

ポリ乳酸/ABS 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

附木貴行*^{1,2}・柳田大輝*²・山城恵作*¹・白井義人*^{1,2}・西田治男*^{1,2}

- *¹ 九州工業大学エコタウン実証試験センター
(〒803-8501 北九州市若松区向洋町 10-1)
- *² 九州工業大学大学院生命体工学研究科
(〒808-0196 北九州市若松区ひびきの 2-4)

1 緒言

ポリ L 乳酸:Poly(L-lactic acid) (PLLA) の循環機能におけるポテンシャルの高さから、実用化の研究がマテリアルデザインを中心に盛んに行われている。PLLA は物性を補うために様々な異種樹脂とのブレンドやアロイ¹⁾、あるいは無機物とのコンポジット等の複合体として使用される。使用後は単独で回収される可能性は非常に低く、通常、混合物あるいは複合体のままで回収される。近年、PLLA のカーボンニュートラルな性質が注目され、樹脂材料が多く使用される分野（家電や電気電子製品の各種外装・筐体・機構部品類、自動車の内装部品）への利用が進んでいる²⁾。しかし、カーボンニュートラルの考えでは、自然環境が二酸化炭素を吸収固定化するには長期を要するため、現在の製品サイクルの速度に対し排出と固定化のバランスが崩れる可能性が高く、温暖化問題の解決には至らない。また、PLLA は、長期にわたる使用の間に、熱、光および水分による劣化が起こるため³⁻⁵⁾、マテリアルリサイクルに適した材料とはいえない⁶⁾。マテリアルリサイクルに比べ、ケミカルリサイクルは、原料にまでさかのぼって再生するため、品質を一定に維持することが可能なりサイクル方法である⁷⁾。ただし、リサイクルによるロスが必ず生じるため、最小限のバージン材を補う必要がある⁸⁻⁹⁾。

PLLA のケミカルリサイクルについては、環境に対して安全な酸化マグネシウム(MgO)触媒による環状モノマー：L,L-ラクチドへの選択的解重合制御が報告された¹¹⁾。また、ブレンド体からの選択的ケミカルリサイクルについても検討され、LLDPE, PP,および PS と PLLA とのブレンド体については、MgO を用いた熱分解による L,L-ラクチドへの選択的回収が報告されている^{10,12~14)}。さらに、以上の基礎研究結果のもとに、PLLA から L,L-ラクチドへのケミカルリサイクルを実機レベルの二軸押出機を利用した連続的処理による実証もなされた¹⁰⁾。

家電分野の応用展開において混合が予想される樹脂として、たとえば、アクリルニトリル-ブタジエンスチレン共重合体 (ABS) がある。この ABS は耐衝撃性に優れた材料であり、PLLA とのブレンドによって PLLA の低耐衝撃性の問題点を補償できるため、PLLA/ABS ブレンド体は、既に複数の企業により製品化されている。本研究では、この ABS と PLLA のブレンド体のケミカルリサイクルに関する検討を行い、選択的解重合制御による L,L-ラクチドの回収率の向上とラセミ化の抑制、および共存する ABS の物性保持について検討した。さらに、動力学シミュレーション解析により熱分解機構を推定した。こ

これらの結果を基にして、二軸押出機による実用プロセスに近い方法での PLLA/ABS ブレンド体の連続ケミカル/マテリアルリサイクルを実施し、循環型社会に向けた精密リサイクルの実証を行った。

2 実験

2.1 材料

PLLAとABSのブレンド体として PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)]および[70/30 (wt/wt)]を用いた。それらの組成比、密度、およびPLLAの光学純度をTable 1に示す。解重合触媒としてのMgOは、タテホ化学（株）製MgO（#1000、形状：楕円、粒径：4 μ m）を焼結炉にて350°C、2時間窒素雰囲気下で加熱処理して用いた。PLLA/ABSとMgOをクロロホルムに分散させて一晩攪拌後、溶液をフラットシャーレに流し込み、室温でキャスト、一晩減圧乾燥して測定用フィルムサンプルを作製した。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（Py-GC/MS）測定用のサンプルとして、PLLA/ABS/MgO [30/70/5 (wt/wt/wt)]および[70/30/5 (wt/wt/wt)]を用いた。また、ケミカルリサイクルの実証試験には、PLLA/ABS/MgO [30/70/0.3-0.9 (wt/wt/wt)]および[70/30/2.1-3.5 (wt/wt/wt)]を用いた。

