

ポリエチレンの分解制御技術の開発(第1報)

丹羽厚至

Search the control technique of degradation of polyethylene (I)

Atsunori NIWA

本研究では難分解性であるポリエチレン(PE)は分解促進剤等によって分解が可能か検討を行った。まずポリオレフィンの分解を評価するため、赤外分光光度測定(IR)によるカルボニル基の評価とサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)による分子量評価を行った。IRでは屋外暴露によって生成したカルボニル基が暴露期間とともに増加することがわかった。SECでも同様の傾向が見られ、両者とも樹脂劣化の評価に利用可能であることがわかった。次に市販されている分解促進剤であるP-LifeによるPEの分解をSECにて評価したところ、光促進劣化条件下においてPEのみでは分子量はほとんど低下しないのに対し、P-Life添加PEでは分子量が低下することがわかった。よって特定の促進剤を用いることによりPEを促進劣化させることが可能であることがわかった。

1. はじめに

金属やガラスにかわる軽くて丈夫な材料として誕生したプラスチックが広く利用され、生活する上で必要不可欠となっている。プラスチックの利点として、軽くて丈夫、複合化することで品質保持ができる、密閉性や耐熱性に優れる、透明性があり着色ができることが挙げられる¹⁾。軽くて丈夫なことからPETボトルのように飲料用の携行容器として利用されたり、また透明性が高いプラスチックでは、水槽などに利用されている。一方、分解されにくい特徴のため自然界でのプラスチックの滞留が問題となっている。例えば海洋を漂うレジ袋をクラゲと間違えてウミガメが誤食する例²⁾や、ペレット状プラスチックが海洋を漂流中に海水中の有害化学物質を濃縮し、それを魚介類が誤食することによる重金属濃縮の例³⁾が挙げられる。

難分解性を改善するため、ポリ乳酸(PLA)やポリブチレンサクシネート(PBS)といったバイオマスプラスチックが開発されている。PLAは、とうもろこしを発酵して乳酸を製造し、これを重合することで製造され、全面的バイオマス原料プラスチックと呼ばれる。またPBSの主原料の一つのコハク酸が植物由来の原料を発酵・精製して作られることから部分的バイオマス原料プラスチックと呼ばれる。日本バイオプラスチック協会はこれら植物由来プラスチックを25重量%以上含むものをバイオマスプラスチックと認定している⁴⁾。

バイオマスプラスチック以外でも、近年ほぼ分解しないとされていたポリオレフィンも条件によっては分解することがわかってきた⁵⁾。またポリオレフィンの分解を促進する化合物があることもわかってきた^{6,7)}。分解促進剤については、汎用樹脂に少量添加することで分解する機能を付与することができることから、安価に製造できる利点がある。上市されている商品としてはP-Life⁸⁾が挙げられる。

本研究では、まずオレフィン系樹脂の分解特性を評価する方法について検討を行った。続いて市販されている分解促進剤の分解性能を把握することを行った。

2. 実験

2. 1 材料

ポリプロピレン(PP)はノーブレンAX574(住友化学(株))を射出成形したダンベル型試験片を用いた。ポリエチレン(PE)はノバテックHJ360(日本ポリエチレン(株))を用いた。酸化チタンは光触媒酸化チタン(ST-01 石原産業(株))を、分解促進剤はP-LifeTM(SMC2360 ピーライフ・ジャパン・インク(株))を使用した。

2. 2 混練及び試験片作製

混練にはプラスチコーダ(PL2000-6 ブラベンダー社)を用い、PEに酸化チタン及びP-Lifeを1重量%になるように添加し、190℃、20rpmで3分間混練した。またPEのみも同条件にて混練した。混練した樹脂を熱プレス装置(AH-2003C アズワン(株))を用いて、120℃で5分間加圧して1mm厚にし、水冷後離型したものを試験片とした。

2. 3 屋外暴露試験

産業技術センターの敷地内(草地)にて水平角からの仰角が約45°になるように設置し、暴露開始から3、6、24ヶ月経過した時点でそれぞれ試料を回収した。

2. 4 光促進劣化試験

光劣化促進試験には、紫外線オートフェードメーター(U48AU スガ試験機(株))を用い、ブラックパネル温度83℃、相対湿度50%の設定で、50時間照射を行った。

2. 5 赤外分光測定及び分子量測定

赤外分光(IR)測定には、フーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-6200 日本分光(株))を用い、ATR法にて測定を行った。

分子量測定には、高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(HLC-8121GPC/HT 東ソー(株))を用いた。2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(鹿特級 関東化学(株))を0.02%添加した1,2-ジクロロベンゼン(高速液体クロマトグラフィー用 関東化学(株))10mlに試料を約10mg加え、140℃に加熱しながら16時間振とう溶解した。カラムはTSKgel

