

平成 26 年度  
環境研究総合推進費補助金 研究事業  
総合研究報告書

擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック混合廃棄物の易分解および部分生分解化  
に関する研究  
(3K123020)

平成 27 年 3 月

北見工業大学 中谷 久之

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 41,737,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック混合廃棄物の易分解および部分生分解化に関する研究

研究期間 平成 24 年 4 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日

研究代表者名 中谷久之（北見工業大学）

研究分担者 青山政和（元北見工業大学）  
宮崎健輔（北見工業大学）

# 目次

ページ

数値は参考値（概要と本文は通し番号にしてください。） ↓

総合研究報告書概要 .....	1
本文	
1. 研究背景と目的 .....	13
1.1 研究背景 .....	13
1.2 研究目的 .....	22
1.3 参考文献 .....	23
2. 研究方法.....	25
2.1 各種プラスチックおよび木粉.....	25
2.2 各種試薬.....	26
2.3 擬似酵素システムの作製方法.....	26
2.4 擬似酵素システムの添加方法.....	27
2.5 光照射方法.....	27
2.5 光照射方法.....	27
2.6 分析機器.....	28
2.7 生分解実験.....	28
2.8 各種実験.....	29
2.9 参考文献.....	34
3. 結果と考察 .....	35
3.1 OCPCで表面修飾を施したTiO <sub>2</sub> を使った改良型擬似酵素システムによるPPフィルムの水中生分解特性.....	35
3.2 塗布型擬似酵素システムの開発.....	40
3.3 塗布型擬似酵素システムを用いた不飽和ポリエステル光分解.....	46
3.4 日光下でも高分解性能を示す塗布型長波長吸収擬似酵素システムの開発.....	48
3.5 可視光塗布型擬似酵素システムにおけるナノサイズTiO <sub>2</sub> からZnOへの代替の検討.....	63
3.6 不飽和脂肪酸エステル(二重結合数)の違いが擬似酵素システムの分解能力に及ぼす影響.....	68
3.7 可視光型ML含有塗布型擬似酵素(TiO <sub>2</sub> およびZnO系)システム用いて分解したPSフィルムの生分解性および同システムのXPS(HBCD含有PS)に対するHBCD選択光分解能の確認.....	71
3.8 擬似酵素システムを用いてアカエゾマツ木粉および草本系リグニン粉末の光分解.....	81
3.9 塗布型擬似酵素システムを用いてPPのオリゴマー化アップグレードリサイクルの検討.....	85
3.10 擬似酵素システムによるPVCからPVAのポリマー変換リサイクル化.....	88
3.11 参考文献.....	92

4. 結論 .....	94
5. 研究発表 .....	97
論文発表 .....	97
総説発表 .....	97
学会等発表 .....	97
「国民との科学・技術対話」の実施 .....	100
6. 知的財産権の取得状況 .....	101
研究概要図 .....	102
英文概要 .....	103

## 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

**研究課題名：**擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック混合廃棄物の易分解および部分生分解化に関する研究

**研究番号：**3K123020

**国庫補助金精算所要額：**41,737,000 円（複数年度の総計）

**研究期間：**平成 24 年 4 月 1 日～平成 27 年 3 月 31 日

**研究代表者名：**中谷久之（北見工業大学大学）

**研究分担者：**青山政和（北見工業大学大学）、宮崎健輔（北見工業大学大学）

### 研究目的

プラスチック廃棄物の処理における問題のひとつは、他種のプラスチックや紙くず・木くず等の木質系廃棄物との混合にある。混合は廃棄物の処理を複雑かつ高コスト化させる。例えば、塩素を含むプラスチックとベンゼン環を有するプラスチックもしくは、木くずとの混合廃棄物の焼却では、有害なダイオキシンが発生してしまう。発生の抑制には、分別もしくは、800℃以上の高温で運転が可能な高性能な焼却炉が必要である。これは高コスト化に繋がる。混合廃棄物を複合材料として利用するマテリアルリサイクルでも、不適格な混合物の分別処理は欠かせない。混合廃棄物の安全かつ低コストな新規処理方法の開発が必要である。また、埋め立て処理の場合には、自然下ではプラスチック部はほとんど分解されない。雨風等で周辺環境に流れ出した場合、鳥や魚などに纏わり付き、甚大な被害を与える恐れがある。埋め立て処理をせざるを得ない廃棄物中のプラスチック部を簡易かつ選択的に分解・除去できる技術の開発が必要である。加えて、焼却または埋め立て法は、莫大なかつ複雑に混合している廃棄物が一度に発生する大規模な災害時では、処理スピードに地域・経済格差を生み出してしまふ。大きな自治体では、独自でこれら大規模な焼却または埋め立てを採ることができるが、中小自治体では単独では、対応することは無理である。そのため、県などの上位自治体による広域処理となり、迅速な処理を行うのが難しくなる。民間においても災害により被害を受けた工場等から発生した廃棄物は、産業廃棄物扱いとなるため、民間処理となる。行政の手を離れるため、中小の企業では、高価かつ高度な処理法が使えず、処理に苦慮する場合が多い。

上記の状況を踏まえ、本研究では、分別による精密な前処理を必要としないプラスチック・木質系混合廃棄物の簡易かつ安価な方法の開発を目的とする。目標としては、複数の汎用プラスチック（ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、繊維強化プラスチック (FRP)、

