高分子の光酸化崩壊法

最近、環境汚染との関係で、高分子の処理法が問題となりつつある。回収できるものに対しては、いろいろな利用法が研究されているが、屋外に投棄されたものは処理に困まっているのが実情である。ここでは、高分子の光酸化崩壊法に焦点を合わせ、処理が容易な高分子のあり方、自然の力を使って処理する方法の原理や研究の現状を紹介し、環境を汚染しない高分子を研究する場合の問題点と高分子化学者の責務などについて私見を述べてみたい。

鍵 谷 勤*

緒 言

合成高分子の価格は安く、加工性がすぐれ、しかも高度の材料特性を備えているので、日常生活のあらゆる面において大量に使われている。その結果、かさ高い使用済み高分子がゴミとなってあちらこちらで目だつようになり、燃やせばスズや有害な成分を出すなど、環境を汚染することが問題となりつつあり、無害な処理法を確立することが強く望まれている。

石油類の燃焼に伴う大気汚染と比べると、石油のたかだか2.5%程度の高分子材料がこうも問題になるのは、その「かさ高い」と「こわれにくい」とことによるのである。このことと関連して、最近、崩壊性高分子が話題になってきた。そこで本稿では、高分子をこわれやすくすることに焦点を合わせ、筆者らの研究の一端を紹介し、今後の問題点について述べることにする。

1. 易処理性高分子

ビンなどの容器が捨てられた場合、2週間以内にコナゴナになれば環境を汚染しないと考えてよいであろう。コナゴナになればそのかさは10分の1以下になってしまう。東京都の場合、毎日1000tものプラスチックがゴミとして捨てられている。都市のゴミのかさ比重は約0.3であるから、清掃車はまるで空気を運んでいるようなものである。ゴミ公害といわれることの原因はここにもある。プラスチックがボロボロになれば、ゴミの空隙の中に入ってしまうから、そのためにゴミの量がふえるということはない。また、プラスチックがゴミの中に均一に分散されるようになると、都市ゴミの焼却炉においては均一燃焼が起こるために局所的過熱は起こ

らなくなるので、(i) 炉壁の破損および(ii) 窒素酸化物の生成が防止され、さらに(iii) 発生する可能性のある塩化水素などの有害気体が石などの無機系ゴミに固定化されやすくなるなど、環境を汚染する度合いは非常に軽減されるものと期待されている。

最近、崩壊性高分子という言葉を目にするようになった。しかし、もともと高分子は強いことがすぐれた特徴なのであって、弱いようでは使いものにならない。だから、崩壊しやすいという意味ではなく、使うときには強く、捨てる弱くなってこわれる性質を備えた高分子、言い換えると捨てた後の処理が容易な高分子(易処理性高分子)という性格を備えたものだと考えるべきであろう。

さて、一体どうすればこのような都合のよいことを実現させることができるのだろうか。そもそも、たとえばポリエチレンは、1000個以上のエチレンが直線状に結合した長い鎖のようなものであって、抗張力や伸びなどという機械的な強さは、鎖が長いほど、鎖が規則正しく並んでいるほど強い。逆にいえば短い鎖を同じ量だけ集めても、つながっていないので、強い性質は現われないのである。屋外にすると自然の力で長い鎖が何回も切断されるように工夫しておけば、自然にボロボロになるわけである。

ところがプラスチックが自然の環境下でこのような変化が起こるようでは、使っている間に弱くなって使えなくなる。だから、従来のプラスチックには劣化防止剤というものが加えられており、そう簡単にボロボロにすることはできない。たとえばイチゴが家庭に届いてから1日以内に食べてしまうのに、容器の強度は半永久的に保たれているほど強いのが現状である。

現在の都市ゴミ中のプラスチックは短期間使用のものが多く、崩壊を促進する物質を混合するか、あるいは高分子の鎖と結合させておき、3週間も屋外に放置し

* Tsutomu KAGIYA 京都大学(工学部石油化学教室・606 京都市左京区吉田本町)教授・工博
Photo-oxidative Degradation of Polymers.

