

# ポリ乳酸系生分解性プラスチックのリサイクル技術の開発

化学環境室 森 文彦, 海老原 昇, 上原 健, 鍋島 宏司  
食品化学部 田中 正男

## Development of Poly lactic acid Chemical Recycling Technology

Fumihiko MORI, Noboru EBIHARA, Ken UEHARA, Kouji NABESIMA and Masao TANAKA

生分解プラスチックの一種であるポリ乳酸 (PLA) は、高い強度を有したり、透明性があることなどから、今後も生産量が増大すると考えられている。しかし、他の生分解性プラスチックに比べ、微生物による分解に時間がかかる等の短所もある。そこで水熱反応を利用してPLAを乳酸へと分解するケミカルリサイクルの可能性について調べた。その結果PLAの水熱分解反応は、130~140°C近傍から進行し、分解温度、時間を制御することにより、生成する乳酸の光学異性体の生成量も制御でき、さらに他ポリエステル類とPLAとの複合材から乳酸のみを選択的に回収できることなどの結果が得られた。

### 1. はじめに

PLAは、ヒドロキシ酸の一種である乳酸 ( $C_3H_6O_3$ ) を単位として複数の乳酸が結合して高分子となったプラスチックである。植物から抽出したデンプン、糖類を発酵させてできる乳酸を原料として生産されており、製品は自然界において微生物の作用により再び乳酸へと分解される生分解性を有する。高分子素材としては、石油を原料としない、高い強度を有する、透明性があるなどの長所を有することから将来性が高く、今後、生産量の増大が見込まれる<sup>1)</sup>。しかし、他の生分解性プラスチックに比べ微生物による分解に多くの時間がかかる等の短所もある。

本研究は、今後利用が進むと考えられるこのPLAのケミカルリサイクルの方法について、検討を行った。従来、PLAはエステル結合を有するポリマーのため、アルカリ加水分解等による分解法<sup>2)3)</sup>について研究が行われているが、この方法では分解後の分離精製に多くの工程を要する。本研究では、PLAを水熱反応を利用し、水のみを用いて高温高圧下で乳酸へ分解する方法について試験を行った。

また、分解時に生成する光学異性体比率についても併せて検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料及び試薬

PLAは三井化学 (株) 製ポリ乳酸LACEA H-100Jペレットを使用した。

また、試験に使用した試薬は、いずれも特級またはLCグレードを使用した。

#### 2.2 水熱分解の最適条件の検討

PLAペレット1gに水1mLを加え、三愛科学 (株) 製の加圧分解容器HU-25 (容積25mL) に入れ、温度を120~200°C、時間を2~48hの範囲で水熱分解を行った。分解反応終了後、得られた液をろ過し分解液を得た。この時のろ過残渣の質量を測定し分解率を算出し、各パラメータが分解に与える影響について調べた。

また、PLAと水の比率、温度及び時間を変えて、分解を行いその影響について調べた。

得られた分解液は、イオンクロマトグラフィーを用いて低分子量有機酸 (乳酸、ぎ酸、酢酸、プロピオン酸) 量の測定を行った。測定は、クロマトグラフィーシステム (DIONEX社製DX500) を用い、カラム: AS11, 溶離液: 0.25mM水酸化ナトリウム, 流速1.2mL/分, 検出: 電気伝導度で行った。

また、PLAを分解して生成した乳酸の光学異性体比率をキャピラリー電気泳動法<sup>4)</sup>と酵素を使用した吸光光度法で測定した。キャピラリー電気泳動はキャピラリー電気泳動システム (AGILENT社製G600A) を使用し、キャピラリー: CEPコーティング内径75  $\mu$ m全長97cm有効長72cm, 測定温度:

18°C, 印加電圧: -30kV, 泳動液: 2-Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin 240mMを含むpH6りん酸緩衝液90mMで行った。また吸光光度法はF-キットL乳酸/D乳酸 (BOEHRINGER MANNHEIM社製) を使用した。

### 2.3 PLAのアルカリ分解と水熱分解の比較

PLAペレット0.1gと水酸化ナトリウム水溶液5mLを50mL三角フラスコに入れ還流管を付け一定温度に保って分解後, 直径21mmのNo. 5Aのろ紙を使用して吸引ろ過し, 得られたろ液をりん酸で中和しアルカリ分解液を得た。ろ紙上の残渣の質量を測定し分解率を算出した。