塩化ビニル（PVC）等および木質）を同時に易分解および生分解化な成分に変化できる光分解触媒（擬似酵素）システムの開発である。なお、開発する擬似酵素は、塗布での使用が可能なものとした。分解対象の上記のプラスチックの中でも特に、建築用の断熱材として大量使用されている PS の分解性能を指標とした。その分解能力は、日光照射量数か月程度で、厚さ 0.05～0.1 mm 程度の PS を生分解可能な 1 万以下、もしくは、微細な小片に分解でき、生分解性も発現するものとした。同時に、同日光照射量で、塗布使用により木質中の有害なリグニン成分を分解できる能力があるものとした。

さらに、廃棄物をできるだけリサイクル化する必要があるのは言うまでもないことである。分解処理するだけではコストの面で問題がある。リサイクル法は色々あるが、プラスチック廃棄物を原料に戻すケミカルリサイクルは、循環型のリサイクル法として古くから研究されてきた。ポリエチレンテレフタレートを原料のテレフタル酸に戻す例や厳密にはサーマルリサイクルに当たるプラスチック混合廃棄物の油化などが開発され、一部実用化されている。しかしながら、平成 23 年度に破たんした札幌プラスチックリサイクル（株）のように、ほとんど企業で、これら従来型のケミカルリサイクル法では、採算ベースに載らないのが実情である。不採算の理由は、明白である。図 1 に示すように、プラスチック廃棄物から製品にまでの複数の過程で、運送費がかかるからである。特に、廃棄物処理場、ケミカルリサイクル工場および製品化工場の距離が離れているほど運送費は莫大となる。現状、現在の技術でリサイクル変換される製品では、採算に載るのは非常に難しい。我々は、上記の現状を踏まえ、擬似酵素システムを使うことにより、簡単な設備でプラスチック廃棄物を高付加価値なプラスチックやオリゴマーに変換する“ポリマー変換アップリサイクル法”を開発した。その利点は、図 1 に示すように、ケミカルリサイクル工場（処理場）で一気に高付加価値な製品に変えることで、運送費を最小限にできる点にある。

以上により、分解だけでなく、図 2 に示すように、一部のプラスチック廃棄物（PP および PVC）をアップグレードリサイクルして付加価値を与えることも目的に加えた。また分

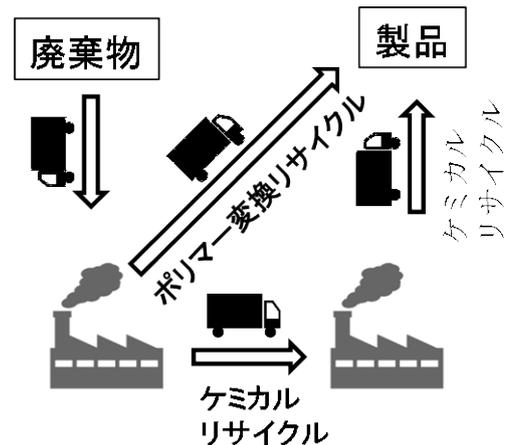


図 1 ポリマー変換リサイクルによるアップグレードリサイクル法の概略図

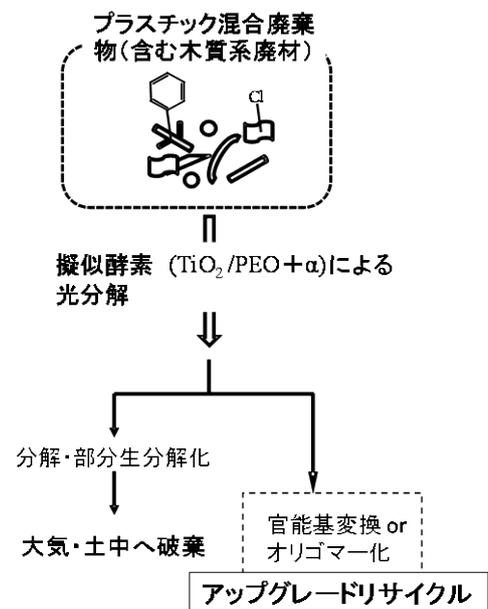


図 2 新規プラスチック混合廃棄物の分解・リサイクル法概略図

解に関しては、本年度に生じた新たなヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の使用禁止問題の対処も急遽加えた。断熱材として大量使用されている断熱材用押出法発泡 PS (XPS) 材に難燃剤 HBCD を含んでいる。今後、現存している XPS 建材の安全な処理が問題となる。現在、焼却処分を主に XPS の処理を行っているが、処理量が膨大なため、既存の廃棄処理設備だけでは賄いきれない。新たな処理技術の開発が早急に必要である。擬似酵素システムを使い、PS と同時に内部に含まれている HBCD の光分解処理も目的とした。

## 研究方法

申請者らは、PP に  $\text{TiO}_2$  を含有したポリエチレンオキシド(PEO)マイクロカプセルを導入することで、光分解を PP 全体に進行させることに成功した。さらに、その分解速度は、単純な  $\text{TiO}_2$  触媒系比べ、約 30 倍の速度を示した。この  $\text{TiO}_2$ /PEO 光触媒システムによる分解促進機構が、リグニン分解酵素と反応機構が類似していることから、擬似酵素システムと名付けた。本研究では、この擬似酵素システムを用いて各種プラスチックおよび木質系混合廃棄物の新規処理法の開発を行った。また、PP と PVC をオリゴマー・ポリマーへ変換するアップグレードリサイクル化を行った。