2.2 分析

熱重量分析（TG）は、SEIKO Instruments 社製 TG/DTA6200 を用い、サンプル約 5mg をアルミニウムパン(PN50-020 AL ϕ 5mm Pan)に取り、昇温速度 9°C \cdot min⁻¹ で窒素気流（100 mL \cdot min⁻¹）中、40-600°Cの温度範囲で行った。

熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析（Py-GC/MS）は、熱分解装置としてフロンティア・ラボ社製 PY-2020D、GC/MS 装置として島津製作所製 QP-5050A を用いて行った。熱分解は、開始温度 60 °Cから終了温度 200-300°Cの温度範囲で、昇温速度 9 °C \cdot min⁻¹で行った。分析カラムは、フロンティア・ラボ社製 Ultra ALLOY⁺-5 (0.25 mm i.d. \times 30 m, df = 0.25 μ m)を使用し、インジェクション温度は 300 °Cとした。キャリアーガスとしてヘリウム(100 kPa)を用い、メイクアップガス流量を 100 mL \cdot 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 法を用いた。スキャン範囲は、 $m/Z = 29-500$ 、スキャンインターバル 0.5 sec で行った。

ガスクロマトグラフ（GC）分析は、Varian 社製 Cyclodextrine- β -236M-19 キャピラリーカラム (0.25 mm \times 50 m) と水素炎イオン化検出器 FID-2014 を装着した島津製作所製

GC-2014 を用いて行なった。キャリアーガスとしてヘリウムを用い、インジェクタおよびカラム温度は、それぞれ 220°C および 150°C 等温で行なった。試料約 2mg をクロロホルム 1mL に溶解し、その溶液 1 μ L を用いて測定を行なった。

2.3 リアクティブプロセッシング（反応押出）による実証試験

PLLA/ABSの熱分解には、Figure 1に示す日本製鋼所製30mm二軸押出機TEX30 α （同方向回転，L/D59.5）を用いた。熱分解処理量は4-5kg/h，熱分解温度は250-300°C，スクリー回転数は150-200rpmとした。

スクリー構成として二つの種類（A）と（B）を用いて検討した。スクリー構成（A）では、樹脂組成物は付属のホッパーフィ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される。ニーディングディスク（FK）が配置された熔融混練ゾーンでは、樹脂の熔融とともに触媒が均一分散され、ベント部（V）を有する表面更新ゾーンに送られる。次に、表面更新ゾーンではPLLA成分が分解され、気化したラクチドは減圧下から回収される。熔融混練ゾーンでは効率的な分解を行う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、続く表面更新ゾーンでは脱気領域を大きく設けるとともに、輸送能力の高いフルフライト（FF）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。次に、スクリー構成（B）では、PLLAの配合量を増加した時の対策としてシリンダー内の表面更新ゾーンを拡大するスクリー構成としている。スクリー構成（A）では第一および第二ベント間に配置したシーリング機構（R）を、第一ベント手前に再配置し、樹脂シール性を高めた。第一～第二ベント間にはFFを配置し、吐出流れおよび脱気効率を向上させる構成にした。

ベント部から気化排出されたラクチドを主成分とする分解生成物は、ベント部に接続した回収系に誘導された。回収系はアンレット製真空ポンプFT-300を用いて減圧され、気化したラクチドは、130°Cに温調したSUS管を通り、90°Cに温調された冷却管内に導かれ、冷却されて液体となり、フラスコに捕集された後、冷却固化した。

2.4 ラクチド回収率の求め方

各ベント部に接続したラクチド回収装置のフラスコ内に、定常状態で 10 分間に捕集された生成物を秤量し、押出機に投入された PLLA 重量と比較して回収率を計算した。

