

プラスチックの光分解に関する研究

A Study on Photodegradation of Plastics

本多 健一*・鋤柄 光則*・中村賢市郎*・阿部 隆夫*

Kenichi HONDA, Mitsunori SUGIGARA, Kenichiro NAKAMURA and Takao ABE

1. 緒 言

廃棄されたプラスチック製品の全てが再生利用、熱分解、焼却などの方式で処理されるならば、プラスチックに光崩壊性を賦与する必要はないであろう。しかし、現実には野外に投棄されるプラスチックや、埋立て処理にまわされる廃棄物中のプラスチックの量は無視できない大きさに達しているものと思われる。このような径路に入ったプラスチックは長年月にわたって自然のサイクルにとり入れられることなく、たとえば後者については埋立地盤中の空洞の形成など種々の問題をひきおこしている。廃プラスチックの流れの中にこのような径路が存在すること自体は、特に再資源化の立場からは望ましい状況とはいえないであろうが、将来にわたってこのような径路の存在をも考慮に入れなくてはならないとするならば、プラスチック自体に自然のサイクルにとり入れられ易い性質を賦与することも、廃プラスチックに原因する問題解決の一つの方法としてとりあげるべきことであろうと考える。

以上の如く、ここで対象とするのは野外におかれたプラスチックの化学的及び生物的安定性によって生じた問題である。廃プラスチックが自然の循環系にとり入れられるためには、必ず高分子鎖の切断が行なわれなければならないが、この第一段階を太陽光のエネルギー及び空気中の酸素を用いて行なおうとするのが本研究の所期の目的である。本研究で具体的にとりあげた光酸化反応は次の2種のものである。

1) プラスチックに可視域に近い光を吸収する増感剤を添加する。光吸収により励起電子状態となった増感剤が高分子よりH原子を引抜き、こうして生じた高分子のラジカルに基底状態の O_2 が反応してカルボニル、アルコールの生成もしくは主鎖の切断に至る。

2) 光吸収によって生じた励起状態の増感剤から基底状態の O_2 分子にエネルギーを移動することにより、化学的に活性な O_2 (主として一重項酸素を考慮) を生じる。こうして生じた活性酸素は、高分子と付加、水素引抜きもしくは挿入反応等を行い、以下 1) と同様な後続反応が進行する。

以下にこれら二つの可能性について行われた実験の結果を報告する。

2. 光分解性ポリスチレンの研究

緒言に述べた 1) の方式の例として、ポリスチレンに各種増感剤を添加して光酸化反応を検討した¹⁻³⁾。

ポリスチレンは和光純薬社製重合度 1,600~1,800 のものを使用し、ポリスチレン用シンナー溶液に 10% 濃度で溶解し、その溶液をフェロ板上で乾燥させて試料フィルムを製作した。フィルム膜厚は 25~35 μ で、照射は 1 kW-水銀ランプを約 40 cm の距離において行った。フィルム照射面における照度は 2.3×10^5 ルックスであった。増感剤としては表 1 に示した各種キノン類を 1~10 重量% の濃度で用いた。

ポリスチレンの光分解の程度は赤外線吸収スペクトルとフィルムの機械的強度の変化とから考察した。赤外線吸収スペクトルの変化については既に本誌に報告した⁴⁾、⁵⁾ ので、ここで再び詳しく述べることはしないが、一般的特徴として、光照射によりカルボニル化合物やカルボン酸化合物が生成すること及び、増感剤分子が消費されることが知られる。図 1 に各種増感剤を添加した場合のポリスチレンの分解曲線を示した。分解量は赤外線吸収スペクトルの $1,735 \text{ cm}^{-1}$ における吸収強度の変化 $D_t - D_0$ で表示した。図 1 から、ナフトキノンはアトラキノンより増感効果が大であることがわかる。また、置換基としてメチル基やハロゲン類を導入した場合は光分解を促進するが、アミノ基やヒドロキシル基を導入した場合は逆に減少させることがわかる。たとえば置換アントラキノンでは、 $OH < NH_2 < \text{無置換} < \text{ハロゲン} < CH_3$ の順に光分解を促進する。この順序はモノ置換アントラキノンでも同一である。

