「分解性高分子材料」特集

光分解性プラスチック

大澤 善次郎

1. はじめに

光分解性プラスチックは、1970年代初めに廃棄プラスチックによる環境汚染問題の解決策の一つとして開発された¹⁾。当時、救世主のように華々しく登場したこのプラスチックは、その後話題に上ることはごく稀であったが、近年地球環境保護問題が緊急な課題になるに及んで、再び注目を浴びるようになった。

光分解性プラスチックは日光に曝されると容易に分解するため、廃棄後自然の美観を損ねることは少ないであろうが、生態系に対する影響を考慮しておく必要がある。そこで、プラスチックの相対的な分解性を考慮して、

(1)非分解性(nondegradability)

(2)光分解性(photodegradability) →

光分解物 — (a)非生分解性(nonbiodegradability)
 — (b)生分解性(biodegradability)

(3)生分解性(biodegradability)

のように大別し、廃棄後の自然界における流れをまとめると、図1のようになるように思われる¹⁾。

2. 光分解性プラスチックの設計

プラスチックの光化学反応は、他の物質と同様に、光化学の法則に従って起こる。それ故、光分解性プラスチックは、光化学反応を起こすのに必要な光エネルギーを取り込むことのできる官能基または発色団(chromophores)を分子鎖中に導入(感光性官能基導入型)、あるいはそのような試薬を添加(感光性試薬添加型)することによって得られる。

(1)感光性官能基導入型

自然環境下での光エネルギーを効率よく吸収するような官能基、例えば、

などを分子鎖中に導入するように設計されたものである。本稿では主としてこのタイプの分解性プラスチックについて述べる。

図1 廃棄プラスチックの分解特性と自然界における流れ¹⁾

Photodegradable Plastic

筆者紹介 ZENJIRO OSAWA

Department of Materials Science, Gunma University

群馬大学工学部材料工学科 教授, 工学博士

筆者は、高分子化学、複合材料が専門で、著書として「高分子の光劣化と安定化」(シーエムシー、1986)などがある。趣味は読書、音楽鑑賞、句作り。

本稿では、光分解性プラスチック開発の背景と設計について具体例を挙げて解説いただき、地球環境にかかわる課題についても触れていただいた。

(2) 感光性試薬添加型

光増感剤や金属化合物などをプラスチック中に添加すると、エネルギー移動、ラジカル発生、接触作用などが起こり、プラスチックの光劣化が促進されることがよく知られている。そのため、このような試薬をプラスチックに添加することによっても光分解性を付与することができる。例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アントラキノンのような芳香族ケトン類は、効果的な光増感剤である。これは光励起したベンゾフェノン類が、ポリマーから水素を引抜き光酸化を開始するためである。

また、プラスチックの劣化に対してきわめて複雑に作用する金属化合物も、プラスチックの種類や劣化環境によっては効果的な光増感剤として機能する。例えば、ジチオカルバメート錯体は次のように光分解し、ラジカルを発生しプラスチックの光劣化を促進する。

サリチルアルデヒド金属錯体も有効である。この他、TiやZr錯体と置換ベンゾフェノン併用系も考えられている。

3. 光分解性プラスチックの具体例

(1) エチレン-一酸化炭素共重合体

エチレン-一酸化炭素(E/CO)共重合体が注目されるようになったのは、Eastman Kodak 社が、1968年に「分解性プラスチック製品」という日本特許を公表して以来である。その特許によると、共重合体中の $>C=O$ 量によってその寿命が規制できる(表1)²⁾。

表1 エチレンと一酸化炭素共重合体の光老化時間²⁾

CO含有率(%)	0	0.1	0.5	1.0	12.0
3mm厚試料の 脆化時間(hr)	655	528	316	198	40

E/CO共重合体の光分解は、分子鎖中のケトン性カルボニル基の光吸収によって開始され、次のスキームに従って進むと考えられるが、Norrish II型が主反応であることがGuilletらによって明らかにされた(スキーム参照)³⁻⁶⁾。