ておけば自然にこわれてしまうような有効期限つきプラスチックをつくっておけばよいのではないかということは考えられることである。また、使った後で、たとえばスプレーなどの方法によって崩壊を促進するような働きをする物質を加えてやることはできないかと考えるのも自然であろう。

2. 高分子の自然処理法

さて、捨てた後で自然にこわれる場合の重要な化学変化は主鎖の切断である。この反応はできるだけ速く進んでほしい。自然のエネルギーは太陽光線や生物の生活力であり、反応成分は酸素や水である。これらを利用した最も合理的な処理法は(1)光エネルギーを使って、(2)酸素や水と高分子をできるだけ速い速度で結合させるところの光酸化崩壊反応を利用することである。

そもそも高分子化合物中に活性なラジカルと酸素を十分供給すれば連鎖的な熱酸化反応が起こって主鎖が順次切断される、いわゆる熱酸化崩壊が進む。この場合、最も問題となるのは活性なラジカルをどのようにして供給するかということである。

高分子をこわれやすくするために酸化崩壊反応を利用する場合、どのようにすれば反応を速く進めることができるのであろうか。マッチの軸木、頭部につけた火薬と摩擦熱による点火を例にとろう。火薬は少ししか使わないが、自分自身が燃えると同時に軸木に着火させる。プラスチックの原料は石油であり、炭素や水素など燃えやすい、つまり酸素と結合しやすい元素からできているから、石油と同じような燃料と考えてよい。プラスチックの場合も火薬に相当する物質を少量加えておき、熱の発生が感じられない程度のゆっくりした速さで酸素と結合させ、高分子の鎖を切断して弱くしようというのである。

ところで、マッチにつけた火薬は自分が容易に分解するような不安定な物質でなければならないが、加熱するとすぐこわれてしまう。だから、あらかじめプラスチックに入れておこうとすると成形加工温度(150~250°C)では分解してしまう。だから、加熱すると分解するようなものは入れられない。

そこで考えたのが太陽のエネルギーである。太陽光線には紫外線、可視線および赤外線から成っているのであるが、化学結合を切断する程度の強さのものは紫外線であって、だいたい10%ほど含まれている(第1図)。だから、このエネルギーが高分子あるいは添加剤に吸収されれば、分子を300~500°Cに加熱したのと同じ状態にすることができる。ところが、高分子に紫外線を照射しても、そのエネルギーの一部しか分子に吸収されない。

分子は電子が励起レベルに飛び上るために必要なエネルギーと等しい強さのエネルギーだけを吸収することができるのである。紫外線を吸収する電子をもつ基は、炭

素—炭素、炭素—酸素、炭素—イオウ、窒素—窒素、窒素—酸素などの二重結合である。これらの二重結合が吸収しうる光の波長は官能基の種類により、たとえばカルボニル化合物の場合でも、置換基の種類によっても異なる(第1表)。

さて、これらの紫外線励起電子をもつ化合物を高分子

第1図 太陽光線および高圧水銀灯(800 mmHg)のエネルギー分布 $E = \frac{2856}{\lambda} \times 10^2$ (kcal/mol)

第1表 典型的な光吸収性化合物の吸収光の波長

化合物	吸収光の波長($\lambda_{\max}$)mμ
$H_2C=CH_2$	180
$(CH_3)_2C=O$	277
$CH_3-N=N-CH_3$	347
$(CH_3)_2C=S$	400
$C_6H_5N=O$	665

鎌谷 勤氏 昭和27年北海道大学理学部化学科卒業、住友化学入社、触媒関係の仕事に従事。昭和36年京都大学助教授、日本原子力研究所高崎研究所客員研究員、昭和44年教授(触媒物理学)。現在の研究は環境保全化学、化学反応設計学の体系化。専門は触媒物理学、重合物理化学、放射線物理化学。著書に「化学反応の速度論的研究法」(上・下)、(化学同人)、「重合反応論演習」(化学同人)などがある。趣味はゴルフを少々、最近ではプレーするよりもボールを作ることに熱中している。γ線を照射したもので、その商品名は「Ray Power」。