2.5 残渣樹脂の MFR

PLLA を分解除去した後の残渣樹脂は、(株)井元製作所製簡易型メルトフローインデクサ IMC-1541 型を用いてメルトフローレート (MFR) を測定した。測定条件として JIS K 7210 に従い、各試料 5g をシリンダー内に入れ、所定温度 (ABS: 230°C, PLLA: 190°C) で 10 秒間の吐出を行った。MFR は式(1)を用いて求めた (m: 切取り片の平均質量(g), t: 試料の切取り時間間隔(s), 600: 基準時間の秒数(=10 分))。

$$\text{MFR(g/10min)} = (600 \times m) / t \quad (1)$$

なお、各サンプルの初期 MFR は、ABS=35.8 g/10min, PLLA=5.4, PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)]= 19.0 g/10min, PLLA/ABS [70/30 (wt/wt)]=32.9 g/10min であった。

3 結果と考察

3.1 PLLA/ABS および PLLA/ABS/MgO ブレンド体の熱分解反応

PLLA/ABS および PLLA/ABS/MgO ブレンド体の熱分解特性を調べるために、TG/DTA を用い、昇温速度 9°C

させて等速昇温測定を行った。得られたTG結果から、修正Doyle法¹⁵⁾ およびReich法¹⁶⁾により各サンプルの分解反応の活性化エネルギー (E_a) を求めた。各サンプルの E_a と残重量分率 w および温度との関係をFigure 3に示す。

PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)]のPLLA 成分の分解(First)の E_a は140-150 kJ/mol であったが,PLLA/ABS/MgO [30/70/5 (wt/wt/wt)] では120-130 kJ/mol と低下した。ただし,いずれも E_a 値が一定であることから, 1種類の反応が起きている事が示唆される。一方, PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)]のABS成分の分解 (Second) の E_a は165-230 kJ/mol であったが,PLLA/ABS/MgO [30/70/5 (wt/wt/wt)]では185-230 kJ/mol とより狭い範囲に収束し, MgOによる熱安定化が考えられる。

PLLA/ABS [70/30 (wt/wt)]のPLLA成分の分解(First)の E_a は100-120 kJ/mol と低い E_a 値を示し, PLLA/ABS/MgO [70/30/5 (wt/wt/wt)]の同成分の E_a は110-120 kJ/mol と同程度の値であった。しかし,PLLA/ABS [70/30 (wt/wt)] の場合, 初期段階が低く後期に高くなる傾向があり, PLLA/ABS/MgO [70/30/5 (wt/wt/wt)]の場合は逆傾向を示した。そのため初期段階と後期段階の熱分解機構が若干異なると考えられる。

PLLA/ABS [70/30 (wt/wt)]のABS成分の分解 (Second) の E_a は170-260 kJ/molと初期段階から後期段階まで上昇する傾向を示した。PLLA/ABS/MgO [70/30/5 (wt/wt/wt)]の同成分の E_a は190-240 kJ/molと分解進行とともに比較的狭い範囲の上昇にとどまった。

これらの結果から, ABSが混在していてもPLLAの熱分解挙動に顕著な影響はないが, ABSに対してMgOは, 何らかの分解制御作用を及ぼしていることが示唆される。

3.3 PLLA/ABS ブレンド体からの熱分解生成物

TG 結果から, MgO 添加によりPLLA とABS 成分の重量減少温度範囲が分離し, 選択的ケミカルリサイクルの可能性が示唆された。そこで, 各サンプルからの熱分解生成物を確認するために, Py-GC/MS を用いて熱分解生成物の分析を行った。このとき, TG 結果 (Figure 2) に基づきPLLAの重量減少部分の中間点温度を T_{d50} とし, 60°Cから T_{d50} までの範囲での熱分解生成物の分析を行った。そのスペクトル結果をFigure 4(A)に示す。保持時間7~8分にABSのスチレン連鎖由来の分解物, 11~12分にmeso-ラクチド, 12~13分にL,L-ラクチド, および22~30分にPLLA由来の環状オリゴマーとABS由来の分解生成物を確認した。各分解温度範囲での熱分解生成物の組成比をFigure 4(B)に示す。PLLAからは,

60～355℃の温度範囲で主分解生成物はL,L-ラクチド68.3%であり, meso-ラクチド27.4%や環状オリゴマー4.3%の生成も確認された. PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)]からは, L,L-ラクチド32.0%, meso-ラクチド5.1%に加えて, 大量のオリゴマー16.2%とABS由来の分解生成物46.7%が確認された. これらの結果は, T_{d50} が340℃と高く, ABS成分の分解温度域に非常に近かったためと考えられる¹³⁾. ABS由来成分を除けばPLLA単独の熱分解結果¹¹⁾に近い値である. 一方, MgOが共存すると, L,L-ラクチド選択性は99.0%と非常に高い結果が得られ, 解重合触媒機能とラセミ化抑制効果が発揮されている事が示された.