HU-25反応容器にPLAペレット0.1gと水1mLを加え, 200°Cの乾燥器中で加熱した。アルカリによる加水分解の溶液と同様に吸引ろ過を行い水熱分解液を得た。また, ろ紙上の残渣の質量を測定し分解率を算出し, アルカリ分解と水熱分解の比較を行った。

### 2.4 PLAと他高分子との複合材への水熱分解の適用

PLAと他の高分子素材からなる複合ポリマーの分解についての検討を行った。PLAとポリエチレンテレフタレート (PET) 及びポリカーボネート (PC) を質量比1:1に混合して作成したポリマー0.25gに対して水1gをHU-25反応容器に入れて150°Cで8h反応させた。得られた生成物はろ過を行い, ろ液は有機酸量と光学異性体比率を測定した。また, ろ過残渣は赤外分光光度計 (PERKIN ELMER社製 Paragon1000) を用いて, 吸収スペクトルを測定した。

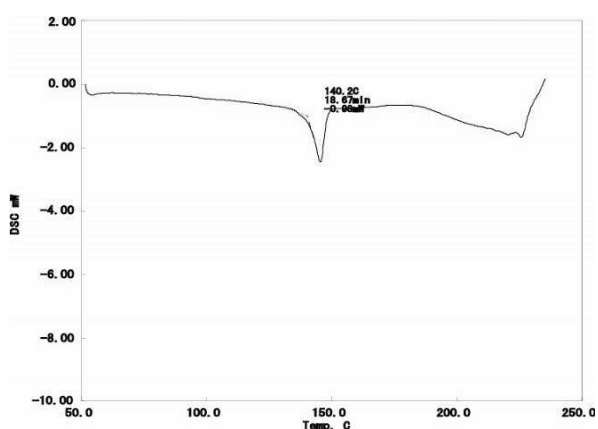


図1 PLA 3mgと水3mgを密閉容器に入れて測定した示差走査熱量曲線

## 2.5 PLA加圧分解物からPLAの再合成

### 2.5.1 原料

PLAを高温かつ溶液状態の水で分解し, 得られた生成物からPLAの再合成を行った。再合成原料には, LACEA H-100Jペレット 1質量に対し, 純水 1質量を容量100mLの加圧分解容器に入れて密栓後, 200°C, 4h分解を行い, 得られた分解物を減圧濃縮したものを原料として用いた。

### 2.5.3 合成操作

原料10gをナスフラスコに入れ, 縮合時に精製した水を分離できるDean Stark trapと同等機能を有するガラス製減圧反応装置に取り付け, スターラーで攪拌しながら50mmHgに減圧し, オイルバス温度150°Cで縮合で生じた水を排出しながら, 3h反応させた。反応終了後, すす粉30mgを加え, 再び30mmHg, 150°Cで3h反応させた。

次にジフェニルエーテル50mLとすす粉130mgを加え, 同様に系外に水を排出しながら25mmHg, 155°Cで3h還流させた。

得られた生成物をジフェニルエーテルがモレキュラシーブ 3 A (充填量約100g) を通って還流するガラス製減圧反応装置に取り付け23mmHg, 155°Cで6h還流させ水を共沸させながら脱水した。

### 2.5.4 ポリマーの精製

得られたジフェニルエーテル溶液にクロロホルム20mLを加えよく攪拌後, 吸引ろ過し, すす粉を除き, メタノール約200mL中にこのろ液を流し込み, ポリマーを析出させた。4 Aろ紙で減圧ろ過し, 得られた結晶をメタノール, ヘキサンで順次

