

ポリ乳酸/ポリカーボネート複合材料の熱分解シミュレーション解析と選択的資源循環

西田 治男^{*1,3}・栗木原 嵩^{*2}・附木 貴行^{*3}・白井 義人^{*1,3}

*¹九州工業大学大学院生命体工学研究科

(〒808-0196 福岡県北九州市若松区ひびきの2-4)

*²近畿大学産業理工学部

(〒820-8555 福岡県飯塚市柏の森1-1-6)

*³九州工業大学エコタウン実証研究センター

(〒808-0002 福岡県北九州市若松区向洋町1-0-1)

ランニング タイトル：

ポリ乳酸/ポリカーボネート複合材料の選択的資源循環

1 緒言

ポリ-L-乳酸 (PLLA) は、デンプンやセルロースなどの再生可能資源から合成され¹⁾、生体内吸収性や生分解性²⁾のみならず、モノマー還元型ケミカルリサイクル性³⁾を有する材料であることから、注目されているポリマー素材の1つである。さらに PLLA は、高い透明性や融点、機械的強度といった優れた物理的特性を有し⁴⁾、ポリスチレン (PS) やポリエチレンテレフタレート (PET) などの汎用高分子材料に比較的類似した実用的な高分子材料でもある。しかしながら、PLLA は耐衝撃性に問題があり、PLLA 単体で使用することが難しく、実際には、ビスフェノール-A 型ポリカーボネート (PC) などの耐衝撃性に優れたプラスチックとブレンドすることで使用されている⁵⁾。PC は熱可塑性プラスチックの一種で、エンジニアリングプラスチックの中でも耐衝撃性に優れた材料であり⁶⁾、かつ高い透明性をもつため航空機・自動車など輸送機器部品、電気電子・光学・医療機器部品などの素材として広く用いられている。

PLLA / PC ブレンド体は、既にコンピュータの筐体などに実用化されており、将来、これらの回収リサイクルシステムを考えた時、ブレンド体から PLLA 成分と PC 成分を分別回収することができれば、より効率的・効果的な資源循環が可能となる。そこで本研究では、PLLA/PC ブレンド体から、PLLA 成分のみを選択的に分離回収する方法に関して検討を行った。選択分離手法として熱分解を用い、熱分解挙動を動力学シミュレーション法により解析し、分解反応の選択性と分解メカニズムに関して考察した。

2 実験

2.1 材料

PLLA はユニチカ(株)より購入した TERRAMAC[®]を、クロロホルムで溶解し、メタノール中に沈殿させ、回収したものを減圧下で 1 日乾燥させたもの (Sn 含有量 8.89ppm, M_n 130,000, M_w 200,000) を使用した。クロロホルム (>99.5%)、メタノール (>99.5%)、オクタン酸スズ (2-エチルヘキサン酸スズ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$)、アルミニウムトリイソプロポキシド $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$, ATIP) および酸化スズ(II) (SnO) は、和光純薬工業(株)より購入して用い、クロロホルム (>99.0%) については使用前に蒸留精製して用いた。PC は三菱エンジニアリングプラスチック(株)より購入したものを、PLLA と同様の手順で処理したものを使用した (M_n 25,000, M_w 56,000)。

2.2 ブレンドフィルムの作製

PLLA/PC/触媒(50/50/600ppm~5 (wt/wt/wt))ブレンドフィルムは、精製した PLLA(150mg)

と PC (150mg) をクロロホルム (20ml) 中に加え、室温で 24 時間磁気攪拌して完全溶解し、さらに触媒 (3mg) を均一分散させて作製した。これを水平台上のフラットシャーレ中に注ぎ、1 昼夜自然乾燥の後に真空乾燥機中で減圧下に乾燥させることによってブレンドフィルムを作製した。その他のフィルムサンプルも同様の方法で作製した。

2.3 熱分解

2.2 節で作製したフィルムを用いて熱分解実験を行った。作製した測定用サンプル (直径 5mm, 約 5mg) をアルミニウムパン (PNSSC000E30 Open sample Pan Φ 5mm) 中に取り、セイコーインスツルメンツ(株)製 TG/DTA6200 を用いて窒素気流 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 下、昇温速度を 1, 3, 5, 7 および $9 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ と変化させ、 $60\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定を行った。

