

再生可能資源材料：ポリ乳酸の循環利用について

九州工業大学 エコタウン実証研究センター 西田治男

はじめに 近年、地球温暖化ガスの発生抑制を目的に、再生可能資源から作られるバイオマスプラスチックの利用が多方面で検討されている。バイオマスプラスチックの優位性は、再生可能資源に由来する点と、たとえ焼却されても炭素の物質循環プロセスの中で再びバイオマスとして固定化・再生される特性にある(図1)。その代表的素材が、植物由来の多糖類を発酵させてつくられるL-乳酸を高分子化したポリ-L-乳酸(PLLA)である。しかし、PLLA をバイオマスから合成するには多くの工程と必要なエネルギーを外部から供給しなければならず、供給エネルギー原の寄与を含めたトータルな炭酸ガス発生は削減されているとはいえない。従って、ここに、バイオマスプラスチックのケミカルリサイクルによるミニマムパス循環利用の意義がある。

PLLAは、その物性がポリスチレン (PS) やポリエチレンテレフタレート (PET) に似ているため¹、汎用プラスチックとしての利用が期待されているが、耐衝撃性などに難があり、かつ加水分解しやすい性質から、いまだ具体的な用途は確立していない。一方、PLLAは、その優れた分解還元特性から、原料であるL-乳酸やL,L-ラクチド(乳酸の脱水環状2量体)に変換することは比較的容易である。ただし、PLLAの基本物性は、その高い光学純度によって支えられており、熱などによって構造異性化が起こるとPLLAの物性は著しく低下してしまう。このように、分解還元のしやすさは、循環利用にとって不可欠の性質であるが、その反応性を制御できなければ、単なる“不安定な使いにくい材料”になってしまう。

プラスチックの循環利用プロセスにとって、プラスチック素材の分別や嵩高いフィルム・トレイの運搬は、その実用化を阻む要因であった。しかし、回収プロセスが確立した製品に応用するとか、各回収ポイントにおいてラクチドなどに粗還元することで運搬しやすい形状に変換することで、上記問題が軽減される。最終的に、ラクチドをポリマー再生工場に運び、精製・重合プロセスを経ることで、同一価値のポリ乳酸を再生することが可能になる。

ここでは、PLLA を単に自然に分解するプラスチックではなく、品質的に全く低下することなく何度でも再生利用可能なプラスチック材料と捉えることにより、来るべき循環型社会への寄与について考える。

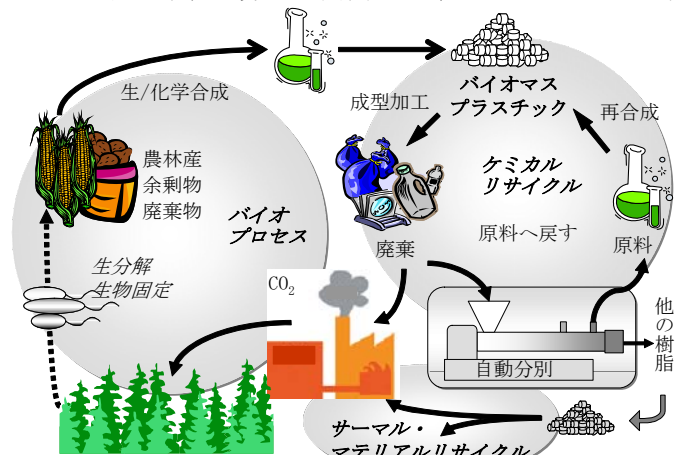


図1. バイオマスプラスチックの資源循環プロセス

資源循環型材料としてのポリ乳酸

幾つかの主要なバイオマスプラスチック、例えば、PLLA やポリ-3-ヒドロキシ酪酸 (PHB) はリサイクル機能に優れた材料でもある。熱、水、光、あるいは微生物や酵素などの化学的・物理的作用因子はバイオマスプラスチックの切断しやすい結合部位を攻撃しこれを開裂する。従って、いずれの作用によっても基本的な分解部位は共通しており、バイオマスプラスチック素材は、生分解のみならず、熱分解、

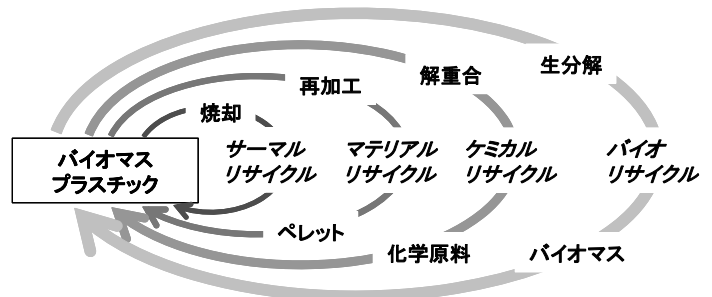


図2. バイオマスプラスチックのケミカルリサイクル

連絡先： 〒808-0196 北九州市若松区ひびきの2-4 九州工業大学大学院生命体工学研究科
生物リサイクル工学研究室内 TEL：093-695-6233 e-mail：nishida@lsse.kyutech.ac.jp