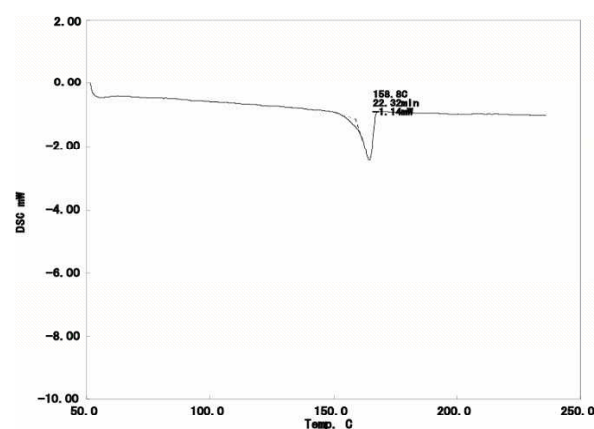


図2 PLA 3mgを開放容器に入れて測定した示差走査熱量曲線

洗浄する。得られたポリマーを真空デシケータに移し、真空に引きながら約16h乾燥した。

以上の合成・精製操作を市販特級L-乳酸を用いて同様に行いバージン原料からの比較対照ポリマーを得た。

### 2.5.5 得られたポリマーの評価

ポリマーは精製後の質量を計り、収率を測定するとともに、赤外吸収スペクトルを測定し、合成確認を行った。また、ポリスチレン換算の平均分子量を調べるため、GPC分析に供した。

## 3. 結果

### 3.1 水熱分解の温度依存性

PLAが水熱反応を起こす温度について検証するため、示差走査熱量計を用いた測定を行った。PLAと水それぞれ3mgを熱分析用の耐圧20atmの銀製密閉試料容器に封緘し、示差走査熱量計（SII NanoTechnology 社製 DSC6200）を用いて、測定温度範囲：50℃～240℃、昇温速度：5℃/分、炉内

雰囲気：窒素40mL/分で熱分析を行った。この結果、図1に示すように約140℃に吸熱ピークが観測された。測定後この試料を炉内でゆっくり冷却し、再び同条件で加熱したところ、約140℃で観測された吸熱ピークは測定されなかった。

また、PLAのみをアルミ製の開放試料容器に入れ、同条件で加熱したところ、図2に示すように約160℃にポリマーの融解と見られる吸熱ピークが観測された。この試料を室温までゆっくり冷却し、再び加熱したところ、ほぼ同じ温度に吸熱ピークが見られた。これらの結果からPLAの水熱分解反応は約140℃近傍で生じ、この反応は不可逆的であることが分かった。

### 3.2 乳酸回収率の温度依存性

乳酸の生成に対する反応温度の影響をより詳細に調べるために、PLA 1gと水 1gを反応容器に入れ、反応時間 8 hで120℃～200℃における乳酸の回収率を調べたところ、表1に示すような結果を得た。反応温度約140℃以上で乳酸の回収率が90

表 1 反応時間 8 時間における、温度と乳酸回収率の関係

温度 (°C)	120	140	160	180	200
乳酸回収率 (%)	0	92	91	93	96

ポリ乳酸/水 (質量比) =1, 反応温度8h

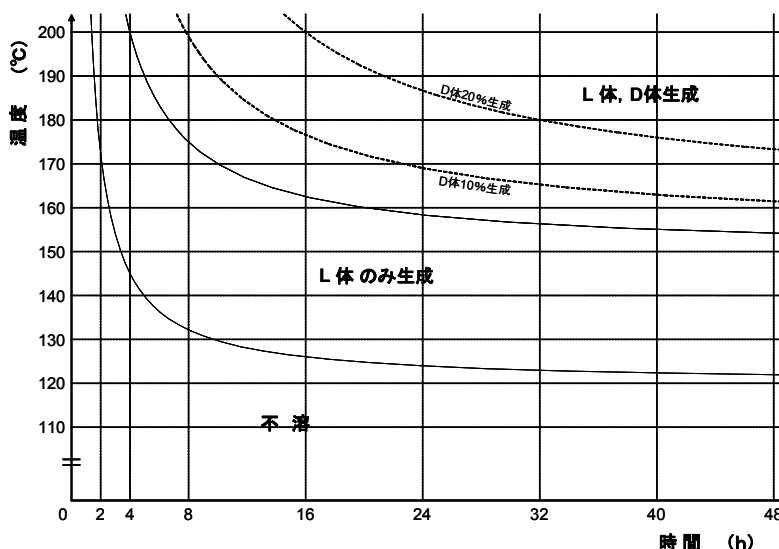


図 3 温度, 時間に対する水熱分解状況と光学異性体の生成比率

25ml容器にPLA 1g, 水 1mlにて分解

図中の数値は分解率 ((D体/(L体+D体)) × 2) を表す

%以上となった。これは前述の示差走査型熱量計による測定結果から予測されたとおりの結果であった。また、得られた分解液の有機酸をイオンクロマトグラフにより分析したところ、約200℃迄の温度範囲において乳酸以外の有機酸が生成しないことが確認できた。

