光分解性プラスチック

筏 英 之*

1. はじめに

第二次世界大戦以後の社会状況の好転は、世界人口の急激な増加を招き、エネルギー消費量も増加した¹⁾。しかし1970年代に、石油の安定供給体制を脅かす「石油危機」が起り、以来飛躍的に価格は上昇したが、これを克服し、経済活動は膨張した。しかし順調に進展し続ける各国の工業化推進の影に、「環境汚染」という「回復」のむつかしい現象が拡散していることが明らかになってきた¹⁾。

イオウ酸化物とチッ素酸化物は、大気中で、水と反応し、硫酸と硝酸に変わり、酸性の霧と雨となって、降り、二酸化炭素を吸収する森林を枯らしている。この酸性雨問題に加えて、二酸化炭素の大気中濃度増加による温暖化現象が、海水面の上昇をもたらす恐れがあり、これも石油を燃料と素材の主要原料とする現代社会がもたらしている弊害である。その他にも、オゾン層破壊なども、かなり進行していることが最近しばしば新聞で報道されている。これらの環境破壊は、ある地方だけに局在しているのではなく、地球全体規模で影響が広がっているのが、水俣湾の水銀中毒事件とは様相を異にする。

これらの環境破壊に加担している汚染要因として、増え続けるごみの問題がある。世界の先進的大工業国アメリカ、ドイツ、日本、イタリアなどの国々が、ごみ問題で苦しんでいるので²⁾、ごみ処理問題も現代人が直面している全世界規模の環境破壊問題と考えることができる。ごみ問題がいま世界中で顕在化している理由として、

1) 土壌汚染、大気汚染、海洋汚染³⁾などの顕著な汚染が確認されている今、廃棄物を従来のように制限なしに排出し続けることは許されなくなりつつある。

2) ごみの処理は主として「埋立処分」と「焼却処分」で行われるが、都市によっては埋立処分地が確保できない。また、東京都のように処分地の余地がなくなりかけているところがある。

3) 埋立処分地からの排水には汚染防止処理はなされているが、それでも海洋と土壌の汚染の恐れがある。

4) 将来、焼却処理の割合の増加が十分予想されるが、二酸化炭素排出量の抑制がUNEP(国連環境計画)などから要請されている現在、焼却処理の増加は可能なかぎり抑制したい。

5) 商品流通機構が、使い捨て包装材大量消費タイプになってしまっており、この新しい生活様式がかなり浸透している今、包装材の消費を抑えることがむづかしくなっている。

これまで我々は、生産にのみ心が奪われ、消費後のマテリアル・フローに目をつむってきた。この無責任の「ツケ」が今我々に回ってきている。将来、生産者、流通業者、消費者の三者が協力し、廃棄物処理問題の解決にあたらなければ、人間の文化生活を阻害する要因となかねない。

2. 廃棄プラスチックによる環境汚染

材料の劣化を安定剤の添加で、抑制する技術を目ざしてきた読者には、劣化を促進する戦略の確立とは奇異に聞えるだろうと推察される。鉄材は、水と酸が共存すると錆びる⁴⁾。すなわち、分解する。アルミも本来錆びやすい金属であるが、よく知られているように、酸化膜でおおう「アルマイト化」という、酸化による腐蝕の進行

〔氏名〕 いかだ えいじ

〔現職〕 神戸大学工学部工業化学科助教

〔趣味〕 クラシック音楽、読書

〔経歴〕 昭和37年 京都大学理学部化学科卒業、昭和53年助教授、高分子物理化学と光分解性高分子の研究に従事

平成 3.3.28 受理

General Aspects on Photodegradable Polymers

Eiji Ikada

* 神戸大学工学部工業化学科

を防ぐ加工を行う。このように金属は表面処理で劣化を防止する。

金属と違い、プラスチックの場合は、紫外吸収剤、ラジカル捕捉剤、ハイドロパーオキシド (OOH) 分解剤、一重項消光剤などを耐候性の悪い高分子に混合し、劣化の要因となっている化学反応を阻止する操作を行っている⁵⁾。

