

Environment Research and Technology Development Fund

## 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

3RF-2001 高防汚性と易原料化とを兼備する双性イオン型PETの開発  
(JPMEERF20203R01)

令和2年度～令和4年度

Development of Zwitterionic Poly(ethylene terephthalate)-derivatives That Have Antifouling and Facile Recycling Properties

〈研究代表機関〉  
学校法人関西大学

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和5年5月

## 目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに (研究背景等)	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 高防汚性と易原料化とを兼備する双性イオン型PETの開発 (学校法人関西大学)	12
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	24
IV. 英文Abstract	26

## I. 成果の概要

課題名 3RF-2001 高防汚性と易原料化とを兼備する双性イオン型PETの開発  
課題代表者名 河村 暁文 (関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科 准教授)

重点課題 主：【重点課題11】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発  
副：【重点課題 4】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) (3-1) 持続可能な資源生産性の長期目標の設定と達成シナリオの開発に関する研究

研究実施期間 令和2年度～令和4年度

### 研究経費

14,580千円 (合計額)

(各年度の内訳：令和2年度：4,860千円、令和3年度：4,860千円、令和4年度：4,860千円)

### 研究体制

他のサブテーマはない

### 研究協力機関

研究協力機関はない。

本研究のキーワード 双性イオンポリマー、ポリエステル、撥油性、撥油性コーティング剤、易解体性接着剤、ケミカルリサイクル

## 1. はじめに (研究背景等)

循環型社会形成の推進を目的として、ポリエチレンテレフタレート (PET) やナイロン、ポリスチレンなどのプラスチック類を成形加工前のポリマー原料、もしくはモノマーにまで分解することで新たなプラスチックへと再生するケミカルリサイクル技術が着目されている。その主な要件は①原料ポリマーもしくはモノマーに容易に分解可能であること、②油などの付着物を容易に洗浄・除去できること、③用途に適した機械強度を有することである。

このような要件に対して、1分子内に正電荷と負電荷を併せ持つ双性イオンポリマーに着目した。双性イオンポリマーは優れたアンチファウリング特性、低摩擦性、撥油性を有している。このような特徴から、現在、双性イオンポリマーに関する研究開発は、人工心臓や人工関節などに注力されている。また、双性イオンポリマーの撥油性により、防汚性に優れたプラスチックや皮脂汚れが少ない繊維などへの展開が期待できる。このような双性イオンポリマーのうち、ポリスルホベタインは、低イオン強度環境下では水に溶解せず、イオン強度の上昇とともに水溶性が増加する特徴を有している。またポリスルホベタインは、双極子-双極子相互作用により、水中において分子鎖間に強い引力が生じ接着挙動を示す。このような特徴から、ポリスルホベタインの高イオン強度環境下における高い水溶性は、イオン強度差を利用した低エネルギーで再生可能なプラスチック材料への展開も期待できる。このように、双性イオン

ポリマーは低環境負荷材料としての潜在性を有しているが、これらの展開はほとんど着目されていない。

一方、われわれはこれまでに、双性イオンポリマーの溶解性に着目して、新規界面活性剤に関する研究を進めてきた。この知見を活かして、本研究では、双性イオンポリマーの環境分野への展開を開拓すべく、汎用プラスチックであるポリエステルに双性イオン構造を導入した双性イオン型ポリエステルを設計・合成する。この新規プラスチック材料は、①高イオン強度環境下における水溶化を利用した易再生化、②双性イオン構造に起因する撥油性による易洗浄、③スルホベタイン間に生じる双極子-双極子相互作用によるポリエステルの機械強度の低下の抑制が期待できる（図-0.1）。

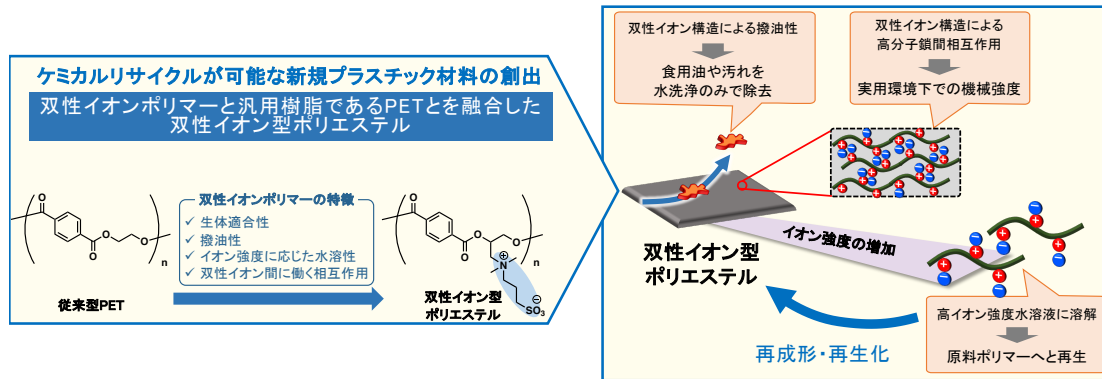


図-0.1. 本研究で提案する双性イオン型ポリエステルの概略図

## 2. 研究開発目的

本研究では、ケミカルリサイクルが可能な新規プラスチック材料の創出を目指し、双性イオンポリマーと汎用樹脂であるPETとを融合した双性イオン型ポリエステルの合成法の確立と、易洗浄特性と再生化を鑑みた分子設計の最適化を行い、基盤技術を確認する。さらには高機械強度化とコーティング性をはじめとした成形性などを検討し、実用化に向けた課題を明確化し、資源循環・環境問題の解決に資するシーズ技術を確認する。

## 3. 研究目標

全体目標	<p>本研究では、高イオン強度環境下における水溶性や撥油性などの双性イオンポリマーの特性を活用して、高イオン強度水溶液による処理で成形加工前のポリマー状態に再生可能で、水による洗浄のみで油などの付着物を容易に除去できる双性イオン構造を有するPETをはじめとした双性イオン型ポリエステルを開発する。研究期間内に以下の目標値の達成を試みる。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 実用的なイオン強度（100 mM 以下）における耐久性</li> <li>・ 高イオン強度（0.7 M 以上）における溶解性</li> <li>・ 良好な撥油性（水中接触角：100° 以上）</li> <li>・ 既存の PET と同等の機械強度（引っ張り強さ：1200 kg/cm<sup>2</sup>程度、引っ張り弾性率：3.2～4.2×10<sup>4</sup> kg/cm<sup>2</sup>程度）</li> </ul> <p>上記の目標の達成と実用化に向けた課題を抽出し、資源循環社会の形成のためのプラスチック戦略に寄与するシーズ技術を確認する。</p>
サブテーマ1	高防汚性と易原料化とを兼備する双性イオン型PETの開発
サブテーマリーダー/所属機関	河村 暁文/関西大学
目標	本課題はサブテーマが1つのため、全体目標と同一である。

## 4. 研究開発内容

本研究では、ケミカルリサイクルが可能な新規プラスチック材料の創出を目指し、双性イオンポリマーと汎用樹脂であるPETとを融合した双性イオン型ポリエステル創出を試みた。これにあたって、以下の項目について検討を進めた。

### (1) 双性イオン型ポリエステル合成法の確立

モノマーとなる両末端にヒドロキシ基を有する化合物（ジオール）の選定ならびにポリマーの合成方法について検討した。

### (2) 双性イオン型ポリエステルの諸物性の評価

得られた双性イオン型ポリエステルのガラス転移点や融点を示差走査熱量測定（DSC）により、熱分解点を熱重量分析（TGA）により評価した。この際、双性イオン型ポリエステル中に含まれる残存3級アミノ基のイオン化状態と熱物性および水に対する溶解性についても評価した。

### (3) 双性イオン型ポリエステルの構造と撥油性との相関

シリコンウエハ上に双性イオン型ポリエステル薄膜を調製し、双性イオン型ポリエステルの双性イオン構造の導入率と撥油性との相関について検討した。また、モデルの油污れとしてラー油を用いて、水のみによるラー油の洗浄除去について評価した。

### (4) 双性イオン型ポリエステルのコーティング剤としての検討

双性イオン型ポリエステルをPET基材上に塗布し、この表面での撥油性と、酸性水溶液による双性イオン型ポリエステルコーティング膜の除去について検討した。

### (5) 双性イオン型ポリエステルの易解体性接着剤としての検討

双性イオン構造の導入率と接着強度との相関を評価した。また、双性イオン型ポリエステルに残存している3級アミノ基のイオン化による水溶性の増加を利用して、酸性水溶液中における接着基材の解体についても評価した。

## 5. 研究成果

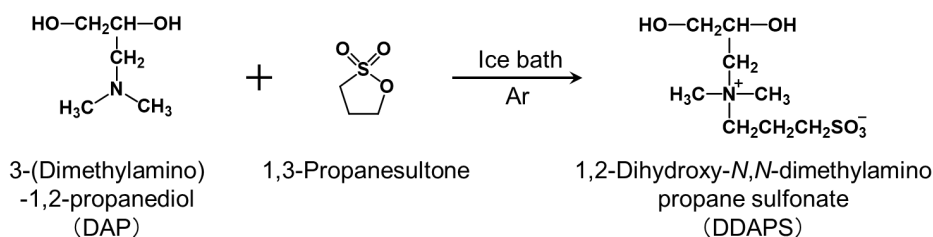
### 5-1. 成果の概要

#### (1) 双性イオン型ポリエステル合成法の確立

双性イオン型ポリエステルの合成におけるモノマー前駆体として、3級アミノ基を有するジオールが挙げられる。このようなジオールとして、非対称型ジオールである3-(Dimethylamino)-1,2-propanediolや対称型ジオールである2,2'-Methyliminodiethanolが市販されている。これらのジオールへの双性イオン構造の導入を試みた（図-0.2）。その結果、いずれのジオールに対しても双性イオン構造を導入できることがわかった。

次に、双性イオン型ポリエステルを得るために、双性イオン構造を導入したジオールとテレフタル酸クロリドとの重縮合による方法（直接重合法）と3級アミノ基を有するジオールとテレフタル酸クロリドとの重縮合により得られたポリエステルに双性イオン構造を導入する方法（ポスト重合法）を検討した（図-0.3）。その結果、直接重合法である双性イオン構造を導入したジオールを用いたポリエステルの合成はモノマーが溶解する溶媒が大きく制限されるため、溶液重合による合成は非常に困難であることがわかった。一方、3級アミノ基を有するポリエステルを合成して、これに双性イオン構造を導入する手法（ポスト重合法）によって双性イオン型ポリエステルを得ることに成功した。また、双性イオン構造の導入率を0～98%まで、自在に制御できることがわかった。以上の検討により、対称型ジオールを用いて、ポスト重合法を適用することにより、双性イオン型ポリエステルが得られることが明らかになった。

(a)



(b)

