

# 超・亜臨界流体を用いた PET オリゴマーの除去 Removal of PET Oligomers from PET resins with Super- and Sub-critical Fluids

稲垣 潤, ○佐々木 満, 川瀬 文雄, 平江 健誠, アルマンド・キタイン (熊本大学),  
伊藤 勝也 (東洋紡), 後藤元信 (名古屋大学)

Jun Inagaki<sup>1,2</sup>, Mitsuru Sasaki<sup>1</sup>, Fumio Kawase<sup>1</sup>, Kensei Hirae<sup>1</sup>, Armando T. Quitain<sup>1</sup>, Katsuya Ito<sup>2</sup>,  
and Motonobu Goto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Kumamoto University, <sup>2</sup> Toyobo Co., Ltd., <sup>3</sup> Nagoya University

*PET resins contain small amount of monomers and oligomers formed as byproducts during condensation polymerization of ethylene glycol and terephthalic acid. However, the presence of the byproducts on the surface causes some problems on the manufacturing process and also physical properties of the film. Here we aimed to explore suitable conditions where efficient removal of the monomers and oligomers from PET resins can be realized in sub- and supercritical fluids at various operating parameters. As the result, we found that oligomers were removed from PET resins and that degradation of PET was successfully suppressed in case of supercritical CO<sub>2</sub> extraction.*

**Key Words:** PET, PET Oligomers, Supercritical Carbon Dioxide, Hydrothermal, Semi-batch Treatment

## 1. 緒言

ポリエチレンテレフタレート (PET) は繊維やシート, 包装用, 工業用フィルムとして幅広く利用されている. PET は通常テレフタル酸とエチレングリコールより合成されるが, 同時に生成するオリゴマーや残存モノマー等の低分子量物を含有する. PET ペレットを融点以上の温度で溶融して押出すことにより非晶シートに成型し, その後に加熱延伸することで機械強度に優れた延伸フィルムを得ることができる. しかしながら, これらの製膜工程では, PET に含まれる低分子量物が製品表面に析出することで, 工程を汚染する危険性があり, また, 加熱析出オリゴマーが製品に付着することで, 製品品質で問題となる場合がある. 本研究では, PET ペレットに含まれる低分子量物を減少させ, 高品質の PET 製品を得るために, 熱水を用いた PET ペレットからのオリゴマー成分抽出試験を種々の操作条件下で行い, 本手法の妥当性について評価した.

## 2. 実験および分析

### 2. 1 試料

一般的な縮合重合法により PET-A ペレットを得た. また, その PET-A を用いた固相重合を行い, PET-B ペレットを得た. 本実験で使用した PET ペレットの性状を Table 1 に示す. 反応抽出溶媒には蒸留水または二酸化炭素を用いた.

Table 1 使用した PET 種と重量平均分子量  $M_w$

PET 種	$M_w$
PET-A	60,000
PET-B	100,000

### 2. 2 亜臨界水抽出実験

実験は Figure 1 に示す半流通式抽出装置を用いて行った. まず, PET-B ペレットを内容積 25 mL の抽出セルに 20 g 充填し, 圧力, 温度および流量が一定 (5 MPa, 423~473 K, 2 mL/min) になった時点で, 任意の時間, 溶媒を抽出セル内に流通させた. 所定時間経過後, 抽出セル内の残留物を捕集・乾燥した後, 処理後 PET として秤量した.

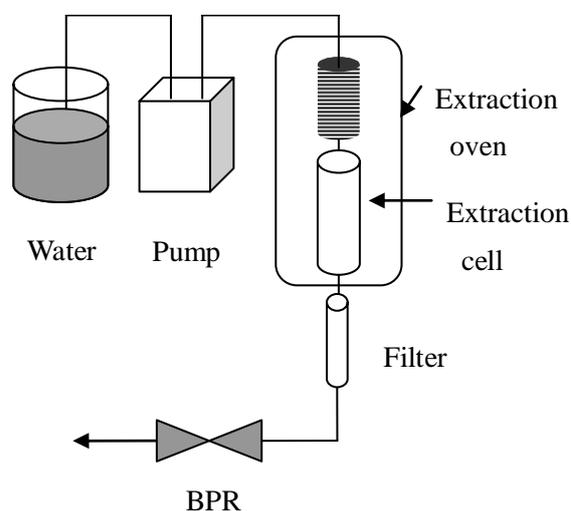


Figure 1 半流通式反応装置の概略

### 2. 3 超臨界二酸化炭素抽出実験

実験は Figure 1 に示す半流通式反応装置を用いて行った. 溶媒には二酸化炭素を用いた. 圧力, 温度および流量条件はそれぞれ 35 MPa, 423 K, 2 mL/min とし, PET-A を実験原料として用いる以外は亜臨界水反応抽出実験と同様に実施した.

### 2. 4 分析方法

未処理 PET および処理後 PET について, ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) または固有粘度 (Intrinsic viscosity; IV) により重量平均分子量  $M_w$  を換算し, HPLC を用いて PET ペレット中の低分子量物 (モノマー, オリゴマー) の含有量を決定した.