PLLA/ABS [70/30 (wt:wt)]からは, MgO無しにもかかわらず高いL,L-ラクチド選択性(88.0%)を示し, オリゴマーの生成は確認されなかった. PLLA/ABS [30:70 (wt:wt)]に比べて顕著な差異を示した要因は, T_{d50} の350℃と335℃の違いにある. わずか15℃の違いでABS由来の分解生成物が抑えられたという結果は, PLLA成分とABS成分との間に分解反応における相互作用がほとんどないことを示唆している. 一方, PLLA/ABS/MgO [70/30/5 (wt/wt/wt)]では, L,L-ラクチド選択性は99.0%と非常に高く, MgOの効果的な解重合触媒作用とラセミ化抑制効果が示された.

3.4 PLLA/ABS ブレンド体の熱分解反応のシミュレーション解析

PLLA/ABSブレンド体の熱分解挙動をさらに明らかにするために, 動力学シミュレーション解析を行い, 動力学パラメータ: n次分解時の反応次数 (n), 揮発しない最低繰り返しユニット数 (L) および頻度因子 (A) をOzawaおよびNishidaらの積分解析法¹⁷⁾ および改良ランダム分解解析法¹⁸⁾ を用いて求めた. 先に求めた E_a 値と上記のパラメータを組み合わせ作成したシミュレーションプロットと実際のTG結果から得られたプロットを比較し, 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を求めた.

まず, PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)]のPLLA成分 ($w=1.0\sim 0.5$) の熱分解挙動の解析を行った. Figure 5(a)に昇温速度9℃

5(b)に示す. 動力学パラメータとして $E_a=125\text{kJ}$

が有効な樹脂温度約 275°Cを保持するため、スクリー回転数を 150-200rpm、シリンダー温度を 250-275°Cの範囲で調整した。シリンダー内での熔融樹脂の滞留時間は約 5 minであった。解重合により発生したラクチドはベントユニット 2 か所から気化回収した。運転が定常状態となった後、10 分間の揮発生成物回収によって得られたラクチドの回収結果を Table 2 に示す。

PLLA/ABS/MgO [30/70/0.3 (wt/wt/wt)] (Run 1) のラクチド回収率は、両ベント合わせて 80%を上回った。この時、第二ベントからの回収率が第一ベントを上回ったことから、シリンダー内での解重合反応の進行が遅れていることが推測された。また、得られたラクチドの純度は、第一ベントから得られたものでは最高 80%を超えたが、第二ベントからの回収物の純度は 70%以下であった。反応を促進させるために、MgO の添加量を増大させた結果 (Run 2, 3), ラクチド回収率が 15%以上向上した。さらに、スクリー回転数を 150rpm から 200rpm に上げることで、反応率が 98.4%, L,L-ラクチドの純度も 83.59%まで向上した。一方、残渣 ABS は MFR が 24.5g/10min と流動性は低下したが、ストランドが引ける状態であり、マテリアルリサイクル可能である。

PLLA の割合が多い PLLA/ABS/MgO [70/30/2.1 (wt/wt/wt)] (Run 4, 5) のラクチド回収率は、スクリー回転数にかかわらず約 60%であった。また、残渣樹脂の MFR は 29.7 g/10min と流動性の低下を示した。ラクチド回収率の低下は、揮発するラクチドの絶対量が多いため、スクリー構成 (A) ではラクチドを効率よく排出できず、ラクチドが飽和状態になったためと考えられる。そこで、ラクチドをより効率的に回収するため、次節において、スクリー構成を変更して検討した。