2.4 熱分解生成物の確認

熱分解生成物の確認は、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析装置 (Py-GC/MS) を用いて行った。熱分解装置 (Py) としてフロンティア・ラボ(株)製 Py-2020D, GC/MS 装置として(株)島津製作所製 GC/MSQP-5050A, 分析カラムはフロンティア・ラボ(株)製 Ultra ALLOY⁺-5 (内径 $0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$) を使用し、インジェクション温度は $300 \text{ }^\circ\text{C}$, キャリヤーガスとしてヘリウム (100 kPa), メークアップガス流量 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, スプリット比を 100/1 とした。MS 分析は、インターフェイス温度を 280°C とし、イオン化方法として EI 法を用い、スキャン範囲 $m/Z=29\sim 500$, スキャンインターバル 0.5sec で行った。Py 中にサンプル約 0.1 mg を取り、開始温度 60°C から所定の終了温度まで昇温速度 $9 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で加熱し、発生した揮発生成物を GC/MS 装置を用いて分析した。

3 結果と考察

3.1 PLLA/PC ブレンド体の熱分解挙動

Figure 1 に PLLA, PC, および PLLA/PC (100:0 \sim 0:100 (wt/wt)) ブレンド体の TG による昇温速度 $9^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ での熱分解曲線を示す。単一成分である PLLA は、 $270\sim 340^\circ\text{C}$ の温度範囲で一段での重量減少を示した。これに対し PC は、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で一段階の熱分解挙動を示し、残重量比率 $w=0.3$ 付近まで減少する。その後、穏やかに減少しながら $w=0.25$ 付近で収束し、最終的に炭化成分が確認された。PLLA/PC ブレンド体は、 $270\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲において多段階の重量減少挙動を示した。ただし、概略的には、 $270\sim 400^\circ\text{C}$ と $400\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲での PLLA および PC 成分に由来する二段階の分解と推定される。中点付近に屈曲点が存在するものの、明確な 2 段階分解は示されず、移行段階もなだらかな重量減少が確認された。このようななだらかな移行は、ブレンド体成分の分解

反応が個々に独立して進行しているのではなく、相互に作用しあっていることを示唆している。

[Figure 1]

3.2 PLLA/PC ブレンド体の熱分解生成物

熱分解に伴って発生する分解生成物の分析は、Py-GC/MS を用いて行った。Figure 2 に、60～400℃の温度範囲で揮発した成分の MS スペクトルとそのピーク面積に基づく組成分析結果を示す。保持時間が 12-13min, 13-14min, 17min 付近、および 22-30min のピークはそれぞれ meso-ラクチド、L,L-ラクチド、PC 由来の分解生成物、および PLLA 由来の環状オリゴマー+PC 由来の分解生成物である。分解温度の上昇とともに L,L-ラクチドの比率が低下し、PC 由来の分解生成物の比率が増大する傾向が見られた。ピーク面積に基づく組成分析結果から、明らかな L,L-ラクチド比率の低下と PC 由来の分解生成物の比率増大傾向が定量的に確認された。しかしながら、330℃以下でさえ、L,L-ラクチド比率は約 70%に過ぎず、PC 由来の分解生成物が確認された。これらの結果は、ラセミ化と PC への分解反応の移動が進行していることを意味している。

[Figure 2]

3.3 PLLA/PC/触媒ブレンド体の熱分解挙動

PLLA/PC ブレンド体から各成分を分別してリサイクルするために、低温領域で解重合しやすい PLLA 成分の選択的解重合条件の検討を行った。これまで報告されてきた PLLA の選択的解重合触媒としては、Sn(Oct)₂⁷⁾、酸化マグネシウム⁸⁾、水酸化アルミニウム⁹⁾などが報告されてきた。しかしながら、酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムは、いずれも PC に対しても特有な分解触媒作用を示し、PLLA 選択的解重合触媒としては適していないことが示唆された。これらの特有な分解触媒作用については改めて詳細に報告する。Sn(Oct)₂ は、PLLA の開始剤としてもともと含有されており、効果的な解重合触媒としても働く。先の研究において、485ppm 以上の含有率で PLLA 解重合触媒としての機能がほぼ飽和することが報告⁷⁾されている。できる限り少量の触媒で高選択性が望ましいので、Figure 3 に PLLA/PC (50/50 (wt/wt))に Sn(Oct)₂ を触媒として 600ppm 添加したときの TG 曲線を示す。PLLA 成分の分解温度域は 70～80℃も低温側シフトし、PC 成分の分解温度域もまた 20℃ほど低温側にシフトしたが、結果として両成分の分解温度域が 50℃以上も拡大し、w=0.5～0.6 付近での屈曲点がより明確となり、2 段階分解に近づいたことが確認された。

[Figure 3]

きわめて解重合活性の高い $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ に対して、比較的、解重合活性の穏やかな ATIP¹⁰⁾ と固体触媒である SnO を用いて熱分解を行った結果を Figure 4 に示す。この図において、ATIP を 1.0wt% 添加すると、PLLA 成分の分解温度域が約 30°C 低温側にシフトし、逆に PC 成分の分解温度域は約 10°C 高温側にシフトした。結果として 350°C 付近で屈曲点 ($w \approx 0.5$) が明確となり、理想的な 2 段階分解曲線へと近づいた。