GMHHR-H(S)HTを3本接続して使用し、カラム温度140 °C、流量1 ml/minにて測定を行った。検出器はブライス型示差屈折計を用いた。分子量の標準はポリスチレン(TSKstandard POLYSTYRENE 東ソー(株))を用いた。なお数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)の計算は以下の式にて計算した。

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

ここに、 M_i :i番目の分子量、 N_i :i番目の分子数。

3. 結果及び考察

3. 1 劣化評価方法

樹脂材料の分解を評価する方法として、酸化劣化によって分子鎖が切断されることによるカルボニル基の生成をIRにて評価する方法、分子鎖切断による分子量低下をSECにて評価する方法、分子量低下に伴う強度低下を評価する方法、また分子量分布が同じ場合に、分子量低下に伴う流動性の向上の評価としてメルトフローレイト(MFR)を評価する方法が挙げられる。このうち強度の評価については、分子量と強度が必ずしも比例せず、またMFR測定は試料が約5g程度と多く必要なことと劣化により分子量分布が変化することが予想されることから、IRとSECによる評価方法の利用を検討した。

3. 2 IRによる劣化評価の検討

評価方法の検討試料として、最大24ヶ月屋外暴露を行ったPPを使用した。まず各暴露期間ごとにIR測定を行った(図1)。その結果、未暴露以外の試料において 1720 cm^{-1} 付近に劣化に伴うカルボニル基の生成が確認できた。またピーク面積も暴露期間が長くなるにつれて広がったことから、カルボニル基の量を定量化することを考えた。 $2750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク(P1)はC-Hの伸縮振動由来のものであり、これは樹脂の基本骨格であると考えられ、劣化によってもピーク面積が大きく変わらないと考えた。よってこの範囲の面積に対する 1720 cm^{-1} の面積(P2)の比を求めた(表1)。その結果暴露期間が長くなるにつれて値が大きくなることがわかった。また暴露3ヶ月から6ヶ月よりも、未暴露から暴露3ヶ月のほうが急激に劣化したことが示された。IRの測定はATR法を用いたため試料の表面の状態を評価している。このことから今回使用したPPの劣化について、暴露3ヶ月以内に表面の劣化が急激に進み、それ以降の表面の劣化はあまり進まないことがわかった。

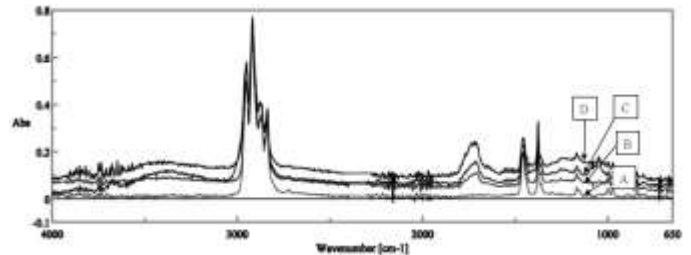


図1 暴露期間による赤外吸収スペクトルの違い。A:未暴露、B:暴露3ヶ月、C:暴露6ヶ月、D:暴露24ヶ月。

表1 暴露期間による赤外吸収ピーク比

	P2/P1
未暴露	0.0130
3ヶ月	0.122
6ヶ月	0.136
24ヶ月	0.271

3. 3 SECによる劣化評価の検討

3.2と同じ試料について、SECによる分子量測定を行った(図2)。本測定に用いる試料量は約10 mgと少量のため、光照射部に対する位置によって劣化の程度が異なることが予想されることから、今回はダンベル型試験片の光照射面側角部より切り出し測定を行った。その結果未暴露から暴露3ヶ月までの間に M_w は急激に低下し、それ以降の低下は緩徐であることがわかった。この結果はIRのカルボニル基の定量結果と同様である。また M_w と M_n の比(M_w/M_n)は分子量分布の幅を示し、値が大きいくほど分子量分布が広いことを示すが、暴露期間が長くなるとともに M_w/M_n が低下することがわかった。暴露期間が長期化すると、切断される分子鎖がある長さに収束するためであると考えられる。以上より、劣化の評価にはカルボニル基の評価とともに分子量の評価も有用であることがわかった。