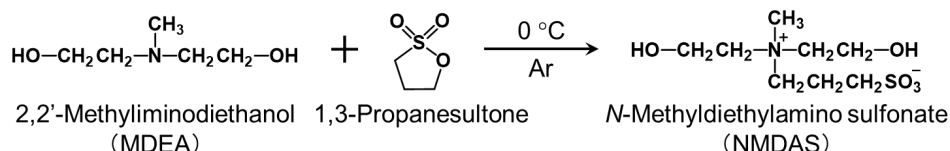


図-0.2. 3級アミノ基を有するジオールへの双性イオン構造の導入戦略. (a) 非対称ジオール、(b) 対称ジオール

### 戦略1. ポリエステルを合成してから双性イオン構造を導入する



### 戦略2. 双性イオンジオールを合成してから、ポリエステルを合成する

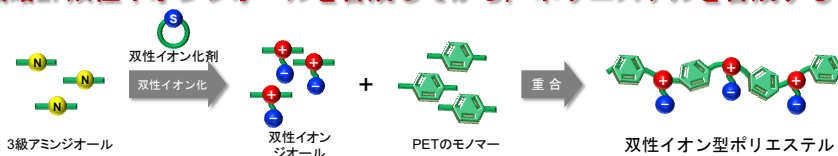


図-0.3. 双性イオン型ポリエステルの合成戦略

## (2) 双性イオン型ポリエステルの諸物性の評価

表-0.1には、双性イオン型ポリエステルの熱物性をDSCおよびTGA測定により得られたガラス転移点、融点および5%重量減少温度を示した。残存しているアミノ基が4級アンモニウム塩となっている双性イオン型ポリエステルのガラス転移点は双性イオン導入率の増加にともない低下し、0~180℃の範囲内で融点は見られないことがわかった。一方、残存しているアミノ基が3級アミノ基となっている双性イオン型ポリエステルは、いずれの双性イオン導入率においても約115℃に融点を有し、0~180℃の範囲内でガラス転移点は見られなかった。これらの結果より、得られたポリマーは双性イオン導入率や3級アミンのイオン化状態により熱的性質が変化することがわかった。また、5%重量減少温度も双性イオン導入率および3級アミンのイオン化状態により変化することがわかった。残存しているアミノ基が4級アンモニウム塩となっている双性イオン型ポリエステルの5%重量減少温度は双性イオン導入率の増加にともない上昇するが、残存しているアミノ基を3級アミノ基とすることにより5%重量減少温度が低下することがわかった。また、双性イオン導入率が高くなるにつれて5%重量減少温度の差が小さくなることがわかった。残存しているアミノ基が3級アミノ基の双性イオン型ポリエステルの5%重量減少温度は210~245℃、融点は約115℃であり、融点と分解温度は十分に離れているため、熔融状態での加工において熱分解のリスクは少ないと考えられる。

次に、双性イオン型ポリエステルの溶解性について評価した。表-0.2には、合成した双性イオン型

表-0.1. 双性イオン型ポリエステル熱物性の熱物性

アミノ基の状態	双性イオン導入率 (%)	ガラス転移点 (°C)	融点 (°C)	5%重量減少温度 (°C)
4級アンモニウム塩	0	102	-	195
	20	83	-	200
	56	66	-	200
	68	46	-	200
	83	18	-	205
	98	-	-	210
3級アミノ基	0	-	114	245
	20	-	114	245
	56	-	115	235
	68	-	115	235
	83	-	115	220
	98	-	113	210

表-0.2. 双性イオン型ポリエステルの塩化ナトリウム水溶液への溶解性

アミノ基の状態	双性イオン導入率 (%)	塩化ナトリウム水溶液の濃度		
		0 M	1 M	2 M
4級アンモニウム塩	0	○	×	×
	20	○	×	×
	56	○	×	×
	68	○	×	×
	83	○	×	×
	98	○	○	×
3級アミノ基	0	×	×	×
	20	×	×	×
	56	×	×	×
	68	×	×	×
	83	×	×	×
	98	×	×	×

○：溶解，×：溶解せず

ポリエステルの塩化ナトリウム水溶液への溶解性をまとめた。残存しているアミノ基が4級アンモニウム塩となっている双性イオン型ポリエステルは水に溶解した。一方、1 M塩化ナトリウム水溶液中においては、双性イオン導入率が20~83%のPDSBTは白濁して溶解しなかったのに対して、双性イオン導入率が98%のものは溶解した。2 M塩化ナトリウム水溶液では全てのポリマーが白濁し、溶解しないことがわかった。一方、残存しているアミノ基を中和して4級アンモニウム塩から3級アミノ基に変換した双性イオン型ポリエステルは水にも塩化ナトリウム水溶液にも溶解しなかった。これらのことから3級アミノのイオン化状態および双性イオン導入率により双性イオン型ポリエステルの水溶性が変化することがわかった。

### (3) 双性イオン型ポリエステルの構造と撥油特性との相関

双性イオン型ポリエステル薄膜に対する水、ヘキサデカン、水中での空気滴および水中でのヘキサデカンの接触角の画像を図-0.4に示した。図より、双性イオン導入率0~68%においては双性イオ

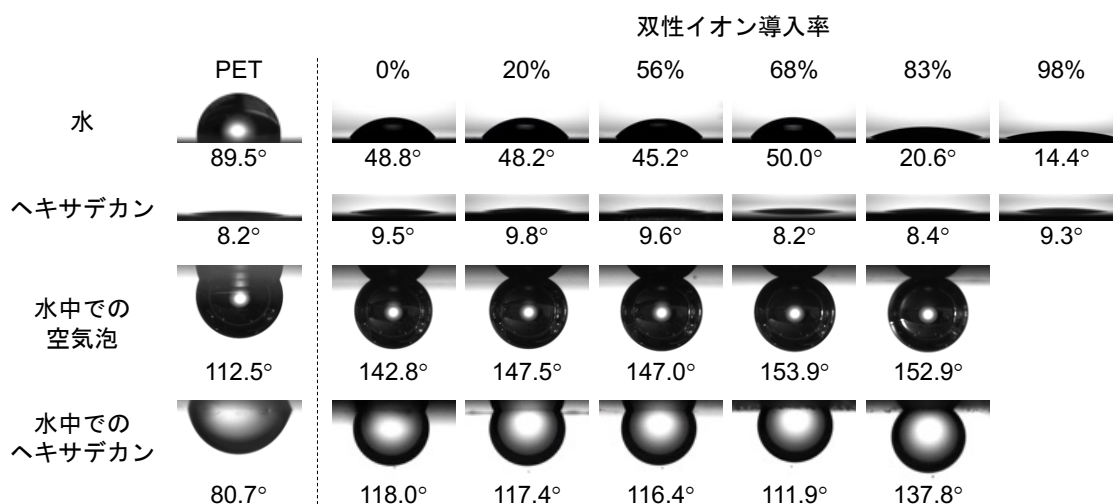


図-0.4. 双性イオン型ポリエステル薄膜の接触角

ン導入率の増加にともなう水の接触角の変化はあまり見られないことがわかった。しかし、双性イオン導入率83および98%において接触角は急激に低下することがわかった。一方、ヘキサデカンの接触角は双性イオン導入率の増加によっても変化せず、すべての双性イオン導入率において接触角が非常に小さいことがわかった。空気の水中接触角は双性イオン導入率の増加にともない増大していることがわかる。また、双性イオン導入率98%において空気滴を膜表面に接触させても吸着しないことがわかった。これより双性イオン導入率の増加にともない水中撥油性が向上することがわかった。一方、ヘキサデカンの水中接触角では、空気中での水の接触角と同様に双性イオン導入率0～68%においては双性イオン導入率の増加にともなう接触角の変化はあまり見られず、双性イオン導入率83%において接触角が著しく上昇することがわかった。また水中での空気滴と同様に、ヘキサデカンは双性イオン導入率98%の双性イオン型ポリエステル薄膜に吸着しないことがわかった。

双性イオン導入率83%以上において双性イオン型ポリエステルは、空気中での水の接触角が大きく減少し、水中でのヘキサデカンの接触角が大きく増加した、水によるラー油の洗浄除去について検討した。図-0.5には、双性イオン型ポリエステル薄膜上に滴下したラー油を水により洗浄した際の写真を示した。双性イオン導入率83および98%の双性イオン型ポリエステルはラー油をはじいている様子が見られる。また、水により洗い流すことによりわずかに吸着していたラー油も除去できることがわかった。これらの結果より、高い双性イオン導入率を有する双性イオン型ポリエステル薄膜は優れた水中撥油性を示すことが確認できた。

• 双性イオン導入率83%



• 双性イオン導入率98%



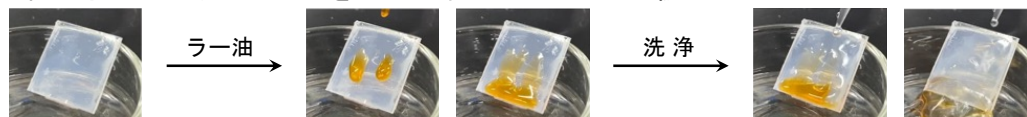
図-0.5. 双性イオン型ポリエステル薄膜上に滴下したラー油の水による洗浄除去

(4) 双性イオン型ポリエステルのコーティング剤としての検討

双性イオン型ポリエステルのコーティング剤としての展開を考え、双性イオン導入率83%の双性イオン型ポリエステルをPET基板上にコーティングした。この双性イオン型ポリエステルコーティングPETの防汚性を評価し、その後酸処理により双性イオン型ポリエステル薄膜を除去し、そのリ



• 双性イオン型ポリエステルをコーティングしたPET基板



• 双性イオン型ポリエステルコーティングを塩酸により除去したPET基板

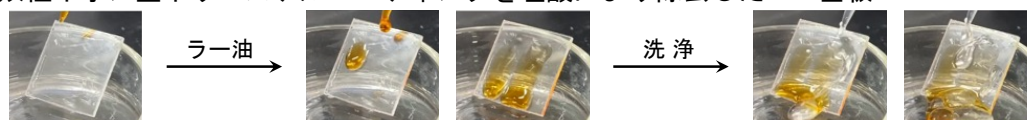


図-0.6. 双性イオン型ポリエステルをコーティングした PET 基板上に滴下したラー油の水による洗浄除去

サイクル性を評価した。図-0.6にはPET基板上にコーティングした双性イオン型ポリエステル薄膜を水に浸漬させた後、ラー油を垂らした際の様子および酸処理により双性イオン型ポリエステル薄膜を除去したPET基板にラー油を垂らした際の様子を示した。PET表面の双性イオン型ポリエステル薄膜は水のみによる洗浄により油を洗い流すことができることがわかった。続いて、0.1 M 塩酸を用いてPET基板を洗浄すると、基板表面で白く見えていた双性イオン型ポリエステル薄膜が除去される様子が見られた。双性イオン型ポリエステル薄膜を除去したPET基板にラー油を垂らし水で洗浄するとPET基板に吸着した油が水をはじき、洗浄できないことがわかった。

また、双性イオン型ポリエステルのケミカルリサイクル性を検討するために、ホットプレスにより作製した双性イオン型ポリエステルフィルム（双性イオン導入率: 0, 56, 98%）のアルカリ処理による解重合を評価した（図-0.7）。図より双性イオン導入率が0および56%の双性イオン型ポリエステルフィルムは基板の形を維持しながら分解し、120時間経過後も基板が少し残存しているのに対し、双性イオン導入率98%の双性イオン型ポリエステルフィルムは、24時間後には膨潤して基板が崩壊している様子が見られ、48時間後にはほとんど消失していることがわかった。これらの結果より、双性イオン導入率の増加にともなって加水分解速度が増加することがわかった。

