scheme 1 に示す。PBT 末端である水酸基とカルボキシル基とでは PPBC との反応性や結晶からの排除効果に差異がある。そこで、水酸基とカルボキシル基末端の鎖延長反応に及ぼす効果を分けて検討することとした。

3.1 末端基調製

1,4-ブタンジオールとのアルコールシス反応を用いて、両末端に水酸基を有する低分子量 PBT を調製した。アルコールシス反応の結果を Table 1 に、また、反応量を変えたときの結果を Table 2 に示す。

Table 1 Results of alcoholysis reaction

Run No.	Time (min)	Mn (g/mol)	DPn	[OH] ^a (mol%)
0	-	35200	160	39
1	5	5600	25	94
2	3	11200	51	87
3	1	22500	102	79

a: Ratio of OH group to total end-groups

Table 2 Results of scale-up experiments of alcoholysis reaction^a

Run No.	Alcoholysis condition		Mn (g/mol)	DPn	[OH] ^d (mol%)
	PBT (g)	1,4-BD ^b (o-DCB) ^c (ml)			
4	45	45 (200)	14800	67	75
5	40	40 (200)	6300	29	-
6	22	22 (100)	11200	51	87

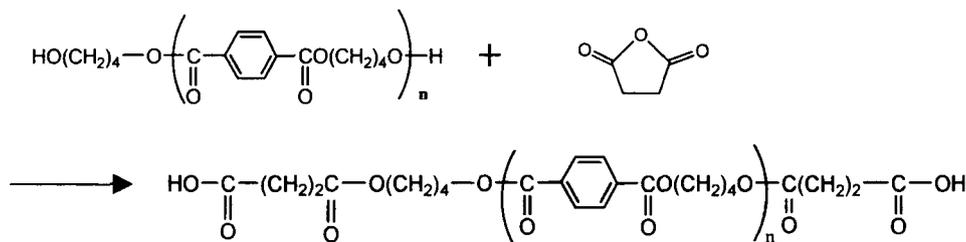
a: Reaction time was 3 min. b: 1,4-BD: 1,4-butanediol, c: o-DCB: o-dichlorobenzene, d: Ratio of OH group to total end-groups

結果より、アルコールシス反応による数平均分子量の経時変化を Fig. 3 に示す。反応時間に伴って分子量は減少し、分子量の時間依存性は下式(3)で表された。

$$\ln Mn = -3.63 \times 10^{-1} t + 10.43 \quad (3)$$

分子量と全末端基に対する水酸基の比率の関係を Fig. 4 に示す。分子量が低くなるにしたがって末端水酸基の割合が増加し、分子量 5600 で全末端基に対する水酸基の比率 [OH] が 94% となることが分かった。

分子量 14800 で全末端基に対する水酸基の比率 [OH] が 75% の PBT を用い、無水コハク酸とのアシル化反応によって酸末端の低分子量 PBT を調製した。反応式を下 Scheme 2 に示す。無水コハク酸添加量を変えて反応を行った結果を Table 3 に示す。無水コハク酸の添加量が増大するにしたがって末端に占めるカルボキシル基の比率が増加し、末端基に対して約 25 倍モルの無水



Scheme 2 Acylation reaction of PBT

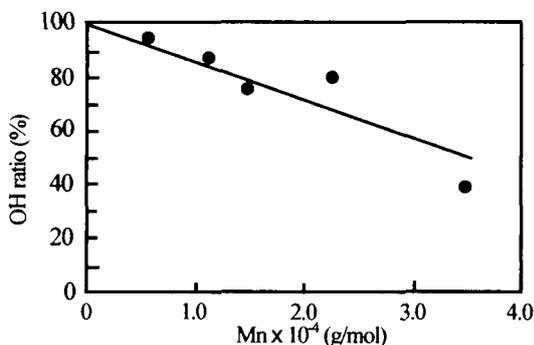


Fig. 3 Relationship between OH ratio and Mn

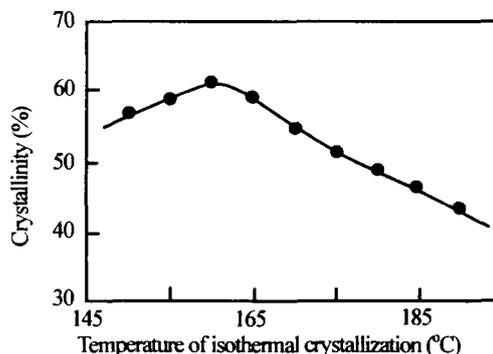


Fig. 5 Plot of crystallinity as a function of temperature of isothermal crystallization

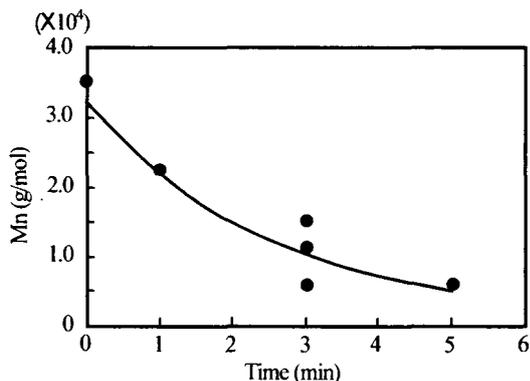


Fig. 4 Plot of Mn as a function of time

Table 3 Results of acylation reaction of PBT^a

Run No.	Molar ratio of succinic anhydride	[COOH] ^b (mol%)
17	1 : 1	50
18	1 : 5	59
19	1 : 25	97

a: Mn=14800, [OH]=75mol%

b: Ratio of carboxyl group to total end-group (%)

