

ポリ乳酸／ポリカーボネートからなる二成分系ポリマーブレンドからの
ポリ乳酸成分の選択的解重合

Highly Selective Depolymerization of Poly(L-lactic acid)
from Binary Polymer Blend of Poly(L-lactic acid)/ Polycarbonate

○正 西田 治男 (九工大ETC) ・学 安方 偉大 ・正 白井 義人 (九工大院生命体)
Haruo Nishida, Takehiro Yasukata, Yoshihito Shirai, Kyushu Institute of Technology

In order to establish the chemical recycling system of polymer blends, alloys, and composites, more practical and precise depolymerization technologies must be developed. To depolymerize PLLA selectively from PLLA/PC alloys, various pyrolysis catalysts were investigated in a manner of precise analyses of the degradation kinetics and products, resulting in finding some effective catalysts: organic aluminum compounds and tin(II) oxide. These catalysts showed relatively clear two-step weight-loss curves in TG profiles.

Key Words: Selective Depolymerization, Poly(L-lactic acid), Polycarbonate, Polymer Blend

1. はじめに

ポリマーブレンド／アロイ／コンポジットなどの混合／複合材料から成分選択的にリサイクルする技術は未だ発展途上にある。しかし、循環型社会の構築のためには、複合材料からの選択分離・選択リサイクル技術の展開が不可欠である。我々はすでに、ポリ-L-乳酸 (PLLA) と様々な汎用樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリコハク酸ブチル等とのブレンドからの PLLA 成分の選択的解重合を報告し、自動分別型ケミカル／マテリアルリサイクルを提唱してきた。本研究では、電化製品の筐体などに利用されている PLLA/ポリカーボネート(PC)ブレンドから PLLA を選択的に解重合するための触媒の検討を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験

PLLA (LACEA H-100J, M_n 76,000, M_w 142,000) および PC (Iupilon S-3000, M_n 18,500, M_w 36,100) は、それぞれ三井化学と三菱エンジニアリングプラスチックより購入し、そのまま用いた。これらの PLLA と PC を、50 : 50 (wt/wt) でブレンドし、そこに触媒を 0.5~5wt% 添加してキャストフィルムを作成した。熱分解用の触媒として、オクタン酸スズ、酸化スズ (II)、p-トルエンスルホン酸、およびアルミニウムトリイソプロポキシド (ATIP) 等の有機アルミニウム系化合物を添加した。得られたキャストフィルムは、熱重量分析 (TG) および熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (Py-GC/MS) を用いて、不活性ガス気流中、 9 K min^{-1} の昇温速度での熱分解と分解生成物の確認を行った。

3. 結果と考察

3.1 PLLA/PC ブレンドの熱分解特性

PLLA と PC の 50 : 50 (wt/wt) の単純ブレンドの熱分解特性を Figure 1~3 に示す。Figure 1 の TG 曲線から、ブレンド中のポリ乳酸成分の熱分解は、ポリ乳酸単独の熱分解とほぼ同じ温度域で進行することが確認された。一方、PC 成分は、PLLA 成分の熱分解によって分解が誘引され、PC 単独の熱分解温度域よりもかなり低温度域で重量減少が起こった。Py-GC/MS を用いた熱分解生成物の分析結果を Figure 2 と 3 に示している。主生成物は L,L-ラクチドであるが、ラセミ化の進行によるメソラクチドの生成が顕著であり、ランダム分解によるオリゴマーの生成も確認された。さらに、330℃という低温域から、PC 成分の熱分解に由来

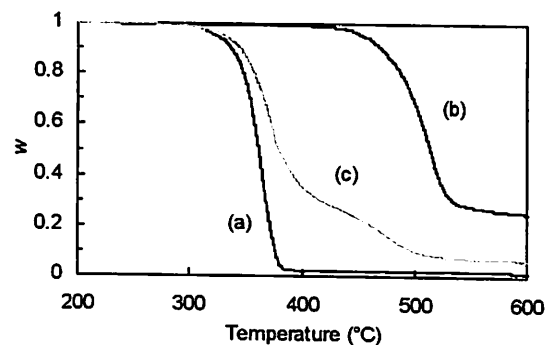


Figure 1. TG profiles of PLLA/PC blends. (a) PLLA, (b) PC, (c) PLLA/PC blend. Heating rate: 9°C/min ; N_2 flow 100mL/min.