- 1) ジカルボン酸イオンを挿入した八リン酸カルシウム(OCPC)で表面修飾を施した  $\text{TiO}_2$  を使った改良型擬似酵素システム含有、24 時間紫外線劣化した PP フィルム ( $20 \times 5 \times 0.05$  mm、PP(90.0%)/ $\text{TiO}_2$ (0.5%)/OCPC(1.5%)/PEO(8.0%)) の水中生分解特性を調べ、OCPC の作用機構を核磁気共鳴(NMR)および質量分析測定を使って検討した。
- 2) 塗布型擬似酵素システムの開発を分子量 37 万、厚さ 0.05 mm の PS フィルム ( $50 \times 50 \times 0.05$  mm) を用いて行った。塗布型擬似酵素 (水 50 ml、 $\text{TiO}_2$  10 mg および PEO 500 mg) およびリノール酸メチル (ML) 含有塗布型擬似酵素 (水 25 ml、ML 25 ml、 $\text{TiO}_2$  10 mg および PEO 500 mg) で光分解 (紫外線照射) を行った。分解性能の評価は、高速液体クロマトグラフ(GPC)装置による分子量測定を中心に行った。
- 3) 塗布型擬似酵素システムを用いて、FRP のポリマー部分 (不飽和ポリエステル) の光分解 (紫外線照射) を試みた。試料としては、不飽和ポリエステルを重合・合成してモデル試料として使った。光分解は 1mm 径に砕いた不飽和ポリエステル粒子 (1g) で塗布型擬似酵素 (水 50 ml、 $\text{TiO}_2$  10 mg および PEO 500 mg)、ML 含有塗布型擬似酵素 (水 25 ml、ML 25 ml、 $\text{TiO}_2$  10 mg および PEO 500 mg) で行った。分解性能の評価は、クロロホルムによるソックスレー抽出法に溶解度の変化および NMR 測定による溶解部の化学構造の同定により行った。
- 4) 日光下でも高分解性能を示す塗布型長波長吸収擬似酵素システムの開発を分子量 37 万、厚さ 0.05 mm の PS フィルム ( $50 \times 50 \times 0.05$  mm) を用いて行った。長波長吸収擬似酵素は  $\text{TiO}_2$  を青色染料として知られている銅フタロシアニン (CuPc) で修飾し、ポリエチレンオキシド (PEO) およびリノール酸メチル (ML) を加え塗布型で使用した。光分解は可視光 (白色光) 照射で行った。分解性能の評価は、高速液体クロマトグラフ(GPC)装置による分子量測定を中心に行った。さらに、多層型カーボンナノチューブ (MWNT) を加

えた PS フィルムを分解度指示材料として作製し、分解度と電気伝導度の変化から処理現場で簡易に測定できる仕組みの構築を検討した。

- 5) ML 含有塗布型擬似酵素システムの実使用に向けて、高活性だが自然に負荷をかける恐れがあるナノ TiO<sub>2</sub>の代わりに、光反応後に溶解するノンナノ ZnO への代替を検討した。
- 6) 二重結合を分子内に二つ持つ ML の代わりに、一つ持つオレイン酸メチル (MO) または三つ持つリノレン酸メチル (MLEN) 含有塗布型擬似酵素システムを使い、PS の分解性能の比較を行った。
- 7) 可視光型 ML 含有塗布型擬似酵素システムを用いて 144 時間可視光劣化した PS フィルム (20×5×0.05 mm、PS(53.6%)/CuPc-TiO<sub>2</sub> or CuPc-ZnO(1.4×10<sup>-4</sup> %)/PEO(1 %) /ML(45.4 %)) の水中生分解特性を調べ、実用性を検討した。同時に同塗布型擬似酵素システムによる XPS の光分解性能を確認するために、HBCD 単独および HBCD を 10 % 含有させた PS フィルムの可視光分解を行った。その分解挙動は示差走査型熱分析装置 (DSC) 測定などを使って詳細に調べた。
- 8) 擬似酵素システムを用いてアカエゾマツおよび草本系リグニン粉末 (約 1 mm 径) の光分解 (紫外線照射) を行った。分解性能はソックスレー抽出および GPC 装置による分子量測定から調べ、分解機構を核磁気共鳴(NMR)使って解明した。
- 9) 塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) を用いて PP フィルム (50×50×0.05 mm) の光分解 (紫外線照射) を行い、PP のオリゴマー化アップグレードリサイクルの可能性を検討した。光分解後の PP の構造変化を力学物性および熱物性を測定することで解析した。オリゴマーは、光分解後の PP からヘプタン溶媒を使ったソックスレー抽出により回収した。そして PP/ナノセルロース (MFC) 複合材料用相容化剤としての性能評価を行った。
- 10) 三種類の塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO、TiO<sub>2</sub>/PEO/ML および TiO<sub>2</sub>/PEO/オレイン酸メチル (MO)) を用いて熱プレス成形により作製した PVC フィルム (50×50×0.10 mm) の光分解 (紫外線照射) を行い、クロロホルム溶媒を使ったソックスレー抽出により回収部を GPC および NMR を用いて分析を行った。また TiO<sub>2</sub>/PEO にクエン酸を加えて粉末 PVC の光分解 (紫外線照射) を行い、ポリビニルアルコール (PVA) への転換効率の向上を試みた。