に混合するか、あるいは結合させておけば、光を吸収して、弱い結合にエネルギーが集中したときにいわゆる光分解が起こってラジカルを生ずる。これがマッチにおける摩擦熱の供給であり、火薬の発火に相当する。生じたラジカルは酸素とともに高分子に作用して、高分子の酸化と主鎖切断反応をくり返ししながら劣化を続け、ついには、手で握るとボロボロ・コナゴナになる。

このような原理を応用したものが光崩壊性高分子と呼ばれているのであるが、(i) 太陽光線を吸収して分解する性質をもったいわゆる感光分解性を有する新規な高分子を製造する、(ii) 従来の高分子に感光分解性化合物を結合あるいは混合する、(iii) 従来の高分子を廃棄する際にスプレーなどの方法によって感光分解性化合物を添加する方法に大別される。

第1の方法は、主として一酸化炭素やメチルビニルケトンなどのカルボニル型モノマーとビニルモノマーを共

重合させるものが多い⁶⁴⁾。この方法によって、容易に光酸化崩壊する高分子が提供される。この方法の問題点は、得られた高分子の加工性やそのものの材料特性である。従来、汎用高分子の成形加工機械および加工条件はだいたい決まっているので、これを大幅には変更しなくてもよいことが必要である。

第2の方法は従来の高分子を使うので、加工上はあまり問題がない。目下、いろいろな感光分解性の低分子や高分子化合物が合成され、汎用高分子に混合して試験されている⁶⁵⁾。著者らは、ポリエチレンなどの汎用高分子を橋かけ強化すると同時に不飽和基を結合させて光酸化崩壊性を付与しうることを見だし^{66), 67)}(第2図)、不飽和化とカルボニル化を行なって光酸化反応性について研究している⁶⁸⁾(第3図)。

これらの方法における問題点は劣化開始時期の制御である。使用時にどんどん劣化が進むと材料としては使えないので、有効期間内の材料特味は変わらず、その後急速に劣化が進むように工夫することが必要である。

われわれは第3番目の方法にも焦点を合わせた。すなわち、有効期限とは無関係に、捨てようと思ったときに簡単な処置を行なうと急速に劣化が進むようにしようと考えたのである。特に、燃やすとススや塩化水素などの有害成分を発生するポリ塩化ビニルなどの含塩素系高分子に注目した。ポリ塩化ビニル製品の後処理はむずかしいのであるが、安くて性能がよいので、1年に100万tも生産されている。特に日本では、促成栽培方式の農業が発達し、この方面に使われるポリ塩化ビニル製の透明シートは毎年7万tも捨てられている。このものは川から海へ流れ出し、船乗りや漁師を困らせて大きな問題となっていることが何回も報道された。農業用シートは破損するまで使うことが多いので、有効期限つき型プラスチックの利用は実際的でないのである。

われわれの方法は、たとえば農業用の透明なポリ塩化ビニルシートを薬液に20秒程度浸すか、あるいはこれをスプレーして屋外に放置するのである。添加した化合物は太陽光線を吸収して分解し、プラスチックの連鎖的な酸化崩壊反応の「引き金」の役割を果す。その結果、3～5日後には伸びが小さくなり、手でさわると焼きのりのようにコナゴナになってしまうのである(第4図)。

マッチにおける火薬の役割を果す物質は、たとえば塩素化アセトンなどの多ハロゲン化カルボニル化合物である。この化合物が光エネルギーを吸収して分解し、プラスチックの鎖を傷つけて酸化を進めると同時に別な化合物に変化し、再び光を吸収して分解して鎖を傷つけるといった反応を何回もくり返すように考えられたものである。つまり、ライターの石のように何回も点火できるような化合物を用いたのである。実際にこのような仕組みで反応が起こっているかどうかについてはこれから詳し