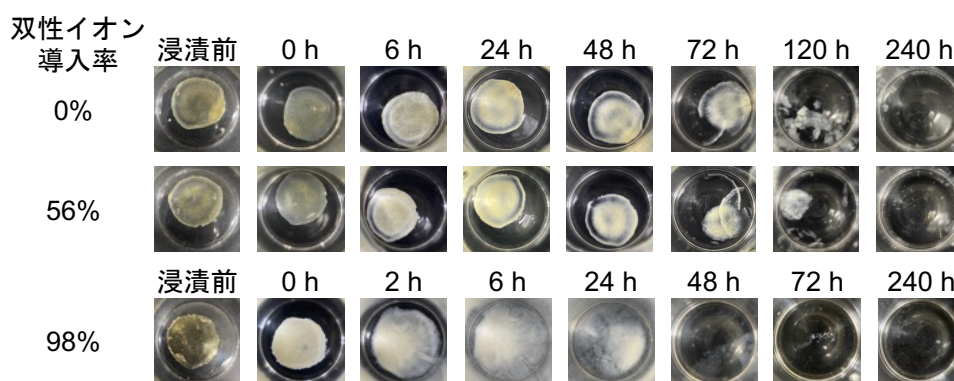


図-0.7. 双性イオン型ポリエステルフィルムの解重合

### (5) 双性イオン型ポリエステルの易解体性接着剤としての検討

引張せん断試験により双性イオン型ポリエステルを用いて接着したポリカーボネート試験片の接着強度を測定した（図-0.8）。双性イオン導入率の増加にともない接着強度が上昇する傾向にあり、双性イオン導入率83%において最大の接着強度を示すことがわかった。しかし、双性イオン導入率98%において接着強度が低下することがわかった。試験後の接着面を観察すると双性イオン導入率0~83%においてはすべての面に双性イオン型ポリエステルが付着しており、凝集破壊であった。一方、双性イオン導入率98%においては部分的に界面破壊となっているところが見られた。また、最大の接着強度を示した双性イオン導入率83%の双性イオン型ポリエステルの接着強度は、市販のエポキシ接着剤とほぼ同等であることがわかった。

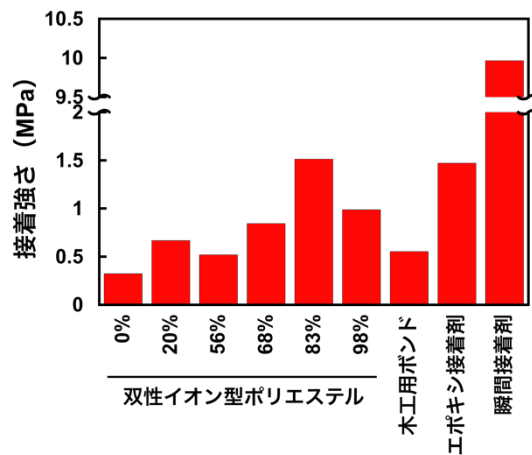


図-0.8. 双性イオン型ポリエステルによって接着したポリカーボネート基板の接着強度

次に、酸性条件下において、双性イオン型ポリエステルにより接着したポリカーボネート基板の剥離を試みた。双性イオン導入率0および83%の双性イオン型ポリエステルを用いた接着基板の純水および0.1 M HCl水溶液中での接着剥離の様子を図-0.9に示した。双性イオン導入率0%のポリエステルを用いた接着基板において、純水中では変化が見られず、0.1 M HCl水溶液中では徐々に溶液が浸潤し、31時間後に剥離した。一方、双性イオン導入率83%の双性イオン型ポリエステルを用いた接着基板では、純水中において接着部周囲の双性イオン型ポリエステルが膨潤し、0.1 M HCl水溶液中では徐々に溶液が浸潤し、12.1時間後に剥離した。これらの結果より、双性イオン型ポリエステルの接着剤として用いた接着基板は酸性条件下で容易に剥離できることがわかった。

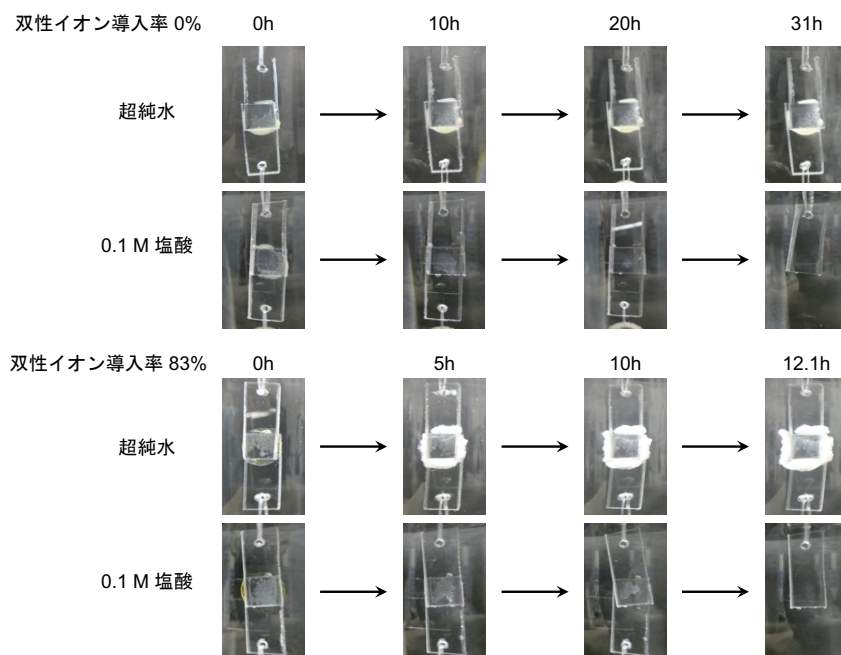


図-0.9. 双性イオン型ポリエステルによって接着したポリカーボネート基板の酸性水溶液による解体

## 5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政等が活用することが見込まれる成果>

双性イオン型ポリエステルコーティング剤としての展開の可能性を見出し、PET基板表面にコーティングすることにより、油污れを水のみで簡単に洗浄できることを見出した。また、PET基材表面にコーティングされた双性イオン型ポリエステルは酸性水溶液に浸漬することにより簡単に除去できることを見出した。これにより、さまざまなプラスチック基材表面に撥油性を付与することができるだけでなく、原料の基材を簡単に再生可能である。図-0.10のように双性イオン型ポリエステルの防汚性コーティング剤としての社会実装が考えられる。プラスチックやステンレスなどの基材上に双性イオン型ポリエステルを塗布して双性イオン型コーティング膜を成膜する。これにより油污れなどの付着を抑制するとともに付着した油污れは水のみにより簡便に洗浄除去が可能である。使用が終わった際にはコーティング基板を酸性水溶液に浸漬させることによりコーティング膜を溶解除去できる。双性イオン型ポリエステルコーティングを除去することにより表面が清浄な基材を得ることができこれを材料としてリサイクルすることができる。さらに酸性水溶液によって溶解除去した双性イオン型ポリエステルは水溶液のpHを上げて塩基性にするにより双性イオン型ポリエステルが溶解しなくなり固体として沈殿する。これを回収することにより双性イオン型ポリエステルを再利用することが可能になる。また、双性イオン型ポリエステルでは、PETと比較してはるかに温和なアルカリ条件において解重合できることから、低エネルギーでモノマーに戻すことができるため、ケミカルリサイクルとしての再生量向上への寄与も期待できる。また、双性イオン型ポリエステルは易解体性接着剤としての可能性も見出しており、解体による素材の再生が容易になる。これらの再生プロセスは非常に簡便なプロセスであり、大規模な設備および施設を要せず、低エネルギーにてプラスチックの再生が可能になるため、CO<sub>2</sub>排出量の削減にも貢献できる。地域の小規模施設での処理が可能であり、プラスチックの再生利用の促進を可能とする新たな材料技術シーズとなる。

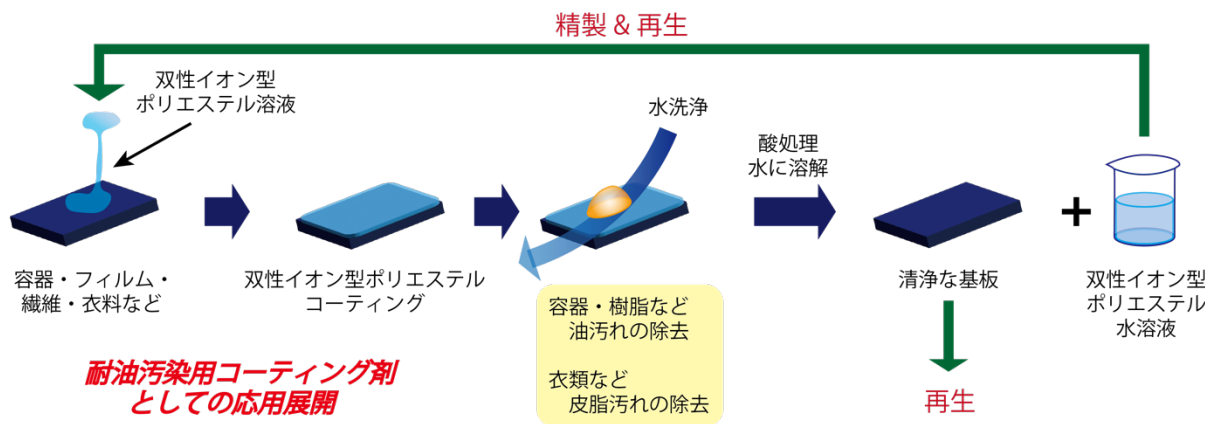


図-0.10. 双性イオン型ポリエステルの社会実装に向けたコンセプト

### 5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
本研究では、高イオン強度環境下における水溶性や撥油性などの双性イオンポリマーの特性を活用して、高イオン強度水溶液による処理で成形加工前のポリマー状態に再生可能で、水による洗浄のみで油などの付着物を容易に除去できる双性イオン構造を有するPETをはじめとした双性イオン型ポリエステルを開発する。研究期間内に以下の	<p><u>目標を上回る成果をあげた。</u></p> <p>① <b>双性イオン型ポリエステルの骨格ならびに合成ルートの確立に成功</b></p> <p>一般に、新規な構造を有する高分子を設計して効率的な合成ルートを確立するためには、非常に多くの時間を要するが、アドバイザーボードの先</p>

<p>目標値の達成を試みる。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 実用的なイオン強度（100 mM以下）における耐久性</li> <li>・ 高イオン強度（0.7 M以上）における溶解性</li> <li>・ 良好な撥油性（水中接触角：100° 以上）</li> <li>・ 既存のPETと同等の機械強度（引っ張り強さ：1200 kg/cm<sup>2</sup>程度、引っ張り弾性率：3.2～4.2×10<sup>4</sup> kg/cm<sup>2</sup>程度）</li> </ul> <p>上記の目標の達成と実用化に向けた課題を抽出し、資源循環社会の形成のためのプラスチック戦略に寄与するシーズ技術を確立する。</p>	<p>生方の支援を得て、短期間に確立することができた。</p> <p><b>② 双性イオン型ポリエステル表面の油汚れを水洗浄のみで除去することに成功</b></p> <p>双性イオン型ポリエステルの分子骨格を詳細に検討した結果、優れた撥油性を示す双性イオン型ポリエステルの分子骨格を発見した。<u>この双性イオン型ポリエステルの水中接触角は約140°であり目標値を達成した。</u>また、双性イオン型ポリエステル薄膜上のラー油を水洗浄のみで除去できることを明らかにした。</p> <p><b>③ 双性イオン型ポリエステルのPET基材表面へのコーティング剤としての展開方針を確立</b></p> <p>双性イオン型ポリエステルをPET基材表面にコーティングすることに成功した。<u>双性イオン型ポリエステルは、残存アミノ基が3級アミノ基の状態では水に溶解せず、実用的なイオン強度（100 mM以下）における耐久性があり、目標値を達成した。</u>また、PET基材にコーティングした双性イオン型ポリエステルは、酸性水溶液中において基材から溶解除去できることを明らかにした。0.7 M以下のイオン強度環境下において溶解しているが、酸処理をしないと溶解しないことから、<u>実用的な環境外での水溶解性を可能にしたため、目標を達成したといってもよい。</u>また、双性イオン型ポリエステル単体での機械強度については改善の余地があるが、PET表面にコーティングできたことから、<u>PETと同等の機械強度を持つ材料を創出できたため、目標値を達成したといえる。</u></p> <p><b>④ 双性イオン型ポリエステルの易解体性接着材としての応用を発見</b></p> <p>本課題を進めていく中で、<u>双性イオン型ポリエステルが接着剤として機能することを新たに発見した。</u>さらに、酸性水溶液中に浸漬することによって、双性イオン型ポリエステルによって接着した基材を解体できることも明らかにした。</p> <p>このように、研究課題提案時に立てた目標値をほぼ達成し、さらに研究課題提案時には想定していなかった双性イオン型ポリエステルの接着材への応用についても見出した。双性イオン型ポリエステルを用いて資源循環社会を実現するための基礎</p>
--	--

