

光崩壊性高分子の開発研究

Research and Development of Photodegradable Polymers

妹 尾 学*・白石 振 作*・石 井 正 雄*

Manabu SENO, Shinsaku SHIRAIISHI and Masao ISHII

1. ま え が き

現在広く用いられているプラスチック類は顕著な化学的安定性をもち、製品として耐久性に富むので、とくに短期使用の製品形態ではほとんど素材としての性能の低下のない状態で廃棄されるため、環境汚染として外部不経済の原因となり、廃棄後の処理のために社会的費用を要することになる。そこで、使用の後期あるいは使用後の段階で素材の崩壊が起こり、廃棄によって自然の物質代謝のサイクルに入る製品形態をとりうるならば、プラスチック特有の製品そのものによる環境汚染の問題は解決される可能性がある。これが易崩壊性高分子開発の観点であるが、その一つの試みとして含カルボニル光分解性ポリマーの合成を企て、その光分解挙動について詳細な検討を加えた。

2. 実験方法

本研究では光分解性ポリマーとして主にスチレン-ベンザルアセトフェノンおよびスチレン-ベンザルアセトン共重合体を取り上げた。これはフェニル基での化学修飾により光分解挙動を大きく制御しうる可能性があるとともに、消光機能をもつ添加剤などの混入も容易であり、制御可能な光分解性設計が可能であると考えたからである。これまで既にエチレン-酸化炭素共重合体¹⁾、メタクリル酸メチル-メチルビニルケトン共重合体²⁾、メタクリル酸メチル-フェニルビニルケトン共重合体³⁾、フェニルビニルケトン-ビニルナフタレン共重合体⁴⁾などについて報告があるが、光分解挙動の制御は十分でない。

スチレン (St) は市販のものを蒸留により精製、ベンザルアセトフェノン (BAPh) およびベンザルアセトン (BA) はそれぞれベンズアルデヒドとアセトフェノンあるいはアセトンとの反応により合成、再結晶により精製した。

共重合は過酸化ベンゾイルを開始剤とするバルク重合、あるいは著者らにより開発された無触媒乳化重合⁵⁾によった。無触媒乳化重合法による典型的な操作は次の通りである。オイレン酸ナトリウム 1g を水 100 ml に溶解し、コンデンサー、滴下ロート、窒素導入口を備えた三口フラスコに入れる。窒素を吹き込みながら 80°C

にまで加熱した後、スチレン中に所定量の BAPh あるいは BA を混合した溶液を滴下し、所定時間重合を行なう。反応後混合物をメタノール中に注ぎ、析出したポリマーを濾過により集め、ベンゼン-メタノール系で再沈により精製する。この方法により得られたポリマーは 25°C、ベンゼン中の極限粘度数は 1.0~7.8 で、光分解には主としてこの方法によるポリマーを使用した。

共重合体の構造は IR, UV などにより確認するとともに、その組成は主として IR 法により求めた。組成決定のための IR 検量性はポリスチレンに種々の量のベンジルアセトンまたはフェニルプロピオフェノンを混合したクロロホルム溶液のカルボニル吸収を用いて作成した。

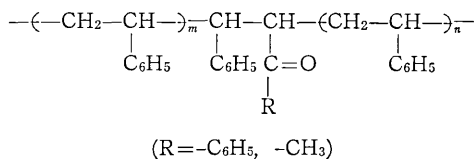
重合度の測定はベンゼン溶液の粘度測定およびゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法によった。GPC 法の標準試料としてはポリスチレンのテトラヒドロフラン溶液を用い、装置は東洋曹達 HLC-807 である。

光分解性の測定には、主としてベンゼン溶液について浸漬型の光照射装置 (ウシオ電機 UM-102 型) を用いて行なった。光源は 100 W 高圧水銀灯、パイレックスフィルターを用い窒素気流中、温度を 25°C に保った。