スクリー構成変更によるワイドベント化のラクチド回収への効果

新たなスクリー構成 (B) として、第一～第二ベント間にあるシーリング (R) を第一ベントの上流側に配置し、両ベント間はフルフライト (FF) に置き換えることで、ラクチドが気化拡散可能な表面積を拡張した(Figure 1(B)). Table 3にPLLA/ABS/MgO [70/30/2.1-3.5 (wt/wt/wt)]のケミカルリサイクル試験結果を示す。回収率はスクリー構成変更によって大きく向上し、ほぼ定量的な回収率が得られた。しかし、Run 2において、残渣ABSはゲル化（不融化，MFR 0.4 g/10min）した，そこで，MgO添加量を増加（Run 3）して行った結果，ラクチド回収率は100%に達し，かつ，残渣ABSのMFRは29.7 g/10min

と改善され、ABS成分のマテリアルリサイクルも可能となった。

4 結 言

PLLA/ABS ブレンド体からの成分選択的モノマー還元について動力学解析手法を用いて検討し、得られた解析結果に基づいて、実際プロセスに近い二軸スクリー型押出成形機を用いてケミカルリサイクルの実証を行った。その結果、以下の知見が得られた。

1. 解重合触媒としてMgO を添加した場合、重量減少温度や活性化エネルギーの低減傾向が見られ、明確な熱分解促進効果が認められた。また、熱分解生成物はL,L-ラクチド選択性が99%と非常に高く、優れたラセミ化抑制効果が示された。
2. 動力学シミュレーション解析の結果、MgO添加サンプルの熱分解反応メカニズムとしてPLLA 水酸基末端からのバックバイティング解重合によるL,L-ラクチド選択性0次重量減少挙動が推定された。
3. ケミカルリサイクル実証試験の結果、MgO 添加量とスクリー回転数がラクチド回収率および L,L-ラクチドの純度に影響し、適切な条件を選択することにより、ほぼ定量的なラクチド回収率と高い L,L-ラクチド純度、および残渣 ABS のマテリアルリサイクル性の保持が可能であることを確認した。

以上のように、 PLLA/ABSブレンド体のケミカルリサイクルの可能性を動力学シミュレーション解析により評価し、その熱分解挙動を明確にする事ができた。さらに、実際のプロセスに近い条件で、PLLA/ABSブレンド体からのPLLA成分の選択的モノマー還元型ケミカルリサイクルを実証した。今回見出された様々の影響要因をより最適化することによって、さらに高効率のPLLA/ABSブレンド体のケミカル/マテリアルリサイクルが可能になると考えられる。

文 献

- 1) K. S. Anderson, K. M. Schreck, M. A. Hillmyer, *Polym. Rev.*, **48**, 85 (2008).
- 2) 日経ものづくり, 特集こんなに使えるバイオプラのすべて. **8**, 36 (2009).
- 3) N. Yasuda, Y. Wang, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1238 (2010).
- 4) 大澤敏, 城殿威生, 小川俊夫, 附木貴行, マテリアルライフ学会誌, **13**, 73 (2001).

- 5) N. Yasuda, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida, *Biomacromolecules*, **12**, 3299 (2011).
- 6) 隅田憲武, 福島容子, *成形加工*, **20**, 50 (2008).
- 7) 西田治男, 遠藤 剛, *未来材料*, **3**, 38 (2005).
- 8) 財団法人地球・人間環境フォーラム, “バイオマス・プラスチック 3R システム可能性調査事業 社会実験の LCA 評価に関する検討報告書,” 添付資料-8 (経済産業省リサイクル推進課, (2007).
- 9) 社団法人日本有機資源協会, “平成 15 年度バイオ生分解性素材開発・利用評価事業報告書 (バイオマスプラスチックの開発・利用普及に関する調査),” 4. 36 (2004).
- 10) T. Motoyama, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1350 (2007).
- 11) 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**, 241 (2006).
- 12) 附木貴行, 安田信彦, 柳田大輝, 橋本憲明, 白井義人, 西田治男, *成形加工*, **22**, 638 (2010).
- 13) 大村昌己, 附木貴行, 西田治男, 白井義人, *高分子論文集*, **64**, 745 (2007).
- 14) M. Omura, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida, T. Endo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2949 (2006).
- 15) H. Nishida, Y. Tokiwa, M. Yamashita, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 485 (2000).
- 16) L. Reich, *Polym. Lett.*, **2**, 621 (1964).
- 17) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
- 18) H. Nishida, M. Yamashita, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 129 (2002).
- 19) Y. Fan, H. Nishida, S. Hoshihara, Y. Shirai, Y. Tokiwa, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 547 (2003).
- 20) Y. Fan, H. Nishida, T. Mori, Y. Shirai, T. Endo, *Polymer*, **45**, 1197 (2004).
- 21) T. Tsukegi, T. Motoyama, Y. Shirai, H. Nishida, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 552 (2007).