もう一つの添加物 SnO の場合、1.0wt% の添加によって、PLLA 成分の分解温度域は約 100°C 近くも低温側にシフトすると同時に、PC 成分の分解温度域も約 50°C 低温側にシフトした。これらの温度シフトの差から、 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ と同様に PLLA 成分と PC 成分の分解温度域の間隔が約 50°C も広くなり、より理想的な 2 段階分解挙動となり、300°C 付近の屈曲点 ($w \approx 0.5$) が明確となった。

[Figure 4]

3.4 PLLA/PC/触媒ブレンド体の熱分解生成物

PLLA/PC/触媒ブレンド体からの熱分解生成物を確認するために、Py-GC/MS を用いて、60°C から所定温度まで、昇温速度 $9^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で加熱し、分解揮発した生成物の分析を行った。Figure 5 には、 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (600 ppm) を触媒として用いた時の分解生成物の組成分布を示している。270°C までは L,L-ラクチドのみが選択的に生成したが、290°C 以上の温度において PC 由来の分解生成物が検出され、かなり低温域から PC の分解が開始することが見いだされた。

[Figure 5]

Figure 4 において見かけ上理想的な 2 段階分解挙動を示した ATIP (1wt%) 添加系では、60~300°C の温度範囲では L,L-ラクチドが選択的に生成したが、300°C を超える温度域では $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ と同様に PC 由来の分解生成物だけでなく、meso-ラクチドの生成も確認された。この結果は、Figure 4 に示した TG 曲線の PLLA 成分の分解域と推測される温度域 (300~350°C) でも、PC 成分の分解が比較的活発に進行していることを示している。

PLLA 成分の分解温度域がさらに低温側 (250~300°C) に移動した PLLA/PC/ SnO ブレンド体の Py-GC/MS 測定結果と揮発生成物の成分組成を Figure 6 に示す。Figure 6 から明らかのように、310°C まで PC 由来の分解生成物は一切観測されず、ほぼ L,L-ラクチドのみが選択的に生成した。PC 由来の分解生成物は、320°C 以上で保持時間 17 および 25min 付近に検出された。これらの結果は、Figure 4 の TG プロファイルとほぼ一致する。 SnO と

Sn(Oct)₂との触媒挙動の違いについては、いまだ明確ではないが、固体と液体の違いから、PCの分解反応が固体 Sn 表面で進行する場合と均一分散した Sn 原子上で進行する場合の反応性の違いに基づくものと考えられる。

以上の結果から、触媒として SnO の添加によって、310℃以下の温度範囲で PLLA の L,L-ラクチド選択的解重合が進行し、310℃を超えた時点で PC 成分の分解生成物が揮発してることが明らかとなった。

[Figure 6]

3.5 PLLA/PC ブレンド体の熱分解における見かけの活性化エネルギー

PLLA/PC ブレンド体の分解反応の動力学解析を行うために、TG/DTA を用いて異なる速度で等速昇温測定を行った。得られた結果から、修正 Doyle 法¹¹⁾および Reich 法¹²⁾により各サンプルの分解反応の見かけの活性化エネルギー(E_a)を求めた。Figure 7 に、PLLA, PC, PLLA/PC (50/50 (wt/wt)), および PLLA/PC/SnO (50/50/1 (wt/wt/wt))の重量残率 0.9~0.1 の範囲での E_a の変化を温度に対してプロットした結果を示す。PLLA と PC はそれらがブレンドされることによって、PLLA 成分の E_a が若干低下し、一方、PC 成分の E_a は低温側にシフトするという現象が見いだされた。このような変化は、PLLA 成分と PC 成分とが分解反応において何らかの相互作用が存在することを示している。さらに、PLLA/PC に解重合触媒 SnO を添加することによって、PLLA 成分の分解の E_a 値 110~120kJ·mol⁻¹ の範囲で一定のまま、分解温度域が低温側に移動した。一方、PC 成分は分解温度域が低温側に拡大しつつ、高温側に向かって E_a 値は徐々に低下し、最終的 ($w=0.9$) には 40 kJ·mol⁻¹ まで低下した。この原因は、新たな複数の分解反応が低温域で起こりはじめたため、分解温度域が拡大したことによる見かけ上の E_a 値の低下と考えられる。

以上の結果から、PLLA の解重合触媒としての SnO は、PC 成分に対しても低温域で複数の分解反応を促進するということが推測された。

[Figure 7]

3.6 PLLA/PC ブレンド体の熱分解反応の動力学シミュレーション解析

PLLA/PC ブレンド体の熱分解反応のメカニズムを推定するために、動力学シミュレーション解析を行った。通常、単一素材で一段で進行する分解反応を解析する場合、先に求めた E_a 値と予想される範囲の各種動力学パラメーターを組み合わせ、Ozawa や Nishida らの積分解析法¹³⁾および改良ランダム分解解析法¹⁴⁾によるシミュレーションプロットを作成し、実際の TG 測定結果から得られたプロットと比較して、最も一致するシミュレーシ