3. 共重合挙動

St と BAPh あるいは BA から得られたポリマーはそれぞれ 1,685 cm⁻¹, 1,710 cm⁻¹ にカルボニルに基づく強い吸収を示し、それぞれ St-BAPh および St-BA 共重合体であることを明らかに示す。この IR 吸収を利用して共重合体の組成を決定した。共重合体の条件とともにその代表的な結果を表 1, 表 2 に示す。この結果から Finemann-Ross 法によってモノマー反応性比 r_1, r_2 を決定し、その値を表 3 に示した。

スチレンとの共重合において、BAPh および BA のモノマー反応性比 r_2 は実質的に 0 である。このことは BAPh あるいは BA 構造単位をもつ成長端がほとんど確実にスチレンと反応することを意味し、生成する共重合体に対して次の構造を示唆する。



この結果はスチレン単位をもつ成長ラジカルの求核性

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

表 1 バルク共重合の結果. 80°C, 過酸化ベンゾイル (1.65×10^{-4} mol)

モノマー組成			時 間 min	収 率 %	ポリマー組成 [m_1]/[m_2]	[η] (25°C, ベンゼン)
[M_1] $\times 10^2$ mol	[M_2] $\times 10^3$ mol	[M_1]/[M_2]				
St(M_1)-BAPh(M_2)						
6.30	14.41	4.37	40	5.2	4.55	0.21
6.65	12.01	5.54	60	8.3	5.50	0.38
7.14	9.60	7.44	40	6.8	7.14	0.41
7.60	6.72	11.31	20	3.7	11.15	0.42
7.69	5.76	13.35	40	8.9	12.17	0.55
7.87	4.80	16.38	20	4.0	14.84	0.53
7.92	4.80	16.50	40	8.7	14.84	0.62
St(M_1)-BA(M_2)						
3.65	4.12	0.89	80	3.8	3.06	0.18
4.65	3.28	1.42	80	3.7	3.55	0.23
5.27	2.74	1.92	75	5.1	5.22	0.27
5.94	2.21	2.69	95	6.8	6.96	0.50
6.30	1.93	3.27	40	6.9	7.60	0.50
6.99	1.37	5.12	40	7.7	10.5	0.53
7.06	1.37	5.15	40	6.6	10.6	0.58

表 2 無触媒乳化重合の結果

モノマー組成			時 間 min	収 率 %	ポリマー組成 [m_1]/[m_2]	[η] (25°C, ベンゼン)
[M_1] $\times 10^2$ mol	[M_2] $\times 10^2$ mol	[M_1]/[M_2]				
St(M_1)-BAPh(M_2)						
2.40	12.00	2.0	24	5.4	2.9	1.60
2.88	9.60	3.0	33	13.5	3.5	1.65
6.72	14.41	4.7	30	10.0	5.1	1.73
8.40	7.20	11.7	35	16.6	9.2	1.79
9.12	2.40	38.0	40	5.7	11.6	1.98
St(M_1)-BA(M_2)						
2.40	1.71	1.4	20	1.8	2.7	1.76
2.88	1.37	2.1	85	15.2	5.8	2.02
6.72	2.05	3.3	35	23.3	10.4	2.43
8.40	1.03	8.2	15	7.3	15.1	3.15
9.12	0.34	26.8	12	10.5	19.0	4.63

表 3 共重合パラメータ (M_1 スチレン, 80°C)

モノマー (M_2)	共重合法	r_1	r_2
BAPh	バルク	0.84 ± 0.05	0.02 ± 0.1
	乳 化	0.90 ± 0.05	0 ± 0.1
BA	バルク	1.76 ± 0.2	-0.1 ± 0.1
	乳 化	1.70 ± 0.1	0 ± 0.30

から考えても妥当である。モノマー反応性比 r_1 が BAPh と BA の場合でかなり異なるのは、ベンゾイル基とアセチル基との誘起効果の差のためと解釈される。

4. 高分子量ポリマーの合成

過酸化ベンゾイルを開始剤とするバルクラジカル重合では高分子量ポリマーを得ることはできなかった。すなわち平均重合度は $10^3 \sim 10^5$ のオーダーにあり、フィルム

