

高温加熱水蒸気を用いた混合物からのポリ乳酸ケミカルリサイクルシステムの開発

(九工大院・生命体) (学) 亀川拓也、(九工大 ETC) 王 岩
(九工大 ETC)(正) 西田治男・(九工大・生命体) 白井義人*

【緒言】 循環型プラスチックであるポリ乳酸(PLLA)の新たなケミカルリサイクルシステムを構築するために、高温加熱水蒸気を用いたポリ乳酸のオリゴマー化システムについて検討した。本研究では、優れた加水分解性を示す PLLA と難加水分解性の汎用プラスチック(ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスチレン (PS)、ポリカーボネート (PC)、ポリブチレンサクシネート (PBS))とを混合して、高温高圧水蒸気反応装置(オートクレーブ)内で加水分解処理を行い、PLLA のみを選択的に加水分解させる検討を行った。加水分解によって、PLLA の機械的強度は低下し、臨界点(critical point:数平均分子量 M_n 約 10 000)以下になると、成型体は容易に崩壊する。この特性を利用し、分解後の分子量を制御することによって、PLLA 製品だけを選択的に破碎・回収する効果的な分別方法を開発した。水蒸気によるオリゴマー化処理プロセスの持つ様々な優れた点、即ち、1) 易圧壊性、2) 高嵩密度化、3) 液相からの水分蒸発エネルギーの削減、4) 化学的安全性、および5) 異物との容易な分離性を実証するため、オリゴマー化における様々な反応条件の検討を行い、さらに大型オートクレーブを用いて実際にポリ乳酸製品と他の樹脂(PET, PS など)製品との分別についても実証試験を行なった。

【実験方法】 PLLA ($M_n=97000$ 、重量平均分子量 $M_w=193000$) 及び他の樹脂(PET、PC、PBS)を 200°C で熱プレスして厚さ約 150 μm のフィルムサンプルを作製し、加水分解用サンプルとした。これらのサンプルをオートクレーブにより、所定の温度・時間で加熱水蒸気分解処理を行い、真空乾燥後、各サンプルの分子量測定を行った。またロータリーミキサーを利用して混合プラスチック製品から PLLA のみを選択的に破碎し、他の樹脂との分別を行った。

分子量の測定は、クロロホルムに溶解しサイズ排除クロマトグラフ (SEC) を用いて PS 換算分子量を測定した。但し、PET はウベローデ型粘度計を用いクレゾールを溶媒として溶液粘度法により粘度平均分子量 (M_v) を測定した。

【結果及び考察】 図 1 と 2 に、PLLA、PC、および PBS の 120°C の水蒸気による加水分解に伴う M_n 、 M_w および PET の M_v の変化を示した。いずれのプロットも分子量の対数値が時間とともに直線的に減少していることから、自己触媒的加水分解反応が進行していると推測される。各プロット

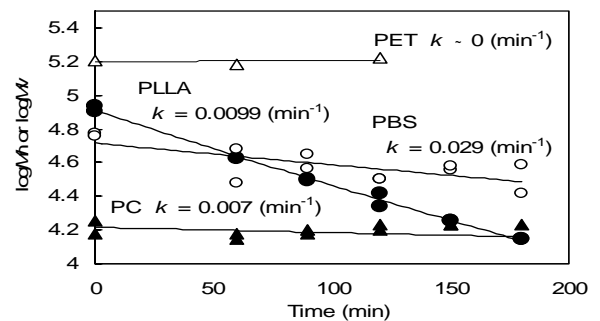


図 1. 120°Cでの水蒸気分解における各樹脂の分子量 (M_n) の変化

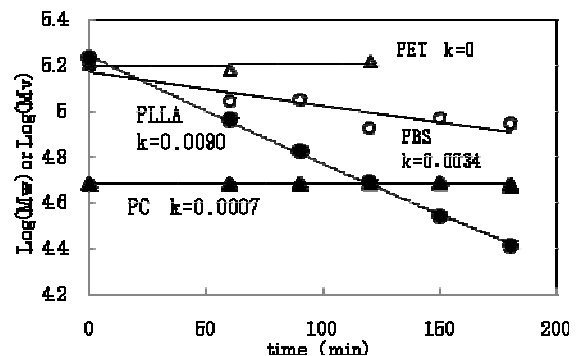


図 2. 120°Cでの水蒸気分解における各樹脂の分子量 (M_n) の変化

の直線近似の傾きから見かけの加水分解反応速度定数 k_h を評価した。その結果、 k_h (min^{-1}) は、 M_n に基づく解析では、PLLA (0.0099) > PBS (0.0029) > PC (0.0007) \approx PET (~ 0)、 M_w においても PLLA (0.0090) > PBS (0.0034) > PC (0.0007) \approx PET (~ 0) の順となり、PLLA の高い加水分解性が認められた。これにより、同条件で水蒸気処理を行った場合、PLLA が選択的に加水分解され、さらに PLLA の臨界点を超える条件に反応を制御することにより、PLLA 製品のみを機械的強度を低下させ、破碎処理により他製品と分別できることが示唆された。

図 3 は、水蒸気分解処理後の PLLA と PET 製卵パックの写真である。PLLA 製は簡単に崩壊するのに対して、PET 製は熱により変形はしているものの、分子量



図 3. オートクレーブ後の PLLA(左)と PET(右)製卵パック. 反応条件：130℃ (0.276MPa)、90min

低下はほとんど無く、機械的強度も十分に保持している。そのため、混合物の PLLA 製品のみを破碎処理することにより、篩分別が容易であることを確認した。

図 4 は実際に使用された PLLA フルーツパックを加水分解後、破碎分別を行った写真である。回収された製品中には PET や PS、紙等の PLLA 以外の素材製品（ラベル、シール等の符丁や包装材料を含む）が混入していたが、PLLA 製品を 130℃ で加水分解処理し、ロータリーミキサーを用いて回転数 35rpm で約 10 分間破碎を行った結果、PLLA 製品はフレック状に崩壊したのに対し、PET や PS 等の汎用樹脂製品は破碎に至らず、PLLA フレックとの篩分別が容易にできることが明らかになった。



図 4. 破碎後の PLLA 製フルーツパックと残存 PET および PS 製容器包装材. 反応条件：130℃ (0.276MPa)、90min

以上の結果をもとに、大型オートクレーブを用いて大量処理の実証試験を行った結果、約 500kg/day の加水分解・篩分別処理が可能であることを確認した。

【結言】 この水蒸気分解法は、PLLA オリゴマーを中間体とする新しいリサイクルシステムとして有効であると考えられる。本法を用いることにより、PLLA 製品と PLLA 以外の汎用樹脂 (PET, PC, PS, PBS) 製品とは容易に分別され、PLLA オリゴマーはケミカルリサイクルが容易となり、分別された汎用樹脂製品は分子量が保持されているのでマテリアルリサイクルが可能である。大型装置による試験でも、500kg/day の処理能力が実証され、PLLA 製品のケミカルリサイクルに有用であることを確認した。