ョンプロットから各動力学パラメーター： n 次分解時の反応次数 (n)，揮発しない最少繰返しユニット数 (L)，および頻度因子 (A) を求めることができる。しかし，複数の成分が複合化され，多段階で分解するブレンド体の場合，成分どうしの相互作用の有無を考慮する必要がある。

反応度に応じた重量減少を示す複数の n 次分解反応が共存する複合熱分解挙動解析については，従来，Flynn と Wall によって，二つの 1 次分解反応が競合あるいは独立して起こる場合の式が提案されている。¹⁵⁾ しかし，提案された式は 1 次分解反応についてのみ適用しうるものであるため，これを一般化すると下式のようになる¹⁶⁾。

競合複合反応の場合：

$$\begin{aligned} -\int \frac{dw}{f(w)} &= \frac{A_1 E_{a1}}{\phi R} p(x_1) + \frac{A_2 E_{a2}}{\phi R} p(x_2) = A_1 \theta_1 + A_2 \theta_2 \\ -\int \frac{dw}{f(w)} &= -\ln w \quad (n=1), \quad \frac{1}{n-1} (w^{1-n} - 1) \quad (n \neq 1) \end{aligned} \quad \text{Eq. 1}$$

一方，独立複合反応の場合：

$$\begin{aligned} -\int \frac{d(w_1/a)}{f(w_1/a)} &= \frac{A_1 E_{a1}}{\phi R} p(x_1) = A_1 \theta_1, \quad -\int \frac{d(w_2/b)}{f(w_2/b)} = \frac{A_2 E_{a2}}{\phi R} p(x_2) = A_2 \theta_2, \quad a = \frac{w_{1,0}}{w_0}, b = 1 - a \\ -\int \frac{d(w)}{f(w)} &= -\int \frac{d(w_1/a)}{f(w_1/a)} - \int \frac{d(w_2/b)}{f(w_2/b)} = A_1 \theta_1 + A_2 \theta_2 \\ -\int \frac{d(w_1/a)}{f(w_1/a)} &= -\ln(w_1/a) \quad (n=1), \quad \frac{1}{n-1} [(w_1/a)^{1-n} - 1] \quad (n \neq 1) \end{aligned} \quad \text{Eq. 2}$$

ここで， R ， ϕ ， $p(x)$ ， a は，それぞれガス定数，昇温速度， $\int \frac{e^{-x}}{x^2} dx$ ($x = E_a/RT$)， $w_{1,0}/w_0$

である。また， $\theta = \frac{Ea}{\phi R} p\left(\frac{Ea}{RT}\right)$ であり，“還元時間”と呼ばれている。¹³⁾

上記 n 次分解反応に対して，ランダム分解は反応に応じた重量減少を示さない。従って， n 次分解反応とランダム分解反応とは明確に分けて解析されなければならない。ランダム分解時の反応率と重量減少との関係については，Simha と Wall によって下式が提案されている¹⁷⁾。

$$w = (1 - \alpha)^{L-1} \left[1 + \alpha \frac{(N-L)(L-1)}{N} \right] \quad \text{Eq. 3}$$

ここで， α および N は，結合の切断割合，初期重合度を表す。さらに，残重量 w と L 値との関係は下記一般式で表すことができる¹⁴⁾。

$$\ln\left\{1-(1-w)^{1/2}\right\} = -\frac{L}{2}A\theta + \ln\left\{e^{\frac{L}{2}A\theta} - (e^{LA\theta} - Le^{A\theta} + L - 1)^{1/2}\right\} \quad \text{Eq. 4}$$

上記に示した n 次分解反応およびランダム分解反応の一般式に、ブレンド体の熱分解の各段階ごとに適当な動力学パラメーターを与えることによって、競合的複合反応および独立複合反応のそれぞれのシミュレーションカーブを作成することができる。 n 次分解反応とランダム分解反応との組み合わせも解析可能である。実際の TG 測定結果とこれらのシミュレーションカーブと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。

Figure 8 に、Eq. 1~4 を用いて、実際の TG 測定結果をシミュレーションした結果を示す。 PLLA/PC (50/50 (wt/wt)) は、Figure 7 で求められた段階ごとに変化する E_a 値を用いて、PLLA 成分の分解が 1 段階のランダム分解 ($R(L=3)$)、PC 成分の分解が 4 段階のランダム分解 ($R(L\approx 10)$) を仮定することによって実測 TG 曲線をかなり正確に再現することができた。ただし、最終段階 ($w < 0.1$) の乖離は、低分子量残渣の反応であるためと考えられる。

