

# P-18 ポリ乳酸を含む混合プラスチック 材料の熱分解特性評価

(<sup>1</sup>近畿大分子研・<sup>2</sup>九工大院生命体・<sup>3</sup>山形大工)  
○大村昌己<sup>2</sup>、西田治男<sup>\*1</sup>、白井義人<sup>2</sup>、遠藤 剛<sup>1,3</sup>

循環型プラスチックとして知られているポリ乳酸は、分解温度と分解触媒を制御することによって、高光学純度の環状モノマー：L,L-ラクチドに変換することができるが、実際のポリ乳酸のケミカルリサイクルにおいては、様々な他種のプラスチック材料の混入を考える必要がある。今回、ポリ乳酸と他の樹脂とのブレンド体からの、L,L-ラクチドの自動分離・回収について、動力学的解析および熱分解生成物の分析から検討を行なった。

## 1. 緒言

ポリ乳酸 (PLLA) は生体内吸収性ポリマーとしてよく知られており、近年では、再生可能資源から合成され生分解性と解重合性を有している材料としても知られている。このため、循環型社会の構築に重要な役割を果たし得る材料と考えられ、盛んに研究が行われている。

ポリ乳酸の熱分解による光学活性モノマー：L,L-ラクチドへの変換に関しては、近年の研究により分解温度と分解触媒を選択することで光学純度の高いL,L-ラクチドに選択的に変換できることが明らかとなってきた。特に酸化マグネシウム (MgO) を用いた場合、Ca触媒で見られる低温でのラセミ化反応が殆ど見られず、320℃以下の温度でL,L-ラクチドがほぼ選択的に得られた。

このPLLAの熱分解制御技術をケミカルリサイクルに上手に用いれば、様々な他樹脂とのブレンド体からL,L-ラクチドを選択的に取り出すことが可能になると考えられる。実際のケミカルリサイクルを考えた場合、ポリ乳酸が単独で回収される可能性は低く、様々な他のプラスチック材料の混入を考える必要がある。

そこで今回の発表では、ポリ乳酸にポリエチレン (PE) 及びポリスチレン (PS) をブレンドしたフィルムの熱分解を行い、これらブレンド体からのケミカルリサイクルが可能かどうかを動力学的に検証した結果を報告する。

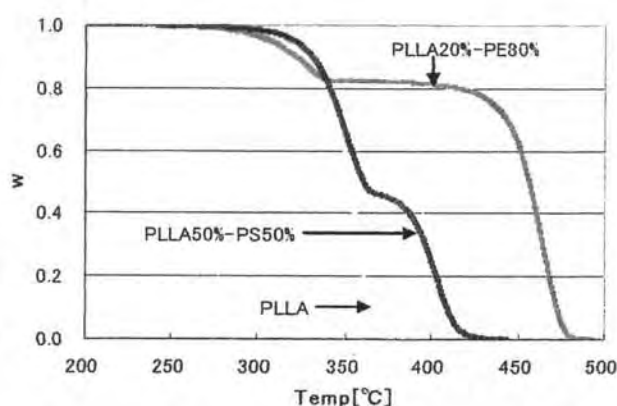


図1. 触媒なしでのブレンドフィルムのTG曲線 (Heating rate 5°C/min)

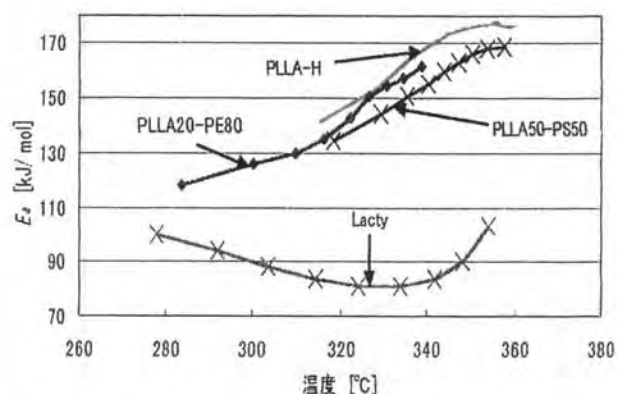


図2. 各ブレンドフィルムのPLLA成分部分の分解に関する $E_a$ と温度[°C]の関係(5°C/min)

## 2. 実験方法

PLLA:PE=2:8, PLLA:PS=5:5, PLLA:PS:MgO=5:5:0.25 (重量比) のブレンドフィルムを調製し熱分解試験を行った。熱分解は、TG/DTA による等速昇温法での重量減少測定、熱分解ガスクロマトグラフ/マススペクトロメーター(Py-GC/MS) による熱分解生成物の測定を行った。動力学的解析は積分解析法および改良ランダム分解解析法を用いた。