表 1 に各種増感剤を添加したポリスチレンフィルムに 10 時間光照射した場合の機械的強度の変化を示した。機械的強度の測定は、ポリスチレンフィルムをおもりとともに振動機に入れ一定粒径の微粉状態になるまでの時間を求めることにより行った。未照射のポリスチレンフィルムは 7,200 秒の振動時間でも微粉状態とはならなかった。光照射による機械的強度の減少の速さは、赤外線吸収スペクトルの変化と同一の傾向を示すことが図 1 及び表 1 からわかる。表 1 においてハロゲンやメチル基を有するキノン化合物は増感効果が大きいですが、これらの増感剤を添加したフィルムは約 2 時間の照射で硬化してもろくなり、5 時間の照射では指でふれる程度で破壊した。

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

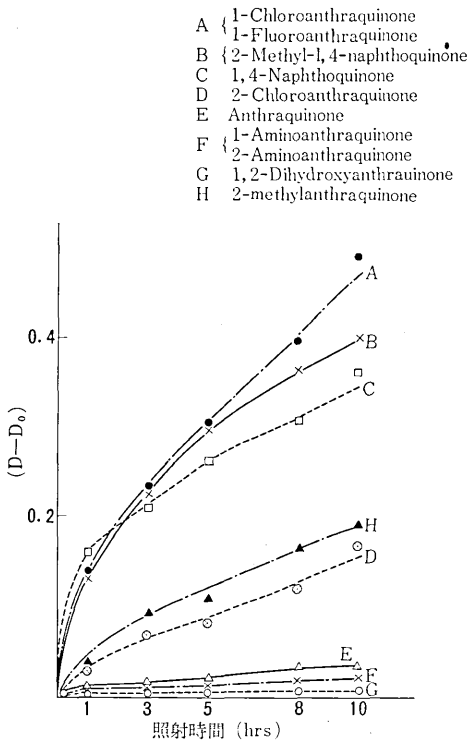


図1 ポリスチレンの光分解における各種増感剤の効果

表1 増感剤を添加した照射ポリスチレンの機械強度

Sample	time for degradation
1-Aminoanthraquinone	240 sec
2-Aminoanthraquinone	300
1-Chloroanthraquinone	18
2-Chloroanthraquinone	30
1,2-Dihydroxyanthraquinone	600
1,4-Dihydroxyanthraquinone	1,000
1,5-Dihydroxyanthraquinone	1,000
1,8-Dihydroxyanthraquinone	200
1-Fluoroanthraquinone	18
2-Methylanthraquinone	40
2-Methyl-1,4-anthraquinone	20
1,4-Naphthoquinone	30
Anthraquinone	48
無添加	7,200 以上

Baum⁶⁾ はポリマーと p-位に置換基を有するブチロフェノンの共重合体の光分解の量子収率を測定し、その置換基に対し NH₂, OH < OMe < F < Me の順に分解量子収率が增大することを述べているが、本研究における増感剤添加方式についてもその置換基に対してほぼ同様な結論が得られる。

赤外線スペクトルによるポリスチレンの光分解速度の測定によって、ポリスチレンの分解と共に増感剤も分解されることが明らかにされた。増感剤によっては、その赤外線吸収は2~3時間の照射により完全に消失する。しかしポリスチレンの光分解反応はその後進行することが示された。これはポリスチレンの分解と共にカルボ