同様に、PLLA/PC (50/50 (wt/wt)) + Sn(Oct)₂ (600ppm) は、PLLA 成分の分解が 1 段階の 0 次重量減少 ($n=0$)、PC 成分の分解が 3 段階のランダム分解 ($R(L\approx 10)$) を仮定することによって再現することができた。さらに、PLLA/PC/SnO (50/50/1 (wt/wt/wt)) も、PLLA 成分の分解が 1 段階の 0 次重量減少 ($n=0$)、PC 成分の分解が 3 段階のランダム分解 ($R(L\approx 10)$) を仮定することによって再現することができた。ただし、初期段階 ($w=1.0\sim 0.8$) の領域での乖離は、固体触媒である SnO が均一分散して解重合を定常的に触媒するまでの誘導期間に依るものと考えられる。ここで、0 次重量減少 ($n=0$) 挙動とは、0 次分解反応が進行し、かつ、ランダムな分子間反応が並行して起きる状況と考えられる。これによって、見かけ上、分子量分布が揃った連鎖が末端から順次分解しラクチドが脱離していく 0 次分解反応 - 0 次重量減少挙動とみなされる。

以上の動力学シミュレーション結果から、PLLA/PC ブレンド体への解重合触媒 Sn(Oct)₂ および SnO の添加は、PLLA 成分の分解をランダム分解から 0 次重量減少挙動へと変化させることが動力的に検証された。これらの触媒は、PC 成分の分解も加速するが、その分解機構は複数のランダム分解であることが推定された。

[Figure 8]

4 結言

本研究で得られた結果から、PLLA/PC ブレンド体と各種触媒添加時の熱分解挙動の特

徴は下記のように要約される。

- 1) PLLA/PC ブレンド体の分解は、個々の成分がそれぞれ独立して起こるのではなく、相互に作用しあって、ラセミ化を伴いながらランダムに分解することが示された。
- 2) PLLA/PC ブレンド体に、分解触媒として SnO を添加することで、TG プロファイルは 2 段階的な分解挙動に移行し、310°C 以下の温度域では、PLLA 成分の選択的解重合が進行し、L,L-ラクチドのみが回収された。
- 3) 動力学シミュレーション解析の結果、TG プロファイルは、PLLA 成分の 0 次重量減少挙動と PC 成分の複数のランダム分解挙動を仮定することによって再現できることが確認された。

以上の結果から、PLLA/PC ブレンド体は、触媒の種類と分解温度範囲を制御することによって、PC 成分を分解することなく、PLLA 成分だけをモノマー還元することが可能であり、選択的ケミカル/マテリアルリサイクル可能なブレンド材料であると考えられる。

文献

- 1) J. Lunt, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145 (1998)
- 2) Y. Tokiwa, B. P. Calabria, *J. Polym. Environ.*, DOI 10.1007/s10924-007-0066-3.
- 3) H. Nishida, *Polym. J.*, **43**, 435 (2011).
- 4) M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 225 (1995).
- 5) 早田祐介, *ファインケミカル*, **36**[11], 47 (2007).
- 6) 平井康裕, *プラスチック機能性高分子材料事典*, *プラスチック・機能性高分子材料事典* 編集委員会編, 産業調査会事典出版センター, pp. 248-264 (2004).
- 7) H. Nishida, T. Mori, S. Hoshihara, Y. Fan, Y. Shirai, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 515 (2003).
- 8) Y. Fan, H. Nishida, T. Mori, Y. Shirai, T. Endo, *Polymer*, **45**, 1197 (2004).
- 9) H. Nishida, Y. Fan, T. Mori, N. Oyagi, Y. Shirai, T. Endo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1433 (2005).
- 10) 野田昌樹, 奥山久嗣, 島津評論, **56**, 169 (2000).
- 11) C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 639 (1962).
- 12) L. Reich, *Polym. Lett.*, **2**, 621 (1964).
- 13) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).

- 14) H. Nishida, M. Yamashita, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 129 (2002).
- 15) J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70A**, 487 (1966).
- 16) 西田治男、遠藤 剛、未来材料、**7**[8], 42 (2007).
- 17) R. Simha, L. A. Wall, *J. Phys. Chem.*, **56**, 707 (1952).