加水分解、そして光分解も可能であることを示唆している。従って、その分解しやすい機能を上手に制御することによって“バイオマスプラスチック＝ケミカルリサイクル性資源循環型材料”として捉えることができる（図2）。

バイオマスプラスチック：ポリ-L-乳酸のモノマー還元特性

上記したように、再生可能資源から合成されるPLLAは、マテリアル、ケミカル、サーマルの各リサイクルプロセスにも対応可能な優れたリサイクル性材料である。これらの中でも、熱分解や加水分解によるモノマー還元型ケミカルリサイクルは、PLLAの特性を効果的に発揮できる循環利用手段である。但し、PLLAの熱分解は単純なモノマーへの還元反応だけではなく、非常に多彩な反応、例えば、循環利用が難しいオリゴマーを生成する分子内および分子間でのランダム分解反応やモノマーの光学純度を低下させるラセミ化反応なども同時に進行することが報告されている。^{2,3} 主鎖上に光学活性炭素を有するPLLAの場合、光学純度の低下は結晶性の低下を引き起こし、それは材料としての価値の喪失を意味する。L,L-ラクチド純度 90%以下では、再生されるポリ乳酸は低結晶性のため耐熱性の低いポリマーとなってしまふ。⁴ 従って、PLLAのケミカルリサイクルは、ラクチドへのモノマー還元効率の向上だけでなく、その光学純度の保持も重要な要件である（図3）。

L,L-ラクチドへの還元反応を選択的に行なうには、ポリマー末端の化学構造や分解触媒の特性、分解温度範囲などの影響因子を適切に制御する必要がある。分解触媒の種類や状態が分解温度範囲や分解生成物の種類に顕著に反映し、その原因が熱分解機構の違いにあることが明らかとなってきた。^{5,6} 特に、重合開始剤残渣として含まれるSnの分解反応への影響は著しく、分解温度を著しく低下させる。^{7,8} Snはモノマー還元反応の触媒としても極めて優れた触媒であるが、クローズドシ

ステムであるポリマー生産プロセスに比べて、比較的オープンなシステムである回収・リサイクルプロセスにおいては、より安全なアルカリ土類金属の利用が検討されている。⁹ その結果、アルカリ土類金属、とりわけ酸化マグネシウム（MgO）の優れた触媒活性が明らかになってきた。MgOは、250～300℃の温度範囲では、モノマー還元反応に対して選択的な解重合活性を表す一方で、その塩基性の弱さからラセミ化を促進せず、生成するラクチドの光学純度を低下させない。最近、MgOの触媒活性を高め、かつ選択性を向上させることで、より効果的にL,L-ラクチドの回収ができることが見出されてきた。¹⁰

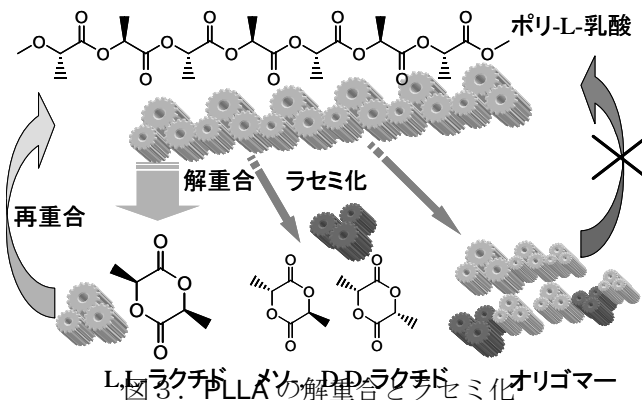


図3. PLLAの解重合とラセミ化

複合／混合プラスチックからの PLLA ケミカルリサイクル

通常、プラスチックのリサイクル拠点で回収されたプラスチック類は各種の材料が混合した状態にある。それ以前に、製品自体が複数の高分子素材からなるラミネートやブレンド、あるいはアロイであることも一般的である。従来、熔融・リペレット化されてカスケード的に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ごとに分解還元されて、原料が回収されれば、より高度の自動分別型ケミカルリサイクルシステムが構築できる。従って、今後のケミカルリサイクル技術の一つの方向性は、複合／混合プラスチックからの自動分別リサイクルシステムの構築にあると言えよう。