Tables

Table1. PLLA/ABS blends used for chemical recycling

	Composition ratio				*Optical purity of LA-unit/%	Density g · cm ⁻³
	PLLA/%	AN/%	ST/%	BD/%		
Sample1	30.0	16.8	21.0	32.2	98.2	1.13
Sample2	70.0	3.3	7.8	18.9	98.3	1.29

AN: Acrylonitrile, ST: Styrene, BD: Butadiene

*Optical purity is calculated from composition ratio of L-lactate unit in PLLA ingredient.

Table 2. Lactide recovery from PLLA/ABS/MgO blends during chemical recycling using a twin screw extruder.

Run	PLLA/ABS/ MgO (wt/wt/wt)	Vent	Lactide recovery (g (Total %))		Composition (GC, %)			
					Lactide			others
					L,L	D,D	meso	
1	30/70/0.3	First	72.5	80.1	82.77	3.25	12.83	1.15
		Second	130.0		69.95	6.99	22.46	0.60
2	30/70/0.9	First	210.0	96.6	67.78	5.74	22.82	3.66
		Second	31.5		42.38	30.45	24.57	2.60
3	30/70/0.9	First	230.0	98.4	83.59	4.86	10.53	1.02
		Second	16.0		42.90	33.00	21.58	2.52
4	70/30/2.1	First	150.0	60.0	83.21	3.00	13.33	0.46
		Second	200.0		84.87	4.33	10.17	0.63
5	70/30/2.1	First	150.0	63.4	74.84	5.11	19.30	0.75
		Second	220.0		73.83	4.90	20.44	0.83

*Conditions: screw, seaquence (A); rotational speed, 150 rpm (Run 1, 2, 4), 200 rpm (Run 3, 5); pressure, 2.4 kPa; cylinder temperature, first vent zone 250-275 °C, second vent zone 250 °C, throughput, 5 kg/h; pyrolyzates recovery time 10min.

Table 3. Lactide recovery from PLLA/ABS/MgO blends during chemical recycling using a twin screw extruder with a wide vent.

Run	PLLA/AB S /MgO (wt/wt/wt)	Vent	Lactide recovery (g (Total %))		Composition (GC %)			
					lactide			others
					L,L	D,D	meso	
1	70/30/2.1	First	120.0	72.4	84.73	3.02	12.25	0
		Second	218.0		61.28	10.1	28.62	0
2	70/30/2.1	First	466.7	100.0	81.3	3.52	15.18	0
		Second	-		-	-	-	-
3	70/30/3.5	First	340.0	99.0	78.87	5.33	14.45	1.35
		Second	123.0		50.93	15.2	32.72	1.15

*Conditions: screw, sequence (B); rotational speed, 150rpm; cylinder temperature, first vent zone 260-275 °C (Run 1, 3), 270-280 °C (Run 2), second vent zone 250 °C; throughput, 4 kg/h; pyrolyzates recovery time 10min.