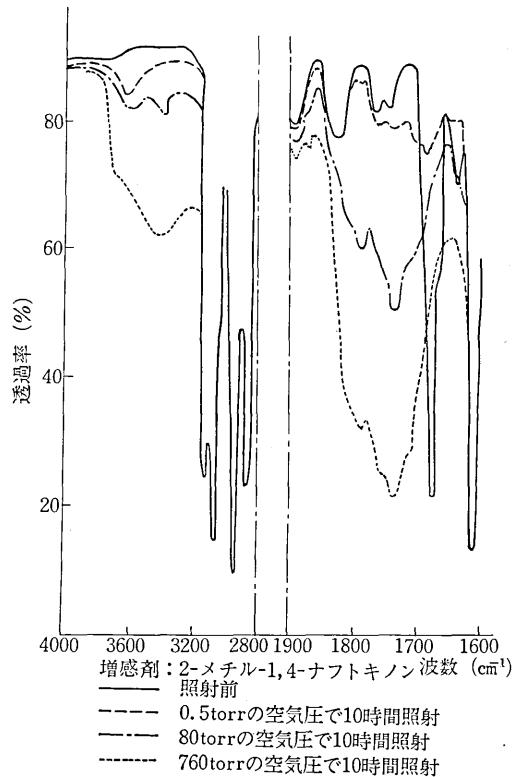


図2 増感剤添加ポリスチレン膜の照射による赤外線吸収スペクトルの変化に対する酸素の影響

ニル基が生成し、この生成物が再び増感剤として働くことや、Norrish タイプIIの反応でさらに分解するからである。

次に、ポリスチレンの増感光分解の機構を更に詳しく調べるために、雰囲気酸素圧を変えて照射を行ない、光分解速度の変化を測定した。

図2に種々の空気圧において照射した 2-メチル-1,4-ナフトキノンを添加したポリスチレンフィルム、3,600 cm⁻¹ 付近と 1,700 cm⁻¹ 付近の吸収スペクトルを示した。2-メチル-1,4-ナフトキノンはポリスチレンの光分解に対して効果的な増感剤であるが、このフィルムを 0.5 torr の雰囲気にて照射した場合には、3,600 cm⁻¹ 及び 1,735 cm⁻¹ の吸収は生じない。このことは、ポリスチレンに増感剤を添加したフィルムを酸素のない状態で照射しても光分解しないことを示している。しかし、図2において 1,680 cm⁻¹ の 2-メチル-1,4-ナフトキノンに基づく吸収は、減圧下の照射によっても消失することから、増感剤の分解は酸素の多少にかかわらず進行していることがわかる。空気圧を 80 torr に上げて照射による赤外線吸収スペクトルの変化を測定すると、図2のように、1,600 cm⁻¹ 及び 3,600 cm⁻¹ 付近の吸収変化は常圧におけるとほぼ同一で、その分解速度が異なっていることが示される。

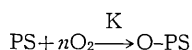
表2に各空気圧下でポリスチレンフィルムを 10 時間

表 2 2-メチル-1,4-ナフトキノンで増感したポリスチレンに種々の空気圧で照射したときの機械強度
照射時間: 10 時間

Air pressure	Mechanical strength
0.5 torr	1,500 sec
20 torr	1,300 sec
40 torr	1,000 sec
80 torr	60 sec
760 torr	20 sec

光照射し、その機械的強度の変化を測定した結果を示した。空気圧は光照射中常に一定となるようにした。表2の結果は図2の結果と同一傾向を示している。

ポリスチレンの光分解が一定照射条件のもとで下式によって表わされると考える。



ここで PS はポリスチレン分子、O-PS はポリスチレンの酸化分解生成物である。(1)式より O-PS の濃度の時間変化は PS の初期濃度を $[PS]_0$ として次式で表わされる。

$$\ln\left(1 - \frac{[O-PS]}{[PS]_0}\right) = -KPo_2^n \cdot t \quad (2)$$

ここで Po_2 は酸素の分圧である。いま、

$$-\ln\left(1 - \frac{[O-PS]}{[PS]_0}\right) = \alpha \quad (3)$$

とおくと、 $[PS]_0$ は一定と考えてよいから $[O-PS]$ が一定ならば(3)式における α は一定値を与える。(2)及び(3)式より次式が得られる。

$$-n \log Po_2 = \log t + \log (K/\alpha) \quad (4)$$

従って α の一定値において $\log t$ と $\log Po_2$ とは直線関係を示し、その勾配は 1 単位の酸化分解生成物を与えるに必要な酸素分子の数 n を与える。図3に赤外線吸収

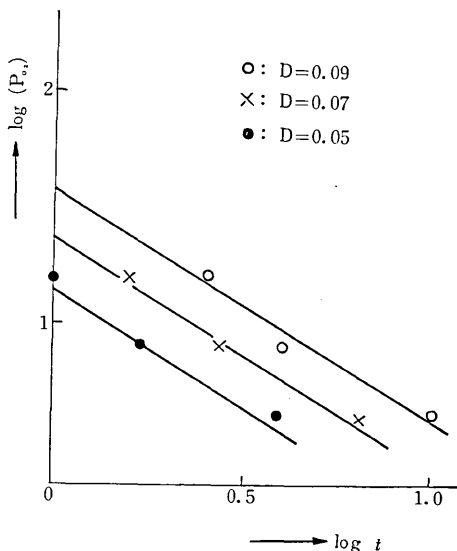


図3 一定の α (本文(4)式) における Po_2 と t のプロット

スペクトルの $1,735\text{ cm}^{-1}$ における吸収強度から求めた α の一定値に対する $\log t$ を $\log Po_2$ に対してプロットした。図3のプロットはほぼ -1 の勾配を持つ直線となるから n は 1 であることが示される。