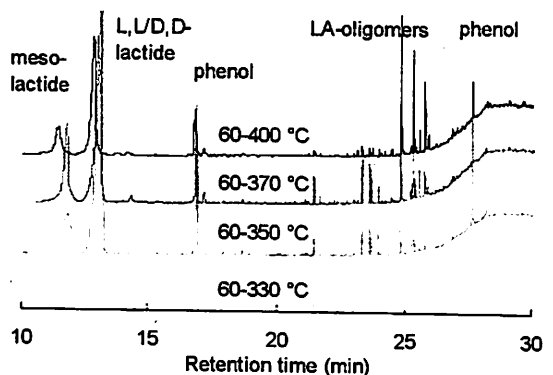


Figure 2. Py-GC/MS chromatograms of PLLA/PC blends. Heating rate: 9°C/min .

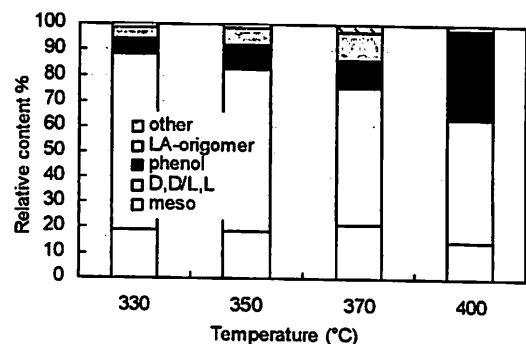


Figure 3. Pyrolysis products from PLLA/PC. Heating rate: 9°C/min .

するフェノールの生成が確認された。フェノールの生成量は、分解温度が上昇するにつれて増大した。これらの結果から、触媒を用いないで PLLA/PC ブレンドを加熱すると、PLLA 成分のランダム分解とラセミ化が進行するばかりでなく、PC 成分の熱分解を誘引し、フェノールを発生させることが明らかとなった。

3.2 ATIP の解重合触媒特性

先に PLLA 成分の選択的解重合触媒として確認された ATIP (1wt%) を用いて、PLLA/PC ブレンドの熱分解を検討した。その結果、ポリ乳酸成分の分解温度域が PLLA 単独の熱分解温度域よりも 20°C 以上も低温側にシフトし、一方、PC 成分の熱分解は、PC 単独とほぼ同じ温度域で分解するという 2 段階の熱分解挙動が確認された (Figure 4)。ただし、ポリ乳酸の熱分解が終了すると、それに引き続いて PC 成分の重量減少がゆっくりと開始することが認められた。この触媒による熱分解生成物は、300°C までは L,L-ラクチドが高い選択率で回収されたが、300°C を超えると、PC の熱分解に伴うフェノールの発生が徐々に増加した。しかし、ポリ乳酸成分のラセミ化やオリゴマー生成は確認されず、ATIP の L,L-ラクチド選択性は保持されていた。

これらの結果から、ATIP は、PLLA/PC ブレンドの PLLA 成分選択性の高い解重合触媒であることが確認された。

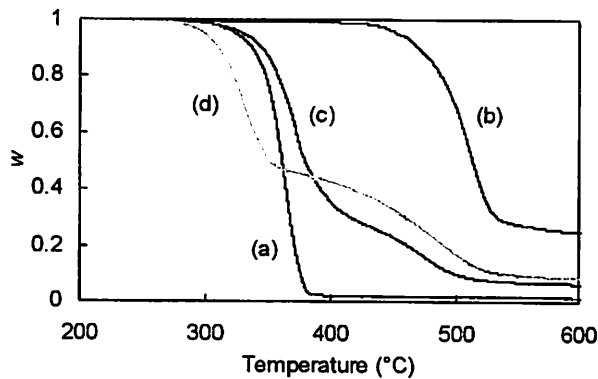


Figure 4. TG profiles of PLLA/PC blends. (a) PLLA, (b) PC, (c) PLLA/PC blend, (d) PLLA/PC/ATIP 50:50:1.0 (wt/wt/wt). Heating rate: 9°C/min; N₂ flow 100mL/min.