## 結果と考察

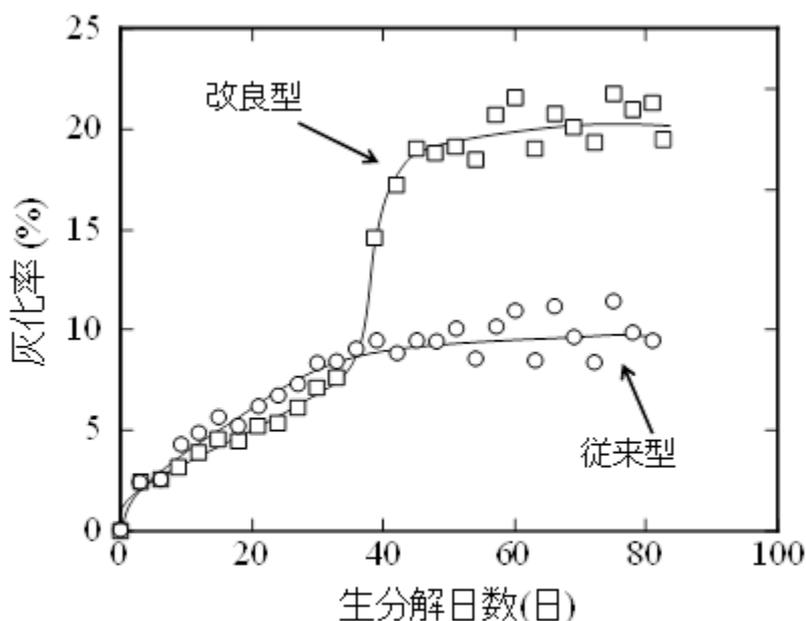


図3 擬似酵素型光触媒システムにより生分解性が活性化されたPPの生分解挙動 (BOD試験)

1) 24時間紫外線劣化した改良型擬似酵素システム混練PPフィルム (20×5×0.05 mm) の水中生分解を行い、微生物による生分解80日で灰化率20%、径0.04mmの小片まで生分解させることができた。その生分解特性は、従来型TiO<sub>2</sub>/PEO擬似酵素システム(灰化率10%)より高いものであった(図3)。生分解40日後の水溶液抽出部のNMRおよび質量分析測定から好氣的な生体反応で生成される酢酸の存在が確認された。また、コハク酸の存在も確認された。コハク酸はOCPCより溶出されたものと推定される。灰化率の大幅な増加は、このコハク酸が水溶液中に溶け出し始め、それにより微生物の代謝が活性化されたためであると考えている。コハク酸は図4に示すように、生体活動に必須なATPを生み出す反応回路であり、またCO<sub>2</sub>を生み出す回路でもある。コハク酸の存在は、栄養不足下にあるBOD試験下で微生物を活性化させたと推定した。また試料表面に存在し、生分解に関与していたと思われる放線菌の成長が観測でき、コハク酸による活性化が起こったという上記推定を支持する結果を得た。

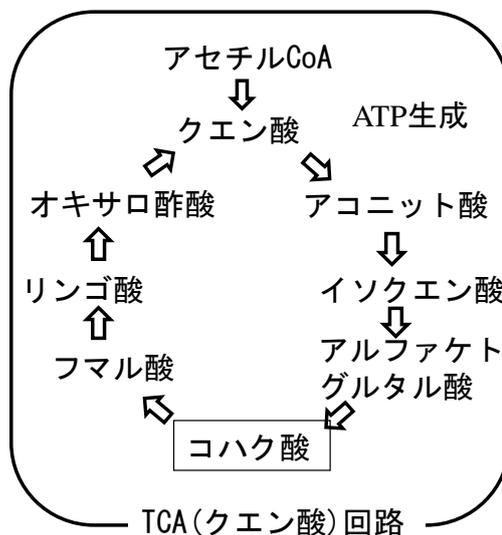


図4 TCA (クエン酸) 回路の概略図

我々は、改良型による生分解性の向上はOCPC中のコハク酸によるものと結論付けた。またこの結果から、擬似酵素システムに第三成分を加えることでその分解特性を改良できることが明らかとなった。

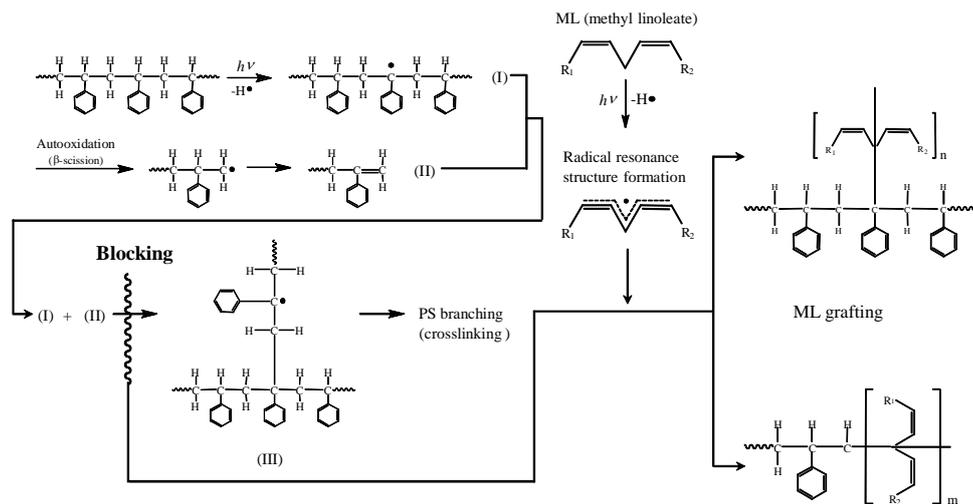


図5 リノール酸メチル (ML) によるPS架橋構造の抑制機構

2) 塗布型擬似酵素システムの開発を分子量 37 万、厚さ 0.05 mm の PS フィルムを用いて試みた。従来型  $\text{TiO}_2/\text{PEO}$  擬似酵素システムをフィルム表面に塗布して光分解を行った場合、架橋構造形成の前駆体となる共役二重結合を有する化合物の生成が分解時間に伴って増加することが、黄変度測定から明らかになった。この化合物は図5に示す反応機構によりフィルム表層に架橋(crosslinking)構造を生成させ、光分解速度を著しく低下させた。我々は架橋構造生成反応を抑制させるため、安定なラジカル種を生成させるリノール酸メチル(ML)を第三成分として擬似酵素システムに添加した。この改良により、PS フィルムを迅速(日光照射量 0.5~1 ヶ月相当で、全量の 15%を分子量 1 万以下まで分解)に分解できる塗布型擬似酵素システムの開発に成功した。