これは、ガラス転位温度(T_g)以上では、次のスキームのように励起カルボニル($>C=O^*$)が γ 炭素の水素と6員環遷移状態を作りやすいためである。

E/CO共重合体が光に曝されると化学構造変化と共に物性値が著しく低下し、容易に崩壊されるようになる。例えば⁷⁾、図2に示したように 1720cm^{-1} ($>C=O$ 基)付

E/CO 共重合体の光分解スキーム

Norrish II 型光分解スキーム

図2 E/CO共重合体の光照射によるIRスペクトル変化⁷⁾

CO含有量(モル%) : 1.0

光照射時間(hr) : — 0, - - - 6, 12,

- - - 24, ——— 48

(400W 高圧 Hg 燈, 10cm, 25°C 照射)

近の吸収は低下しブロードになることから、予め分子鎖中に導入されていたケトン性カルボニル基が脱離すると共に光酸化により種々のカルボニル基が生成されることが分かる。また、二重結合(908cm^{-1} , $-\text{CH}=\text{CH}_2$)の増加が認められる。分子量も図3にみられるように急激に低下する⁵⁾。

物性値の変化は、伸び率の低下にきわめて鋭敏に現れ、CO含有量に影響される。例えば⁸⁾、低密度ポリエチレン(LDPE)は半年以上安定であるのに対して、図4に示したように、CO約13%では半日以内、約1.0%で

図3 E/CO 共重合体の光照射による分子量低下⁵⁾

○, □: 酸素下, ●, ■: Ar 下

図4 屋外曝露時間と伸び率の関係(厚さの影響)⁸⁾

CO 含有量: ○: 0.5%; △: 1.0%; □: 13%
屋外, 米国テキサス州オレンジ, 6月

は2~3日, 0.5%では1週間足らずで分解するが, 試料の厚さの影響は少ない。当然のことながら, 伸び率の低下は照射光量と比例関係にある⁸⁾。また, このような伸

び率の低下は $>C=O$ のごく僅かの減少によって急激に起こる⁷⁾。なお, E/CO 共重合体の光分解は 280cm^{-1} 付近の光に最も鋭敏で, 約340nm以上の光では殆ど起こらない⁹⁾。

(2) ビニルケトン-ビニルモノマー共重合体^{3,4)}

メチルビニルケトンやフェニルビニルケトンから得られるホモポリマーは, γ -炭素上に水素を持つために主に Norrish II 型の分解機構で容易に光分解する。

これらのビニルケトンとエチレンや種々のビニルモノマーとの共重合体についての研究が, Guillet および加藤らによって進められ, Guillet は特許の中で, 表2のような実施例を示した⁴⁾。

表2 エチレンとケトン類の共重合体の光酸化崩壊⁴⁾

ポリマー	ケトン成分	脆化時間	
		紫外線	自然曝露
ポリエチレン	0	168(hr)	6ヶ月
エチレン-酸化炭素	1	144	3ヶ月
エチレン-メチルビニルケトン	0.9	24	2~8週間
エチレン-メチルプロピルケトン	1.6	30	"

紫外線ランプ: 3130Å, 自然曝露: トロント市

スチレン-フェニルビニルケトン(St-PVK)共重合体は, 少量のビニルケトンの導入によって光分解が著しく促進される⁶⁾。また, スチレンとの共重合体では, フェニルビニルケトン系の方が, メチルビニルケトン系より光分解を受けやすい⁶⁾。

α -メチルスチレン-フェニルビニルケトン共重合体は γ -炭素上に水素がないため, 光分解速度は著しく遅い。その他, メタクリル酸メチル-ビニルケトン共重合体についても詳しく研究された³⁾。

(3) 熱可塑性1,2-ポリブタジエン¹⁰⁾

日本合成ゴムで開発した熱可塑性1,2-ポリブタジエンは, ブタジエンを90%以上1,2結合させたもので, し

かも側鎖のビール基は規則正しくシンジオタクチック構造をもっている。この樹脂はプラスチックとして優れた特長をもつとともに、光により容易に崩壊するため、農業用マルチフィルムなどとして利用された(図5参照)。

