

ポリエチレンの分解制御技術の開発(第2報)

丹羽厚至

Search the control technique of degradation of polyethylene (II)

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。まず各種分解促進剤による樹脂の酸化誘導時間(OIT)評価を行った。各種分解促進剤添加PEを混練し、それぞれのOIT測定を行ったところ、P-Life>植物性ワックスの順で酸化能力が高いと考えられた。次にOITに対する活性化エネルギーの解析を行った。3種類ともアレニウス式が成立すると考えられたことから活性化エネルギーを計算したところ、P-Lifeと植物性ワックスにおいて低い値を示した。このことから、この2種類はPEの酸化を促進する効果が高いことが示唆された。

1. はじめに

プラスチックは、金属やガラスにかわる軽くて丈夫な材料として広く利用され、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⁾。これらの特徴を活かし、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、またポリメチルメタクリレート樹脂のように水槽などに利用されている。一方、プラスチックは一般的に分解されにくいので、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、近年ではほぼ分解しないと言わ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。

既報⁹⁾において、ポリオレフィンの分解を評価するため、赤外吸収スペクトル(IR)測定によるカルボニル基生成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測定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。サイズ排除クロマト

グラフィーでは暴露期間とともに重量平均分子量が低下する傾向が見られ、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ポリエチレン(PE)のみではほとんど劣化しないのに対し、P-LifeはPEの分子量を低下することがわかった。

そこで本研究では、PEの分解を促進するものが他にないか調べるため、各種分解促進剤を添加したPEの酸化誘導時間による評価を行った。

2. 実験

2.1 材料

PEはノバテック(HJ360 日本ポリエチレン(株))を用いた。分解促進剤はP-Life(SMC2360 ピーライフ・ジャパン・インク(株))および植物性ワックスを使用した。

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P-Lifeまたは植物性ワックスをそれぞれ1重量%または5重量%になるように添加し、150℃、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、130℃で5分間加圧して0.3mm厚にし、水冷後離型したものを試料とした。

2.3 酸化誘導時間測定

酸化誘導時間測定には、示差走査熱量測定装置(Q100 TAINstrument社)を用いた。窒素雰囲気下20℃/minにて40℃から所定の酸化温度まで昇温した後10分間保持し、その後酸化温度のまま空気雰囲気に切り替え、酸化が開始するまでの時間を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 各種分解促進剤による酸化誘導時間の検討

樹脂は光や熱に暴露することで図1のように酸化劣化することが知られている¹⁰⁾。そのため樹脂には、一般的に酸化分

解抑制効果のある添加剤(酸化防止剤)が添加されている。この酸化防止剤による樹脂の酸化抑制効果の評価に酸化誘導時間測定(OIT)法がしばしば用いられる¹¹⁾。本研究では分解促進剤による樹脂の分解効果の評価のためにOIT法を用いた。

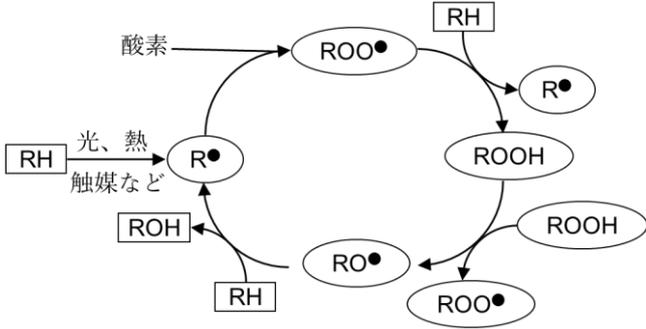


図1 高分子の自動酸化機構

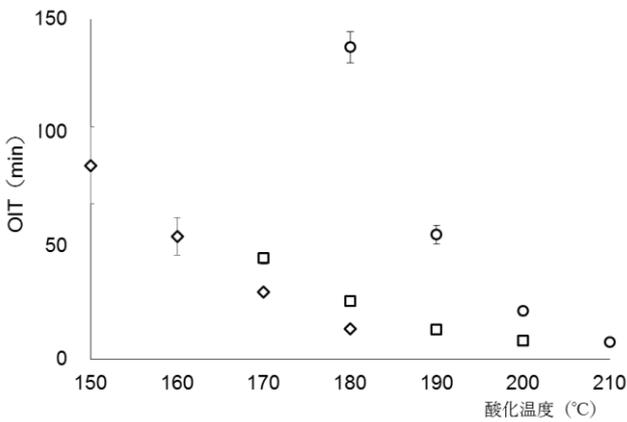


図2 各種分解促進剤のOITへの影響 ○:PEのみ、□:植物性ワックス、◇:P-Life

図2に各種分解促進剤を添加したPEのOITと酸化温度の相関を示す。まずPEのみに着目すると、酸化温度180 °CではOITは130分間程度かかっているが、190 °Cになると50分間程度と急激に短くなった。PE全体では温度が10°C上がるごとに酸化時間はおよそ半分になっていることがわかる。次に市販の分解促進剤であるP-Life添加PEでは150 °Cでも85分間と、PEのみと比べて非常に酸化しやすいと考える。またP-Lifeと比べてやや酸化時間は長い、植物性ワックスも同程度の樹脂酸化能力を持つ可能性があると考え。酸化温度180 °CでのOITを比較すると、酸化能力の高い順に、P-Life>植物性ワックスであった。