金属の腐蝕は、水の介在で進行するが、有機高分子の劣化では光が介在して起る場合が多い。

たとえばポリエチレンは、低密度であっても高密度であっても、耐候性は良いといえよう。この「良い」という表現は、最もポピュラーな材料の鉄と比べ、断定している場合が多い。特に、ここで「安定」という言葉を使う場合は、ごみとして環境中に放置される時、長期間分解しないことをいっていると了解されたい。現在、わが国の年間プラスチック生産量は 1,000 万 t を越え、この量の 1/3 相当量が廃棄されている⁶⁾。これら廃棄プラスチックのいくらかは、環境中に ごみとして拡散している。従って、例えば海洋面上漂流物を採集して、仕分けするとその半分はプラスチックであった⁷⁾。しかも、これらのプラスチックごみが、クジラや野鳥の生存を脅かしたりしており、環境保護団体からも、廃棄プラスチックによる公害問題の糾弾が増加している。

以上のような事情で、太平洋戦争以後、わが国でもプラスチック材料が、金属と並ぶ重要な地位を確立し、この廃棄物処理問題が深刻となってきた。

3. 環境に優しいプラスチック

いつまでも分解せず形状を保持し続けるプラスチックの概念を払拭し、できれば棄てられたプラスチックがなんとか、環境汚染源にならずに済ませたいので、分解性を有するプラスチックの合成が行われるようになった。

常温で、高重合体が安定に、もしくはなんとか鎖状構造を維持し、存在し続けられるのは、隣接原子間で化学結合が形成され、両結合原子はポテンシャル極小の位置で平衡しているからである。ある温度で高分子鎖内に熱エネルギーが保持されているので、この結合も、原子振動や鎖のミクロブラウン運動の攻撃でひずみ、結合角や原子間隔は変化しているが、この結合は切れるまでには至らない。

だから、この結合を切るためには、結合間のポテンシャル障壁以上のエネルギーを外部から系に加える必要がある。我々は、プラスチックにどのような手段でエネルギーを加えられるか? 考えられる方法を次に列記すると、

a) 熱分解法……高分子鎖セグメントのいわゆる「ミクロブラウン運動」を熱励起すると、局部的に結合力が以上の力が加わり、鎖のランダム切断が起る⁸⁾。

b) 応力分解法……プラスチックに剪断力や超音波を印加し、主鎖の切断を力学的応力で行う。

c) プラズマ分解法……酸素ガスなどに高周波電場を印加し、励起する。励起種が高分子を攻撃し、分解する⁹⁾。

d) 生分解法……バクテリアや酵素の生化学的消化作用を応用して、分解する¹⁰⁾。

e) 光分解法……紫外光エネルギーで、分子鎖切断を行う。

4. 主鎖切断に対する光化学反応の応用

光の化学への典型的な応用例は、まず写真化学であろう。1838 年にダゲールが銀板写真を完成し、1885 年イーストマンは写真フィルムを製造している¹¹⁾。以後、光は化学反応の励起エネルギー源として使われるようになった。光エネルギー変換や光通信などの役割が大きくなりつつある現在、さらに光機能性材料の開発は進むことが考えられる。これまで、有機化学の分野での光応用を分類すると次のようになろう¹²⁾。

a) 光還元 $R_2'C=O(T_1)+RH \longrightarrow R_2'\dot{C}OH+R\cdot$
ここで、 T_1 は三重項状態を表す。

b) 光二量化

c) 光付加

d) 光酸化

ここで sens は増感剤を表す。

e) 光転位……例えばシストランス異性化

f) 光解離

ここで f) で示す光解離を、高分子鎖の主鎖切断に利用するのが光分解性プラスチックである。

5. Norrish 型光分解反応

分子内にカルボニル基を持つアセトンやベンゾフェノン¹³⁾は、270 nm 近傍の光の吸収で、非結合性電子が励起して、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移を起す¹³⁾。これがカルボニル基を持つ分子の光吸収の機構である。基底状態では、カルボニルは、酸素原子に向かって強く分極しているが、 $n \rightarrow \pi^*$ 励起により、もともと酸素に属していた一つの電子が、大炭素の上にある反結合性軌道にはいる。