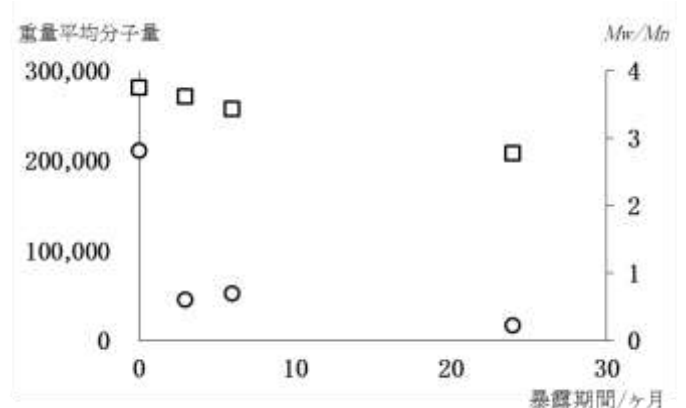


図2 屋外暴露における分子量の変化。○: M_w 、□: M_w/M_n 。

3. 4 添加剤による樹脂分解の評価

PEを分解しうる酸化チタン及びP-Lifeの分解特性を把握するため、それらを樹脂に混練し光促進劣化を行った。

なお評価は、初期の劣化も評価可能な分子量測定を行った(図3)。

PEのみ及びPE+酸化チタンを光促進劣化したところ、 M_w 及び M_w/M_n は増加した。 M_w が増加したことについては、弱いながらも紫外領域の波長をもつフェードメーターの光でPEが架橋したため、 M_w が増加したと考える。電子線照射によるPEの架橋はすでに工業化もなされており、これと同様の現象が起きたと考える。また本実験での架橋は制御されていないことから、 M_w/M_n の分子量分布が広がったと考える。

次にPE+P-Lifeを光促進劣化したところ、 M_w が減少し M_w/M_n は増加した。 M_w の低下はわずかであるものの、 M_n を比較すると約半分になっている。 M_n は低分子量の分子が増えると顕著に減少することから、PEのみやPE+酸化チタンと比べて大きく分子量が低下した。ただし光促進劣化前の M_w がPEのみと比べて低いことから、混練条件次第では混練中にPEが分解される可能性があるため、適切に混練条件を設定する必要があると考える。

フェードメーターの照射する紫外線は380 nmにピークを持ち、300 nm以上の光である。一般的に樹脂は300 nm以下の波長の光で劣化と言われているが、今回用いたP-Lifeはそれよりも弱い光で分解することから、本分解促進剤を利用することで、分解促進のための光照射装置も安価ですむことが考えられる。

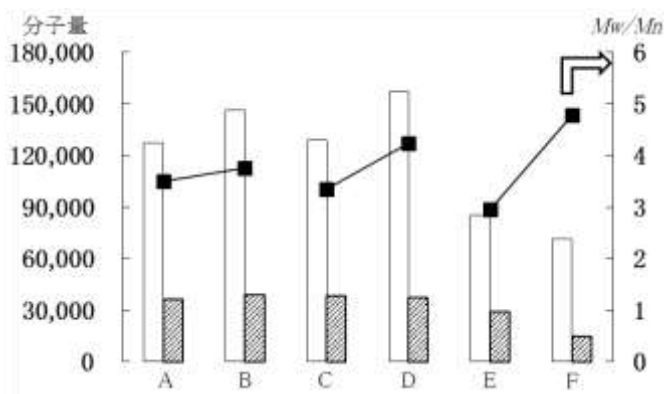


図3 各添加剤の光促進劣化による分子量の変化。(棒グラフ) 白: M_w 、斜線: M_n 、折れ線グラフ: M_w/M_n 。A:PEのみ、B:PEのみ+光照射、C:PE+TiO₂、D:PE+TiO₂+光照射、E:PE+P-Life、F:PE+P-Life+光照射。

4. まとめ

本研究ではまずポリオレフィンの分解を評価するため、IRによるカルボニル基生成とSECによる分子量評価を行った。IRでは屋外暴露によって生成したカルボニル基が、暴露期間とともに増加することがわかった。SECでも同様の傾向が見られ、両者とも樹脂劣化の評価に利用可能であることがわかった。

次に市販されている分解促進剤であるP-LifeによるPEの分解をSECにて評価したところ、光促進劣化条件化においてPEのみではほとんど劣化しないのに対し、P-Life添加PEは分子量を低下することがわかった。よって特定の促進剤を用いることによりPEを促進劣化させることが可能であることがわかった。

【謝 辞】

本研究にあたり、P-Life™をご提供いただきましたピーライフ・ジャパン・インク(株)に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) (一社)プラスチック循環利用協会
<https://www.pwmi.or.jp/>
- 2) (一社)JEAN, <http://www.jean.jp/about-jean/>
- 3) Mato *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp 318–324, 2001.
- 4) 日本バイオプラスチック協会, <http://www.jbpaweb.net/>
- 5) 大武, ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工業新聞社, 2005.
- 6) Jakubowicz, I., *Polym. Degrad. Stabil.*, 80, pp 39–43, 2003.
- 7) Weiland, M. *et al.*, *Polym. Degrad. Stabil.*, 48, pp 275–289, 1995.
- 8) ピーライフ・ジャパン・インク(株)
<http://www.p-lifeasia.com/>