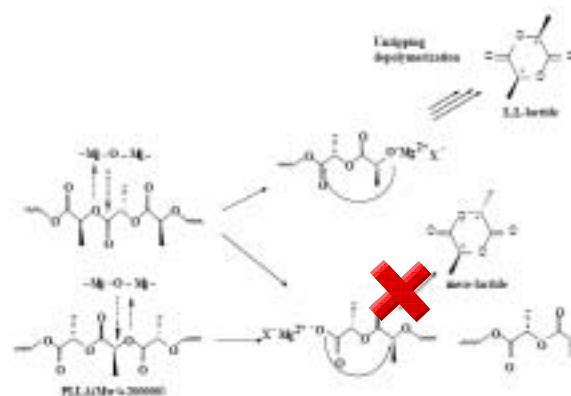


二軸混練押出機を用いたポリ乳酸/汎用樹脂の精密ケミカル/マテリアルリサイクル

(九工大 ETC) 附木貴行(九工大院生命体) 白井義人
(九工大 ETC)(正) 西田治男*

【緒言】再生可能資源であるポリ-L-乳酸(PLLA)の熱分解による環状二量体:L,L-ラクチドへのモノマー還元について、特に、反応に影響を与える要因およびL,L-ラクチドの光学純度低下の原因について検討を進めてきた¹⁾。光学活性なモノマーへの変換に際し、ラセミ化による光学純度の低下は、再生ポリマーの物性低下の原因となるため極めて重要な要素である。また、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非常に低く、様々な異種プラスチックとのブレンドやアロイ、あるいは無機物とのコンポジット等の複合体の処理を考える必要がある。これまで、異種プラスチック共存下でのケミカルリサイクルにおいて、一度発生したラクチドモノマーが、溶融樹脂マトリックス効果によってモノマーレベルでの二次的ラセミ化反応が進行することを明らかとしてきた²⁾。本報告では、解重合触媒:酸化マグネシウムの物理的/化学的特性や樹脂への分散性などが解重合およびラセミ化反応に及ぼす影響などの基礎的知見を基に、押出成形機による実機レベルでのPLLAブレンド体からのモノマー還元型ケミカルリサイクルの実証試験を行った結果(H16~H18)を報告する。

【実験】PLLAは、三井化学(株)製レイシア H-100ペレットおよびYahooドームで使用されたバイオマスカップを乾燥・破砕し10mm角以下にしたフレーク状サンプルを用いた。汎用樹脂には、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE、日本ポリエチレン(株)社製ノバテック UF840(MFI=1.5))を用いた。熱分解触媒には、種々の形状および化学特性を有する酸化マグネシウム(MgO)を使用した。ポリマーサンプルの混合割合は、PLLA/LLDPE = 20:80 (wt/wt)とし、触媒MgOはPLLAに対して1-3wt%、サンプル組成はPLLA/LLDPE/MgO = 20/80/0.2-0.6 (wt/wt/wt)とした。ケミカルリサイクル実証試験は、システムの異なる2種のベント付二軸エクストルーダー(日本製鋼所製TEX-30α、タンデム型TEX-30α)を用いて行った。



Scheme1. Possible depolymerization mechanism of PLLA with MgO catalyst

【結果及び考察】 Scheme 1にMgO触媒存在下でのPLLAの熱分解機構を示す。目的生成物であるL,L-ラクチドを選択的に得るためには、反応を選択制御することが必要である。触媒の反応性は、その表面積の増大に伴い反応活性が向上し、さらにその表面に存在する異種化学種の活性を制御することによって、ラセミ化反応が抑制され選択性が向上した。これらの触媒改良により、高活性/高選択性ケミカルリサイクルが可能となり、Table.

1 に示したように触媒添加量が 5wt% から 1wt% 以下へと低減された。

H16年度から H18 年度に及ぶ実機レベルのエクストルーダーTEX-30αを用いたケミカルリサイクル実証試験における触媒使用量、ラクチド回収率、および L,L-ラクチド純度の変遷を Table 1 に示す。エクストルーダーによる熱分解では、スクリュウ構成、スクリュウ回転数およびシリンダー温度が重要な制御要因であり、適切な条件を選択することにより著しいラクチド回収率および L,L-ラクチド純度の改善が認められた。とりわけ、せん断発熱抑制と気化面積確保、さらに発生ラクチドの速やかな回収が高速ケミカルリサイクル実現のための重要な要素であった。この熱分解 / ラクチド気化 / 回収プロセス条件を最適化することにより、ホッパーへの樹脂投入からラクチド回収に至るまでの処理を 1-2 分で連続的に行うことが可能となった。得られたラクチドの回収率は約 100%、さらに L,L-ラクチド純度は最高 95.7% という極めて高い値が得られた。これらの結果より、押出成形機によるモノマー還元プロセスが効率的な資源循環方法であることが証明された。

Table 1. Results of L,L-lactide recovery from PLLA/LLDPE blends with a extruder

	2004	2005	2006
Substrate	PLLA/LLDPE = 20/80 (wt/wt)		
MgO catalyst	5 wt%	0.6-0.2 wt%	1.0-0.2 wt%
Lactides recovery	75 %	~ 100 %	~ 100 %
Purity of L,L-lactide	MAX 77.7 %	MAX 92.0 %	MAX 95.7 %

次に、実際に使用し回収されたポリ乳酸製バイオスカップを用い、大量処理を可能とするタンデム型 Tex30α 装置を用いて実証試験を行った。装置の概要を Fig. 1 に示す。テスト条件は、吐出量 7.5-15.0 kg/h、シリンダー設定温度 265℃、スクリュウ回転数 150rpm を基本条件とし、高純度 L,L-ラクチドの回収率が高くなる条件に微調整を行った。その結果、使用済みバイオスカップを用い処理量を 15kg/h と最も高い条件に設定しても、L,L-ラクチド純度 93.1% という高い光学純度を保持した L,L-ラクチドが回収された。このタンデム機によるケミカルリサイクルは、工業的に非常に有効な処理方法であると言える。

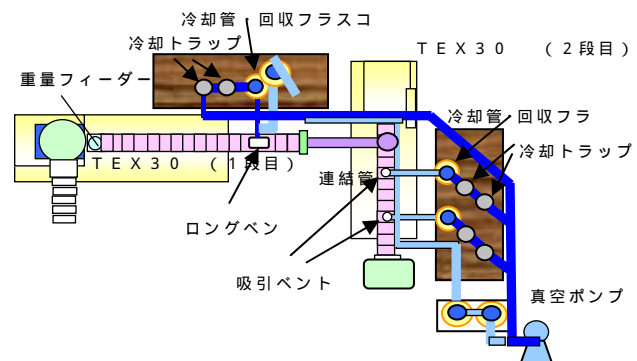


Fig.1. Tandem type extruder

今回の実証試験によって得られた様々の影響要因をさらに最適化することによって、より高効率のモノマー還元型ケミカルリサイクルプロセスが可能になると考えられる。

- 1) 附木貴行,西田治男,大村昌己,白井 義人,遠藤 剛, *高分子論文集*, **63**[4], 241 (2006).
- 2) T. Tsukegi, T. Motoyama, Y. Shirai, H. Nishida, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**[4], 552 (2007).