これをベンゾフェノンにあてはめると、C と O のそれぞれに非共有電子を持つ $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}-\ddot{\text{O}}$ のジラジカルに似た挙動をするようになる。すなわち、酸素原子は、電子が欠乏した状態になり、求電子の性格を帯び、逆に炭素は求核の性格を帯びるようになる。このようにして、カルボニル基に対し α -位の結合の切断が一次光化学過程となる。これは「Norrish I 型反応」と呼ばれる。

カルボニル基に対し γ -位の炭素上の水素 (γ -水素) が励起カルボニル基により引き抜かれる反応は、しばしば分子間反応と競合する。

この反応は「Norrish II 型」と呼ばれ、 α 、 β 炭素の結合が切れ、オレフィンとエノールを生成する¹⁴⁾。

この Norrish 型光化学反応は、プラスチックの光劣化を引き起す、高分子の安定性維持には具合の悪い反応であるが、これをプラスチックの光分解に応用し、「分解性」という機能を付与するのが、「光分解性プラスチック」である。

6. 光分解性プラスチック

6.1 一酸化炭素-エチレン共重合体

これまで説明してきたように主鎖にカルボニル基を持つと、Norrish 型光反応で主鎖切断が起り、プラスチックは分解する。この方法を直接的に応用したのが、ここで紹介するエチレンと一酸化炭素との共重合体である。

230°C, 2,000 気圧でエチレンと一酸化炭素が共重合することを、1941 年ドイツの Bayer 社が発見、その後、Du Pont 社が技術を完成し、アメリカ特許 (1950) を得た。この共重合体は、例えば、ビール缶やソフトドリンク缶の 6 本をくりつけ、ハイキングなどへ持参するためのキャリア用プラスチックとして 10 年以上も

図-1 一酸化炭素-エチレン共重合体の崩壊 (脆化) 時間に対する一酸化炭素含量の効果¹⁵⁾

表-1 一酸化炭素-エチレン共重合体 (CO 含量=2.74 重量 %) と低密度ポリエチレンの光崩壊挙動の比較

	曝露時間 (hr)	平均分子量		M_w/M_n
		M_n	M_w	
LDPE ホモポリマー コントロール	0	34,200	527,300	15.43
	650	45,800	386,600	8.43
	1,350	17,200	61,700	3.58
2.74% CO ECO	0	45,000	618,700	13.73
	650	7,300	15,000	2.06
	1,350	11,100	39,100	3.52

販売実績があり、Dow Chemical, Du Pont, UCC の 3 社で年間数万 t 生産している。

日本ユニカー社 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション (UCC) と東燃石油 KK との合弁企業) は、この一酸化炭素-エチレン共重合体を NUC-NULLP という商品名を市販している。日本ユニカー社の発表データに基づいて、この共重合体の光分解挙動を紹介する¹⁵⁾。

図-1 に脆化 (伸び 5% 以下) に至るまでに必要な光暴露時間に対する共重合体用の $-\text{CO}-$ 量との関係を示している。一酸化炭素含量 2 重量% 近傍の共重合で、脆化時間が 50 時間にまで減少し、8% まで増やすとさらに、早く崩壊する。

この場合は、紫外線照射した場合の崩壊で、コントロール用の低密度ポリエチレンの光劣化挙動を比較し、示

図-2 一酸化炭素-エチレン共重合体の光分解反応のスキーム

したのが表-1である。650時間の光照射で数平均分子量は、45,000から7,300へと低下しているが、逆に1,350時間照射で、また、分子量が増加傾向を示している。

一酸化炭素-エチレン共重合体の光分解は、図-2で示す反応で進行していると考えられる。しかし、Guilletは、この共重合体の光分解はNorrish II型が主反応であると、詳細な研究から明らかにした¹⁶⁾。

6.2 他のケトン含有光崩壊型ポリマー

加藤¹⁷⁾は、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類と、St, MMA, α -メチルスチレンなどと共重合体を合成した。これらのフィルムに波長290nm以上の紫外線を照射して分子量低下を測定した。図-3にスチレン-フェニルビニルケトン共重合体の鎖切断数¹⁸⁾の照射時間依存性を示す。スチレン-フェニルビニルケトン系共重合体の光切断は、一酸化炭素-エチレン共重合体の光分解挙動と違い、ケトンの3mol%程度では、鎖切断は極く少ししか起こらず、図-3からわかるように、30mol%以上のケトングループが入らなければ顕著な切断が起っていない。