コハク酸を用いたときにほぼ定量的に末端がカルボキシル基となることが分かった。

3.2 鎖延長反応

まず、末端基を結晶表面に濃縮するために、分子量 11200 全末端基に対する水酸基の比率[OH]87%の低分子量PBTを用いて等温結晶化温度と結晶化度との関係調べた。結果を Fig. 5 に示す。結晶化温度の上昇に従って結晶化度は増大し 161°C で最大値 62% を示した。さらに高温で結晶化処理をすると、結晶化度は

Table 4 Results of chain extension reaction

Run No.	PBT Mn (g/mol), [OH](mol%)	Reaction temp. (°C)	Mn (g/mol)	DPn	Mn/Mn ₀ ^b
7	5600, 94%	250	10500	48	1.9
8		210	11400	52	2.0
9	6300 ^a	250	25000	114	4.0
10		210	32800	149	5.2
11	11200, 87%	250	18100	82	1.6
12		210	20600	94	1.8
13	14800, 75%	250	33300	151	2.3
14		210	42900	195	2.9
15	22500, 79%	250	27900	127	1.2
16		210	37800	172	1.7

a: not measured. b: Mn after chain extension reaction / Mn of starting PBT

Table 5 Results of chain extension reaction (Mn=6300)

Run No.	Crystallization temp. (°C)	Reaction temp. (°C)	Mn (g/mol)	DPn	Mn/Mn ₀ ^a
20	none	250	25000	114	4.0
21		230	22600	103	3.6
22		210	25900	118	4.1
23	190	210	17100	78	2.7
24	161	210	32800	149	5.2
25	161	230	27500	125	4.4

a: Mn after chain extension reaction / Mn of starting PBT

減少した。結晶化において、核生成速度は過冷却度 ΔT が大きいほど速くなる。分子の拡散は、高温ほど高分子鎖は激しく動きまわり結晶に組み込まれやすい。しかしながら、高温になる

Table 6 Results of chain extension reaction of PBT ($M_n=14800$)

Run No.	End-group (mol%)	Reaction temp. (°C)	M_n (g/mol)	DPn	M_n/M_{n_0} ^a
26	[COOH]	250	22800	104	1.5
27	=97	210	46800	213	3.2
28	[OH]=75	250	33300	151	2.3
29		210	42900	195	2.9

a: M_n after chain extension reaction / M_n of starting PBT

ほど再溶解過程が無視できなくなり、結晶の熱力学的安定性が減少する。よって、十分な ΔT であり、かつ高温な等温結晶化温度が結晶化度の最大値となり、上に凸の曲線となる。以上より、結晶化処理温度を161°Cと決定した。

本実験で用いたPBT試料では、分子量が変化しても融解温度は殆ど変化が見られないことから、鎖延長反応はすべて210°Cで行った。比較のために結晶が完全に熔融状態となる250°Cでも鎖延長反応を行った。アルコールシス反応により低分子量化させた末端水酸基比率の高いPBT ($M_n=5600, 11200, 22500, 6300, 14800$) を161°Cで結晶化処理を行った後、PPBCとの鎖延長反応を行った。結果をTable 4に示す。全てのPBT試料において210°Cで反応させたPBTの方が250°Cより分子量が高く、反応温度が低いにも関わらず反応効率が向上した。これは、PBT分子鎖の末端水酸基が結晶表面に濃縮されており、熔融状態より結晶形態を保った状態で反応させることでより効率的に鎖延長反応が起こったと推察できる。

次に、等温結晶化の効果と反応温度の影響を確認するために、分子量6300のPBTを用いて結晶化処理条件や反応温度を変えて鎖延長反応を行った。結果をTable 5に示す。等温結晶化処理温度に関しては、結晶化度が最も高い161°Cで処理した試料において最も高い分子量増加が認められた。一方190°Cで結晶化処理したものは、161°Cでの処理に比べて結晶過度が低く末端基の結晶表面への濃縮効果が低下するために分子量増加が小さいと考えられる。最も結晶化度の高い161°Cでの結晶化処理が鎖延長反応に効率的であることが確認できた。反応温度については、230°Cと250°Cに比べて210°Cで反応した方が分子量の増加が大

きいことが分かった。結晶が完全に溶解しない状態のほうがより効率的な鎖延長反応が進行することが確認できた。無水コハク酸とのアシル化反応により末端カルボキシル基比率[COOH]97%、分子量14800のPBTを用いて、同様に鎖延長反応を行った。末端水酸基比率[OH]75%、分子量14800のPBTの結果も併せてTable 6に示す。PPBCに対する反応性がカルボキシル基と水酸基とは異なり、水酸基の方が求核性が高いために反応性が高いと推察できる。しかし、カルボキシル基末端のPBTにおいても3.2倍の分子量増加が見られ、水酸基末端のPBTと同様に結晶化処理の効果が顕著に発現した。結晶表面への末端基濃縮効果が鎖延長反応を加速させることが分かった。

4 結論

末端基の化学構造に関わらず、低分子量PBTは161°Cで等温結晶化処理をして結晶表面に末端基を濃縮し、結晶が完全に融解しない210°Cで鎖延長剤と反応させると、分子量が著しく増大することが分かった。結晶化という物理現象を高分子反応に組み込むことで、効率的な鎖延長反応が可能であり、新しい高分子反応を開発することができた。

謝辞

本研究は、八雲環境科学振興財団の2005年度環境研究助成により実施した。衷心より御礼を申し上げる。

参考文献

- (1) B. Guo, C.-M. Chan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1827-1834 (1999).
- (2) Y. Iwakura, K. Noguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2383-2388 (1967).
- (3) W. F. H. Borman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2119-2126 (1978).
- (4) 関谷弓子, 岡山大学環境理工学部環境物質工学科卒業論文 (2001).
- (5) S. Cheng, R. Pan, B. Wunderlich *Macromol. Chem.*, **189**, 2443-2458 (1988).