形成能はなく、プラスチック素材として利用できない。

そこで無触媒乳化重合法の適用を試みた。典型的な重合操作は実験の項に述べた。この方法で得られたポリマーの重合度は非常に高く、 $10^5 \sim 10^7$ に達する。この方法によりポリスチレンに比肩しうる機械的性質をもつ含カルボニルポリマーを合成することが可能となった。

無触媒乳化重合法の開始機構はまだ十分に明らかではないが、系中の微量のペルオキシドがミセル界面で活性化され、非常に高い効率で重合開始に与かると考えられている⁶⁾。本実験の結果もこれらの推論を支持する。すなわち、第一に本法によるモノマー系の共重合反応性比は表3に示したように、通常のラジカル重合法の場合の値と一致し、ラジカル機構で進むことを明らかに示している。第二に本法によるポリマーの重合度が非常に高いことは、開始ラジカルの濃度が極めて小さく、可溶性

ミセル 1 個あたりたかだか数個の開始ラジカルが生成するため、再結合による停止反応の寄与が極めて小さいこと、およびミセル界面でラジカルが活性化され、バルクの場合にくらべ重合活性が増大することを意味している。

5. 共重合体の光分解の基本的特徴

以上で高分子量含カルボニルポリマーの合成に成功し、その基本構造が明らかにされたので、数種の St-BAPh 共重合体を試料としてその光分解性の基本的特徴を解明した。光分解はベンゼン溶液、窒素気流中、100 W 高圧水銀灯の照射により、GPC による分子量測定および分解生成物の IR, UV 測定により追跡した。用いた試料の性状を表 4 に示した。

図 1 に光照射による分子量変化を示す。光照射により分子量は急速に減少し光分解が顕著に進む。最初 5~10 min は光源の安定に必要である。その後、数平均分子量 \bar{M}_n の低下は時間 t に対して指数関数的に減少するが、時間の経過とともにさらに顕著となる。図 2 に示すように、主鎖切断数 $s=(\bar{M}_n^0/\bar{M}_n^t)-1$ も初期段階で t に比例し、この段階で主鎖の切断が一次反応で進むことを示す。すなわち、

$$\bar{M}_n^t = \bar{M}_n^0 e^{-kt}$$

\bar{M}_n^0, \bar{M}_n^t は初期分子量および照射時刻 t における分子量である。分解速度定数 k の値を表 4 に示したが、これは \propto 試料溶液中のカルボニル濃度に比例し、光分解はカルボニルに起因し同じ機構で進むことを示唆する。

図 3 に光照射によるカルボニル領域の UV の変化を示

表 4 光分解試験の試料

番号	ポリマー CO mol%	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	溶液濃度 g/l	溶液中 CO mol/l	k min ⁻¹
1	6.8	139.0	20.32	0.0124	0.0343
2	10.7	77.2	20.45	0.0190	0.0391
3	18.2	47.2	20.25	0.0299	0.0465

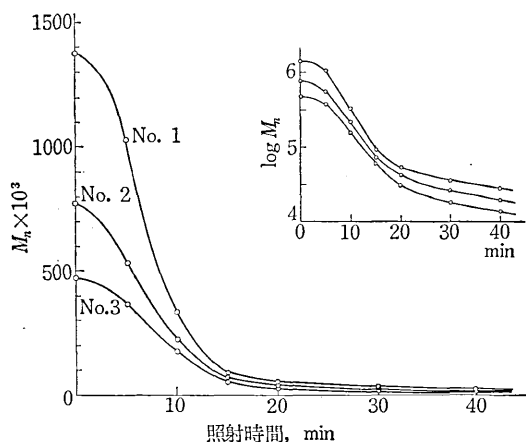


図 1 光照射による St-BAPh 共重合体の分子量変化

す。330 nm 付近のカルボニル共役フェニルのピークは照射時間とともに減少し、より低波長側の吸収が増す。これはフェニルとカルボニルの共役がなくなること示すのであろう。図 4 に光照射による IR の変化を示した。1,603 cm⁻¹ のフェニルとカルボニルによるピークに比

