

マイクロ波によるポリエステル合成の短時間化

マイクロ波の非熱的効果を発見!

Using microwaves to shorten polyester synthesis

Discovering the nonthermal effect of microwaves!

(エネルギー応用研究所 都市・産業技術G 機器開発T)

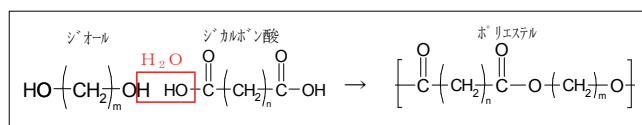
ポリエステルは、原料であるジオール(2つのアルコール基)とジカルボン酸(2つの酢酸基)をエステル重合(以下、「合成」という。)して繋ぎ合わせたプラスチックで、身の回りの素材として広く普及している。このポリエステルの製造時間をマイクロ波の非熱的効果によって短縮できる技術を開発した。本技術はプラスチック産業の材料製造工程の低温化・短時間化を実現し、省エネルギーへ大きく貢献する可能性がある。

(Machinery Development Team, Urban and Industrial Technology Group, Energy Applications Research and Development Center)

Polyester is a plastic made by using ester polymerization (hereinafter referred to as "synthesis") to combine the raw materials of diol (two hydroxyl groups) and dicarboxylic acid (two acid groups). Polyester is commonly used as a material in products for daily life. A technology for using the nonthermal effect of microwaves to shorten the manufacturing time of polyester has been developed. This new technology decreases the temperature and shortens the time of the materials manufacturing process in the plastic industry, and has the potential to significantly contribute to energy conservation.

1 背景と目的

衣服やプラスチックで多く使用されているポリエステルは、第1図に示す様に原料であるジオール(2つのアルコール基)とジカルボン酸(2つの酢酸基)を合成して生産されている。



第1図 ジオールとジカルボン酸からのエステル重合

この生産工程は、高温で24時間程度加熱して反応させている。化学メーカーでは、この反応の時間短縮や収率改善を図るため、効率の良い触媒を探している。

本研究では、マイクロ波を照射すると合成時間が速くなることが分かったので、マイクロ波出力と反応時間および平均分子量の相関関係を明らかにした。また、マイクロ波照射により、反応が早く進む仕組みを解明するため、電界効果、磁界効果を分離した合成試験を実施し、反応解析したので紹介する。

2 ポリエステル等合成試験

ア マイクロ波(マルチモード)加熱法による合成試験

第2図に示すマイクロ波(マルチモード)加熱法による加熱装置を用いて、合成試験を実施した。



第2図 マイクロ波(マルチモード)加熱法による加熱装置

イ 従来法(以下、「オイルバス」という。)による合成試験

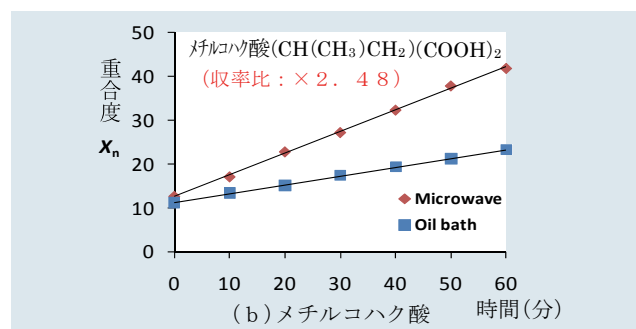
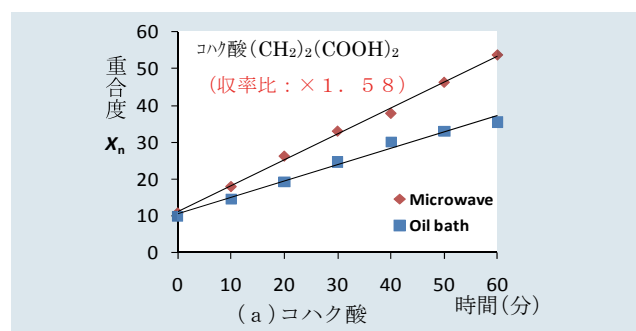
比較対象として第3図に示すオイルバスによる加熱装置を用いて、合成試験を実施した。



第3図 オイルバスによる加熱装置

ウ 各種合成試験による比較結果

第4図に各種ジカルボン酸(コハク酸、メチルコハク酸)と3-メチル-1,5-ペンタンジオール(以下、「ジオール」という。)の重合度の傾きから重合速度⁽¹⁾の比較を示



第4図 各種ジカルボン酸の合成速度の比較

す。また、オイルバスに対するマイクロ波加熱の重合速度の比率を取率比として朱書きで示した。いずれの場合についても、マイクロ波加熱により、重合速度が高まることを確認した。特に、従来製造法では合成速度の遅いメチルコハク酸を用いた場合に収率比で2.48倍の高速化が確認できた。