我々は、混合プラスチックから、MgO触媒を用いてPLLAのみを選択的に分解還元し、L,L-ラクチドを回収する実証試験を

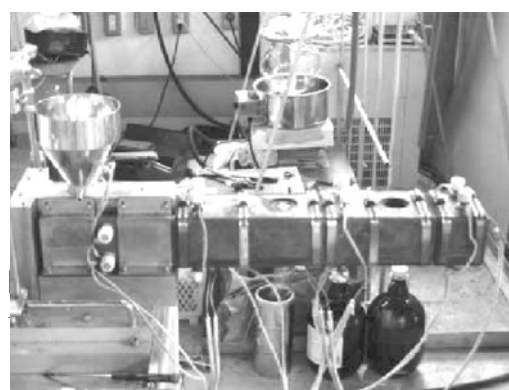


図4. 自動分別ケミカル／マテリアルリサイクル試験のための小型エクストルーダー

進めてきた。PLLAと直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) とをエクストルーダー中で熔融ブレンドし、そのブレンド体から選択的にPLLAを分解還元した (図4)。その結果、ラクチドはベントロより気化し、95%という高いL,L-体純度を保持したまま、ほぼ定量的に回収された。¹¹ 一方、LLDPE成分はダイスからストランドとして押出されてリペレット化された。このことは、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、自動分別ケミカル/マテリアルリサイクルが十分可能であることを示している (図1)。

電気電子機器への応用展開：難燃化組成物のケミカルリサイクル

PLLAの主要な用途展開の一つは、電気電子機器の筐体や部品への応用である。既に、家電やパソコンは、個別リサイクル法によって回収システムが構築されており、資源循環は再生技術の経済性の問題である。コンピュータや携帯電話筐体へのPLLAの利用が広がりつつある中で、筐体の難燃剤として用いられる水酸化アルミニウムが有効なPLLAの分解触媒として働き、高いL,L-ラクチド選択性でモノマーに還元されることが見出された (図5)。¹² この水酸化アルミニウムの機能は、三つの特性で表すことができる。(1) 200°C近辺の熔融成形温度域では、混在するSnの分解促進作用を抑える働きを持ち、PLLAの成形安定性に寄与する。(2) 250~300°Cのケミカルリサイクル温度域では、上述したように効率的なPLLA解重合触媒として働き、自身はより安全で安定なアルミナへと変化する。そして、(3) 炎の中では、PLLAの延焼を抑制し、難燃剤として機能する。これらの三つの機能によって、PLLA/Al(OH)₃の潜在的な汎応用性が注目され、循環型素材としての実証試験が計画されている。

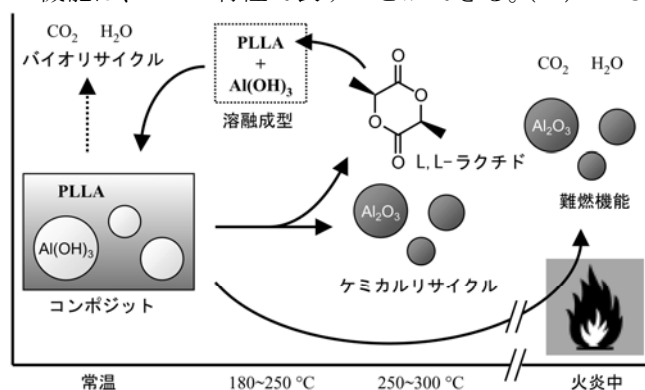


図5. ポリ乳酸/水酸化アルミニウムコンポジットのケミカルリサイクル

循環型社会構築への課題

現在、日本は資源循環型社会構築に向けたダイナミックなパラダイムシフトの只中にあり、高性能で高機能、かつ経済的な製品を追求してきた“ものづくり”の考え方の中に、“資源循環”というキーワードが加わり、日々、その重要性が増しつつある。再生可能資源を有効に活用し、効率的かつ実用的な資源再利用技術が次々と開発されてきている。しかし、資源循環技術は短期間で経済的効果が現れるものではない。現在、多くの企業の開発担当者がリサイクルの現場に出向き、数年後にリサイクルされる製品ののための材料・デザイン設計に取り組んでいる。この世界に先駆けた循環型社会構築への技術的取組みが、将来、日本が世界をリードする技術の一つとなることを心から期待する。

¹ J. Lunt, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145 (1998).

² I. C. McNeill et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **11**, 309 (1985).

³ F. D. Kopinke et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 329 (1996).

⁴ M. Ajioka et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2125 (1995).

⁵ H. Nishida et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 515 (2003).

⁶ Y. Fan et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 547 (2003); *ibid.*, **80**, 503 (2003); *ibid.*, **84**, 143 (2004).

⁷ H. Nishida et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 515 (2003).

⁸ Y. Fan et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 547 (2003); *ibid.*, **80**, 503 (2003); *ibid.*, **84**, 143 (2004).

⁹ Y. Fan et al., *Green Chem.*, **5**, 575 (2003); *Polymer*, **45**, 1197 (2004).

¹⁰ T. Motoyama et al., *Polym. Degrad. Stab.*, in press.

¹¹ 附木貴之ほか, プラスチック化学リサイクル研究会第9回討論会予稿集, p.92 (2006).

¹² H. Nishida et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1433 (2005).