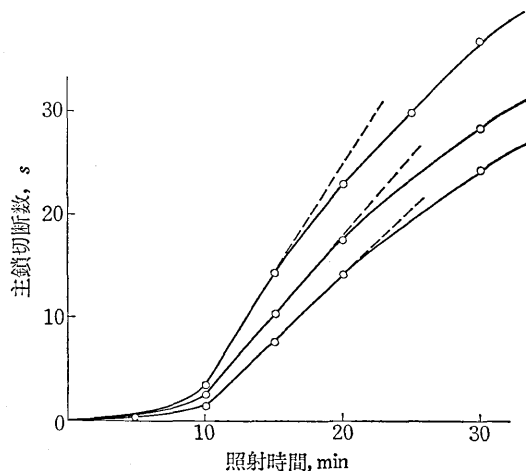


図 2 主鎖切断数 s の照射時間による変化

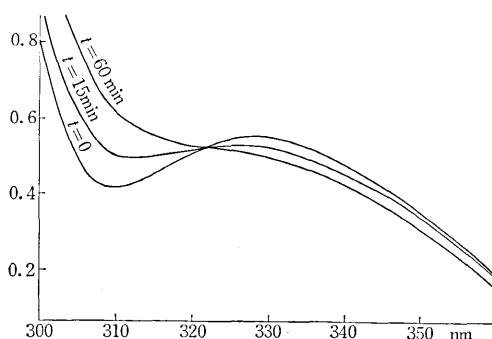


図 3 St-BAPh 共重合体の電子スペクトルの光照射による変化 (t は照射時間)

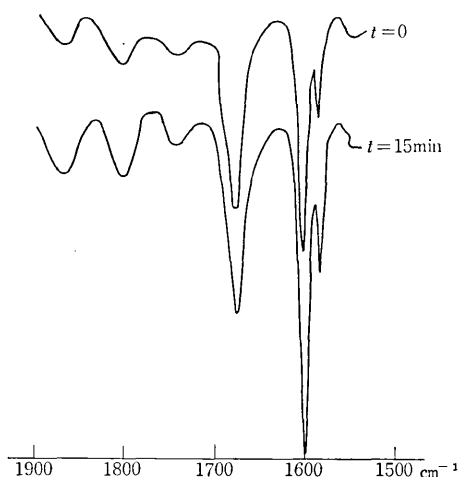
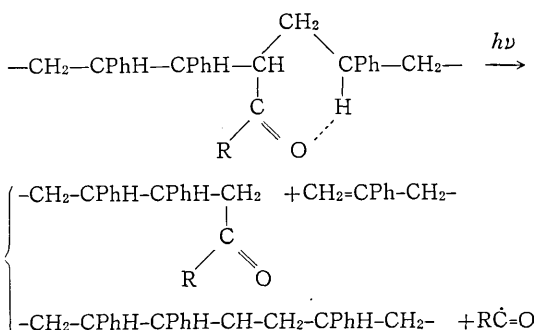


図 4 St-BAPh 共重合体の赤外スペクトルの光照射による変化 (t は照射時間)

し, $1,685\text{ cm}^{-1}$ のカルボニルピークの強度が, 光照射によって減少している。

以上の結果は, St-BAPh 共重合体は光照射の初期段階において, 主に Norrish II 型の機構によって主鎖の切断が起こるが, 同時に側鎖でのラジカル開裂が起きていることを示している。



主鎖切断に対する照射光の波長の影響を図5に示す。照射光量は一定に保っている。切断数 s は 330 nm で最大となる。これはカルボニル吸収の位置に相当する。

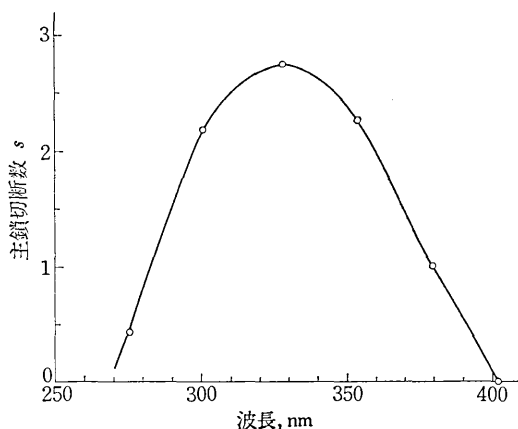


図5 主鎖切断数 s の照射光波長依存性
St-BAPh 共重合体 ($M_n^\circ = 6.73 \times 10^5$)