○: 未処理, ●: 真空中照射, ◐: メチルアセチレン-テトラフルオロエチレン混合気中照射

第2図 γ 線処理ポリエチレンの紫外線劣化⁶⁷⁾

ンの光酸化速度と感光性基濃度の関係⁶⁸⁾

○: カルボニル化合物共存, ×: ヘキサクロルアセトン-メチルビニルケトン系共存, ●: 不飽和化合物共存

第3図 光不飽和・カルボニル化ポリエチレン

第4図 浸セキ処理農業用ビニルフィルム(0.1 m/m)の屋外暴露と物性変化⁹⁾ (ヘキサクロルアセトンの5% アセトン溶液に30秒浸セキ)

く研究すれば明らかになるが、ともかく、非常に効果があることはまちがいない。目下、もっと急速にこわれやすくする方法を研究している。

3. 崩壊性高分子と環境保全

以上のような方法によって、強い高分子は自然力によって急速に弱くなり、ポロポロ・コナゴナになる。この研究をうまく発展させれば、都市ゴミや郡部のプラスチックは非常に処理しやすくなるものと期待される。

この研究はもともと高分子を無害化するために行なわれたものであるが、崩壊促進剤や分解過程で新たに生成する物質は有害ではないかということを十分調べておくことが必要である。さらに、たとえばコナゴナになった農業用ビニルシートを土に混ぜた場合に植物の生長にどのような影響があるか、有害物質が植物によって濃縮されることはないか、最終的にはどのようなものになって自然に還元されていくかなども調べなければならない。水中に捨てた場合でも、水質はどのように変化するか、

細菌やプランクトンの繁殖はどうなるかなど、環境生態学的な研究がキメ細かく行なわれることが必要である。

いずれにしても、プラスチックは、強くて劣化しがたく、かつ安いという従来の単純な性格から、再資源化しやすい、および環境を汚染しないという高度の要求に答えるように生まれ変わらねばならないであろう。

結 言

産業は人間の豊かな生活をねがって発展してきたはずなのだが、生産第一主義の結果が環境を汚染し、逆に害をもたらしはじめた。「調和をはかりながら進歩する」という時代にはいるためには、政府の行政、大学の学問、および産業界の技術が一日も早く本来の使命を果たすようにならねばならない。

また、高分子科学も環境学との関連で見直す必要があり、従来の高分子にいろいろな性格を合理的に付与するための基礎研究が発展するであろう。そのためには、高分子設計や化学反応自身を合理的に設計する方法の確立が要請され、目的にかなった基礎研究の進歩が必要であろう。

文 献

- 1) 米国イーストマンコダック社：特公昭 42-18812
- 2) 河合和二郎：第17回高分子研究発表会(神戸, 1971); 第21回高分子学会年次大会(東京, 1972)
- 3) J. Guillet ら：特開昭 47-1396; Y. Amerik ら, *Macromolecules*, 4, 375 (1971)
- 4) 加藤政雄：第20回高分子討論会(1971); 化学と工業, 25, 110 (1972)
- 5) たとえば G. Scott ら：日特開昭 47-3338
- 6) 萩原 幸ら：第20回高分子学会年次大会(1971); 第21回高分子学会年次大会(1972)
- 7) 鍵谷 勤ら：工業材料 No. 3, 86, (1972)
- 8) 鍵谷 勤ら：第21回高分子学会年次大会(1972)
- 9) 鍵谷 勤ら：第21回高分子学会年次大会(1972)

高分子科学の展望=1

1970 ANNUAL REVIEW (1971年発行)

B5判 273頁 定価 2000円 発売 丸善株式会社

在庫がございますので第1巻からお揃えになれます。

<購入方法は、送本先、氏名冊数を明記し、代金は現金書留で御送り下さい。
不明の点は直接本会へお問合せください>