

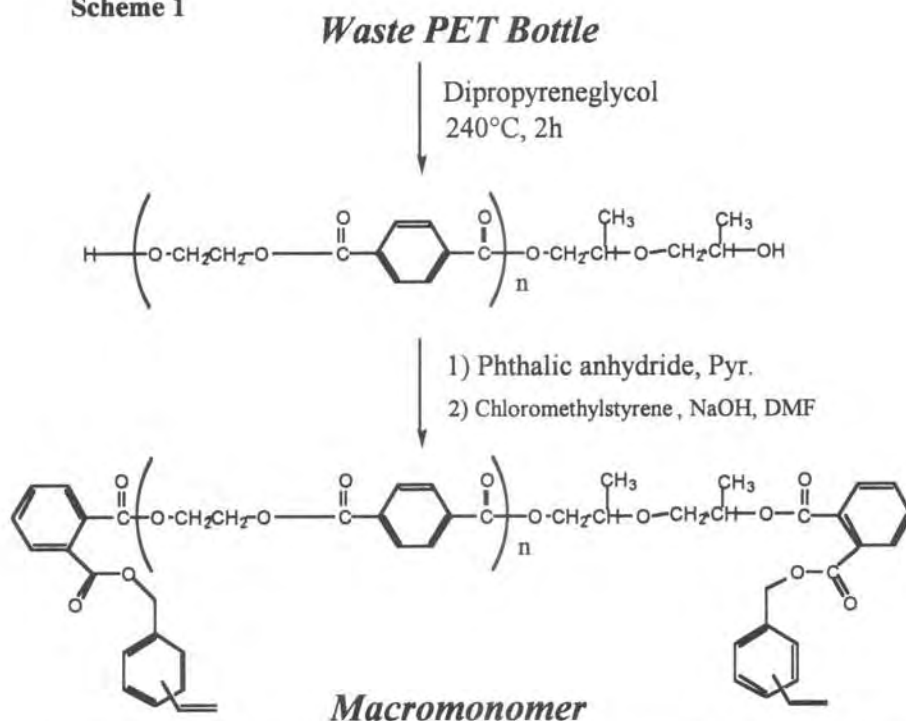
2-2

廃 PET のグリコール分解物を利用した マクロモノマー合成

(和歌山工技セ) ○森 一・久保田 静男・前田 拓也

ペットボトルは比較的にリサイクル容易なものとして、これまでにリサイクル技術に関する研究が活発に行われている。ケミカルリサイクルにおいても多くの有用な方法が開発されているが、それらの多くはモノマーへの解重合に関する技術である¹⁾。本研究では新規なケミカルリサイクル法として、これまでにあまり注目されていない PET のオリゴマーに焦点をあて、これをグリコール原料として用いたより高付加価値なマクロモノマーを合成する研究を行った。高付加価値製品へのリサイクルを行うことでケミカルリサイクルで問題となるリサイクルコストの問題を打破できるものと期待される。具体的には PET 樹脂をグリコールで分解して得られるオリゴマーのヒドロキシ基末端をフタル酸無水物と反応させ、末端をカルボン酸にし、次いで、クロロメチルスチレンと反応させ、オリゴマー末端にスチレン(ビニルベンジル基)を導入したマクロモノマーを合成する (Scheme 1)。

Scheme 1



グリコール分解は、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコールを用い、PET のエステル基に対して 1.5 当量で、240°C、2 時間の条件で行った。得られた結果を表 1 に示す。いずれのグリコールを用いた場合にも数平均分子量が 700 以下であることから、2 量体、3 量体が主な成分であることがわかる。続いて得られたオリゴマーを Pyridine 中無水フタル酸と反応させ、カルボン酸末端へと変換した。

反応性末端基の導入については溶媒、反応試薬等を種々検討した結果、DMF 中、50%水酸化ナトリウムで処理した後、クロロメチルスチレンを反応させることで²⁾、ビニルベンジル