	<p>的な知見を蓄積することができ、社会実装に向けて展開するための十分な基盤技術が構築できた。これらの理由により、本研究は当初の目標を上回る成果を挙げることができたと考えられる。</p>
--	---

## 6. 研究成果の発表状況

### 6-1. 査読付き論文

特に記載すべき事項はない。

### 6-2. 知的財産権

1) 河村暁文、宮田隆志、糸満璃香；「ポリマー」、特願2022-62375、令和4年4月4日

### 6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	4件
「国民との科学・技術対話」の実施	3件
マスコミ等への公表・報道等	1件
本研究費の研究成果による受賞	0件
その他の成果発表	9件

## 7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 8. 研究者略歴

研究代表者

河村 暁文

大阪府立大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了、博士（工学）

現在、関西大学 化学生命工学部 准教授

研究分担者

特に記載すべき事項はない。

## II. 成果の詳細

### II-1 高防汚性と易原料化とを兼備する双性イオン型PETの開発

学校法人関西大学

化学生命工学部 化学・物質工学科 准教授

河村 暁文

#### [要旨]

循環型社会形成の推進を目的として、ポリエチレンテレフタレート (PET) やナイロン、ポリスチレンなどのプラスチック類を成形加工前のポリマー原料、もしくはモノマーにまで分解することで新たなプラスチックへと再生するケミカルリサイクル技術が着目されている。その主な要件は①原料ポリマーもしくはモノマーに容易に分解可能であること、②油などの付着物を容易に洗浄・除去できること、③用途に適した機械強度を有することである。このような要件に対して、1分子内に正電荷と負電荷を併せ持つ双性イオンポリマーに着目した。双性イオンポリマーは優れたアンチファウリング特性、低摩擦性、撥油性を有している。本研究では、双性イオンポリマーの環境分野への展開を開拓すべく、汎用プラスチックであるポリエステルに双性イオン構造を導入した双性イオン型ポリエステルを設計・合成した。双性イオン型ポリエステルの合成は、3級アミノ基を有する対称型ジオールとテレフタル酸クロリドとの重縮合により3級アミノ基を有するポリエステルを合成した後、1,3-プロパンスルクトンを3級アミノ基に開環付加させることにより双性イオン型ポリエステルを得る合成ルートが最適であることがわかった。また、双性イオン構造の導入率は0~98%まで自由に調整できることもわかった。得られた双性イオン型ポリエステルの融点は約115℃、熱分解点は195~210°であり、融点と分解温度は十分に離れているため、熔融状態での加工において熱分解のリスクは少ないと考えられる。また、得られた双性イオン型ポリエステルは双性イオン導入率83%以上において優れた親水性と撥油性を示すことがわかり、双性イオン型ポリエステル薄膜上に滴下したラー油を水のみでの洗浄によって除去できることがわかった。また、双性イオン型ポリエステルは、既存のPET基板の上にコーティングすることによってPETに撥油性を付与できるだけでなく、酸性水溶液に浸漬することによりPET基板から双性イオン型ポリエステルコーティングを溶解除去できることも見出した。一方、双性イオン型ポリエステルは接着剤としても機能することを見出した。ポリカーボネート基材を双性イオン型ポリエステルにより接着したところ、市販のエポキシ接着剤と同等の接着強度を示しただけでなく、酸性水溶液に接着基材を浸漬することにより、双性イオン型ポリエステルを溶解させ、接着基材を解体できることがわかった。これらの結果は、双性イオン型ポリエステルを用いた材料が低エネルギーにてプラスチックを再生できる可能性を示しており、双性イオン型ポリエステルは、プラスチックの再生利用の促進を可能とする新たな材料技術シーズとなる。これらの成果は、研究課題提案時に立てた目標値をほぼ達成しているだけでなく、研究課題提案時には想定していなかった双性イオン型ポリエステルの接着剤への応用についても見出すことができた。これらの理由により、本研究は当初の目標を上回る成果を挙げる事ができたと考えられる。

#### 1. 研究開発目的

本研究では、ケミカルリサイクルが可能な新規プラスチック材料の創出を目指し、双性イオンポリマーと汎用樹脂であるPETとを融合した双性イオン型ポリエステルの合成法の確立と、易洗浄特性と再生化を鑑みた分子設計の最適化を行い、基盤技術を確認する。さらには高機械強度化とコーティング性をはじめとした成形性を検討し、実用化に向けた課題を明確化し、資源循環・環境問題の解決に資するシーズ技術を確認する。

#### 2. 研究目標

本研究では、高イオン強度環境下における水溶性や撥油性などの双性イオンポリマーの特性を活用して、高イオン強度水溶液による処理で成形加工前のポリマー状態に再生可能で、水による洗浄のみで油などの付着物を容易に除去できる双性イオン構造を有するPETをはじめとした双性イオン型ポリエス

テルを開発する。研究期間内に以下の目標値の達成を試みる。

- ・ 実用的なイオン強度（100 mM以下）における耐久性
- ・ 高イオン強度（0.7 M以上）における溶解性
- ・ 良好な撥油性（水中接触角：100° 以上）
- ・ 既存のPETと同等の機械強度（引っ張り強さ：1200 kg/cm<sup>2</sup>程度、引っ張り弾性率：3.2～4.2×10<sup>4</sup> kg/cm<sup>2</sup>程度）

上記の目標の達成と実用化に向けた課題を抽出し、資源循環社会の形成のためのプラスチック戦略に寄与するシーズ技術を確立する。

### 3. 研究開発内容

本研究では、ケミカルリサイクルが可能な新規プラスチック材料の創出を目指し、双性イオンポリマーと汎用樹脂であるPETとを融合した双性イオン型ポリエステル<sup>1</sup>の創出を試みた。これにあたって、以下の項目について検討を進めた。

#### (1) 双性イオン型ポリエステル合成法の確立

モノマーとなる両末端にヒドロキシ基を有する化合物（ジオール）の種類ならびにポリマーの合成方法について検討した。双性イオン型ポリエステルの合成にあたり、双性イオン型ポリエステル前駆体となる3級アミノ基を有するジオールの選定やポリエステルの合成戦略など、さまざまな合成経路が考えられる。そこで、双性イオン型ポリエステルの合成に適したジオールを選定した。また、双性イオン型ポリエステルを得るために、双性イオン構造を導入したジオールとテレフタル酸クロリドとの重縮合による方法（直接重合法）と3級アミノ基を有するジオールとテレフタル酸クロリドとの重縮合により得られたポリエステルに双性イオン構造を導入する方法（ポスト重合法）を検討した。

#### (2) 双性イオン型ポリエステルの諸物性の評価

双性イオン型ポリエステルを材料として用いる際には、ガラス転移点や融点、熱分解点が重要になる。そこで、得られた双性イオン型ポリエステルのガラス転移点や融点を示差走査熱量測定（DSC）により、熱分解点を熱重量分析（TGA）により評価した。この際、双性イオン型ポリエステル中に含まれる残存3級アミノ基のイオン化状態と熱物性および水に対する溶解性についても評価した。

#### (3) 双性イオン型ポリエステルの構造と撥油性との相関

双性イオン型ポリエステルの双性イオン構造の導入率と撥油性との相関について検討した。シリコンウエハ上に双性イオン型ポリエステル薄膜を調製し、空気中での水の接触角ならびに水中でのヘキサデカンの接触角を接触角計により測定した。また、モデルの油污れとしてラー油を用いて、水のみによるラー油の洗浄除去について評価した。

#### (4) 双性イオン型ポリエステルのコーティング剤としての検討

双性イオン型ポリエステルをPET基材上に塗布し、この表面での撥油性と、酸性水溶液による双性イオン型ポリエステルコーティング膜の除去について検討した。

#### (5) 双性イオン型ポリエステルの易解体性接着剤としての検討

双性イオン型ポリエステルが接着性を示すことを見出したため、双性イオン構造の導入率と接着強度との相関を評価した。双性イオン型ポリエステルをホットメルト型接着剤として用い接着したポリカーボネート基板を引張試験機による接着強度を測定した。また、双性イオン型ポリエステルに残存している3級アミノ基のイオン化による水溶性の増加を利用して、酸性水溶液中における接着基材の解体についても評価した。

#### 4. 結果及び考察

##### (1) 双性イオン型ポリエステル合成法の確立

双性イオン型ポリエステルの合成におけるモノマー前駆体として、3級アミノ基を有するジオールが挙げられる。このようなジオールとして、非対称型ジオールである3-(Dimethylamino)-1,2-propanediol

や対称型ジオールである2,2'-Methyliminodiethanolが市販されている。これらのジオールへの双性イオン構造の導入を試みた（図-0.2）。その結果、いずれのジオールに対しても双性イオン構造を導入できることがわかった。

次に、双性イオン型ポリエステル

を得るために、双性イオン構造を導入したジオールとテレフタル酸クロリドとの重縮合による方法（直接重合法）と3級アミノ基を有するジオールとテレフタル酸クロリドとの重縮合により得られたポリエステルに双性イオン構造を導入する方法（ポスト重合法）を検討した（図-0.3）。その結果、直接重合法である双性イオン構造を導入したジオールを用いたポリエステルの合成はモノマーが溶解する溶媒が大きく制限されるため、溶液重合による合成は非常に困難であることがわかった。一方、3級アミノ基を有するポリエステルを合成して、これに双性イオン構造を導入する手法（ポスト重合法）によって双性イオン型ポリエステルを得ることに成功した。双性イオン型ポリエステルの詳細な合成方法を以下に示した（図-1.1）。まず、N-メチルピロリドン中、ピリジン存在下において、テレフタル酸クロリドと2,2'-メチルイミノジエタノールとの重縮合により前駆体となる3級アミノ基含有ポリエステルを合成した。続いて、得られた3級アミノ基含有ポリ

エステルを2,2,2-トリフルオロエタノールに溶解させ、1,3-プロパンスルトンを添加することにより双性イオン型ポリエステルを得た。この際、1,3-プロパンスルトンの添加量は3級アミノ基含有ポリエステルの3級アミノ基に対して0.5、1.0、3.0、5.0および10当量とした。図-1.2には、