3) 2) で見出した塗布型擬似酵素システムを用いて、FRP のポリマー部分(不飽和ポリエステル)の光分解を試みた。不飽和ポリエステルは図6に示す方法により合成した。

ML を加えた塗布型擬似酵素システムで分解特性を検討した所、日光照射量約 6 ヶ月相当(紫外線照射時間 24h)照射した 1mm 径に砕いた不飽和ポリエステル粒子の熱クロロホルム抽出を行った所、擬似酵素無し光分解では可溶化率 18%の所を 40%まで向上させるのに成功した。また、実用化を考慮して、比較的高価な ML の代わりに

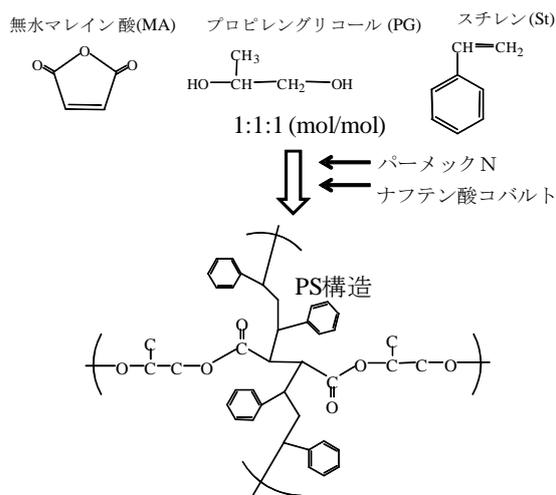


図6 不飽和ポリエステルの構造と合成方法

ML 誘導体（リノール酸）を含んでいる市販の植物油を使って分解を行った所、ML 成分含有の擬似酵素システムに匹敵する分解率（可溶化率）性能を示した。

4) CuPc 修飾 TiO<sub>2</sub> (CuPc-TiO<sub>2</sub>) には、TiO<sub>2</sub>には無い 500~600 nm の長波長吸収ピークが出現し、長波長光を吸収できるようになった。事実、CuPc-TiO<sub>2</sub>を使うことにより、可視光でも十分な分解速度（照射 4h で PS の 20%程度が分子量一万以下の低分子量となった。）を得ることができることが確認された。光分解時の発生ガス（CO<sub>2</sub>が主成分）も安全性なものであった。

図 7 に MWNT を 4%含む PS 複合材料(PS(96%)/MWNT(4%))に TiO<sub>2</sub>/PEO/ML を塗布し、光照射と電気伝導度の変化を調べた結果を示す。明らかに光照射時間に伴い電気伝導率が低下していることが分かる。この挙動を利用して、処理現場で簡易に PS の分解度が測定できる“分解度指示材”の検討を行った。その結果、紫外光照射下では、劣化時間増加に伴う電気伝導と分子量の低下の間に相関性があった。一方、可視光照射下では、PS マトリックスの溶解現象が劣化時間増加に伴って起こった。そのため、MWNT の絡み合い状態(パーコレーション構造)の変質が起こり、電気伝導と分子量の低下の間の相関性に再現性がなかった。以上の結果から、分解度指示材としての使用は、紫外光照射下に限定され、汎用性に難があることが分かった。

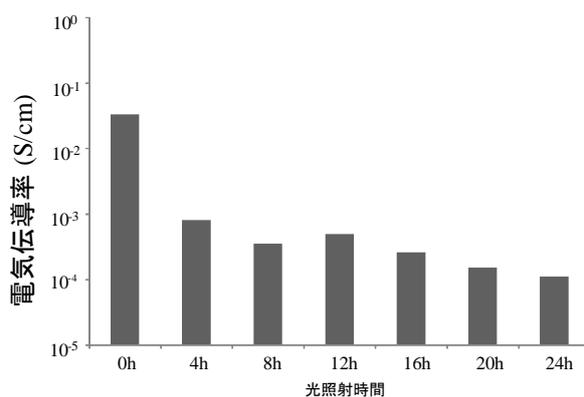


図 7 TiO<sub>2</sub>/PEO/MLを塗布したPS(96%)/MWNT(4%)の紫外光照射（光劣化）時間に伴う電気伝導率の変化

5) PS 系廃棄物減容化の実用化に絞り、太陽光下や白色灯での分解を容易にする可視光吸収型光触媒の検討を行った。実用化のためには、ナノ酸化チタン（径 25 nm）では安全性に難がある。そこでナノ酸化チタンの代替の検討を行った（図 8）。その結果、ノンナノ ZnO（径 100 nm）系が優れた PS 分解活性を示し、その活性はナノ酸化チタン系を 30%上回ることを見出した。粒径は 100 nm であり、細胞間の隙間サイズである 50 nm の倍のサイズであることから、安全性も高い。擬似酵素の実用化の問題点の一つをクリアすることができた。

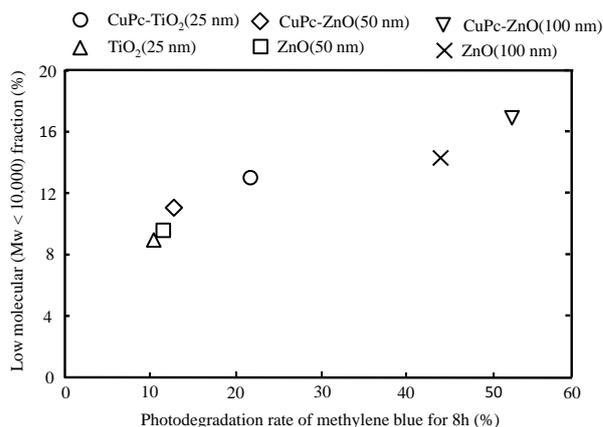


図 8 可視光照射 8 時間における TiO<sub>2</sub>および ZnO 系塗布型擬似酵素を用いたメチレンブルー分解度および PS 分解度（分子量一万以下の割合）の相関図