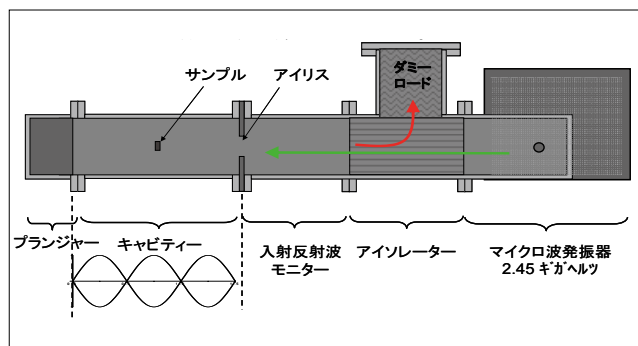
次に、ポリ乳酸という植物由来のプラスチックについても、マイクロ波加熱法による合成を実施した。その結果を第1表に示す。平均分子量が多くなる条件は、マイクロ波出力300Wのときであることが分かった。

第1表 マイクロ波(マルチモード)加熱法によるポリ乳酸の合

| マイクロ波出力 マルチモード | 時間 (h) | 数平均 分子量 ($\times 10^3$) | 重量平均 分子量 ($\times 10^3$) | ピークトップ 分子量 ($\times 10^3$) |
|-------------------|-----------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 100W | 6 | - | - | - |
| 200W | 6 | 1.4 | 2.7 | 2.4 |
| 250W | 6 | 1.5 | 3.1 | 2.1 |
| 300W | 6 | 4.4 | 11.6 | 10.6 |

3 マイクロ波(シングルモード)加熱法による反応解析

マイクロ波加熱法の合成を解析するため、第5図に示すマイクロ波(シングルモード)加熱法による加熱装置を用いて反応容器内に40dBの定在波を現出させ、ポリ乳酸というポリエステル合成反応について電界および磁界強度を分離してマイクロ波による加熱試験⁽²⁾を実施した。電場・磁場照射によるポリ乳酸の合成結果を第2表に示す。



第5図 マイクロ波(シングルモード)加熱法による加熱装置の構成イメージ

平均分子量が多くなる条件は、電界照射50Wのときであることが分かった。同等のポリ乳酸を得るには、マルチモードの場合300W必要であったため、シングルモードは、1/6の省電力になることが分かる。

マイクロ波加熱方式では、強電界が反転する空間において、顕著に合成反応が促進されることが分かった。マイクロ波は分子の回転運動エネルギーを与えるため、ア

イリングの式による反応速度論⁽³⁾を用いて解析したところ、頻度因子や活性化エントロピー項に影響を与えて活性化エネルギーを低減し、反応を促進していることが分かった。

第2表 電場・磁場照射によるポリ乳酸の合成

| 照射方法 | 時間 (h) | 数平均 分子量 ($\times 10^3$) | 重量平均 分子量 ($\times 10^3$) | ピークトップ 分子量 ($\times 10^3$) |
|---------|-----------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 電場 30W | 6 | 1.3 | 2.0 | 2.0 |
| 電場 50W | 6 | 4.3 | 12.6 | 12.4 |
| 電場 80W | 6 | 3.8 | 10.7 | 11.2 |
| 電場 100W | 6 | 4.4 | 11.3 | 9.2 |
| 磁場 50W | 6 | 3.1 | 9.5 | 10.5 |
| 磁場 80W | 6 | 1.8 | 4.0 | 3.8 |
| 磁場 100W | 6 | 1.5 | 2.9 | 2.1 |

4 研究成果

各種ジカルボン酸とジオールを原料としてマイクロ波加熱による合成試験において反応時間短縮を確認した。

オイルバスとマルチモードによるマイクロ波加熱法を比較した場合、メチルコハク酸で2.48倍の高速化を確認した。

シングルモードによるマイクロ波加熱を実施した場合、マルチモードによる方式に比べて1/6の省電力になることを確認した。

5 今後の展開

シングルモードによるマイクロ波加熱装置を用いて、マイクロ波を電気成分と磁気成分に分離して、各成分がポリ乳酸合成に与える影響を調査した結果、電気成分が化学反応の促進に、より有効であることを解明した。

今後は、プラスチック業界の生産プロセスへの実用化に向けて、本技術で合成したプラスチック材料の物性評価および大型化への課題について検討していきたい。

参考文献

- (1) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 3334.
- (2) 山田、高須、河村：「ディーンスターク法によるポリ乳酸合成における非熱的なマイクロ波の電界効果について」イギリス王立協会 (2014.6.16)
- (3) 山田、高須、河村：「カプロラク톤の開環重合における熱力学的観点からの運動エネルギーとマイクロ波の効果について」第13回高分子環太平洋国際会議 (2013.11.17)



執筆者/河村和彦