次に、ポリスチレンの増感光酸化が、励起状態の増感剤によるポリスチレンからの水素引抜によるラジカルの生成によって開始されることを確かめるために、ラジカル捕捉剤として知られている DPPH (Diphenylpicrylhydrazil) を増感剤 (2-メチル-1,4-ナフトキノン) と共にポリスチレンに添加してフィルムを作製し、その光分解性を赤外線吸収スペクトルにより調べた。図4にその結果を示したが、DPPH の添加量の増大と共にポリスチレンの光分解が抑制されていることがわかる。この結果、ポリスチレンの光分解においてラジカル反応が重要な役割を果していることがわかり、ポリスチレンのキノン系増感剤による光分解反応の機構は、図5のように表わされるものと考えられる。

以上示されたように、キノン類の添加によってポリスチレンに光分解性を賦与することができた。特にメチル基やハロゲン置換基としてキノン類を導入すると、さらにその分解効率を増大させることができる。このような増感剤添加方式による光分解性プラスチックは、既存のポリマーに増感剤を添加するのみで得られ、その光分解効率も添加量を変えるのみで調節できるから、実用的な方式の一つであると考えられる。また本方式の光分

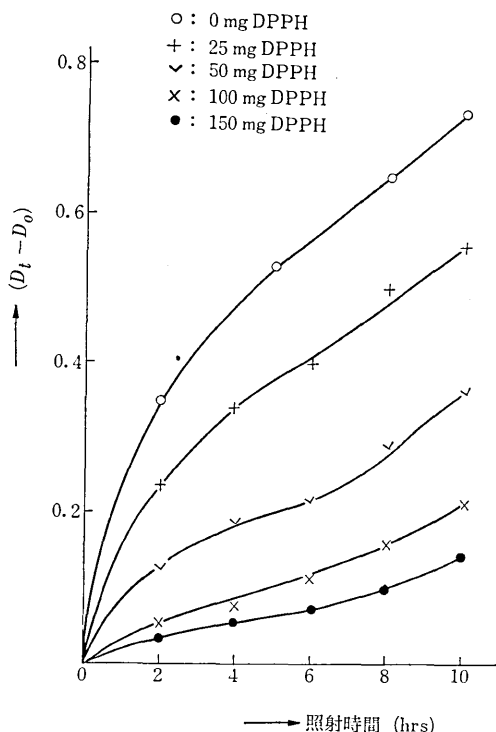


図4 2-メチル-1,4-ナフトキノンで増感したポリスチレンの光崩壊に対する DPPH の影響

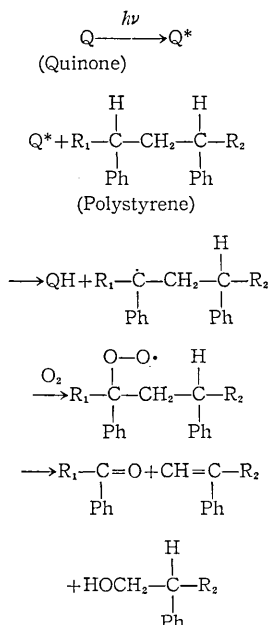


図5 ポリスチレンの増感光崩壊の反応機構

解においては酸素が存在することが必要であり、ポリスチレンの光分解生成物であるカルボニル化合物は酸素圧に比例して生成することが明らかになった。さらに、ポリスチレンの増感光酸化分解は、その反応径路にラジカル反応を含むことが結論された。

3. 一重項酸素を用いる有機物の酸化反応の研究

緒言で述べた 2) の方式によるプラスチックの光酸化の基礎実験として、励起状態の増感光剤から基底状態の酸素分子へのエネルギー移動によって一重項酸素を生成させ、オレフィンに対する反応性を調べた⁷⁻⁹⁾。

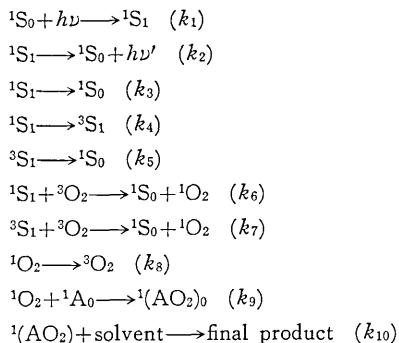
増感光剤としてはエオシン Y 及びローズベンガルを用い、オレフィンとしてはシクロヘキセンを用いた。まず光分解反応生成物を確認する目的で、エオシン Y ($1.7 \times 10^{-4} \sim 3.7 \times 10^{-6} \text{ M}$) とシクロヘキセン (0.12 M) をメタノールに溶解し、この溶液に酸素を導入しながら光照射を行った。光源としては 1 kW - Xe ランプを使用し、東芝ガラスフィルター IRQ-80 及び VY-43 を通して 0°C に保たれた試料に約 40 時間光照射した。光照射及び酸素の導入を停止した後、活性アルミナのカラムに試料を通すことによってエオシン Y を除去した。然る後、この試料を UV、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ及び銀鏡反応試験に供した。また、エオシン Y を除去したメタノール溶液を減圧蒸留し、エーテルに溶解、精製したのち赤外線吸収スペクトル、NMR、ヒドロ過酸化物検出試験を行った。以上の測定結果から、次のような酸化生成物が存在することが明らかにされた。