なお、この樹脂の光分解機構は次のように説明されている。

図5 1,2-ポリブタジエンの屋外曝露時の伸びの変化¹⁰⁾

試料：50 μ m

曝露場所：四日市(昭和46年10～11月)

(4) ポリイソブチレンオキシド¹¹⁾

ダイセル化学が開発したポリイソブチレンオキシド (PIBO) は、三級水素を持たないにもかかわらず、ポリプロピレンよりもはるかに光分解を受けやすい(図6参照)。

この PIBO の光分解は、メチレン水素が反応開始拠点となり、光酸化分解的に進むと推定されている。また、分解生成物の主成分がアセトンとギ酸であり、分子量の低下とともに 1725cm^{-1} のカルボニル基の吸収が増大する。

(5) 金属錯体添加ポリエチレン

Scott らによって研究され^{12,13)}, 表3のような実施例が示された。

4. 光分解性プラスチックの課題^{1, 14)}

光分解性プラスチックを考える際に、まず次の点を留意しておく必要がある。

図6 ポリイソブチレンフィルムの光照射による伸びの変化¹⁰⁾

光照射：ウェザオメーター(カーボンアーク燈)

温度：45℃(フィルム面)

120分照射中15分降雨(シャワーリング)

表3 光酸化促進剤添加(0.05%)ポリエチレンの光酸化速度¹³⁾

金 属 錯 体		所定カルボニル指数まで酸化するのに要する時間(hr)		
		10	20	30
サルチルアルデヒド	Co (Ⅱ)	420	>450	>450
	Cu (Ⅱ)	155	420	>450
	Mn (Ⅱ)	130	200	235
	Co (Ⅲ)	98	163	205
	Fe (Ⅲ)	95	150	185

カルボニル指数 $\alpha_{1710}/\alpha_{1890}$ UV 装置: 黒燈/太陽燈

- (a) 光分解性 (photodegradability) と生分解性 (biodegradability) は、同じように理解されがちであるが、決して同意語ではない。
- (b) 光分解によって生じた物質の流れと化学変化を把握し、その生態系に及ぼす影響を予測する必要がある。
- (c) 生分解性はどのような期間で考えるべきか。

このような観点から、前述した光分解性プラスチックの問題点を考えてみようと思う。

(1) 光分解で何が起こるのか

すでに述べてきたように光分解性プラスチックは自然環境下で太陽光に曝されると、徐々に脆くなり崩壊する特性を備えている。それ故、廃棄プラスチックによって自然の景観は損なわれなくなるであろう。

しかし、分子レベルでこの光分解を考えた場合どうだろうか。今、ポリエチレンフィルムの熱酸化の例をみると、表4に示したように、1分子当り1個の切断で伸びは完全に失われ、脆くなることがわかる¹⁴⁾。このように分子鎖の切断が少なく、化学変化のあまり進んでいない段階で製品の形状は崩れ、その特性が失われることになる。

(2) 光分解物に生分解性があるか

生分解性の脂肪酸は、周知のように次のように酵素がβ-位の炭素原子を酸化し、2個の炭素セグメントが

脂肪の生分解スキーム

acetyl coenzyme A として除かれ、このような反応が繰返されて、生分解が完了する。そして、生じた acetyl coenzyme A はクエン酸サイクルに入り、微生物のエネルギー源になる。この生分解は適度な湿度、温度、および酸素の条件下では迅速に進む。

一般に非生分解性の直鎖状のプラスチックでも、分子量が約500まで下がると生分解されるようになるといわれている。しかし、分岐構造は微生物の攻撃を著しく阻害するため、分岐構造をもつ、ポリプロピレンやポリスチレンは、たとえ低分子量化しても生分解性は乏しいようである。

それでは、このように生分解し難いプラスチックが、光(熱)分解後に生分解性を示すだろうか？

表5¹⁴⁾は分解後のポリプロピレン(PP)、低密度ポリエチレン(LDPE)、およびスチレン-ビニルケトン共重合体(Ecolyte)の下水汚泥と土壤中での生分解試験結果の一例である。PPとLDPEは僅かに生分解性があるが、Ecolyteは全く生分解性を受けないようである。