6) 不飽和脂肪酸エステル(二重結合数)の違いによる変化を検討するために、MO、ML および MLEN を用いたサンプルをそれぞれ 4 h 蛍光灯 (可視光) 照射下で光分解させたところ、二重結合の数が多い順 (MLEN > ML > MO) に分解力が高いということが分かった。ただし、フィルム厚が増すほど、MLEN の分解力が低下することが分かった。

7) 可視光型 ML 含有塗布型擬似酵素 (TiO<sub>2</sub> および ZnO 系) システム用いて、144 時間可視光照射により劣化した PS フィルムの水中生分解を行った。微生物による生分解時の初期速度は TiO<sub>2</sub> 系のほうが速かったが、両系とも生分解 15 日で灰化率約 17%、小片まで生分解させることができた。以上の結果から、ZnO 系に切り替えても生分解性については問題が無いことが分かった。また、HBCD を 10% 含有した PS に塗布型擬似酵素システムを用いて紫外線または可視光照射による同時光分解化を行った。その結果、HBCD を PS に含有したまま選択的に分解できることを確認した。

8) 擬似酵素システムによるアカエゾマツ表面のリグニン成分の選択的分解を確認した。さらに、詳細なリグニンの分解過程を草本系リグニンを使って検討した。表 1 に二種類の擬似酵素システムによる草本系リグニンの光劣化 (分解) 性能の

表 1 各擬似酵素システムの草本リグニン分解性能

擬似酵素システム	紫外線照射時間 (h)	光分解率 (wt%)
none	0	11
TiO <sub>2</sub> /PEO	24	20
TiO <sub>2</sub> /PEO/ML	24	51

比較を示す。表から明らかな通り、TiO<sub>2</sub>/PEO/ML は従来型 (TiO<sub>2</sub>/PEO) の二倍以上の分解率を示した。分解生成物の NMR 測定から、分解は炭素-炭素が優先的に開裂して起こっていることが明らかとなった。1 mm 径以下の大きさであれば、草木由来の木質系廃棄物を十分に易分解化できる性能を得ることに成功した。

9) 得られた PP オリゴマーは重量平均分子量約 4 千、分子量分布が 2.3 であり、カルボニル基を含有していた。このオリゴマー体とナノセルロースとの反応性は良好であり、オリゴマー体とナノセルロースとの間のエステル結合の生成が IR 測定から確認することができた。またナノセルロースの分散性も向上し、ナノセルロース含有量 30 wt% まで分散状態が良い複合材料を得ることに成功した。オリゴマー体を少量 (0.75 wt%) 添加するとヤング率は約 3 倍上昇し、界面の強度が改善された。以上の結果から、本オリゴマーは、PP/ナノセルロース複合材用の相容化剤として有用であることが確認された。

10) 紫外光または可視光照射下で、ML、MO および MLEN を加えた擬似酵素システムでは、分解および架橋反応が優先して起こってしまい、図 9 に示すような PVC から PVA へのポリマー変換リサイクル (アップグレードリサイクル) はほとんど進行しなかった。しかしながら、TiO<sub>2</sub>/PEO のみの初期型の擬似酵素システムを熱プレスで成形した PVC フィルム

に塗布して用いた場合には、分子量の低下が少なく、得られた PVC のクロロホルム抽出部（抽出率 17~20%）は、PVA 連鎖を約 20%（PVC 全量に対する転換率 2.4%）の割合でブロック的に持っているポリマー体得られた。実用化に向けて、クエン酸を加えて粉末 PVC の光分解（紫外線照射）を行い、PVA への転換効率の向上を試みた。その結果、PVA 連鎖