i) ヒドロ過酸化物。ヨウ化カリウム法によるヒドロ過酸化物検出試験は陽性であった。また、光酸化生成物の

赤外線吸収スペクトルは 11.68 μ 及び 12.00 μ に中程度の強度の吸収を示したが、これはシクロヘキセンヒドロペルオキシドの報告された赤外線吸収スペクトル¹⁰⁾とよく一致しており、特に 12 μ の吸収ピークは -OOH のグループ振動に帰属されている。ii) 2-シクロヘキセン-1-オール。光酸化生成物の赤外線吸収スペクトルには 3,360 cm^{-1} (OH 伸縮)、2,950, 2,870 cm^{-1} (C-H 伸縮) 及び 1,650 cm^{-1} (C=C 伸縮) に吸収が見られ、これらは 2-シクロヘキセン-1-オールのそれと一致している。また四塩化炭素溶液の NMR スペクトルのピークの位置及び薄膜クロマトグラフィ (担体: シリカゲル, 展開溶媒: クロロホルム) の R_f 値も標準物質とよい一致を示した。

次にこれらの酸化生成物が一重項酸素との反応によって生じたものであることを、化学反応によって作られた一重項酸素をシクロヘキセンと反応させることにより確めた。即ち、メタノール 150 ml にシクロヘキセン 10 mmol 及び過酸化水素水 120 mmol を溶解し、激しく攪拌しながら暗所で次亜塩素酸ソーダ水溶液 (100 mmol) を滴下した。この反応によって得られた生成物の分析結果は光反応の結果とよく一致した。

増感光剤からのエネルギー移動によって生じた一重項酸素とオレフィンとの反応は、次のような反応機構で進行すると考えられる。



ここで、 ${}^1\text{S}_0$, ${}^1\text{S}_1$, ${}^3\text{S}_1$ はそれぞれ基底状態、励起一重項状態及び最低三重項状態の増感光剤を表わす。また、A はオレフィンを、 AO_2 はその酸化体を表わす。 $k_1 \sim k_9$ は各素反応の速度定数である。反応セルを密封して光照射した場合の、溶存する酸素濃度の時間変化は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 \frac{dX}{dt} = & -\frac{k_9(X+C_0)}{k_8+k_9(X+C_0)} \left(k_6 + \frac{k_4 k_7}{k_5 + k_7 X} \right) \\
 & \times \left(\frac{k_1 X}{k_2 + k_3 + k_4 + k_6 X} \right) \quad (5)
 \end{aligned}$$

ここで $X = [{}^3\text{O}_2]$, $C_0 = [{}^1\text{A}_0]_{t=0} - [{}^3\text{O}_2]_{t=0}$ である。さらに $k_5 = 2.2 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$, $k_7 = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であること¹¹⁾を考慮し、また $k_8/k_9 = \beta$ とおくと (5) 式は次のように積分できる。

$$(X - X_0) + P \ln \frac{X + C_0}{X_0 + C_0} + Q \ln \frac{k_6 X + k_4}{k_6 X_0 + k_4} = -k_1 t \quad (6)$$

ここで、 P 及び Q はそれぞれ次式で定義される量である。

$$P = \frac{(k_2 + k_3 + k_4 - k_6 C_0) \beta}{k_4 - k_6 C_0}$$

$$Q = \frac{(k_2 + k_3)(k_4 - k_6 C_0 - k_6 \beta)}{k_6(k_4 - k_6 C_0)}$$

上のスキームからわかるように、エネルギー移動によって生成する一重項酸素を用いる光酸化反応の起り易さは、一重項酸素生成の量子収率 ϕ と、生成した一重項酸素との反応のし易さを表わすパラメータ β によって評価することができる。

$$\phi = \frac{X}{k_2 + k_3 + k_4 + k_6 X} \left(k_6 + \frac{k_4 k_7}{k_5 + k_7 X} \right) \quad (7)$$