St-BA 共重合体に対しても, St-BAPh 共重合体の場合とはほぼ同様の結果が得られる。たゞ光分解の程度は著しく小さく, カルボニル含量 $15.5\text{ mol}\%$ の St-BA 共重合体ベンゼン溶液に対する 100 W 高圧水銀灯の照射で, 主鎖切断数 s は 60 min で 0.2 , 120 min で 1.1 , 240 min で 1.5 の程度である。

6. ブレンドポリマーの光分解

実用的な光分解性プラスチックに対する準備として, ポリスチレンに種々の量の St-BAPh 共重合体, St-BA 共重合体を混合しブレンドポリマーを調製し, その光分解挙動を調べた。光照射はフェドメータ (東洋理化) により, その 200 hr 照射は1年屋外暴露に相当する。光照射後試料片の引張強さをインスロン型引張試験機 (島津オートグラフ IM-500) により, 試験温度 20°C ,

引張速度 10 mm/min で測定した。結果を図6に示した。

ポリスチレンでは 200 hr 試験で引張強さが $1/5$ になるが, St-BAPh 共重合体 10% のブレンドでは $3/4$ にまで低下する。低下は初め 60 hr ぐらいまで顕著でなく, その後急激に進む。同じ試料についてベンゼン溶液の粘度を測定し, 結果を図7に示した。粘度低下は照射初期から著しい。図6, 図7の結果から, 主鎖切断があ

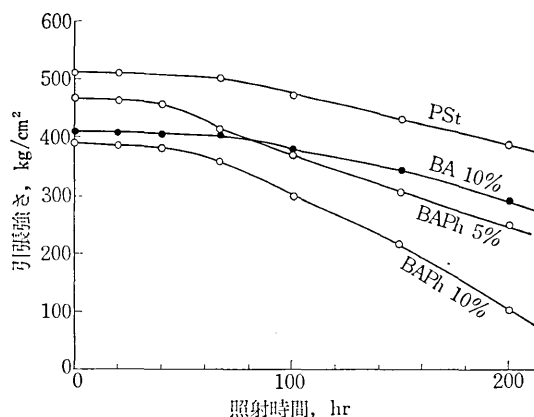


図6 ブレンドポリマーの光照射による引張強さの変化
PStはポリスチレン, BAPh 5%はPStにSt-BAPh 共重合体5%をブレンドしたことを意味する。

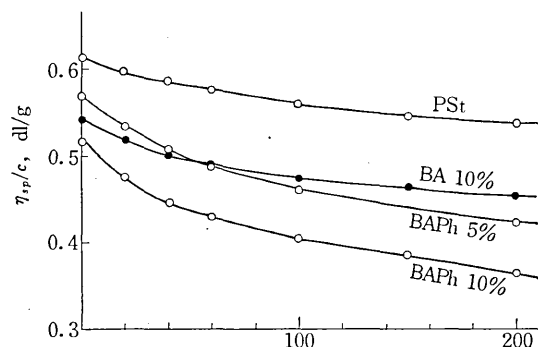


図7 ブレンドポリマーの光照射による粘度変化
図中の記号は図6と同じ

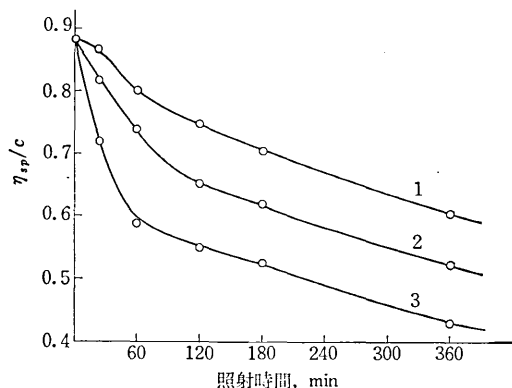


図8 ポリスチレンの光分解における添加物効果
(1) $0.069\text{ g PSt}/100\text{ ml}$ ベンゼン
(2) アセトフェノン 9.9 mg 添加
(3) ベンゾフェノン 15.4 mg 添加