Amerik¹⁹⁾は、MMA-メチルビニルケトン共重合体の光分解を研究した。

6.3 添加剤含有光崩壊型ポリマー

i) 遷移金属錯体型添加剤

遷移金属イオンは光酸化を促進する。錯体生成化合物の添加によって、加工期間中の遷移金属イオンの酸化促

PVK含有量 (mol%) : A=0.5, B=3, C=10, D=30, E=50

St-フェニルビニルケトン (VPK) 共重合体フィルム (0.15mm) の光分解

図-3 スチレン-フェニルビニルケトン共重合体の光切断の照射時間依存性におけるフェニルビニルケトン含有量依存性

進効果を抑制することが可能であることが知られている^{20)~22)}。たとえば、ジチオカルバミン酸第二鉄が紫外線照射により、紫外線安定剤から紫外線活性剤に変化するのは、少なくとも一部分、反応性のよいチオカルバモイルラジカルが生成するためである²⁰⁾。

図-4は、Zn(II) DEC (上式中 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, 金属は亜鉛) と Ni(II) DEC ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, 金属はNi) を低密度ポリエチレンに添加した系のカルボニル指数と照射時間との関係²¹⁾を示している。照射によって、Zn DEC および Ni DEC が消滅して行くに従って、カルボニルグループが増えている様子が良くわかる。

抗酸化剤として作用している金属錯体が存在している間は酸化は進まないが、上に示した光反応で生成した遷移金属イオンは光酸化を促進するようになる。これが、カルボニル指標の増加でわかる。

このように光崩壊性の促進は、添加剤の機能保持を時間制御することによっても、行われることがわかる。カラー写真の感度が増感剤の改良によってなされているように、光崩壊型ポリマーの時間制御を確立するためにも、添加剤効果の研究はさらに進められるべきであろう。

特に、Scottはこの分野の研究を地道に続けていたので、文献20), 21), 22)を興味ある方は参照されたい。

ii) ハロゲン化物添加剤

筆者らは四塩化炭素とクロロホルム溶媒に溶解させたポリスチレンの光分解反応を行ったところ、主鎖切断速度は、四塩化炭素溶媒のほうが早いことを明らかにし

図-4 金属チオカルバメート Zn DEC (285nm) と Ni DEC (330nm) による UV 吸収の減少と低密度ポリエチレンの光酸化速度との関係。添加剤初濃度は両方とも 3×10^{-4} mol/100g である。

表-2 市販されている光分解性ポリマー

ポリマーの光分解性設計	企業, または研究者	用 途 例
一酸化炭素-エチレン共重合体 ビニルケトン共重合体 (ECOLYTE) 光活性グラフト基導入ポリマー (ECOLYTE II) 芳香族ケトン添加 光増感剤添加 (アナターゼ型酸化チタン) (POLY GRADE) 金属・抗酸化剤添加 (金属イオンの遊離がある) (IDEAL MASTERS) Ti/Zr 錯体・置換ベンゾフェノン添加, 金属錯体添加 (ECOLAN) ステアリン鉄含有 (ボナコール) UV 増感剤 (ステアリン酸セリウム添加)	Dow, Du Pont, UCC, Bayer Guillet, ECO Plastics Guillet, ECO Plastics Bio-Degradable Plastic Ampacet Plastigon Technologies Princeton Polymer Laboratories ボナコール Rhône-Poulenc	シックスバックキャリアー 買物袋, ゴミ袋 買物袋, ゴミ袋 農業用マルチフィルム 農業用マルチフィルム 農業用マルチフィルム