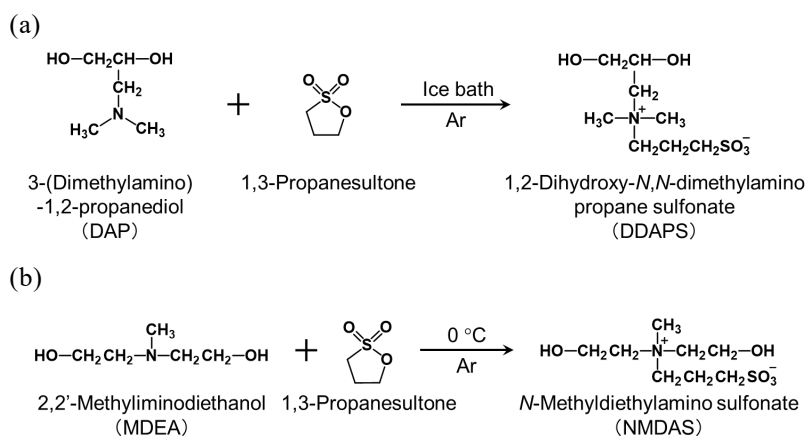


図-0.2. 3級アミノ基を有するジオールへの双性イオン構造の導入戦略. (a) 非対称ジオール、(b) 対称ジオール

##### 戦略1. ポリエステルを合成してから双性イオン構造を導入する



##### 戦略2. 双性イオンジオールを合成してから、ポリエステルを合成する

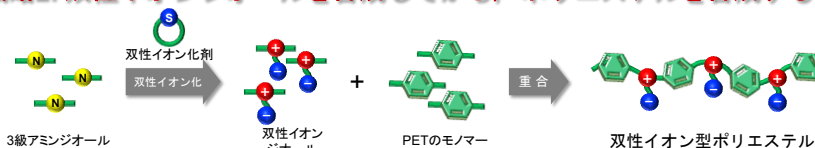


図-0.3. 双性イオン型ポリエステルの合成戦略

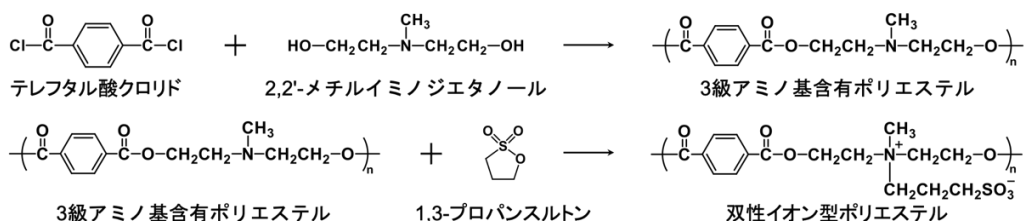


図-1.1. 双性イオン型ポリエステルの合成スキーム



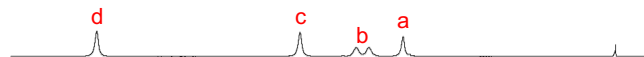
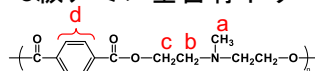
3級アミノ基含有ポリエステルおよび双性イオン型ポリエステルの核磁気共鳴分光 ( $^1\text{H}$  NMR) スペクトルを示した。図より、双性イオン型ポリエステルの $^1\text{H}$  NMRスペクトルには3級アミノ基含有ポリエステルおよび双性イオン構造に由来するピークが見られることがわかる。また、ベンゼン環に由来するdピークと双性イオン構造に由来するfピークとの積分比から双性イオン導入率はそれぞれ20, 56, 68, 83および98%と算出した。また、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した双性イオン型ポリエステルの分子量を表-1.1にまとめた。これらの結果より、3級アミノ基含有ポリエステルへの1,3-プロパンスルフトンの開環付加により双性イオン構造を導入でき、1,3-プロパンスルフトンの添加量によりその導入率を制御できることがわかった。また、ゲル浸透クロマトグラフィー測定の結果、双性イオン型ポリエステル

の以上の検討により、対称型ジオールを用いて、ポスト重合法を適用することにより、双性イオン型ポリエステルが得られることが明らかになった。

また双性イオン型ポリエステルにPET構造を導入することにより機械強度の改善を図った。まずテレフタル酸と3級アミノ基を有する対称型ジオールエチレングリコールとを共重合した。図-1.3(a)には得られた部分PET構造を有する3級アミノ基含有ポリエステル

(PMDAT-co-PET) の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示した。図より3級アミノ基含有ポリエステルおよびPETに由来するピークが

### ・ 3級アミノ基含有ポリエステル



### ・ 双性イオン型ポリエステル

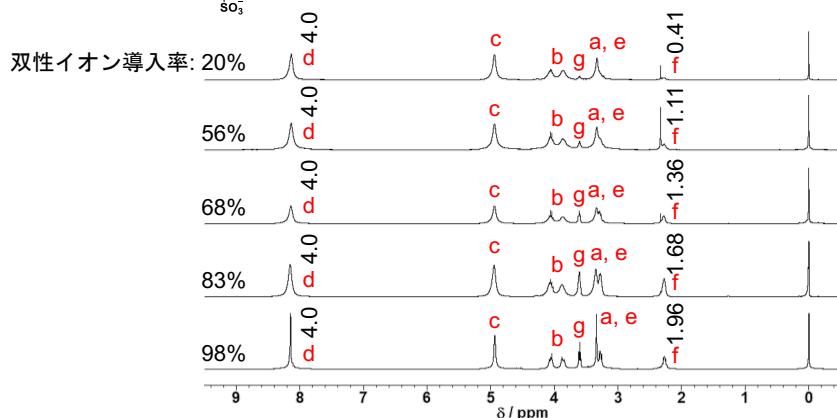
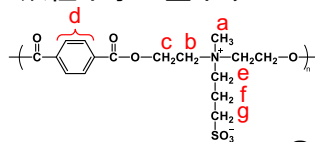
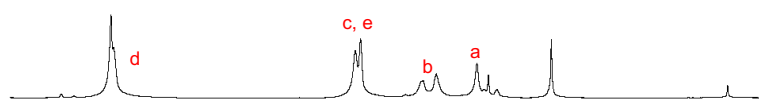
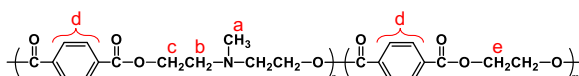


図-1.2. 双性イオン型ポリエステルの $^1\text{H}$  NMR スペクトル

表-1.1. 双性イオン型ポリエステルの分子量測定結果

双性イオン導入率 (%)	数平均分子量	重量平均分子量	多分散度
0	17000	25000	1.44
20	11000	15000	1.41
83	16000	23000	1.47

#### (a) PMDAT-co-PET



#### (b) PDSBT-co-PET

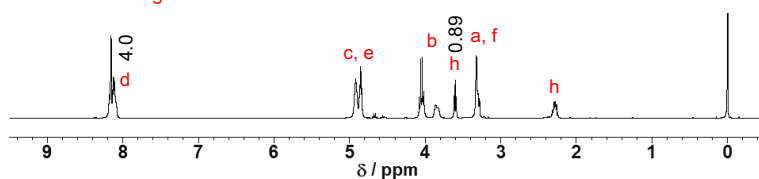
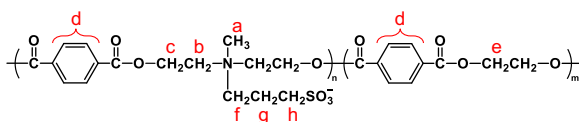


図-1.3. (a)部分 PET 構造を有する 3 級アミノ基含有ポリエステルおよび(b)部分 PET 構造を有する双性イオン型ポリエステルの $^1\text{H}$  NMR スペクトル

見られたことから部分PET構造を有する3級アミノ基含有ポリエステルが得られたと考えられる。またベンゼン環に由来するdのピークとPMDATに由来するbのピークの積分比から3級アミノ基含有ポリエステルとPETとの共重合比率は67:33と算出された。続いて得られた部分PET構造を有する3級アミノ基含有ポリエステルに1,3-プロパンスルホン基を付加させ部分PET構造を有する双性イオン型ポリエステル(PDSBT-co-PET)を合成した。図-1.3(b)には部分PET構造を有する双性イオン型ポリエステルの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示した。図より部分PET構造を有する3級アミノ基含有ポリエステルおよび双性イオン構造に由来するピークが確認できた。これより部分PET構造を有する双性イオン型ポリエステルが生成したと考えられる。またベンゼン環に由来するdのピークと双性イオン構造に由来するhのピークの積分比および3級アミノ基含有ポリエステルとPETとの共重合比率から部分PET構造を有する双性イオン型ポリエステル中の双性イオン導入率は89%と算出された。得られた部分PET構造を有する双性イオン型ポリエステルの形状はフィルム状であり機械強度の向上が期待される。

## (2) 双性イオン型ポリエステルの諸物性の評価

表-0.1には、双性イオン型ポリエステルの熱物性をDSCおよびTGA測定により得られたガラス転移点、融点および5%重量減少温度を示した。残存しているアミノ基が4級アンモニウム塩となっている双性イオン型ポリエステルのガラス転移点は双性イオン導入率の増加にともない低下し、0~180℃の範囲内で融点は見られないことがわかった。一方、残存しているアミノ基が3級アミノ基となっている双性イオン型ポリエステルは、いずれの双性イオン導入率においても約115℃に融点を有し、0~180℃の範囲内でガラス転移点は見られなかった。これらの結果より、得られたポリマーは双性イオン導入率や3級アミノ基のイオン化状態により熱的性質が変化することがわかった。また、5%重量減少温度も双性イオン導入率および3級アミノ基のイオン化状態により変化することがわかった。残存しているアミノ基が4級アンモニウム塩となっている双性イオン型ポリエステルの5%重量減少温度は双性イオン導入率の増加にともない上昇するが、残存しているアミノ基を3級アミノ基とすることにより5%重量減少温度が低下することがわかった。また、双性イオン導入率が高くなるにつれて5%重量減少温度の差が小さくなることがわかった。残存しているアミノ基が3級アミノ基の双性イオン型ポリエステルの5%重量減少温度は210~245℃、融点は約115℃であり、融点と分解温度は十分に離れているため、熔融状態での加工において熱分解のリスクは少ないと考えられる。

次に、双性イオン型ポリエステルの溶解性について評価した。表-0.2には、合成した双性イオン型ポリエステルの塩化ナトリウム水溶液への溶解性をまとめた。残存しているアミノ基が4級アンモニウム

表-0.1. 双性イオン型ポリエステルの熱物性

アミノ基の状態	双性イオン導入率 (%)	ガラス転移点 (°C)	融点 (°C)	5%重量減少温度 (°C)
4級アンモニウム塩	0	102	-	195
	20	83	-	200
	56	66	-	200
	68	46	-	200
	83	18	-	205
	98	-	-	210
3級アミノ基	0	-	114	245
	20	-	114	245
	56	-	115	235
	68	-	115	235
	83	-	115	220
	98	-	113	210

表-0.2. 双性イオン型ポリエステルの塩化ナトリウム水溶液への溶解性

アミノ基の状態	双性イオン導入率 (%)	塩化ナトリウム水溶液の濃度		
		0 M	1 M	2 M
4 級アンモニウム塩	0	○	×	×
	20	○	×	×
	56	○	×	×
	68	○	×	×
	83	○	×	×
	98	○	○	×
3 級アミノ基	0	×	×	×
	20	×	×	×
	56	×	×	×
	68	×	×	×
	83	×	×	×
	98	×	×	×