Figures

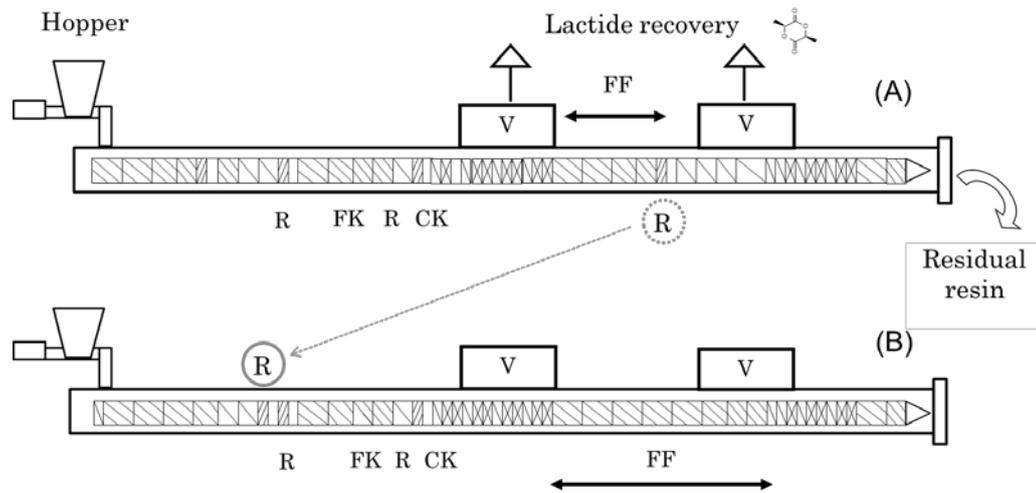


Figure 1. Change in screw sequence.

FK: Kneading disc, R: roter, CK: Orthogonalization, FF: Full flighted

FK: Forward Kneading, CK: Cross kneading

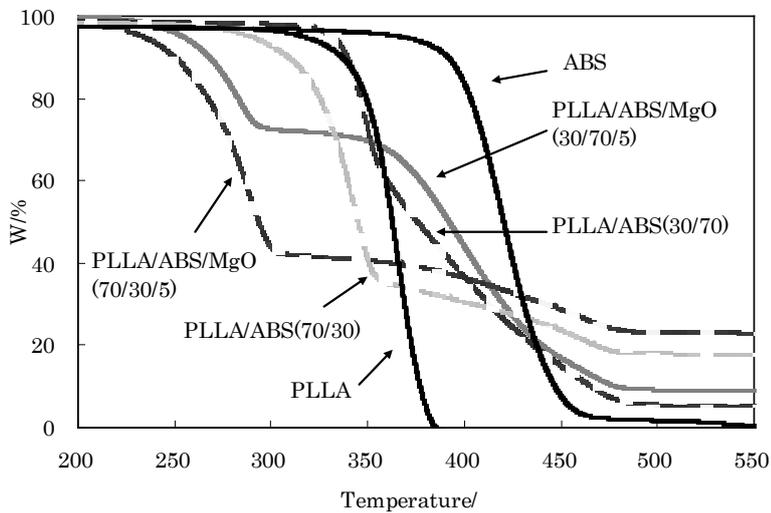
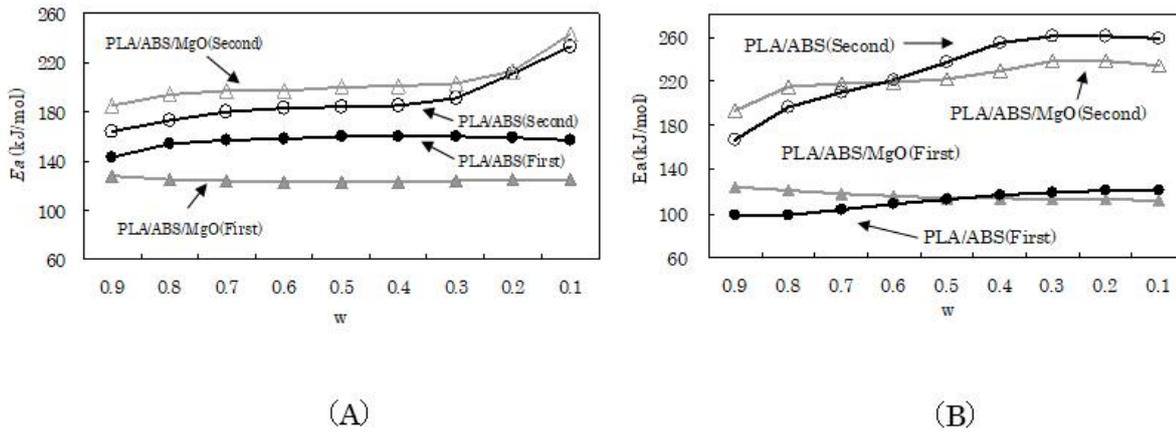
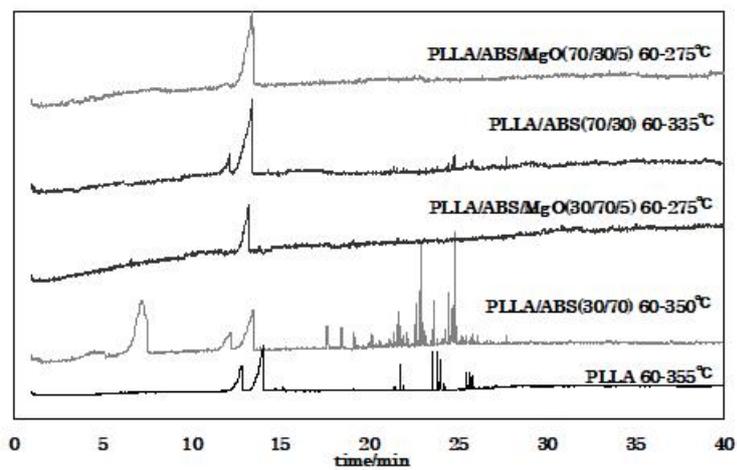