和 文 要 旨

バイオマス由来のプラスチックであるポリ-L-乳酸 (PLLA) とビスフェノール-A 型ポリカーボネート (PC) とのブレンド体からの PLLA 成分の選択的モノマー変換を目的に、解重合触媒の作用挙動について、熱重量分析、生成物分析、および動力学シミュレーション法を用いて詳細に解析した。PLLA/PC ブレンド体の分解は、成分どうしが相互に作用しあって、ラセミ化を伴いながらランダム分解するが、これに分解触媒として酸化スズ(II) (SnO) を 1wt% 添加することで、2 段階的な分解挙動に移行し、310℃以下の温度域では、PLLA 成分の選択的解重合が進行し、L,L-ラクチドのみが回収された。したがって、触媒の種類と分解温度を選択することで、PLLA/PC ブレンド体は、選択的ケミカルリサイクル可能な材料であることが確認された。

キーワード：

ポリ乳酸，ポリカーボネート，ブレンド，解重合，ケミカルリサイクル

Kinetic Simulation Analysis of Thermal Degradation of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blends for Chemical Recycling

Haruo NISHIDA,^{*1,3} Takashi AWAKIHARA,^{*2} Takayuki TSUKEGI,^{*3} and Yoshihito SHIRAI^{*1,3}

^{*1} *Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology (2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0196, Japan)*

^{*2} *Faculty of Humanity-Oriented Science and Engineering, Kinki University (11-6 Kayanomori, Iizuka, Fukuoka 820-8555, Japan)*

^{*3} *Eco-Town Collaborative R&D Center for the Environment and Recycling, Kyushu Institute of Technology (2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0196, Japan)*

Thermal degradation behavior of poly-L-lactic acid (PLLA)/bisphenol-A type polycarbonate (PC) blends was investigated to recover cyclic monomer: L,L-lactide selectively. Effects of catalysts and heating conditions on the degradation were analyzed by thermogravimetry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, followed by detailed kinetic simulation. It was suggested that PLLA and PC ingredients interact with each other during the degradation process, inducing racemization and random degradation. When tin(II) oxide (SnO) 1wt% was used as a catalyst, the thermogravimetric curve of PLLA/PC blend approximated a two-step weight loss profile and an ideal selective recovery of L,L-lactide was achieved at temperatures below 310 °C. Therefore, it was confirmed that PLLA/PC blend is a selectively chemically recyclable material.

KEY WORDS: Polylactic Acid / Polycarbonate / Blend / Depolymerization / Chemical Recycling

Figure Caption:

Figure 1. TG profiles of PLLA/PC (100:0-0:100 (wt/wt)) blends. Heating rate: $9\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figure 2. Py-GC/MS spectra and pyrolyzates composition of PLLA/PC (50/50 (wt/wt)) blend in different temperature ranges.

Figure 3. TG profiles of PLLA/PC (50/50 (wt/wt)) with $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (600 ppm) as a catalyst.

Figure 4. TG profiles of PLLA/PC (50/50 (wt/wt)) with ATIP (1 wt%) and SnO (1 wt%) as catalysts.

Figure 5. Composition of PLLA/PC (50/50 (wt/wt)) pyrolyzates with $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (600 ppm) as a catalyst based on Py-GC/MS analysis.

Figure 6. Py-GC/MS spectra and pyrolyzates composition of PLLA/PC/SnO (50/50/1 (wt/wt/wt)) blend in different temperature ranges.

Figure 7. Changes in E_a values against temperature on pyrolysis of PLLA, PC, and PLLA/PC/SnO (50/50/1 (wt/wt/wt)) samples under a N_2 flow of $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figure 8. Simulation plots (thick lines) of multi-step degradation behaviors (thin lines) of PLLA/PC (50/50 (wt/wt)) blends with $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (600 ppm) and SnO (1 wt%). n_0 : 0^{th} -order weight loss process, R: random degradation.