た¹⁸⁾。臭化銀が写真の感光剤となっているように、ハロゲン化物は光化学反応に対し敏感である²³⁾。

鍵谷らは、ヘキサクロルアセトンの 5% アセトン溶液に農業用ビニルフィルムを 30 秒浸せきするだけで、光崩壊型になると報告している²⁴⁾。

チッソ(株)は、次の分子構造を持つゴムの劣化防止剤がポリオレフィンの光崩壊を促進させることを見出した¹⁷⁾。

農業用結束ヒモとして企業化した。

加藤はポリマーの光崩壊性を促進させる方法に対する戦略をまとめている¹⁷⁾。原と今中は十数年も前に「環境を汚染しない高分子へ」に関して、発表している²⁵⁾。

永松は光分解性感光性樹脂の種々のタイプごとにまとめ総説を発表した²⁶⁾。大澤も崩壊性高分子に関するトピックスを発表している²⁷⁾。また、分解性高分子のみを扱った専門書も最近出版された、併せて参考にしていただきたい²⁷⁾。

最後に市販されている光分解性ポリマーを表にしたものを示す(表-2)。筆者の乏しい情報でまとめたので、遺漏があることも十分考えられる。

文 献

- 1) 筏 英之, 大野 弘: “環境カタストロフィー”, p. 38, 日刊工業新聞社 (1990)
- 2) 筏 英之: “ごみ処理問題と分解性プラスチック”, p. 70, アグネ承風社 (1990)
- 3) 文献 1) の p. 65 以後を参照せよ
- 4) 井上勝也: “さびの科学”, p. 33, 三省堂 (1979)
- 5) 文献 2) の p. 141 参照
- 6) 筏 英之監修: “高分子化合物の劣化と安定性”, p. 432, アイピーシー (1987)
- 7) 文献 2) の p. 37 参照
- 8) “Thermal stability of polymers”, R. T. Conclely 編集, Dekker (1970), 参照
- 9) 明石和夫, 服部秀三, 松本 修編: “光・プラズマプロセス”, 日刊工業新聞社 (1986), 参照
- 10) 木村良晴: 海外高分子研究, 37, 28 (1991)
- 11) 筏 英之: “百万人の化学史”, p. 233, アグネ承風社 (1989)
- 12) C. H. J. Wells: “有機光化学序論”, 大橋守訳, 東京化学同人 (1977)
- 13) M. Orchin, H. H. Jaffé: “反活性軌道の役割”, 米沢貞次郎訳, 第 4 章, 東京化学同人 (1971)
- 14) A. コックス, J. J. ケンプ: “基礎光化学”, 本多健一監訳, 共立出版 (1975) を参照
- 15) 箱崎順一, 石川善洋: 工業材料, 38, p. 53 (1990)
- 16) G. H. Hartley, J. E. Guillet: *Macromolecules*, 1, 165 (1968), E. Dan, J. E. Guillet: *ibid.*, 7, 230 (1974), M. Heskins, J. E. Guillet: *ibid.*, 3, 224 (1970), V. Amerik, J. E. Guillet: *ibid.*, 4, 375 (1971), F. J. Golemba, J. E. Guillet: *ibid.*, 5, 212 (1972), P. I. Plooard, J. E. Guillet: *ibid.*, 5, 405 (1972), A. C. Somersall, J. E. Guillet: *ibid.*, 5, 415 (1972)
- 17) 加藤政雄: 高分子, 21, 256 (1972)
- 18) 筏 英之, 木村正文, 芦田道夫: 高分子論文集, 43, 405 (1986)
- 19) Y. Amerik, J. E. Guillet: *Macromolecules*, 4, 375 (1971)
- 20) G. Scott: 高分子, 23, 323 (1974)
- 21) D. Gilead, G. Scott: “Developments in Polymer Stabilisation-5” G. Scott ed., Applied Science Publishers (1982) Chap. 4
- 22) H. Omichi: “Degradation and Stabilisation of Polyolefins”, N. S. Allen Ed., Applied Science Publishers (1983) Chap. 4
- 23) 長谷川正木: 高分子, 19, 102 (1970)
- 24) 鍵谷 勤: 高分子, 21, 508 (1972)
- 25) 原 重義, 今中嘉彦: 高分子, 24, 781 (1975)
- 26) 永松元太郎: 高分子, 19, 120 (1970)
- 27) 大澤善次郎: 高分子, 25, 406 (1976)
- 28) 土肥義治: “分解性プラスチック” シーエムシー (1990)