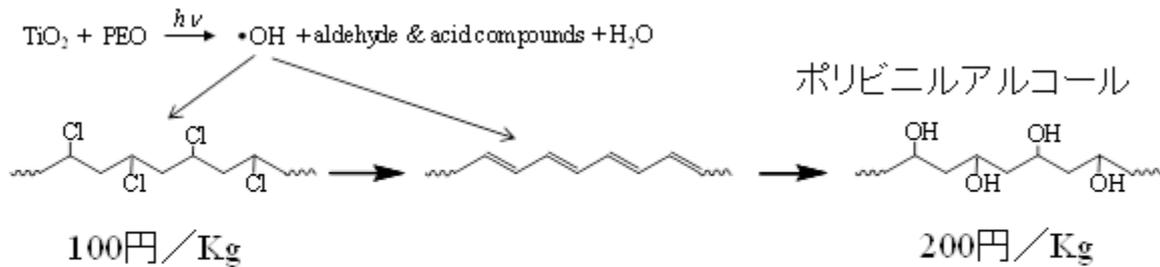


図 9 PVCからPVAの変換概略図

を約 5.3%（PVC 全量に対する転換率 2.3%）持たせることに成功した。

## 環境政策への貢献

### 1) 低コスト新規廃棄物処理法としての貢献

自然下では分解し難い、焼却処理をするのに複雑な選別を必要とする混合廃棄物の安全かつ低コストな処理法の開発は、日本全国の自治体で熱望されている技術である。特に、東日本大震災に代表される災害時の廃棄物は、平時の廃棄物と異なり、多種多様な材料が混合しており、その処理のためには、複雑な選別が必要となる。当然、多くの人手や金銭を必要するため、金銭的に制約のある中小自治体の場合には、単独での処理は難しいのが現状である。この問題の解決には、我々が開発した“塗布型擬似酵素システムによる混合廃棄物の易分解・生分解技術”が貢献できると考えている。我々の擬似酵素技術は、太陽光下で散布・塗布するだけで、対象混合廃棄物を分解するという単純なもので大規模設備を必要としていない。中小自治体でも可能である。あるいは、広域処理にゆだねる場合でも、処理能力の不足や処理場容量不足という問題の解決法となるはずである。例えば、混合廃棄物は各市町村から“一次仮置場”に集められ、選別処理される。この一次仮置場で塗布型擬似酵素による光分解を行えば、二次仮置場やリサイクル・最終処分へ行く廃棄物の量を軽減することができる。

今後、起こりうる大災害に対して本技術は貢献できる。

### 2) 微細な木くずの分解技術

災害時の混合廃棄物リサイクルの問題の一つとして、微細な木くずの混入が挙げられる。混合廃棄物を分別処理して行くと最終的には、分別土 C 種と呼ばれる土砂などからなる細かいものが残る。分別土 C 種はコンクリート原料としてリサイクル化の検討が行われたが、リサイクルの際、その中に存在している細かい木くずが品質を落とすため、現状の技術では困難と判断された。細かい木くずはふるいでは分別できないため、除くのが難しい。

我々が開発した塗布型擬似酵素による木質廃棄物の易分解化技術は、木質廃棄物の迅速な生分解を妨げている、言わば鎧にあたるリグニン部を塗布型擬似酵素による光分解で選択的

に除去するものである。この技術を使えば、例えば、塗布型擬似酵素を分別土 C 種に散布することで細かい木くずを迅速な生分解可能なものに変えることができ、自然下で生分解により簡易に選択的除去できる。

このような微細な木くずの分解のための新技術として、本計画技術は分別土 C 種のリサイクル化に貢献できる。

### 3) プラスチック廃棄物のポリマー変換型アップグレードリサイクル法

プラスチック廃棄物を原料に戻すケミカルリサイクルは循環型のリサイクル法は古くから研究されてきた。ポリエチレンテレフタレートを原料のテレフタル酸に戻す例や厳密にはサーマルリサイクルに当たるプラスチック混合廃棄物の油化などが開発され、一部実用化されている。しかしながら、これら従来型のケミカルリサイクル法では、採算ベースに載らないのが実情である。

我々は、上記の現状を踏まえ、擬似酵素システムを使うことにより、簡単な設備でプラスチック廃棄物を高付加価値なプラスチックやオリゴマーに変換する“ポリマー変換型アップポリマー変換型アップリサイクル法”を提唱する。その利点は、ケミカルリサイクル化工場（処理場）で一気に高付加価値な製品に変えることで、運送費を最小限にできる点にある。

### 4) ポリスチレン中のヘキサブロモシクロドデカン難燃剤の無害・リサイクル化

XPS 系廃材の問題点は、HBCD を難燃剤として数パーセント（1～5%）含有している点である。HBCD は難分解性有機物の一種であり、平成 26 年 5 月 1 日に使用禁止の政令が発令された。従って今後の製品には存在しない。しかしながら、断熱材として XPS は広く使われていたことから、HBCD を含む XPS は今後も大量に排出され続ける。XPS から HBCD を選択的に取り除くことは難しい。そのため、現在の主な処理法は焼却である。焼却法では、処理できる設備に限度がある。設備も高価であり、その維持コストも高いため、XPS をすべて焼却で処理するのは難しい。今後も経済的な面から困難であり続けるであろう。安価で安全に処理できる新システムの開発が急務である。

本擬似酵素システムは、ラジカル反応で様々な有機化合物を分解することができる。PS のみならず HBCD の分解も同時に行うことができる。分解した HBCD は最終的に、炭素部分は無機炭素および二酸化炭素の形で無害化し、臭素部分は臭化水素になる。臭化水素は工業材料になることから、水溶液（臭化水素酸）の形で回収することでリサイクル化することもできる。PS 部のみを分子量低下等の劣化なしで回収・リサイクルすることもできる。本擬似酵素システムは XPS 系廃材処理用のリサイクル化可能で安全な新システムとなる。

## 研究成果の実現可能性

プラスチック・木質混合廃棄物の同時光分解・部分生分解に関して、必要な技術はほぼ開発できた。特に、PS の分解・生分解化に関しては、実用上で課題となる塗布型擬似酵素システムの開発、長波長光での分解、安価な脂肪酸エステル探索、ノンナノ ZnO によるナノ TiO<sub>2</sub> の代替および生分解性の確認といった点をクリアした。研究室レベルで必要細かい基礎データをほぼ取り終えた。次のステップはパートナーとなる企業・自治体を探し、実用

化に向けてたスケールアップの検討である。そのためには、学会等での発表、大学の共同研究窓口および JST などを利用してパートナーの募集を行っていくつもりである。

現時点で未完成的な点としては、劣化センサーを太陽光下でも利用出来る様にする点である。また PP や PVA のアップグレードリサイクル化に関しては、転換率の大幅な向上が必要な点である。これらの未完成的な点に関しては、今後も継続して研究を続ける。