Figure 1

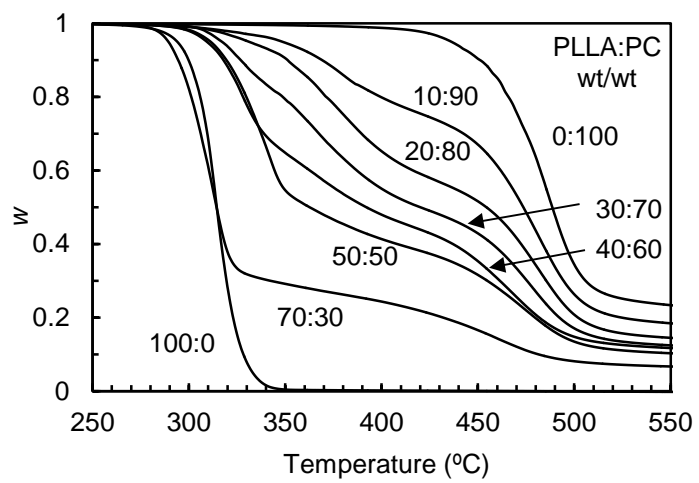


Figure 2

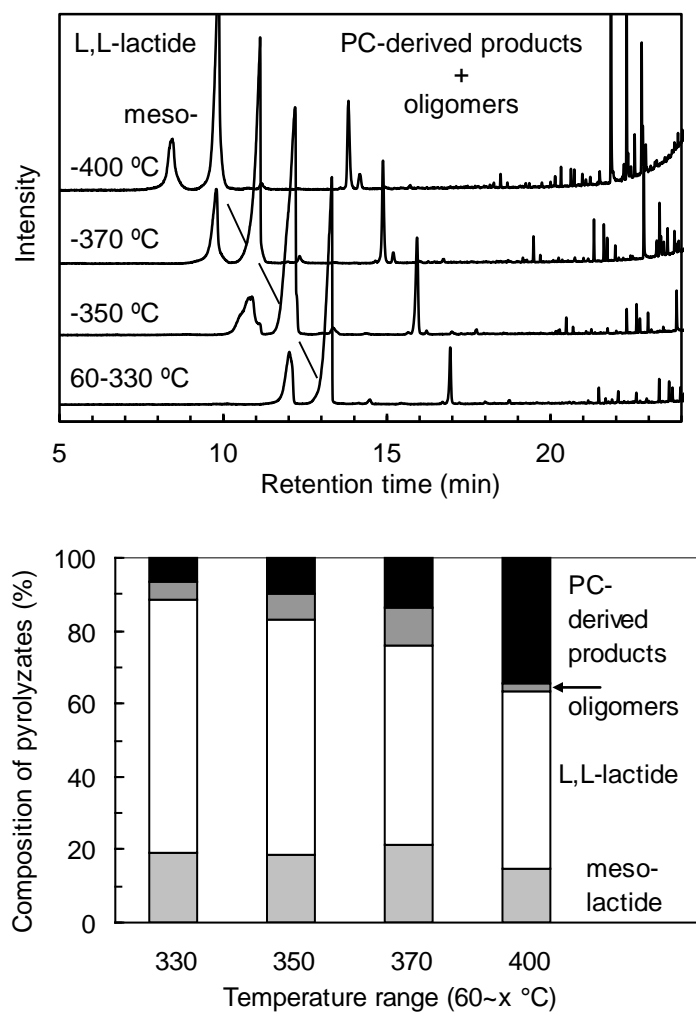


Figure 3

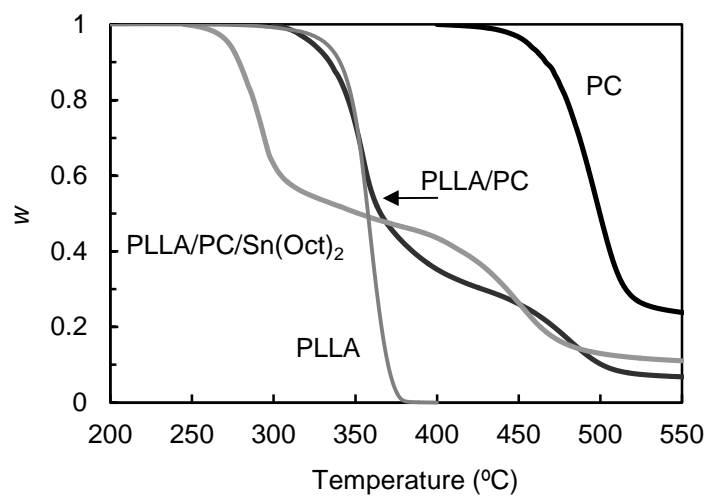


Figure 4

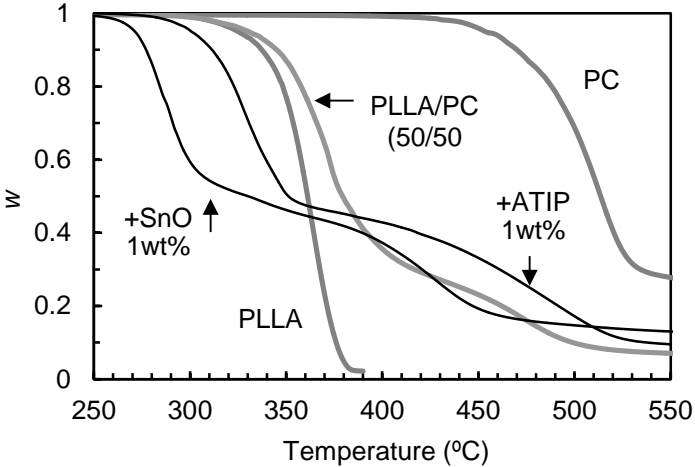


