

## リアクティブプロセッシングによるケミカルリサイクルの精密制御

金沢工業大学 革新複合材料研究開発センター 附木 貴行

### はじめに

ポリ乳酸（PLLA）は、生分解性であると同時に解重合によりモノマーに還元されるケミカルリサイクル性素材でもある。数あるリサイクル方法の中で、解重合によりモノマーや化学原料に変換するケミカルリサイクルが唯一、再生される製品の価値を低下させない非カスケード型リサイクルである。その中でも、熱分解法によるラクチド還元方法が効率的である。この場合、L-乳酸から PLLA を合成する際に必要になる縮重合時の脱水プロセスが省略でき、エネルギーの節約ができると考えられる。しかし、熱分解による PLLA のリサイクルシステムを構築するためには、PLLA の解重合を精密に制御しなければならない。PLLA のリサイクルプロセスにおいては、L,L-ラクチド回収率の向上だけでなく、光学純度の保持が不可欠である。そこで、TG/DTA、Py-GC/MS や動力学シミュレーションから分解メカニズムを精密に解析し、その反応メカニズムを応用して、実機である反応押出機（リアクティブプロセッシング）を利用し、PLA のケミカルリサイクルを行った。実機による反応を可視化するために、ラクチドの熱分解挙動を詳細に調べ、L,L-ラクチドの収率および光学純度の向上こだわり研究を行ってきた。

表 1 既存のモノマー化技術

処理方法	生産物	処理時間	利点	問題点
<b>熱分解法</b>	ラクチド	数分	回収物からポリ乳酸の合成が可能 混合物からの分離が可能	ラセミ化抑制のため触媒添加 様々な因子が反応に影響
アルカリ分解法	乳酸	数日	低温での処理が可能 混合物からの分離が可能	アルカリ中和工程が必要
高温メタノール分解法	乳酸メチル	1日	低温での処理が可能	圧力容器が必要
微生物分解法	乳酸 オリゴマー	数日～ 数週間	常温での処理可能	長時間の反応が必要
酵素分解法	乳酸 オリゴマー	数日	常温での処理可能	長時間の反応が必要 大量の酵素が必要
高温高圧水加水分解法	乳酸	数十分～ 数日	混合物からの選択処理可能	圧力容器が必要
水蒸気分解法	オリゴマー	1～2h	溶剤不要 大量処理が可能	圧力容器が必要

### PLLA の熱分解制御

PLLA を熱分解制御するには触媒を用い効率よく L,L-ラクチドに還元する。本研究では、触媒に酸化マグネシウム (MgO) および水酸化アルミニウム (Al(OH)<sub>3</sub>) を使用し、TG/DTA 分析によ

る熱分解温度範囲を詳細に検討した。その温度範囲から活性化エネルギーの算出や熱分解反応を解析した。具体的には積分解析法、微分解析法、および改良ランダム分解解析法などでコンピュータシミュレーションにて評価した。また、Py-GC/MSにて、TGによる熱分解範囲から熱分解生成物を確認し、ラクチドの光学純度についてデータを蓄積することで、実証試験に応用した。

### リアクティブプロセッシングによるケミカルリサイクル技術

通常、使用済みプラスチックは各種材料が混合された状態で回収されることが多い。それ以前に、製品自体が複数の高分子素材からなるアロイであることも一般的である。これらの混合プラスチックや使用済み PLLA 製品から、MgO を解重合触媒として用いるラクチド回収の実証試験を行った。