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 亜臨界水抽出実験

処理温度 423, 448 および 473 K において, PET-B を実験原料として用いた亜臨界水抽出実験を行い, PET-B に含まれる初期オリゴマー含有量 (約 5,400 ppm) が処理時間に

よってどの程度除去しうるか実験的に調査した。その結果を Figure 2 に示す。この図から、423~473 K の温度域では、本処理により PET 中のオリゴマー含有量が減少することがわかる。温度 423 K で通水時間 60 min または温度 448 K で通水時間 20 min の場合には、約 1,000 ppm のオリゴマー含有量を低減することができた。それに対し、473 K では処理時間を長くすると PET 中のオリゴマー含有量が増加した。この要因の一つとして、高温水中においてペレット中の PET 分子が加水分解し、オリゴマーが生成したためと考えることができる。実際に 473 K で PET-B 原料を亜臨界水処理すると、残存 PET の  $M_w$  は 32,500 程度にまで低下した。

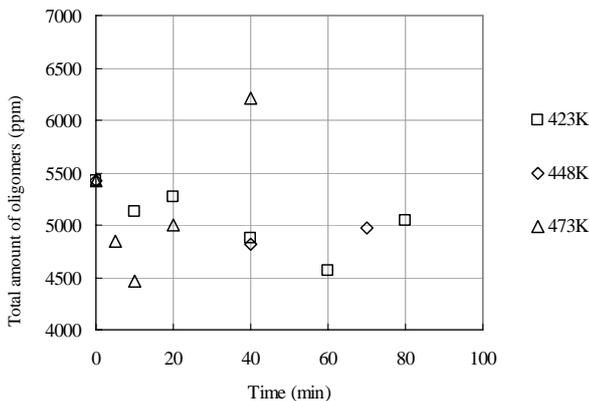


Figure 2 PET-B を用いた亜臨界水抽出における PET 中のオリゴマー含有量と温度および通水時間の関係 (圧力: 5 MPa, 流量: 2 mL/min)

### 3. 2 超臨界二酸化炭素抽出実験

処理温度 383 および 423 K において、PET-A を実験原料として用いた超臨界二酸化炭素抽出実験を行い、PET-A に含まれる初期オリゴマー含有量 (約 19,500 ppm) が処理時間によってどの程度除去しうるか実験的に調査した。その結果を Figure 3 に示す。いずれの処理温度でも、経過時間とともに、PET ペレット中のオリゴマー含有量は約 1,000 ppm 低減しうることを見出した。これは初期含有量に対して約 5.1% と低値である。この主因は、超臨界二酸化炭素へのオリゴマーおよびモノマー化合物の溶解度が低いためであると考えられる。超臨界二酸化炭素中では PET ペレット内へ二酸化炭素分子が良好に拡散しており、オリゴマーやモノマー化合物と接触していると考えられるが、それらが極性を有する比較的分子量の大きな分子であり、無極性物質である二酸化炭素への溶解性が低いため、PET 内から超臨界相へ溶出することが困難であったものと推察できる。

また、本処理における PET ペレットの  $M_w$  は、処理前と比較して差異はなく、高温長時間の実施による PET 熱分解の影響および含有水分による加水分解の影響は認められなかった。つまり、超臨界二酸化炭素中では PET 自身の低分子化が抑制できたといえる。

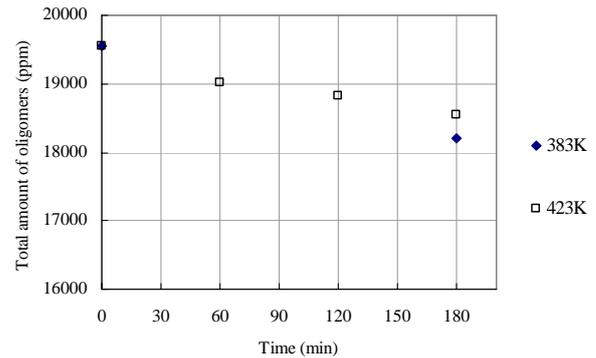


Figure 3 PET-A を用いた超臨界二酸化炭素抽出における PET 中のオリゴマー含有量と温度および流通時間の関係 (圧力: 35 MPa, 流量: 2 mL/min)

### 4. 結語

本研究では、PET ペレット中に含まれるオリゴマーやモノマーといった重合不純物を除去するために、超・亜臨界流体を利用した反応抽出法について実験的に検討を行い、次のことを明らかにした。

- (1) 亜臨界水抽出法では、温度 423 および 448 K、通水時間 20~60 min で PET ペレット中のオリゴマー含有量の約 19% を抽出除去できた。また本条件では PET 自身の  $M_w$  は低減をある程度抑制することができた。
- (2) 超臨界二酸化炭素抽出法では、温度 383 および 423 K いずれの場合も、PET の  $M_w$  は全く低減せず、かつオリゴマー含有量を低減しうることを確認できた。しかしながら、亜臨界水抽出法に比べ、オリゴマー除去率が低かった (約 5%)。

今後、本系の抽出メカニズムを解明するとともに、より効率的な PET からの重合不純物除去条件の策定を目指す。

#### 《連絡先・問合せ先》

佐々木 満  
 熊本大学大学院自然科学研究科  
 〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1  
 E-mail: [msasaki@kumamoto-u.ac.jp](mailto:msasaki@kumamoto-u.ac.jp)  
 Tel: 096-342-3666, Fax: 096-342-3665