技 術 動 向

易 分 解 性 高 分 子

加 藤 政 雄

1. は じ め に

汎用高分子の生産量が年々驚異的に増加してきているが、これにともなう高分子廃棄物の処理が公害対策の一環として重要な課題となっている。その対策方法の一つとして、汎用高分子の自然環境下における易分解化があり、これに対する賛否のいかなはともあれ、世界的に研究が行なわれはじめた。自然環境下での分解であるから、加水分解性、微生物分解性および光分解性などの性質をもつ高分子が望まれるが、天然高分子では、いずれの性質をももっているもので問題はないが、合成高分子の場合は、大部分が光と空気による分解に依存しなければならぬ。実際に、これまで行なわれてきた研究の大部分が光分解性賦与に関するものであった。そこで、易分解性高分子といっても光分解性高分子が中心課題となってしまうが、以下に研究の現況について概観してみる。

2. 光分解性高分子

(1) 光分解性高分子の開発として最も早くから知られているのは、Eastman Kodak 社のエチレンと一酸化炭素の共重合体¹⁾である。このポリマーは長鎖のポリケトンであるので、光照射によって次式のように Norrish

反応にしたがって、I および II の分解反応で分子の切断が起こる。この場合、II の反応の方が優勢となる。分子中の $\text{C}=\text{O}$ 基の増加にともない、分解速度が大きくなる。なお、分解が顕著に起こった後に、水に可溶なものへと変わって行くことで興味をもたれる。水溶性になれば、後述するポリビニルアルコールのように微生物が引

続き分解してくれる可能性もあろう。なお、この種のポリマーの分解機構の具体的な研究も行なわれた^{2,3)}。

(2) Scott ら⁴⁾は、Fe, Zn, Ni などの遷移金属あるいはこれらの有機酸塩とチオール、ジカルバメート、ジチオホスフェートや一般に用いられるポリフェノール系酸化防止剤などとの錯体をポリマーに微量混合する方式で、光分解性を賦与することを考案した。すなわち、これらの錯体は熱ではかなり安定で、むしろ酸化防止性を示すが、270~300m μ の光を吸収すると、分解して金属イオンを生成し、これが空気との接触酸化の触媒作用を行なうために、ポリマー中にペルオキシドを形成させ、一定量の光を吸収した後は、暗所でも酸化分解反応が進行し、ポリマーは粉末状に崩壊して行くものである。英国の ICI は、この技術につきオプション契約を結び、その実用化につき検討中といわれ、最近、旭化成(株)とオプション契約を結んだとのことである。

(3) 積水(株)⁵⁾でも、ある種の光増感剤(内容不詳)を添加した光分解性の発泡ポリスチレン製品を企業化した。日光照射で粉末化して行く。

(4) チッソ(株)⁶⁾では、ゴムの劣化防止剤であるアルドール- α -ナフチルアミンが、逆にポリオレフィン中では光劣化

促進作用することを見出し、これを添加したポリオレフィンを農業用結束ひもなどとして企業化した。

(5) Tetrapack 社⁷⁾は、二重結合をもつ物質をポリエチレンに添加して光分解性とした。これは、不飽和結合は光酸化をうけやすく、それが劣化促進剤となりうることを利用したものである。

(6) Hercules 社⁷⁾でも Tetrapack 社のものと類似な方式でポリプロピレンを光分解性としている。すなわち、ポリテルペン類を混合するもので、不飽和結合の光酸化性を利用するものである。

(7) Bio-Degradable Plastics 社⁸⁾は、光分解剤と微生物によって腐食消滅する物質(内容不詳)を添加したポリスチレン(特に発泡ポリスチレン)を発売した。

Degradable Polymers

MASAO KATO

繊維高分子材料研究所 主任研究官・工博

これは、光によってまずポリマーが分解し、その後、微生物によってさらに分解させることを目的としているが、微生物が、ちょうどポリ塩化ビニル中の可塑剤を喰うのと似ているように思える。しかし、文字通りポリマーが微生物分解を起こすものならば、まことに興味深いものといえよう。

(8) Princeton Chemical Research 社⁵⁾でも、光分解-微生物分解を組み合わせた興味ある易分解性高分子を開発している。これは、1-ブテンを光分解剤および微生物の好む物質の共存下で重合を行なってえられたポリマーのようで、前記同様、光分解した後、土壤中で微生物によってさらに炭酸ガスと水にまで分解されるといわれている。微生物分解が起り易い理由の一つとして、基質ポリマーがポリ(1-ブテン)であるので、側鎖がエチル基であることをあげている。具体的な内容は明らかにされていないが、これが事実としたら易分解性高分子の一つの理想形といえるだろう。最近、チッソ(株)が技術提携し、その企業化に乗りだす模様である。

(9) 日本合成ゴム(株)⁹⁾では、1, 2 結合を 60% 以上含有するシンジオタクチック構造の高結晶性 1, 2-ポリブタジエンを開発した。ブタジエンポリマーであるから、不飽和結合を多数内蔵するわけで、紫外線によっていちぢるしく光酸化をうけるので、高度な光劣化能をもつものである。用途に応じて結晶化度を自由に変えられるということである。

(10) Delzenne ら⁹⁾は、O-アシル化オキシムケトン類が光分解することに着目し、この残基を側鎖にもつ連鎖重合体および主鎖にもつ縮合重合体の光分解性を検討し、光分解性高分子製造への一つの可能性を示唆した。

(11) 鍵谷ら¹⁰⁾は、ポリエチレンフィルムをメチルアセチレンと四フッ化エチレン(1:1)の共存下でγ線照射を行ない。ポリエチレンにこれらをグラフト橋かけした。メチルアセチレンのグラフト重合であるから、当然二重結合が導入されるわけで、光酸化性が賦与されることになる。予想どおり、ポリマーは紫外線照射によっていちぢるしく劣化した。