3.2 各種分解促進剤によるPE酸化における活性化エネルギーの推定

図2の測定結果を温度の逆数に対してプロットしたものを図3に示す。これは一般的にアレニウスプロットと呼ばれ、OITが絶対温度の逆数と比例であるならばアレニウス式(1)が成り立つといえる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ここに、 k :樹脂酸化過程における反応速度、 A :頻度因子、 E_a :アレニウス活性化エネルギー、 R :気体定数、 T :絶対温度。

図3から分かるように、PEのみ、植物性ワックスおよびP-Lifeの3種類とも直線的に並んでいることから、すべてでアレニウス式が成立すると考える。従って直線の傾きから活性化エネルギーを算出することができる。

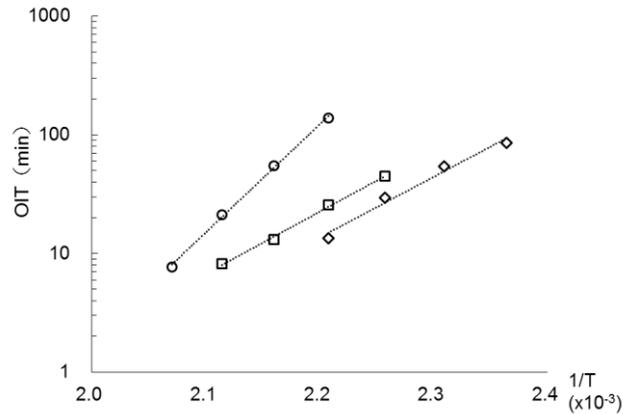


図3 各種分解促進剤のOITのアレニウスプロット ○:PEのみ、□:植物性ワックス、◇:P-Life

活性化エネルギーの推定について、本研究では時間-温度重ね合わせ法[time-temperature superposition(TTSP) method]を用いて計算した。近年本法を用いて、ゴム材料の熱老化や実現不可能な長時間での劣化予測がなされている^{12,13)}。また周囲環境による紙の促進劣化への影響の推定に用いた研究¹⁴⁾もあることから、高分子材料の酸化にも応用可能であると考えた。

TTSP法では試験温度と温度負荷時間は等価であるため、高い温度で短時間暴露する場合と低い温度で長時間暴露する場合は、試験片に同様の影響を及ぼし、時間対数軸にプロットした場合、時間-温度移動係数 a_T だけシフトする。

$$a_T = t_{ref} / t_T \quad (2)$$

ここに、 t_{ref} :参照温度 T_{ref} のときの試験時間、 t_T :試験温度 T_t における参照温度 T_{ref} と同程度の反応するのに必要な時間。

この移動係数 a_T は一般的にアレニウス式を用いて求めることができる。

$$a_T = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_t}\right)\right] \quad (3)$$

ここに、 T_{ref} :参照温度、 T_t :試験温度。

(2)、(3)式よりOITにおける活性化エネルギー E_a を求めた(表1)。P-Life添加PEの活性化エネルギーは、PEのみに対して約56%であった。つまりP-Lifeを添加することで酸化開始に要するエネルギーが低下したと考える。植物性ワックスを添加した場合もほぼ同様の低下が見られたことから、これら2種類はPEの酸化開始の閾値低下に寄与すると考える。よって、P-Lifeは酸化開始の活性化エネルギーを低下させることで分解を促進すると考えられ、また今回検討した植物性ワックスも同様の効果が期待できると考える。

表1 各種分解促進剤のOITにおける活性化エネルギー

	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)
PEのみ	174.6
P-Life	98.10
植物性ワックス	98.39

4. まとめ

本研究では各種分解促進剤による樹脂の酸化評価を行った。PEに各種分解促進剤を添加して混練し、それぞれのOIT測定を行ったところ、P-Life > 植物性ワックスの順に酸化能力が高いと考えられた。OITに対する活性化エネルギーの解析を行ったところ、3種類ともアレニウス式が成立すると考えられたことから活性化エネルギーを計算したところ、P-Lifeと植物性ワックスにおいて低い値を示した。このことから、この2種類はPEの酸化を促進する効果があることが示唆された。

【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.jpaweb.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/>
- 9) 丹羽, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 10, pp.21–23, 2016
- 10) 大澤ら, 高分子の寿命予測と長寿命化技術, エヌ・ティイー・エス社, pp. 46–58, 2002
- 11) 高橋他, 住友化学 技術誌 2009–II, pp. 19–27, 2009
- 12) Wise J. *et al.*, *Polym. Degrad. Stabil.*, 49, pp. 403–418, 1995
- 13) Gillen K. T. *et al.*, *Poym. Degrad. Stabil.*, 71, pp. 15–30, 2001
- 14) H. -Z. Ding *et al.*, *Cellulose*, 14, pp. 171–181, 2007