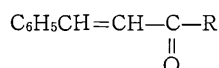
る程度進まない、材料性能の引張強さの低下を招かないことが明らかである。ポリマーブレンドの熱劣化はない。

以上の結果、光分解性ポリマーのブレンドにより光劣化までの時間の種々異なるプラスチック素材が得られる可能性が明らかとなった。ブレンドにより含カルボニルポリマーからポリスチレンへのエネルギー移動により、ポリスチレンの主鎖切断もかなり起こると考えられる。図8に示したようにポリスチレン溶液にベンゾフェノンなどを添加すると、ポリスチレンの主鎖切断は促進される。

7. 光分解性規制の方法の検討

ポリマーブレンドによりある程度の光分解性規制が可能であることが明らかとなり、ブレンド比、素材ポリマーの分子量、光分解度（カルボニル含量）などを変数に定ることによって、かなり広い物性を実現できる見通しをうることができた。そこで、素材としての光分解性ポリマーの性能を拡大するために、次の3つの方法を検討した⁷⁾。

第一は、含カルボニルモノマーとして種々のアルキル置換をもつスチリルケトン



を用いることであり、R として C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$, $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$, $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ を検討した。カルボニルに対する γ 水素が R にある場合、主鎖の切断を規制する因子の一つとして働らくことが期待される。

第二は、ベンザルアセトフェノンのフェニル基での化学修飾を検討することである。たとえばアミノ基の導入によりカルボニル三重項の反応性を大きく変化しうる可能性があり、Norrish II 型機構の規制の因子の一つとなりうると思われる。

第三は、モノマーとしてスチレンの代りにメタクリル酸メチル(MMA)など他のモノマーを用いることである⁸⁾。とくに MMA-BAPh 共重合体では共重合型式に

よりカルボニルに対する γ 水素が主鎖にないため、 δ 水素の関与が考えられ光分解挙動を変えるであろう。

以上3つの方法について具体的検討を加えたが、ここでその詳細を述べる余裕がないので、それぞれの報告を参照していただきたい。

光分解性規制の他の方法として、ポリマー系に三重項消光剤などの添加の方法が考えられる。これらの方法を種々組合せることによって、かなり精密な光分解性設計が可能になると思われる。

8. ま と め

(1) スチレン-ベンザルアセトフェノンを代表とする高分子量含カルボニルポリマーの合成法を確立した。

(2) 得られたポリマーの光分解挙動を詳細に検討し、光分解機構を解明した。

(3) ポリスチレンとのポリマーブレンドにより、ある期間の後機械的性質の劣化を起こす光分解性プラスチック素材を調製しうる可能性を明らかにした。

(4) スチリルケトンの化学修飾などの方法により、光分解性規制の方法を検討した。

ポリマーブレンドに関する研究に工学院大学伊保内賢教授の御協力を得た。感謝の意を表する。

(1974 年8月27日 受理)

文 献

- 1) J. E. Guillet, *Macromolecules*, **1**, 97, 165, 413 (1968), **3**, 224 (1969)
- 2) Y. Amerik, J. E. Guillet, *Macromolecules*, **4**, 375 (1970)
- 3) M. Kato, Y. Yoneshige, *Makromol. Chem.*, **164**, 159 (1973)
- 4) I. Lukac, P. Hardlovic, Z. Manasec, D. Bellus, *J. Polymer Sci., A-1*, **9**, 69 (1971)
- 5) T. Asahara, M. Seno, S. Shiraishi, Y. Arita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 249 (1973)
- 6) T. Asahara, M. Seno, S. Shiraishi, Y. Arita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2862 (1972)
- 7) 妹尾 学, 白石振作, 石井正雄, 日化, 投稿中
- 8) 伊保内賢, 石井正雄, 妹尾 学, 日化, 投稿中