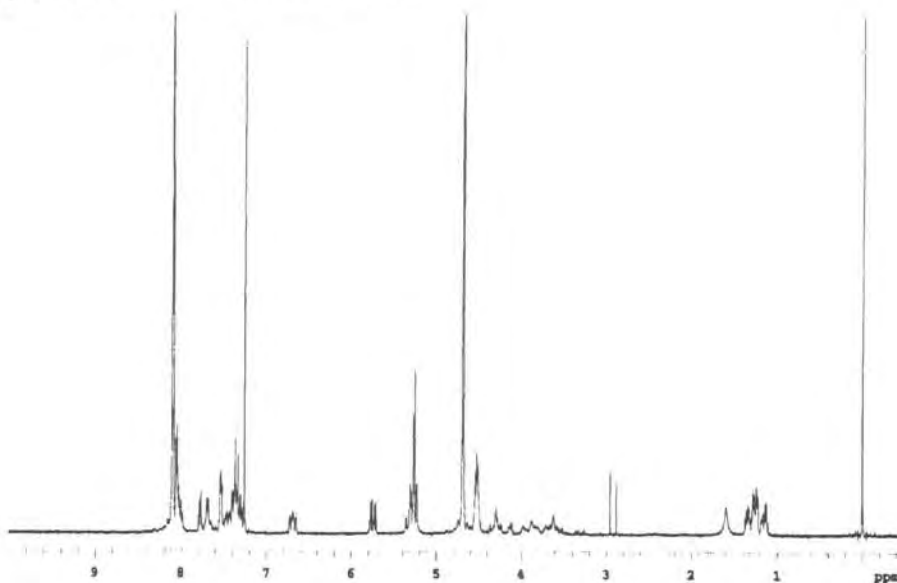
表1. グリコール分解生成物及び合成マクロモノマーデータ

Glycol	Glycolysis Products				Synthesized Macromonomers			
	酸価 ^a	OH価 ^a	Mn ^b	Mw ^b	酸価 ^a	Mn ^b	Mw ^b	Yield/% ^c
Propylene glycol	18.8	460	363	489	11.2	530	667	47
Dipropylene glycol	9.2	370	539	744	50.5	799	978	63
Tripropylene glycol	7.8	320	698	898	78.5	900	1188	51

^a mgKOH/g ^b by GPC(THF 1ml/min, 40°C, ポリスチレン標準) ^c 合成マクロモノマー(g)/フタル酸無水物との反応生成物(g) × 100

基末端を有するポリエステルマクロモノマーが得られた。合成したマクロモノマーのうち、ジプロピレングリコール分解物（メタノール洗浄により精製したもの）から合成したマクロモノマーの¹HNMRスペクトルを図1に示す。図1で4.7 ppm及び8.0 ppm付近にPET由来のシグナルが、また1.0-1.4 ppm及び3.5-4.5 ppmにジプロピレングリコール由来のシグナルが存在する。さらに5.3 ppm付近にベンジル位プロトンに由来するシグナルが、また5.7 ppm, 6.7 ppm付近にビニルプロトンに由来するシグナルが存在することから、ビニルベンジル基末端が導入されていることが解る。合成したマクロモノマーの酸価及び分子量分布の測定結果を表1に示す。いずれのグリコールを用いた場合にも酸価は若干大きいものの、数平均分子量が1000以下のポリエステルマクロモノマーが得られた。

Fig.1 合成マクロモノマーの¹HNMRスペクトル



さらに合成したマクロモノマーの利用法として、ポリエステルマクロモノマーを利用した不飽和ポリエステルの硬化について検討した。その結果、マクロモノマーの添加により通常のスチレン硬化と比べて硬化樹脂中の架橋間距離が長くなり、硬化樹脂の耐衝撃強度が大きくなった。これらの結果について、本討論会で報告する。

References

- 1) 例えば L.-C. Hu, A. Oku, E. Yamada, and K. Tomari, *Polym. J.*, **29**, 708(1997).
- 2) M. Akashi, I. Kirikihira, and N. Miyauchi, *Angew. Makromol. Chem.*, **132**, 81(1985).