

プラスチックの熱分解の精密解析とケミカルリサイクルへの応用

(九工大 ETC) (正) 西田治男*、(九工大 院・生命体) 白井義人

【概要】 高温下で進行する熱分解反応は、複数の反応が独立に / 競争的に / あるいは逐次的に進行する。これらの複合反応をより正確に把握することが、ケミカルリサイクル制御に必要である。ここでは、ポリ乳酸 (PLLA) の熱分解反応を例にして、その精密熱分解解析方法について検討した結果を報告する。

【緒言】 活発に推進されてきた精密重合技術は、ニーズに対応する膨大な数のオーダーメイドな材料を提供するに至っている。今後、高分子材料の循環システムを構築していくには、高分子を原料に戻すための解重合技術の進展が不可欠である。既に、ポリエチレンテレフタレートやポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等の解重合性に優れた材料のモノマー還元技術は実用化のレベルに達している。しかし、ポリマーアロイ等の複合材料や混合された状態の高分子材料を選択的に還元する技術は未だ開発途上といえよう。これらの複合材料をこれからの循環システムに適応させるためには、より精密な解重合技術の展開が必要である。精密解重合を行なうためには高温領域での精密な反応制御が要求される。我々はこれまで、このような高温領域での精密な反応解析を行なうための手法として、昇温プロセスによる熱分析法とコンピュータシミュレーション解析法を組み合わせた方法を開発してきた。今回、将来の循環システムへの適用が期待されている脂肪族ポリエステルを例にして、この解析手法の可能性と課題について述べる。

【理論】 1. 動力学解析方法の改良

1) 複合 n 次分解反応の一般化

複合熱分解解析式は、従来、Flynn と Wall によって、1 次反応についてのみ報告されているに過ぎない。二つの競合する反応の複合反応式を一般化すると下式ようになる。

$$\begin{aligned} -\int \frac{dw}{f(w)} &= \frac{A_1 E_1}{\phi R} p(x_1) + \frac{A_2 E_2}{\phi R} p(x_2) = A_1 \theta_1 + A_2 \theta_2 \\ -\int \frac{dw}{f(w)} &= -\ln w \quad (n=1), \quad \frac{1}{n-1} (w^{1-n} - 1) \quad (n \neq 1) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 A 、 E 、 R 、 $p(x)$ 、 a は、それぞれ頻度因子、活性化エネルギー、ガス定数、昇温速度、 $\int \frac{e^{-x}}{x^2} dx$ ($x=E/RT$)、 $w_{1,0}/w_0$ である。この一般式は、競合する反応の次数が異なり、さらに動力学パラメータも異なる場合、各反応温度域に応じて優先する反応の式に近似できる可能性を示している。

さらに、独立複合反応式を一般化すると下記ようになる。

$$\begin{aligned} -\int \frac{d(w_1/a)}{f(w_1/a)} &= \frac{A_1 E_1}{\phi R} p(x_1) = A_1 \theta_1, \quad -\int \frac{d(w_2/b)}{f(w_2/b)} = \frac{A_2 E_2}{\phi R} p(x_2) = A_2 \theta_2, \quad a = \frac{w_{1,0}}{w_0}, b = 1 - a \\ -\int \frac{d(w)}{f(w)} &= -\int \frac{d(w_1/a)}{f(w_1/a)} - \int \frac{d(w_2/b)}{f(w_2/b)} = A_1 \theta_1 + A_2 \theta_2 \\ -\int \frac{d(w_1/a)}{f(w_1/a)} &= -\ln(w_1/a) \quad (n=1), \quad \frac{1}{n-1} [(w_1/a)^{1-n} - 1] \quad (n \neq 1) \end{aligned} \quad (2)$$

2) ランダム分解時の最低不揮発分子ユニット数 L との関係の一般化

ランダム分解時の重量減少と揮発分子ユニット数との関係については、従来、Simha と Wall によって $L=2$ の式が提案されているが、様々な L 値を持った反応を評価する指針はなかった。今回、下記の改良一般式を導き、残重量 w と L 値との関係を表すことができた。

$$\ln\left\{1-(1-w)^{1/2}\right\} = -\frac{L}{2}A\theta + \ln\left\{e^{\frac{L}{2}A\theta} - (e^{LA\theta} - Le^{A\theta} + L - 1)^{1/2}\right\} \quad (3)$$

ここで、 α 、 N および L は、結合の切断割合、初期重合度、分解によって揮発しない最低繰返しユニット数を表す。

3) 一般化された複合 n 次分解反応とランダム分解反応の組み合わせ

従来、ランダム分解と末端からの解重合反応との組み合わせについては、明確な指針が示されてこなかったが、上記(1)~(3)式を組み合わせることによって、競合および独立複合反応解析が可能となる。

上記の各複合反応解析式に必要な動力学パラメータを与えることによって、シミュレーションカーブを作成することができる。実際の TG 測定結果とこれらのシミュレーションカーブを比較することによって、多段階反応の動力学解析が可能となる。

【実験】 ポリ乳酸 / 汎用樹脂 / 熱分解触媒を各種組み合わせ、キャスト法によって複合フィルムを作製した。これを用いて、TG/DTA による等速昇温法での熱重量分析、熱分解-GC/MS(Py-GC/MS)による熱分解生成物の分析を行い、動力学解析は上記の一般化された複合 n 次反応解析式と改良ランダム分解解析式を用いて行なった。

【結果・考察】

ポリ乳酸ブレンド体からの選択的解重合とその複合反応解析例

ポリ乳酸製品の多くは、ポリマーブレンド / アロイなどの複合体である。これら複合体からのポリ乳酸成分の選択的解重合は、他成分の分解特性との差別化に依存する。ポリ乳酸の顕著な分解特性は汎用樹脂との差別化に有利であるが、成分相互間の作用や分解触媒の他成分への影響は重要である。上記の誘導した複合反応解析式をた反応解析例として、PLLA/LLDPE = 20/80 (wt/wt) の MgO 触媒による多段階熱分解をシミュレーション解析した結果を Figure 1 に示す。解析の結果、PLLA/LLDPE ブレンド体の熱分解反応は、第 1 段階の PLLA の解重合に 0 次重量減少挙動、第 2 段階の LLDPE の分解にランダム分解 ($L=5$) を組み合わせることによって、比較的良い一致を示した。この結果は、それぞれの成分が独立した分解挙動を示すことを意味している。他のポリマーアロイや複合反応に関する解析例についても紹介し、本複合反応解析の可能性と課題について議論する。

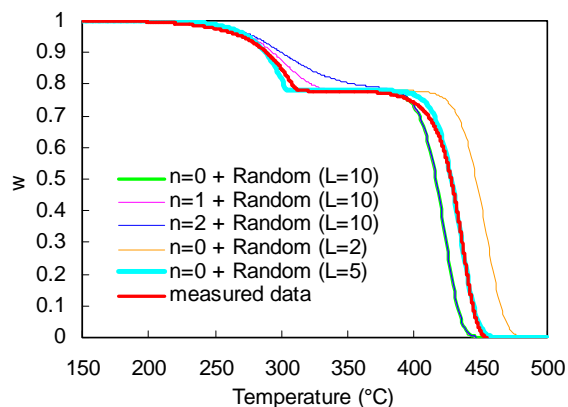


Figure 1. Simulation of TG curve of PLLA/LLDPE = 20/80 (wt/wt) with MgO as catalyst.