○：溶解，×：溶解せず

塩となっている双性イオン型ポリエステルは水に溶解した。一方、1 M塩化ナトリウム水溶液中においては、双性イオン導入率が20~83%のPDSBTは白濁して溶解しなかったのに対して、双性イオン導入率が98%のものは溶解した。2 M塩化ナトリウム水溶液では全てのポリマーが白濁し、溶解しないことがわかった。一方、残存しているアミノ基を中和して4級アンモニウム塩から3級アミノ基に変換した双性イオン型ポリエステルは水にも塩化ナトリウム水溶液にも溶解しなかった。これらのことから3級アミンのイオン化状態および双性イオン導入率により双性イオン型ポリエステルの水溶性が変化することがわかった。

### (3) 双性イオン型ポリエステルの構造と撥油特性との相関

双性イオン型ポリエステルを3 wt%の濃度で2,2,2-トリフルオロエタノールに溶解させ、1晩静置した。基板となるシリコンウェハ（1.5 cm×1.5 cm）をメタノール、超純水およびアセトンを用いてそれぞれ2回超音波で洗浄し、オゾンクリーナーを用いて洗浄した。試料溶液 40 μLをシリコンウェハ上に置き、スピコート（2000 rpm, 1 min）により薄膜を形成し、大気下において1晩乾燥させ双性イオ

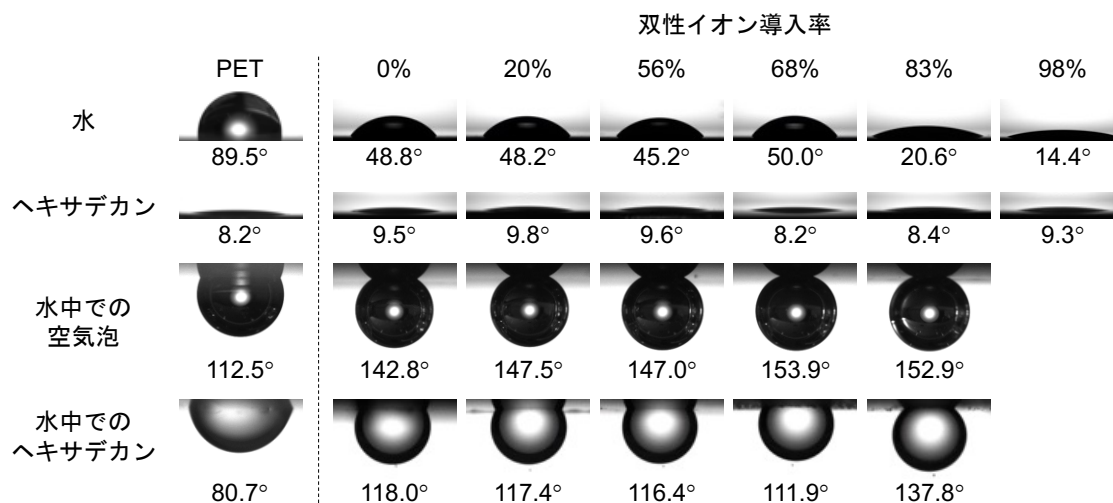
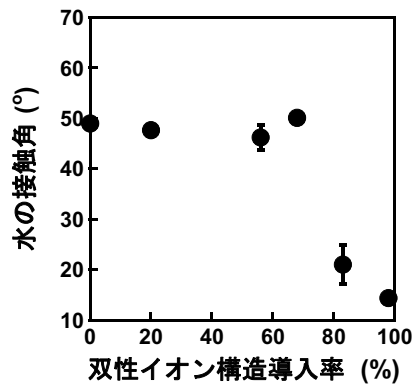


図-0.4. 双性イオン型ポリエステル薄膜の接触角

### ➤ 水の接触角



### ➤ 水中での油の接触角

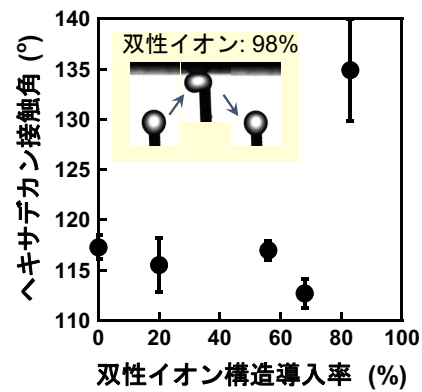


図-1.4. 双性イオン型ポリエステル薄膜の双性イオン導入率と接触角との関係

ン型ポリエステル薄膜を得た。得られた双性イオン型ポリエステル薄膜に対する水、ヘキサデカン、水中での空気滴および水中でのヘキサデカンの接触角の画像を図-0.4に、双性イオン導入率と接触角との関係を図-1.4に示した。図より、双性イオン導入率0～68%においては双性イオン導入率の増加にともなう水の接触角の変化はあまり見られないことがわかった。しかし、双性イオン導入率83および98%において接触角は急激に低下することがわかった。一方、ヘキサデカンの接触角は双性イオン導入率の増加によっても変化せず、すべての双性イオン導入率において接触角が非常に小さいことがわかった。空気の水中接触角は双性イオン導入率の増加にともない増大していることがわかる。また、双性イオン導入率98%において空気滴を膜表面に接触させても吸着しないことがわかった。これより双性イオン導入率の増加にともない水中撥油性が向上することがわかった。一方、ヘキサデカンの水中接触角では、空気中での水の接触角と同様に双性イオン導入率0～68%においては双性イオン導入率の増加にともなう接触角の変化はあまり見られず、双性イオン導入率83%において接触角が著しく上昇することがわかつ

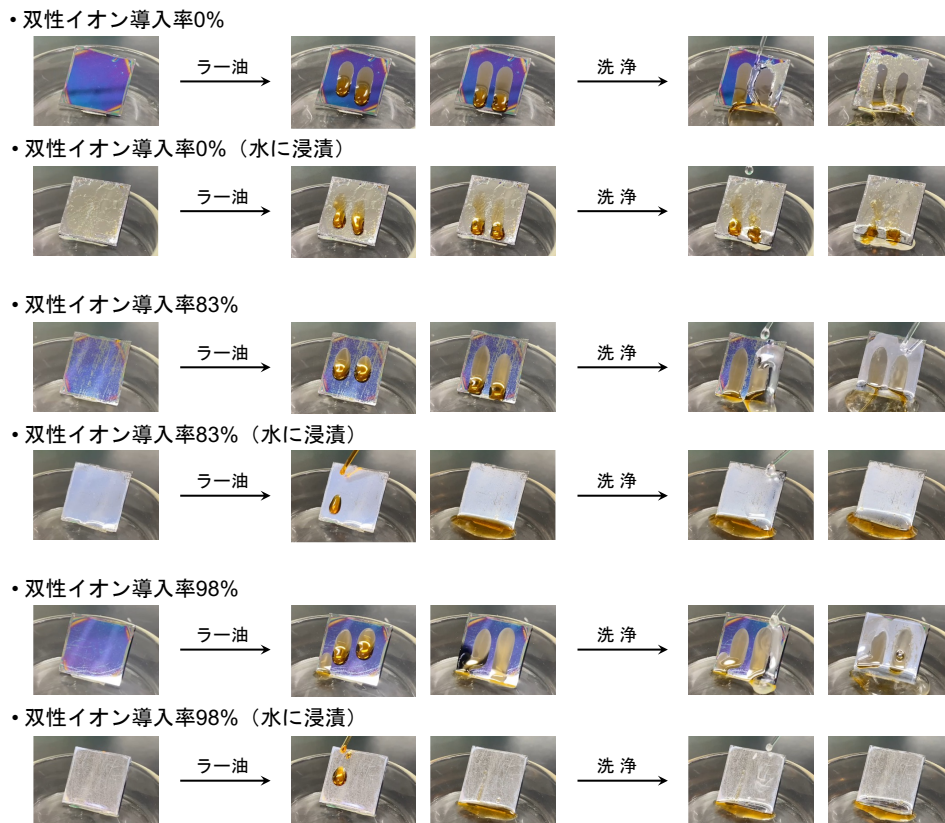


図-1.5. 双性イオン型ポリエステル薄膜上に滴下したラー油の水による洗浄除去

た。また水中での空気滴と同様に、ヘキサデカン<sup>①</sup>は双性イオン導入率98%の双性イオン型ポリエステル薄膜に吸着しないことがわかった。

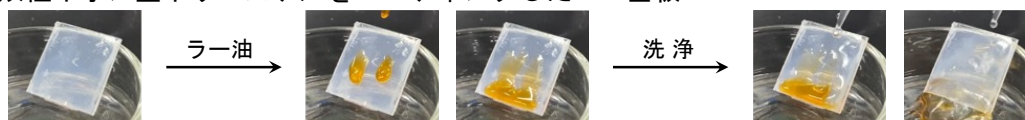
双性イオン導入率83%以上において双性イオン型ポリエステルは、空気中での水の接触角が大きく減少し、水中でのヘキサデカンの接触角が大きく増加した、水によるラー油の洗浄除去について検討した。図-1.5には、水への浸漬前後の双性イオン導入率0, 83および98%の双性イオン型ポリエステル薄膜にラー油を垂らした際の様子を示した。水に浸漬させる前の薄膜は双性イオン導入率にかかわらず油が付着し、水で洗浄後も薄膜に油が残っている様子が見られる。しかし、水に浸漬させた後の薄膜は双性イオン導入率0%においては油が付着したのに対し、双性イオン導入率83, 98%においては油をはじいている様子が見られる。また、水により洗い流すことによりわずかに吸着していたラー油も除去できることがわかった。これは双性イオン構造と水の親和性により双性イオン型ポリエステル薄膜表面に水和層を形成したためと考えられる。これらの結果より、高い双性イオン導入率を有する双性イオン型ポリエステル薄膜は優れた水中撥油性を示すことが確認できた。

#### (4) 双性イオン型ポリエステルのコーティング剤としての検討

双性イオン型ポリエステルのコーティング剤としての展開を考え、双性イオン導入率83%の双性イオン型ポリエステルをPET基板上にコーティングした。この双性イオン型ポリエステルコーティングPETの防汚性を評価し、その後酸処理により双性イオン型ポリエステル薄膜を除去し、そのリサイクル性を評価した。図-0.6にはPET基板上にコーティングした双性イオン型ポリエステル薄膜を水に浸漬させた後、ラー油を垂らした際の様子および酸性処理により双性イオン型ポリエステル薄膜を除去したPET基板にラー油を垂らした際の様子を示した。PET表面の双性イオン型ポリエステル薄膜は水のみによる洗浄により油を洗い流すことができることがわかった。続いて、0.1 M 塩酸を用いてPET基板を洗浄すると、基板表面で白く見えていた双性イオン型ポリエステル薄膜が除去される様子が見られた。双性イオン型ポリエステル薄膜を除去したPET基板にラー油を垂らし水で洗浄するとPET基板に吸着した油が水をはじき、洗浄できないことがわかった。

また、双性イオン型ポリエステルのケミカルリサイクル性を検討するために、ホットプレスにより作製した双性イオン型ポリエステルフィルム（双性イオン導入率: 0, 56, 98%）のアルカリ処理による解重合を評価した。厚さが1 mmのシリコンシートに直径2 cmの円を切り抜き作製した型に双性イオン型ポリエステルの粉末を入れ、これを130 °Cに加熱したホットプレスで1 MPaに加圧してフィルムを作製した。得られた双性イオン型ポリエステルフィルムを0.1 Mの水酸化ナトリウム水溶液 50 mLに浸漬した。図-0.7には、双性イオン型ポリエステルフィルムを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した際のフィルムの形状変化を示した。図より双性イオン導入率が0および56%の双性イオン型ポリエステルフィルムは基板の形を維持しながら分解し、120時間経過後も基板が少し残存しているのに対し、双性イオン導入率98%の双性イオン型ポリエステルフィルムは、24時間後には膨潤して基板が崩壊している様子が見られ、48時間後にはほとんど消失していることがわかった。図-1.6には双性イオン導入率0および98%の