## 3. 結果と考察

PLLA と PE および PS とのブレンドフィルムは明らかに二段階で熱分解反応が進行しており、互いの熱分解反応は干渉し合わないと考えられる(図1)。

PLLA 成分の TG 曲線から活性化エネルギー  $E_a$  を求めたところ、PLLA/PE ブレンドフィルムで 120-160kJ/mol, PLLA/PS ブレンドフィルムで 135-170kJ/mol という結果が得られた(図2)。これは純粋なポリ乳酸(PLLA-H)の  $E_a$  値(130-170kJ/mol)と同程度の値である。ただし、PLLA/PE ブレンドフィルムの場合、より低温から始まり低い  $E_a$  値を示しているのは、残存する微量の Sn の影響であると考えられる。

図3に、PLLA/PS ブレンドフィルムの PLLA 部分の熱分解に関する動力学的解析結果を示した。初期には  $n$  次反応で始まり、その後ランダム分解プロセス [ $L=4$ ] に収束していった。これは、PLLA-H の熱分解プロセスとほぼ同じであった。一方、同様の解析から、PLLA/PE ブレンドフィルムの場合も  $n$  次反応からランダム分解 ( $L=3$ ) というプロセスで進行することが見出された。

次に、PLLA/PS ブレンドフィルムに分解触媒

MgO を PLLA 成分に対して 5% 添加して熱分解を行った結果、ポリ乳酸の熱分解温度は大幅に低下し、PS の TG 曲線部分との間に顕著な差が現れた(図4)。ここで、PLLA 成分の  $E_a$  値を求めたところ、115-130kJ/mol という結果が得られ、明らかに MgO の添加により  $E_a$  値が低下した(図7)。このことは、MgO を添加することにより PLLA の熱分解が MgO による接触分解に移行したことを意味しており、L, L-ラクチドのみを選択的に分離できる可能性を示している。

熱分解生成物を確認するため、熱分解-GC/MS を用いて分解温度と分解生成物の組成変化を調べた結果、300℃以下で L, L-ラクチドが選択的に回収されることが認められた。

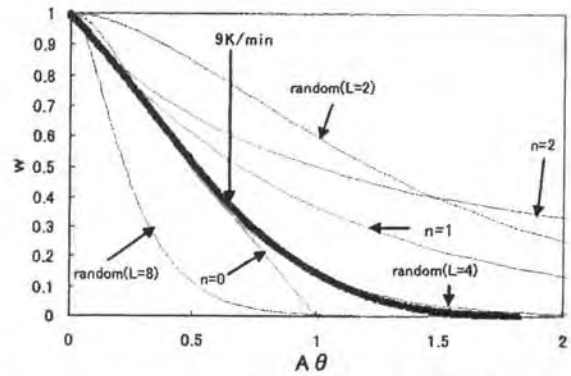


図3. PLLA50%-PS50% (MgO 無添加) の PLLA 成分の熱分解の積分解析曲線 (9K/min,  $E_a=175$  kJ/mol)

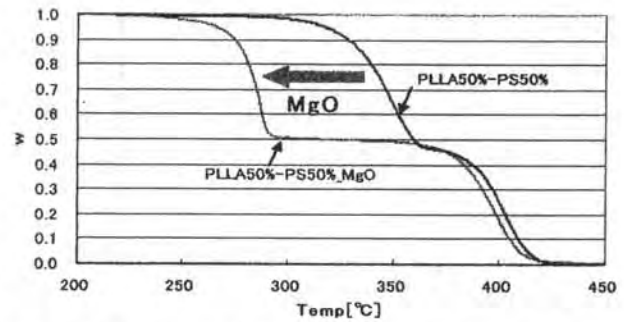


図4. PLLA50%-PS50% (MgO 無添加) の PLLA 成分の残重量分率  $w$  と温度 [°C] の関係

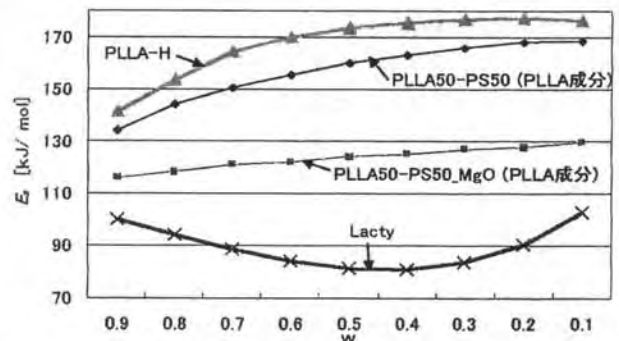


図5. 各ブレンドフィルム (PLLA 成分) の  $E_a$  と残重量分率  $w$  の関係

\* 西田治男 : E-mail: hnishida@mol-eng.fuk.kindai.ac.jp Tel/Fax: 0948-22-5706