さらに、AlbertssonとCarlssonの10年間の研究によると、あらかじめ光分解(42日)したPEは、未分解PEより多くのCO₂を生成する(表6)¹⁵⁾。これらの研究結果は、光分解物が生分解生態系に完全に還元されるには50年以上要することを示している。

なお、筆者らもこの課題を鋭意研究中である。

表4 HDPEの特性と酸素吸収(100℃)関係¹⁴⁾

残留伸度(%)	分 子 量		平均切断数/ 分子*	吸 光 度		O ₂ 吸 収 m mol O ₂ /m mol HDPE
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$		C=O	ROOH	
100	8,270	151,000	0	0	0	0
93	6,460	137,000	0.28	0.01	0.0001	0.04
50	4,900	23,000	0.63	0.24	0.0049	1.0
0	4,100	14,000	1.1	0.48	0.0100	2.1

*: $\bar{M}_n$ より計算

表5 光・熱分解高分子の土壌および下水汚泥中の生分解性¹⁴⁾

高分子	分解方法	分子量	生分解性	
			下水汚泥 (150h)	土壌 (70h)
PP	UV	2,200	1%	4.2%
LPE	熱酸化	2,300	2%	9%
Ecolyte PS	UV	15,000	無	無

表6 ¹⁴Cで標式した低密度LDPEの土壌中での生分解¹⁵⁾

試料	光分解(日)	10年間で発生した ¹⁴ CO ₂ (%)
LDPE	0	0.2
LDPE + UV 増感剤	0	1.0
LDPE	42	5.7
LDPE + UV 増感剤	42	8.4

(3) 今後の課題

光分解性プラスチックは、社会的に緊急を要する分野ではすでに一部実用化され始めている。しかし、光分解後の挙動や自然環境に及ぼす影響についての情報は必ずしも十分ではないようである¹⁶⁾。したがって、これらの点について検証しておく必要がある。そして、地球環境保護という大局の見地から、廃棄プラスチック問題の解決に英知を傾ける必要があるように思われる。

また、廃棄プラスチックの処理技術として確立している再生利用、熱分解によるリサイクルシステムなどの技術を活用すると共に、我々一人ひとりが大量消費という生活様式を反省すべき時に来ているように思われる。

参考文献

- 1) 大澤善次郎編著, 「高分子材料の劣化と安定化」, シーエムシー (1990); 大澤善次郎, 「高分子の劣化と安定化」, 武蔵野クリエート (1991)
- 2) Eastman Kodak 社, 特公, 昭和42-18812
- 3) J. E. Guillet & Coworkers, *Macromolecules*, **1**, 165, 413 (1968); **3**, 224 (1970); **4**, 375 (1971); **5**, 212, 405, 415 (1972)
- 4) J. E. Guillet, 特公開, 昭和47-1396
- 5) R. Gooden, M. Y. Hellman, R. S. Hutton and F. H. Winslow, *Macromolecules*, **17**(12), 2830 (1984)
- 6) 加藤政雄ら, 第5回織高研・研究成果報告, 1971年9月(東京)(加藤, 岡, 化学と工業, **25**, 110 (1972))
- 7) 斎藤利春, 群馬大学工学部大澤研究室修士論文(平成2年度)
- 8) R. J. Staz and M. C. Dorris, *Proceedings & Symposium on Degradable Plastics*, Soc. of Plastics Ind. Inc., Washington D. C., p. 51, June, 10 (1987)
- 9) 李洙天, 大澤善次郎(未発表)
- 10) 竹内安正, *Plastics Age*, May, 1972, p. 81
- 11) 山岸和夫, 菊池康夫, 田中一伸, 大友輝雄, 渡辺正浩, *Chemistry Letters*, **1973**, 629
- 12) G. Scott, 高分子, **23**, 323 (1974)
- 13) G. Scott, 特公開, 昭和47-3338
- 14) P. P. Klemchuk, *Modern Plastics*, Aug. 1989
- 15) A. C. Albertsson and S. Carlsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1289 (1988)
- 16) 志村幸雄, 松宮弘幸, 高分子, **24**(No. 6), 372 (1975)

(平成3年5月13日受理)