Figure 5

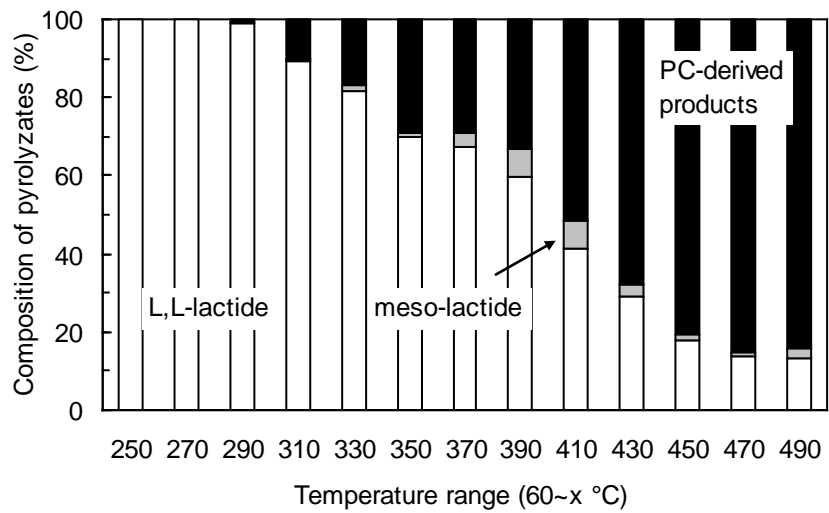


Figure 6

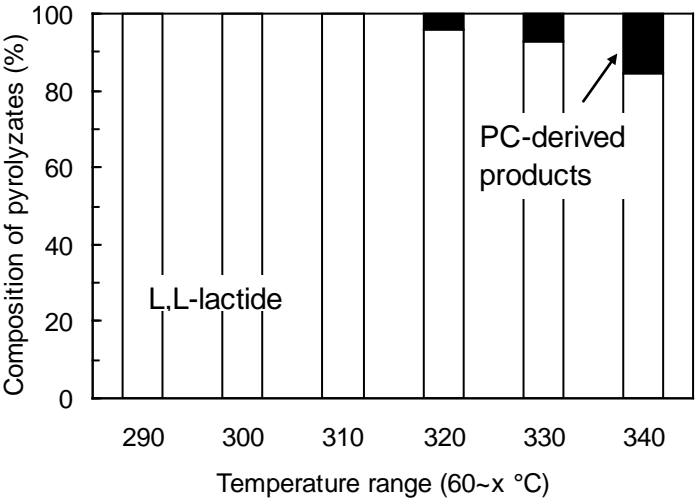
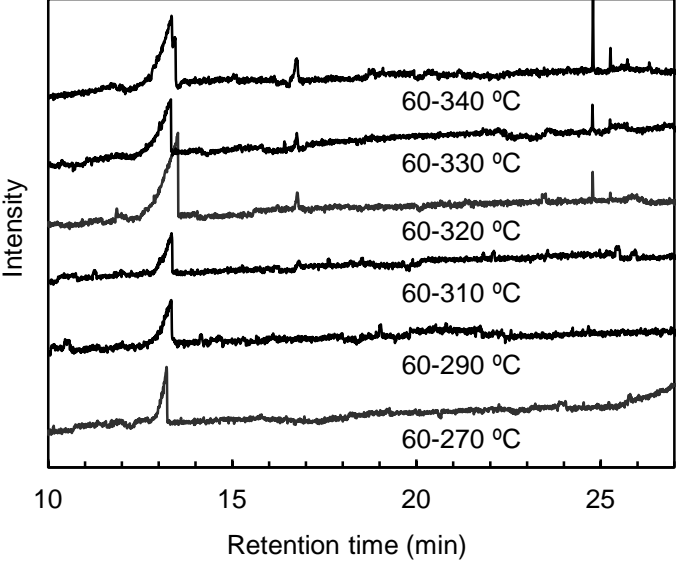


Figure 7

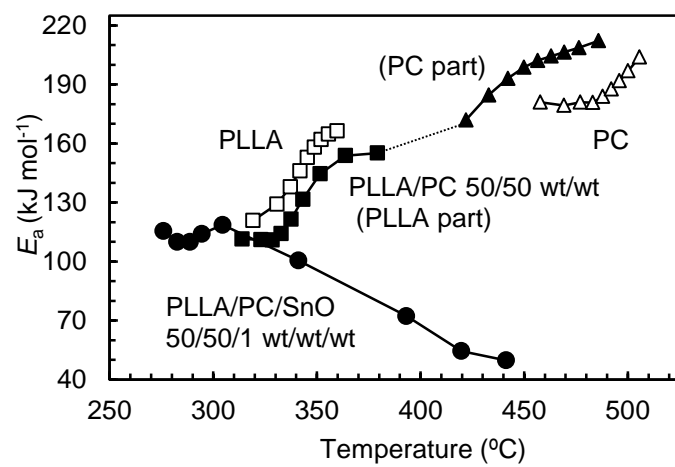


Figure 8