3.3 酸化スズの解重合触媒特性

PLLA 成分の選択的解重合触媒として酸化スズを用いた場合の PLLA/PC/SnO (50:50:1.0 wt/wt/wt) 複合体の TG 曲線を Figure 5 に示す。触媒なしの単純ブレンドの TG 曲線 (Figure 1c) に比べ、PLLA 成分の重量減少温度域は、約 80°C も低温側へシフトした。さらに、PC 成分の分解温度域も、PC 単独の熱分解温度域に比べて、30~70°C も低温側へシフトした。これらの結果は、酸化スズが PLLA のみならず PC に対しても分解作用を及ぼすことを示唆している。

Py-GC/MS を用いて、熱分解生成物を確認した結果、310°C まで、L,L-ラクチドのみが発生し、メソラクチドやオリゴマー類は一切発生しなかった。320°C 以上では、PC 成分の分解に伴うフェノールの生成が確認され、そのピーク面積は温度上昇とともに増大した。従って、酸化スズは、310°C 以下の温度域では、極めて高い PLLA 選択的熱分解触媒であることが確認された。

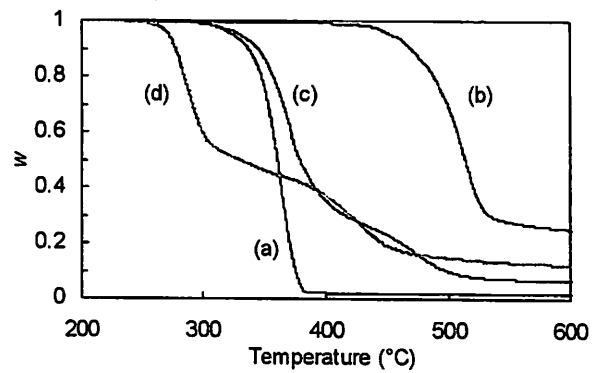


Figure 5. TG profiles of PLLA/PC blends. (a) PLLA, (b) PC, (c) PLLA/PC blend, (d) PLLA/PC/SnO 50:50:1.0 (wt/wt/wt). Heating rate: 9°C/min; N₂ flow 100mL/min.

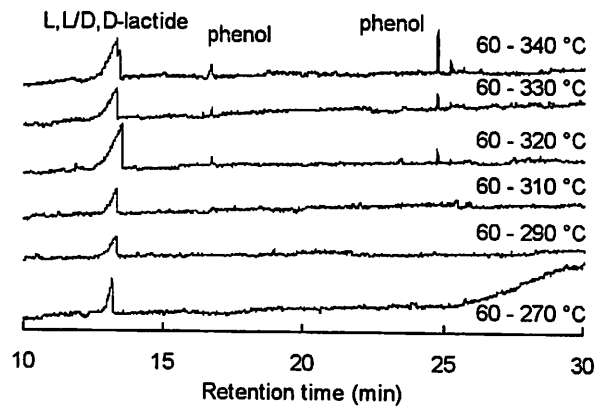


Figure 6. Py-GC/MS chromatograms of PLLA/PC/SnO 50:50:1.0 (wt/wt/wt). Heating rate: 9°C/min.

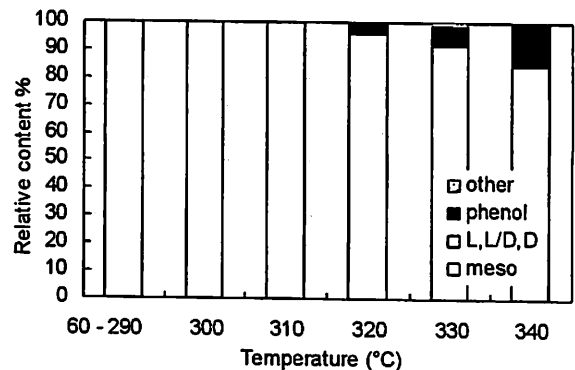


Figure 7. Pyrolysis products from PLLA/PC/SnO 50:50:1.0 (wt/wt/wt). Heating rate: 9°C/min.

4. まとめ

脂肪族ポリエステルである PLLA と芳香族ポリカーボネートである PC とは、耐衝撃性に優れた材料として IT 機器などの部品に用いられてきている。このポリマーアロイから各成分を分離しリサイクルするために、選択的熱分解の方法を検討し、酸化スズや ATIP のような PLLA 選択的解重合触媒を見出すことができた。今後、PC 成分への影響を明らかにし、効果的な自動分離型ケミカル/マテリアルリサイクルの実証を目指す。