ϕ の大小は増感剤の選択の問題であり、1に近いものを選ぶことは可能である。これに対して β の値は夫々の有機化合物に固有のものであり、一重項酸素が存在したからといって全てのプラスチックが効率よく酸化分解を受けるというわけではない。そこで β の値を測定する手法を確立する意味で、照射下での溶存酸素濃度の電気化学的な連続測定を行った。用いた電極はガルバニ電池型(Pb|NaOH||O₂|Pt)のものであり、これにポリ(テトラフロエチレン)膜を用いて酸素の選択透過性を与えた。実験装置の概略を図6に示した。図6の装置を用いて溶存酸素濃度の時間的変化を測定し、(6)式の左辺を t に対してプロットすると図7のような直線が得られた。この直線から β の値を算出することができ、シクロヘキセンの場合には、 $\beta = 0.181 \pm 0.006 \text{ mol/l}$ なる値が得られた。メタノール中の一重項酸素の寿命は $7 \times 10^{-6} \text{ sec}$ である¹²⁾から、上の β の値からシクロヘキセンと一重項酸素との反応の速度定数として $7 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ が得られる。

以上に述べたように、励起色素からのエネルギー移動によって一重項酸素が生成し、これは有機物(オレフィン)と反応して酸化生成物を与えることを確めた。また、一重項酸素と有機物との反応のし易さを表わすパラメータ β を知るための手段として、電気化学的に酸素量を連続定量する手法を適用し、これがこのような測定に便利な手法であることを確めた。

(1974年8月26日受理)

文 献

1) K. Nakamura, T. Yamada, K. Honda, Chem. Lett.

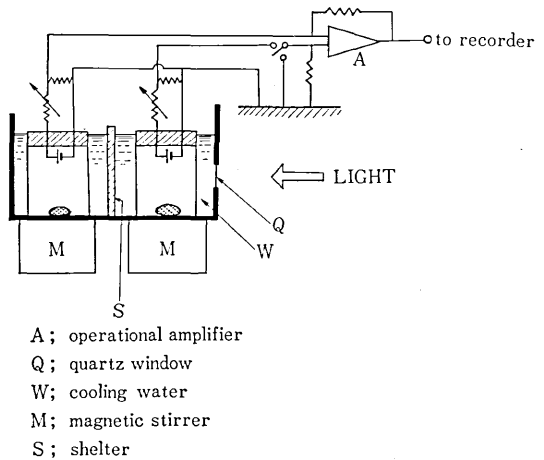


図6 差動式溶存酸素量測定装置の概略図

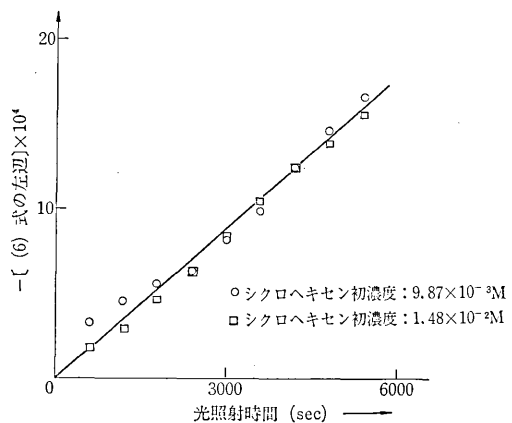


図7 本文(6)式のプロット

1973, 35.

2) 中村賢市郎, 本多健一, 高分子論文集 31, 373 (1974).
 3) 中村賢市郎, 本多健一, 高分子論文集 (投稿中).
 4) 中村賢市郎, 本多健一, 生産研究 23, 443 (1971).
 5) 本多健一, 妹尾 学, 白石振作, 中村賢市郎, 生産研究 25, 80 (1973).
 6) E. J. Baum, Doctoral dissertation, Univ. of Calif., Riverside, 1965.
 7) 阿部隆夫, 修士論文, 東京大学, 1973.
 8) 阿部隆夫, 鈿柄光則, 本多健一, 生産研究 26, 71 (1974).
 9) T. Abe, M. Sukigara, K. Honda, Photochem. Photobiol. 投稿予定.
 10) O. D. Shreve, M. R. Heether, Anal. Chem., 23, 282 (1951).
 11) K. Gollnik, Adv. Photochem. 6, 1~122 (1968).
 12) P. B. Merkel, D. R. Kerns, J. Am. Chem. Soc. 94, 7244 (1972).