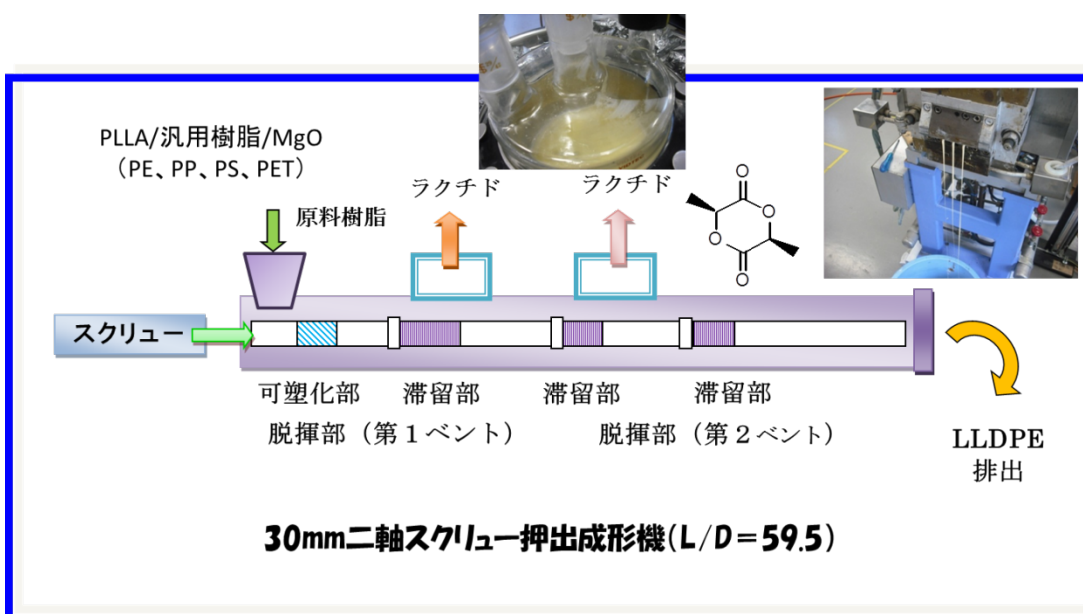


図1 リアクティブプロセッシングによる PLLA のケミカルリサイクル

PLLA の熱分解には、図1に示す日本製鋼所製 30 mm二軸スクリー押出成形機 TEX30α (同方向回転, L/D59.5) を用いた。樹脂組成物は、付属のニーダーから一定速度で 16 ブロックからなるシリンダーに供給し、3つのダッチマンからなるベント部で分解され気化したラクチドは上流側のロングベントと下流側のショートベントから回収した。熔融混練ゾーンは、樹脂の熔融後、触媒との反応性を良くし、速やかにベント部に樹脂が達し、気化界面の比表面積を大きくするために、スクリー形状は幅の狭いニーディングディスクを配置した。表面更新ゾーンは脱気領域 (ロングベント) を大きく設け、輸送能力の高いフルフライトスクリーを多く配置して、樹脂が引き伸ばされ分解ガスが放出されやすいような構造とした。多数のシリンダーブロックに分かれた反応押出機内で連続的に反応条件を設定することで、ポリマーブレンド/ポリマーアロイから、選択的ケミカルリサイクル/マテリアルリサイクルがほぼ定量的に達成できることを実証した。

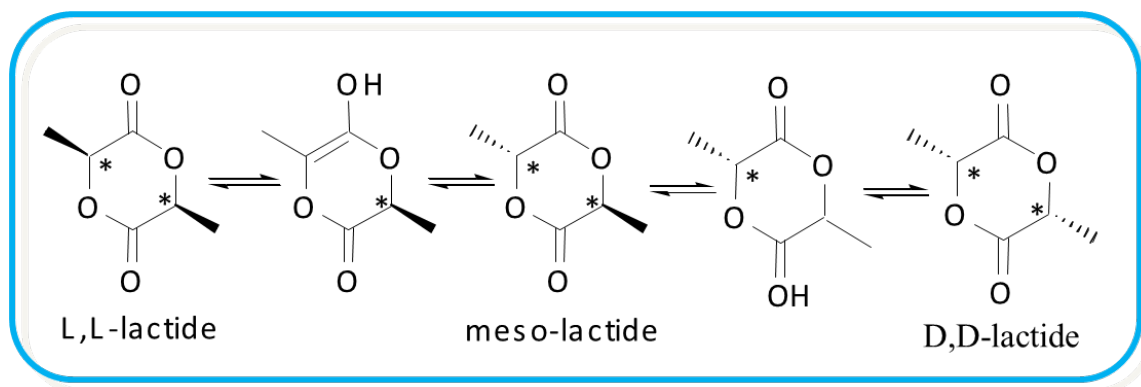


図 2. ラクチドにおけるエステル-セミアセタール互変異性

また、押出機を用いたケミカルリサイクルプロセスにおいて、従来報告されていた PLLA のラセミ化反応（図 2 に示す、エステル-セミアセタール互変異性）が、環状モノマーであるラクチド単位でも進行することを NMR と GC を用いて精密な反応物解析から明らかとした。

#### 残渣樹脂について

一方、300℃以下で熱分解を行った混合またはアロイの汎用樹脂成分はダイスからストランドとして押出し、リペレット化をすることによって、マテリアルリサイクルが可能となった。他の汎用樹脂でも同様の結果が確認されたことから、複数種の樹脂が共存していたとしても、互いの熱分解温度範囲が重ならず、かつ互いに分解反応に干渉しあわなければ、連続的にケミカル/マテリアルリサイクルが十分可能である。これまで、熔融・リペレット化されてカスケード型マテリアルリサイクルに供されてきた複合/混合プラスチック廃棄物が、それぞれの樹脂成分を個別に原料回収することができ、より高度のケミカルリサイクルシステムが構築可能となった。

#### まとめ

PLLA を含んだ混合プラスチックから環状モノマーのラクチドへのモノマー還元型ケミカルリサイクルを実際の装置およびプロセスに近い条件で検討した初めての結果です。研究にご協力いただきました方々に、心より感謝いたします。