また、PLAを原料とする紐（ラクトロン）を用いて同様な試験を幾つかの条件で行ったところ、ペレットと同様な結果が得られた。

### 3.3 分解物の光学異性体生成率

分解実験に使用した原料のLACEA H-100Jは、発酵生成物より合成したポリL-乳酸（PLLA）であることから、120℃～200℃の範囲で分解生成物のD体/L体比率を調べた。

この結果を図3に示す。反応温度約140℃、8h～48h反応時間の範囲ではL体100%が得られた。

反応温度約200℃におけるD体/L体比率は、2hの反応時間では100%のL乳酸を得たが反応時間を長くするとともにD乳酸の割合が増加し、48hの反応

時間ではL型とD型の比率がほぼ1:1となった。

### 3.4 PLA/水の割合と分解率

質量比で水 1に対してPLAを1～5の範囲で変化させて150℃及び200℃で8h反応させたときの乳酸の回収率を表2に示す。PLAが5に対して水 1の反応においても十分なモノマー乳酸の回収が可能であった。また全ての条件において他の有機酸がほとんど生成しないことをイオンクロマトグラフにより確認した。

### 3.5 アルカリ分解と水熱分解の比較

アルカリ分解（NaOH濃度0.5M, 1M, 2M 分解温度80℃ 分解時間4, 24h）と水熱分解（分解温度200℃ 時間1, 2h）を行い、この結果を比較したものを、表3に示す。アルカリ溶液での分解効率が悪く1MのNaOHを使用した場合でも24h近い時間を必要とした。これに比べて加圧分解の場合は純水のみでも2hで約99%が分解していた。これにより水熱分解が有効な手法であることが分かった。

表2 ポリ乳酸と水の比率と回収率の関係（150℃, 200℃ 8時間反応時）

ポリ乳酸/水（質量比）	1	1.5	2	3	5
乳酸回収率（%）, 150℃	96	92	93	84	81
乳酸回収率（%）, 200℃	96	87	87	89	77

表3 アルカリによる分解（アルカリ濃度, 分解温度）と加圧分解の際の分解時間と分解率の関係

#### アルカリ加水分解

NaOH濃度	分解温度（℃）	分解時間（h）	分解率（%）
0.5M	80	4	26.6
1.0M	80	4	57.3
0.5M	80	24	87.9
1.0M	80	24	98.5