Figure 2. TG curves of PLLA, ABS, PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)], [70/30 (wt/wt)], PLLA/ABS/MgO [30/70/5 (wt/wt/wt)], [70/30/5 (wt/wt/wt)] samples (9 °C/min).

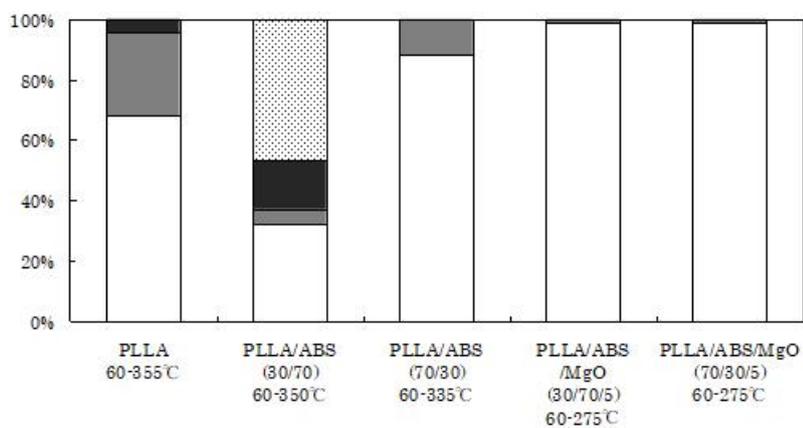


PLLA/ABS/MgO [30:70:0 or 5 (wt/wt/wt)] PLLA/ABS/MgO [70:30:0 or 5 (wt/wt/wt)]

Figure 3. Changes in E_a values of first and second steps with decrease in w and increase in temperature on pyrolysis of A: PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)] and PLLA/ABS/MgO [30/70/5 (wt/wt/wt)]; and B: PLLA/ABS [70/30(wt/wt)] and PLLA/ABS/MgO [70/30/5 (wt/wt/wt)] films under a N_2 flow of $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



(A)



(B)

Figure 4. Py-GC/MS analysis of degradation products on pyrolysis of PLLA, PLLA/ABS [30/70 (wt/wt)], [70/30 (wt/wt)], PLLA/ABS/MgO [30/70/5 (wt/wt/wt)], [70/30/5 (wt/wt/wt)]. □: L,L-lactide, ■: meso-lactide, ■: LA-Oligomers, ▨: ABS-derived.

Figure 5. Plots of $\log[-\log\{1-(1-w)^{1/2}\}]$ vs. $1/T$ (upper) and w vs. $A\theta$ (lower) for thermogravimetric data of PLLA ingredient in (a) PLLA/ABS [30:70 (wt/wt)], (b) PLLA/ABS/MgO [30:70:5 (wt/wt/wt)], (c) PLLA/ABS [70:30 (wt/wt)] and (d) PLLA/ABS/MgO [70:30:5 (wt/wt/wt)] films at a heating rate of 9°C