(12) 加藤ら¹¹⁾は、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどの不飽和ケトン類と、スチレン、メチルメタアクリレート、α-メチルスチレンなどとの共重合体を合成し、それらのフィルムに 290mμ 以上の波長の紫外線を照射して、その光分解挙動を調べた。共重合体は、一般に前記のエチレン-α酸化炭素共重合体の光分解機構と類似の Norrish 型の反応でスムーズに分解するが、共重合体の sequence や側鎖の構造によって非常に

異なった分解挙動を示すことを見出し、それらの機構などを検討した。さらに、ブレンドポリマーの光分解効果などについても検討を行なっている。

(12) Guillet も、最近、ケトン構造を側鎖にもつ連鎖重合体¹²⁾ならびに縮合重合体についての特許を提出した。前者の内容は、加藤らの検討したものとはほぼ類似のものであるが、後者は、たとえばつぎのような二塩基酸、

$$\begin{array}{c}
 \text{R}' \\
 | \\
 \text{X}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{X} \\
 | \\
 \text{C}=\text{O} \\
 | \\
 \text{R}
 \end{array}$$
 ジアミン、グリコールを用いる縮合重合体であって、連鎖重合体の場合と同様に、Norrish 反応でスムーズに光分解が起こってゆくようである。

(13) 河合ら¹⁴⁾は、Al(C₂H₅)₃-CuCl-CCl₄-VCl₄ の組合わせの触媒を用いると、従来の触媒を用いる場合より一酸化炭素を高含量に塩化ビニルと共重合させようことを見出した。共重合体の光分解性を検討したが、この場合は、前述の Norrish 反応

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \\
 | \quad | \\
 \sim\sim\sim\text{C}-\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}\sim\sim\sim \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{Cl} \quad \text{H}
 \end{array}
 \xrightarrow{h\nu}
 \begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \\
 | \quad | \\
 \sim\sim\sim\text{C}-\text{C}=\text{C}\sim\sim\sim \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}
 + \text{HCl}$$
 の形式とは若干異なり、脱塩酸反応が先行して起こり、その結果として形成された不飽和結合の光酸化反応によって分解が進んでゆくと考えられる。つまり、この場合、>C=O 基は脱塩酸促進剤として作用するわけである。

3. 微生物分解性高分子

合成高分子の微生物分解に関する研究は、かなり以前から行なわれているが^{15,16)}、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンやある種のポリウレタンなどについては、微生物分解することがつきとめられている。しかし、一般に、合成高分子では、分子量をいちぢるしく低下させないと微生物が喰ってくれないようである。たとえば、ポリエチレンの場合でも、分子量 20,000~30,000 のものでは菌は生育しないが、5,000 程度のオリゴマーになると生育することが認められる。前述した微生物分解性を賦与した高分子の場合には、光分解を前段階にしているが、このことを考

慮したものと思われる。

4. 加水分解性高分子

水で崩壊してくれる高分子だと一見便利に思われるが、分解物が水中でポリビニルアルコールのように微生物分解性ならまだしも、水質汚濁につながるようなものであっては困る。この系統のポリマーの研究は非常に少ないが、1例として Austin Science Associates 社⁷⁾の

開発したものをあげておく。このものは、アルデヒドを触媒としてカルボン酸と金属イオン(Fe, Cu, Ni, Co, Ti, etc.)を室温で反応してえられる熱可塑性ポリマーである。水に接触させるとゲル状に分解する。同社では、このポリマーに日光分解性ポリマーを被覆した、加水分解性包装材を開発中とのことである。しかし、加水分解後の毒性などに対処する方策が考慮されない限り、その実用化はむずかしからう。

意味合いが多少異なるが、最近、デンプンなどを原料とするプラスチック状物の試作が試みられているが¹⁶⁾、天然物を原料にするプラスチックの製造なども意義のあることと思われる。

5. おわりに

腐らない、丈夫であるなどの数々の優れた性質をもった合成高分子を、わざわざ易分解化して使用する努力にはいささかの抵抗を感じるが、これも用途によっては意味のあることであろう。しかし、この努力は、あくまでも過渡的なことであって、将来は汎用として自然還元性をもち、環境汚染をともなわない理想的な無公害高分子を合成して行く努力がなされるべきであろう。

文 献

- 1) Eastman Kodak Co.; 日特公, 昭 42-18812
- 2) G. H. Hartley, J. E. Guillet; *Macromolecules*, 1, 634 (1969)
- 3) M. Heskins, J. E. Guillet; *Macromolecules*, 3, 225 (1970)
- 4) J. Scott; 特開昭 47-3338
- 5) 石油と石油化学, 16, No. 1, 50 (1972)
- 6) *Industrial World*, Aug. (1970)
- 7) 松田尚之; 公害防止産業, No. 3, 30 (1972)
- 8) *J. Commerce*, Nov. 18, 1971
- 9) G. A. Delzenne, U. Laridon, H. Peeters; *European Polym. J.*, 6, 933 (1970)
- 10) 鍵谷勤ら; 第20回高分子学会(東京), 昭 46. 5. 28
- 11) 加藤政雄; 工業技術院研究機関第5回高分子研究成果発表会(東京), 昭 46. 9. 27; 化学と工業, 25, 110 (1972)
- 12) J. E. Guillet; 特開昭 47-1396
- 13) J. E. Guillet; 特開昭 47-1397
- 14) 河合和三郎; 工業技術院研究機関第5回高分子研究成果発表会(東京), 昭 46・9. 27
- 15) 田中秀与; 醸酵協会誌, 29, No. 8, 22 (1971)
- 16) 日本工業新聞; 昭 47, 1. 3

(昭和47年5月4日受理)