#### 水熱分解

分解温度（℃）	分解時間（h）	分解率（%）
200	1	18.2
200	2	98.9

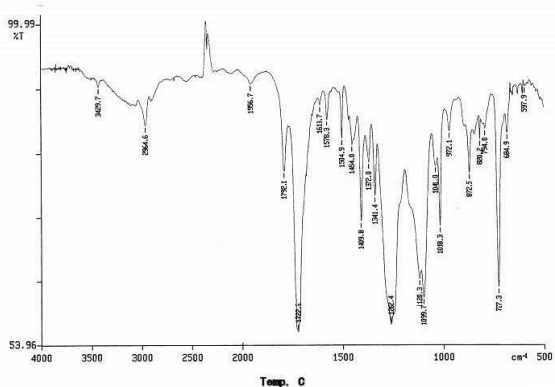


図4 PLAとPET混合ポリマーの分解後のろ紙上残留物の赤外吸収スペクトル

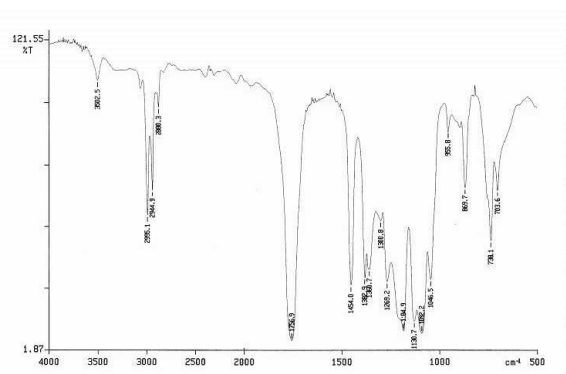


図6 PLAから分解し得られた乳酸を原料として再合成した物質の赤外吸収スペクトル

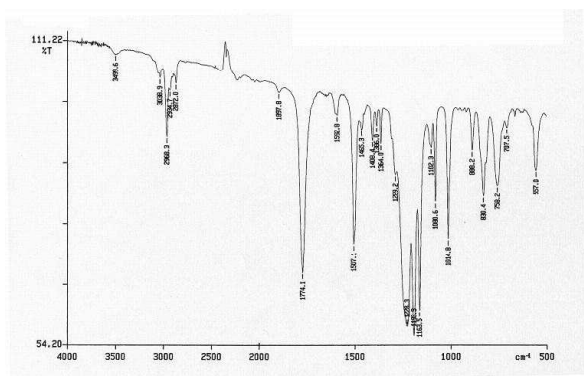


図5 PLAとPC混合ポリマーの分解後のろ紙上残留物の赤外吸収スペクトル

表4 合成物と原料ペレットの平均分子量

ポリマー	数平均分子量
分解生成物から再合成	$4.0 \times 10^3$
市販 L-乳酸から合成	$1.0 \times 10^4$
LACEA	$6.6 \times 10^4$

(PS 換算)

### 3.6 PLAと他高分子との複合材への水熱分解の適用

PLAと他の高分子素材からなる複合ポリマーの水熱分解についての検討を行った。PLAとPETを質量比1:1に混合して作成したポリマー0.25gに対して水1gを反応容器に入れて150°Cで8h反応させた。反応後にろ過を行い、ろ液中の乳酸をイオンクロマトグラフィーで測定した。求められた乳酸の回収率は69.1%だった。ろ紙上の固形分を赤外分光光度計で測定したところ図4の吸収スペクトルが得られ、PETが主成分として残っていることが確認された。

また、PLAとPCの混合ポリマーについて同様に試験を行ったところ乳酸の回収率は66.1%だった。また、残渣の赤外吸収スペクトルは図5でPCが主成分として残っていることが確認された。

両者の分解液からも乳酸以外の有機酸は検出されず、PLAの乳酸以外への分解は認められなかつ

た。したがって、複合剤から乳酸のみを選択的に回収できることがわかった。

### 3.7 PLA水熱分解物からPLAの再合成

水熱分解で得られた分解生成物を用いて、PLAが再び製造できるかを確認するため、2.5に示した方法により再合成を試みた。

分解液からの再合成したものの赤外吸収スペクトルは図6となりPLAが生成していることが確認された。また、分解液から再合成したものと特級乳酸を原料としたものの収率は約30%でほぼ同じであった。しかし、両者ともに収率は全体として低く、実用を考えると触媒の工夫や装置の改良等による反応効率の向上が必要と考えられる。

また、分解再合成物、L-乳酸からの合成物についてGPC分析を行った。検量線は、ポリスチレン(PS)にて測定し、結果はポリスチレン換算で算出の数平均分子量で表した。結果を表4に示す。

分解再合成物はL-乳酸からの合成物に比べ、重合度が低かった。

#### 4. まとめ

PLAをケミカルリサイクルするにあたり水熱分解法について検討を行い以下の結果を得た。

- ①PLAの水熱反応は、130～140℃近傍から進行し、その分解率は温度、時間の影響を受ける。
- ②分解温度、時間を制御することにより、生成する乳酸の光学異性体の生成量を制御できる。
- ③試験を行った140～200℃の範囲では、乳酸以外の副成物は生成しなかった。
- ④PLAの質量1に対する水の量が0.2～1という少ない量でも分解反応が進行することから、再合成時に有利である。
- ⑤水熱分解は、アルカリ加水分解と比較して分解効率が良好であるだけでなく、水のみを使用することから脱塩処理が不要で工程的にも有利である。
- ⑥水熱分解を行うことによりPET、PC等の他ポリ

エステルとPLAの複合材から乳酸のみを選択的に回収できる。

- ⑦水熱分解で得られた分解生成物を用いて、PLAを再び製造できることが確認された。

#### 謝辞

本研究は双葉電子記念財団の助成をいただき平成16年度に実施したものです。関係各位に厚く御礼申しあげます。

#### 参考文献

- 1) 「ポリ乳酸」 辻秀人 筏義人 1997 高分子刊行会
- 2) H. Tsuji, H. Daimon and K. Fujie: *Biomacromolecules*, 4, 835-840 (2003)
- 3) H. Tsuji, K. Nakahara and K. Ikarashi: *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 398-405 (2001)
- 4) S. Kodama, A. Yamamoto and A. Matsunaga: *J. Chromatogr. A*, 811, 269-273 (1998)