##### ・双性イオン型ポリエステルのコーティングしたPET基板



##### ・双性イオン型ポリエステルコーティングを塩酸により除去したPET基板



図-0.6. 双性イオン型ポリエステルのコーティングした PET 基板上に滴下したラー油の水による洗浄除去と酸性水溶液への浸漬によるコーティング膜の除去

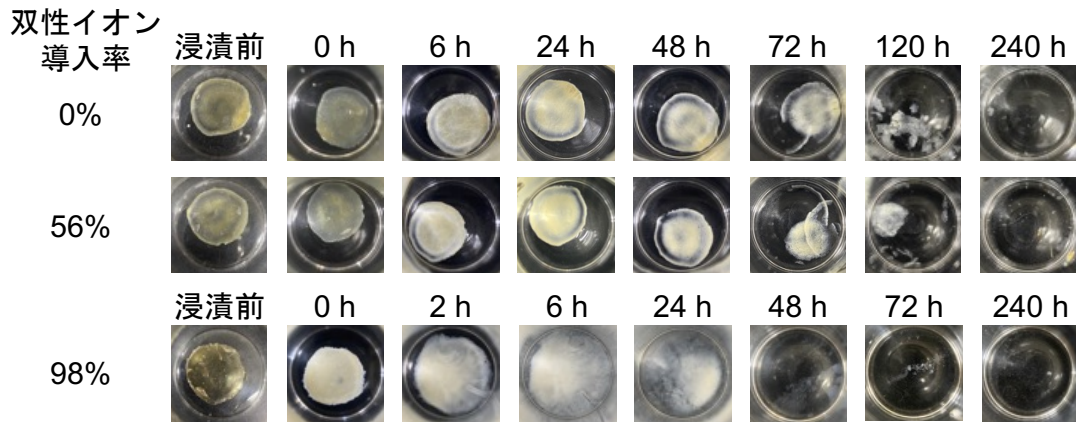


図-0.7. 双性イオン型ポリエステルフィルムの解重合

双性イオン型ポリエステルフィルムを0.1 M NaOH水溶液にを浸漬させた際の分解物のGPC曲線を示した。双性イオン導入率0%の双性イオン型ポリエステルでは、24時間後にわずかなピークが見られ、その後240時間後までその面積が増加していることがわかった。一方、双性イオン導入率98%の双性イオン型ポリエステルでは、2時間後からピークが見られ、48時間後まで急激にピーク面積が増加していることがわかった。これらの結果より、双性イオン導入率の増加とともに加水分解速度が増加することがわかった。

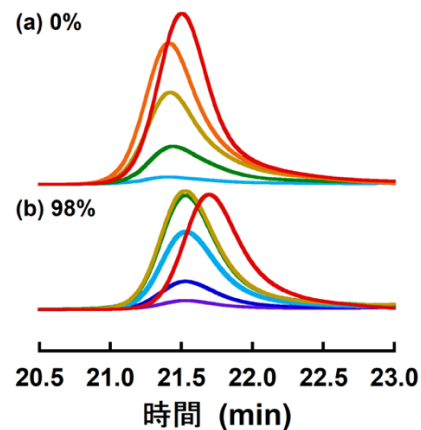


図-1.6. 双性イオン型ポリエステルフィルムの分解生成物の GPC クロマトグラム. (2 (-), 6 (-), 24 (-), 48 (-), 72 (-), 120 (-), 240 h (-))

##### (5) 双性イオン型ポリエステルの易解体性接着剤としての検討

引張せん断試験により双性イオン型ポリエステルを用いて接着したポリカーボネート試験片の接着強度を測定した。図-1.7には双性イオン型ポリエステルを用いて接着したポリカーボネート試験片の応力ひずみ曲線を、図-0.8には、双性イオン導入率と接着強度との相関を示した。双性イオン導入率の増加にともない接着強度が上昇する傾向にあり、双性イオン導入率83%において最大の接着強度を示すこ

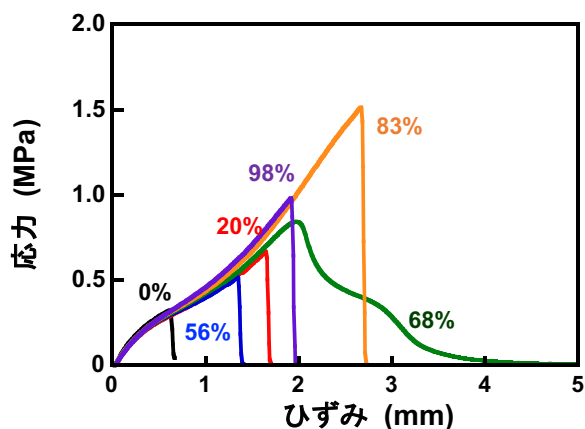


図-1.7. 双性イオン型ポリエステルによって接着したポリカーボネート基板の応力ひずみ曲線

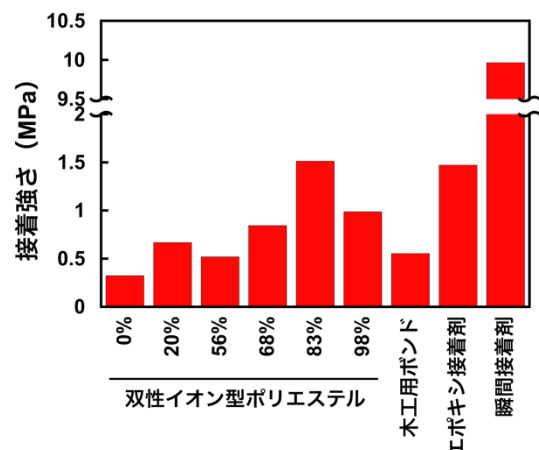


図-0.8. 双性イオン型ポリエステルによって接着したポリカーボネート基板の接着強度

とがわかった。双性イオン導入率の上昇にともない双性イオン構造の双極子—双極子相互作用による双性イオン型ポリエステル凝集力が強まり接着強度が上昇したと考えられる<sup>1,2)</sup>。しかし、双性イオン導入率98%において接着強度が低下することがわかった。試験後の接着面を観察すると双性イオン導入率0~83%においてはすべての面に双性イオン型ポリエステルが付着しており、凝集破壊であった。一方、双性イオン導入率98%においては部分的に界面破壊となっているところが見られた。これは、双性イオン導入率98%において、双性イオン構造により基板との相互作用力が低下したためと思われる。また、双性イオン導入率68%において他のもの比べて破断後にも力が働いており、接着仕事が多いことがわかる。これは試料が室温で柔らかく、粘着性をおびていたことが理由と考えられる。また、最大の接着強度を示した双性イオン導入率83%の双性イオン型ポリエステルの接着強度は、市販のエポキシ接着剤とほぼ同等であることがわかった。

接着基板をステンレスとした際の引張せん断接着試験を行ったところ、基板を挟む治具のグリップが弱く、正確に測定することができなかった。しかし、双性イオン導入率83%において2.5 MPaの応力までは耐えることがわかっている。

次に、酸性条件下において、双性イオン型ポリエステルにより接着したポリカーボネート基板の剥離を試みた。双性イオン導入率0および83%の双性イオン型ポリエステルを用いた接着基板の純水および0.1 M HCl水溶液中での接着剥離の様子を図-0.9に示した。双性イオン導入率0%のポリエステルを用いた接着基板において、純水中では変化が見られず、0.1 M HCl水溶液中では徐々に溶液が浸潤し、31時間後に剥離した。一方、双性イオン導入率83%の双性イオン型ポリエステルを用いた接着基板では、純水中において接着部周囲の双性イオン型ポリエステルが膨潤し、0.1 M HCl水溶液中では徐々に溶液が浸潤し、12.1時間後に剥離した。これらの結果より、双性イオン型ポリエステルを接着剤として用いた接着基板は酸性条件下で容易に剥離できることがわかった。

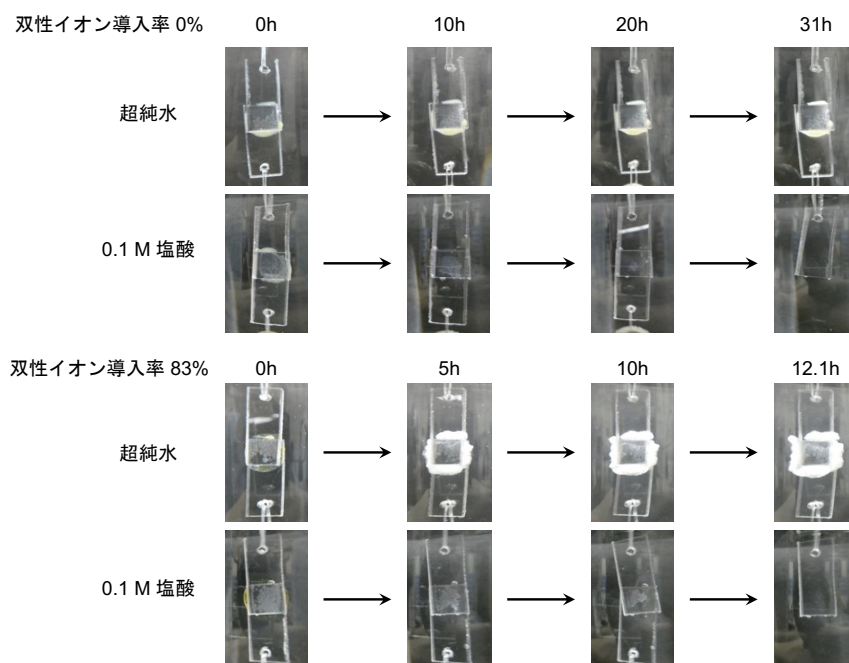


図-0.9. 双性イオン型ポリエステルによって接着したポリカーボネート基板の接着強度

## 5. 研究目標の達成状況

本研究では、水による洗浄のみで油などの付着物を容易に除去でき、簡単なプロセスで再生が可能な双性イオン型ポリエステルの開発および資源循環社会の形成のためのプラスチック戦略に寄与するシーズ技術の確立を目指して、以下の目標値を設定して検討を進めた。

- ・ 実用的なイオン強度（100 mM以下）における耐久性

- ・ 高イオン強度（0.7 M以上）における溶解性
- ・ 良好な撥油性（水中接触角：100° 以上）
- ・ 既存のPETと同等の機械強度（引っ張り強さ：1200 kg/cm<sup>2</sup>程度、引っ張り弾性率：3.2～4.2×10<sup>4</sup> kg/cm<sup>2</sup>程度）

検討を重ねた結果、下記の成果が得られた。

#### ① 双性イオン型ポリエステル骨格ならびに合成ルートの確立に成功

一般に、新規な構造を有する高分子を設計して効率的な合成ルートを確立するためには、非常に多くの時間を要するが、アドバイザーボードの先生方の支援を得て、短期間に確立することができた。

#### ② 双性イオン型ポリエステル表面の油汚れを水洗浄のみで除去することに成功

双性イオン型ポリエステルの分子骨格を詳細に検討した結果、優れた撥油性を示す双性イオン型ポリエステルの分子骨格を発見した。この双性イオン型ポリエステルの水中接触角は約140°であり目標値を達成した。また、双性イオン型ポリエステル薄膜上のラー油を水洗浄のみで除去できることを明らかにした。

#### ③ 双性イオン型ポリエステルのPET基材表面へのコーティング剤としての展開方針を確立

双性イオン型ポリエステルをPET基材表面にコーティングすることに成功した。双性イオン型ポリエステルは、残存アミノ基が3級アミノ基の状態では水に溶解せず、実用的なイオン強度（100 mM以下）における耐久性があり、目標値を達成した。また、PET基材にコーティングした双性イオン型ポリエステルは、酸性水溶液中において基材から溶解除去できることを明らかにした。0.7 M以下のイオン強度環境下において溶解しているが、酸処理をしないと溶解しないことから、実用的な環境外での水溶解性を可能にしたため、目標を達成したといってもよい。また、双性イオン型ポリエステル単体での機械強度については改善の余地があるが、PET表面にコーティングできたことから、PETと同等の機械強度を持つ材料を創出できたため、目標値を達成したといえる。

#### ④ 双性イオン型ポリエステルの易解体性接着剤としての応用を発見

本課題を進めていく中で、双性イオン型ポリエステルが接着剤として機能することを新たに発見した。さらに、酸性水溶液中に浸漬することによって、双性イオン型ポリエステルによって接着した基材を解体できることも明らかにした。

このように、研究課題提案時に立てた目標値をほぼ達成し、さらに研究課題提案時には想定していなかった双性イオン型ポリエステルの接着剤への応用についても見出した。双性イオン型ポリエステルを用いて資源循環社会を実現するための基礎的な知見を蓄積することができ、社会実装に向けて展開するための十分な基盤技術が構築できた。本研究で得られた知見により図-0.10のように双性イオン型ポリエステルの防汚性コーティング剤としての社会実装が考えられる。プラスチックやステンレスなどの基材上に双性イオン型ポリエステルを塗布して双性イオン型コーティング膜を成膜する。これにより油汚れなどの付着を抑制するとともに付着した油汚れは水のみにより簡便に洗浄除去が可能である。使用が終わった際にはコーティング基板を酸性水溶液に浸漬させることによりコーティング膜を溶解除去できる。双性イオン型ポリエステルコーティングを除去することにより表面が清浄な基材を得ることができこれを材料としてリサイクルすることができる。さらに酸性水溶液によって溶解除去した双性イオン型ポリエステルは水溶液のpHを上げて塩基性により双性イオン型ポリエステルが溶解しなくなり固体として沈殿してくる。これを回収することにより双性イオン型ポリエステルを再利用するこ



とが可能になる。つまり資源循環社会の形成のためのプラスチック戦略に寄与するシーズ技術を提案できたと考えられる。

これらの理由により、本研究は当初の目標を上回る成果を挙げることができたと考えられる。

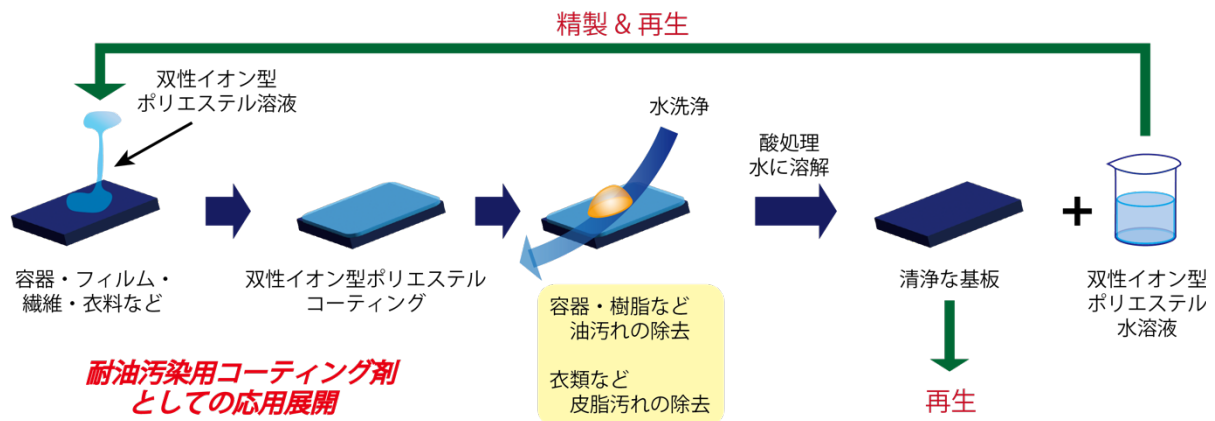


図-0.10. 双性イオン型ポリエステルの社会実装に向けたコンセプト

## 6. 引用文献

- 1) Y. Higaki, *et. al.* “Anti-fouling behavior of polymer brush immobilized surfaces”, *Polym. J.* **2016**, 48, 325-331.
- 2) X. Peng, *et. al.* “A zwitterionic gel electrolyte for efficient solid-state supercapacitors”, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11782.

### Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

#### (1) 誌上発表

##### <査読付き論文>

特に記載すべき事項はない。

##### <査読付き論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

##### <その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

#### (2) 口頭発表（学会等）

- 1) 糸満璃香、河村暁文、宮田隆志；「双性イオン構造を有するポリエステル合成とその機能評価」日本接着学会関西支部第17回若手の会，2021年12月
- 2) 河村暁文、糸満璃香、宮田隆志；「スルホベタイン構造を有する芳香族ポリエステル合成とその表面特性」日本化学会第103春季大会，2023年3月
- 3) 河村暁文、糸満璃香、宮田隆志；「スルホベタイン構造を有するポリエステルの合成とその撥油・接着特性」第72回高分子学会年次大会，2023年5月（アブストラクト提出済み）
- 4) 河村暁文、糸満璃香、宮田隆志；「撥油性および接着性を示す双性イオン構造を有するポリエステルの合成」第61回日本接着学会年次大会，2023年6月（アブストラクト提出済み）

#### (3) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 高槻市夏休みこども大学，「生活を豊かにするプラスチック～その機能とリサイクルの最前線～」(主催：高槻市、2022年7月30日、関西大学高槻ミュージックキャンパス、参加者22名)にて成果紹介
- 2) 第15回川崎国際環境技術展，「細胞に学ぶ！プラスとマイナスをもつポリエステルでリサイクル効率化に挑戦」(主催：川崎国際環境技術展実行委員会、2022年11月17～18日、カルッツ川崎)にて成果紹介
- 3) エコプロ2022，「細胞に学ぶ！プラスとマイナスをもつポリエステルでリサイクル効率化に挑戦」(主催：(一社)サステナブル経営推進機構、日本経済新聞社、2022年12月7～9日、東京ビックサイト)にて成果紹介

#### (4) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊工業新聞（2022年11月21日）「川崎市など、国際環境技術展を開催 脱炭素化テーマに114企業・団体出展」

#### (5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

#### (6) その他の成果発表

##### <学会発表（ポスター発表）>

- 1) 糸満璃香、河村暁文、宮田隆志；「双性イオン構造を有するポリエステルの合成と物性評価」第67回高分子研究発表会（神戸）、2021年7月9日
- 2) Rika Itomitsu, Akifumi Kawamura, Takashi Miyata; "Synthesis of polyester having zwitterion structure and evaluations of the physical properties" The International Chemical Congress of Pacific Basin

Societies 2021 (Pacifichem 2021)、2021年12月16-21日

- 3) 糸満璃香、河村暁文、宮田隆志; 「スルホベタイン構造を有するポリエステル合成と物性評価」日本化学会第102春季年会、2022年3月23-26日
- 4) 糸満璃香、河村暁文、宮田隆志; 「高い水中撥油性を有するポリエステル合成とその界面特性」第11回JACI/GSCシンポジウム、2022年6月15-16日
- 5) 糸満璃香、河村暁文、宮田隆志; 「スルホベタイン構造を有するポリエステル合成とその界面特性」第60回日本接着学会年次大会、2022年6月23-24日
- 6) Akifumi Kawamura, Rika Itomitsu, Takashi Miyata; "Design of polyester having zwitterionic structure for oil repellent material" ACS Fall 2022、2022年8月21-25日
- 7) 糸満璃香、河村暁文、宮田隆志; 「双性イオン構造を有するポリエステル合成とその界面特性」第71回高分子討論会、2022年9月5-7日
- 8) 糸満璃香、河村暁文、宮田隆志; 「双性イオン構造を有するポリエステル合成とその薄膜特性」第31回ポリマー材料フォーラム、2022年11月15-16日
- 9) Akifumi Kawamura, Rika Itomitsu, Takashi Miyata; "Design of oil-repellent and adhesive aromatic polyester having zwitterionic structure" The 13<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (IPC2023)、2023年7月18-21日 (アブストラクト提出済み)

#### IV. 英文Abstract

### **Development of Zwitterionic Poly(ethylene terephthalate)-derivatives That Have Antifouling and Facile Recycling Properties**

Principal Investigator: Akifumi KAWAMURA

Institution: Kansai University, Suita, Osaka, JAPAN

Tel: +81-6-6368-1978 / Fax: +81-6-6330-3770

E-mail: akifumi@kansai-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Zwitterionic polymer, Polyester, Oil-repellency, Oil-repellent coating agent, Easy dismantling adhesive, Chemical recycling

Zwitterionic polymers show high hydrophilicity, biocompatibility, and oil repellency in water. Although most zwitterionic polymers were synthesized by radical polymerization of (meth)acrylate, few studies have been conducted on the synthesis of zwitterionic polymers by polycondensation. Polyester, one of the polymers synthesized by polycondensation, can be depolymerized by alkali treatment owing to the hydrolysis of ester bonds in the polymer backbone to reproduce the starting monomers. Therefore, polyesters are promising candidates for contributing the upcoming recycling-oriented society. In this study, an aromatic polyester having a zwitterionic structure was synthesized by a post-polymerization reaction. Poly(*N*-methyldiethylamino terephthalate) (PMDAT) having tertiary amino groups on their main chain was synthesized by polycondensation of terephthaloyl chloride and 2,2'-methyliminodiethanol. The zwitterionic polyester, poly(diethylsulfobetaine terephthalate) (PDSBT), was obtained by ring-opening addition of 1,3-propanesultone onto the tertiary amino groups of PMDAT. By changing the amount of 1,3-propanesultone concentration in the feed solution, the zwitterion contents in the resulting PDSBT were controlled between 0 to 98 mol%. The contact angle of hexadecane onto the PDSBT in water increased with increasing the zwitterion content in PDSBT. In addition, hexadecane did not adsorb onto the PDSBT containing 95 and 98 mol% of zwitterion content in water. The chili oil droplet adsorbed on the PDSBT film was easily washed out with only water. The coated PDSBT thin film was easily removed by immersing the coated substrate into an aqueous acidic solution. These results indicate that the PDSBT is a promising coating agent that can be easily removed from the coated substrates and both substrate and PDSBT can be reused. Interestingly, the PDSBT adhered polycarbonate substrates through the hot-melting process. The adhesion stress of the PDSBT was comparable to the commercially available epoxy glue. In addition, the adhered polycarbonate substrates were detached by acidic water treatment owing to the dissolution of PDSBT acting as an adhesive. These results indicate that the zwitterionic polyester is a good candidate for constructing dismantlable adhesives.