HBCD の分解に関しては、予想以上の結果を得ることができた。擬似酵素システムを使えば、XPS から HBCD のみ選択的に分解することができることが分かった。XPS 中の PS を分子量の低下無しでの回収が可能であった。この結果を受けて、当初の目的は XPS の光分解・生分解化による廃棄処理であったが、急遽、高度な XPS のリサイクル化技術の開発に切り替えた。今後、HBCD の分解過程などの詳細を明らかにして、新リサイクル技術としての開発・実用化を迅速に行うつもりである。

## 結論

1) 24 時間紫外線劣化した改良型擬似酵素システム混練 PP フィルム (20×5×0.05 mm) を水中、生分解 80 日で灰化率 20%、径 0.04mm の小片まで生分解を行うことができた。改良型による生分解性の向上は OCPC 中のコハク酸によるものであることを明らかにした。またこの結果から、擬似酵素システムに第三成分を加えることでその分解特性を改良できることが分かった。

2) リノール酸メチル (ML) 追加配合により塗布型擬似酵素システムの開発に成功した。その分解性能は、分子量 37 万、厚さ 0.05 mm の PS フィルムを日光照射量 0.5~1 ヶ月相当で、全量の 15%を分子量 1 万以下まで分解可能であった。

3) ML 配合塗布型擬似酵素システムで FRP (不飽和ポリエステル) の分解に成功した。さらに、実用化を考慮して、比較的高価な ML の代わりに市販の植物油を使っても ML 同程度の分解性能を示すことが分かった。

4) 日光下でも高分解性能を示す塗布型長波長吸収擬似酵素システムの開発を行い、CuPc で修飾した CuPc-TiO<sub>2</sub>で蛍光灯下での分解に成功した。これにより日光下を含めた可視光下での分解に目途が立った。一方、MWNT を使った分解度指示材は、紫外光照射下に限定され、可視光下での分解には適さないことが分かった。

5) PS 系廃棄物減容化の実用化に絞り、太陽光下や白色灯での分解を容易にする可視光吸収型光触媒の検討を行った。実用化のためには、ナノ TiO<sub>2</sub>では安全性に難がある。そこで代替の検討を行った。その結果、ZnO 系特に CuPc で修飾した ZnO が優れた PS 分解活性を示し、その活性はナノ酸化チタン系を 30%上回ることを見出した。粒径は 100 nm であり、細胞間の隙間サイズである 50 nm の倍のサイズであることから、安全性も高い。擬似酵素の実用化の問題点の一つをクリアすることができた。

6) 不飽和脂肪酸エステル(二重結合数)の違いによる変化を検討した。その結果、二重結合の数が多順 (MLEN>ML>MO) に分解力が高いということが分かった。ただし、フィルム厚が増すほど、MLEN の分解力が低下することが分かった。

7) 可視光型 ML 含有塗布型擬似酵素 (TiO<sub>2</sub>および ZnO 系) システム用いて、劣化した PS フィルムの水中生分解を行った。微生物による生分解時の初期速度は TiO<sub>2</sub>系のほうが速か

ったが、両系とも生分解 15 日で灰化率約 17%、小片まで生分解させることができた。また、HBCD を 10% 含有した PS に塗布型擬似酵素システムを用いて紫外線または可視光照射による同時光分解化を行った。その結果、HBCD を PS 含有のまま分解できることを確認した。さらに、PS 部を分解することなしで HBCD のみを選択的に分解することも確認できた。

8) 擬似酵素システムを用いてアカエゾマツおよび草本系リグニンの光分解を行った。分解生成物の NMR 測定から、分解は炭素-炭素が優先的に開裂して起こっていることが明らかとなった。1 mm 径以下の大きさであれば、草木由来の木質系廃棄物を十分に易分解化できる性能を得ることに成功した。

9) 得られた PP オリゴマーは重量平均分子量約 4 千、分子量分布が 2.3 であり、カルボニル基を含有していた。このオリゴマー体とナノセルロースとの反応性は良好であり、ナノセルロースの PP 中での分散性も向上した。オリゴマー体を少量 (0.75 wt%) 添加するとヤング率は約 3 倍上昇し、界面の強度が改善された。以上の結果から、本オリゴマーは、PP/ナノセルロース複合材用の相容化剤として有用であることが確認された。

10) 擬似酵素システムによる PVC から PVA のポリマー変換リサイクル (アップグレードリサイクル) を検討した。TiO<sub>2</sub>/PEO のみの初期型の擬似酵素システムを熱プレス成形により作製した PVC フィルムに塗布して用いた場合には、分子量の低下が少なく、得られた PVC のクロロホルム抽出部 (抽出率 17~20%) は、PVA 連鎖を約 20% の割合でブロック的に持っているポリマー体を得られた。実用化に向けて、クエン酸を加えて粉末 PVC の光分解 (紫外線照射) を行い、PVA への転換効率の向上を試みた。その結果、PVA 連鎖を約 5.3% 持たせることに成功した。

# 1. 研究背景と目的

## 1.1 研究背景

プラスチック廃棄物の処理における問題のひとつは、他種のプラスチックや紙くず・木くず等の木質系廃棄物との混合にある。混合廃棄物を処理するためには、選別が必須である。燃えない無機系廃棄物は除かれることで、プラスチックや木材など有機系廃棄物の焼却処理が可能となる。選別を丁寧に行えば行うほど、廃棄物の再資源化率は上がる。選別は、人力、密度差や赤外線やラマン分光装置など新旧様々な方法開発され、実際に行われている。しかしながら、当然、人手や費用が必要となる。さらには、廃棄物の混合が多種・多様になるほど、多くの人手や多額の費用が必要となる問題が生ずる。例えば、東日本大震災に代表される災害時の廃棄物は、平時の廃棄物と異なり、多種・多様な材料が混合しており、その処理のためには、複雑な選別が必要となる<sup>1)</sup>。

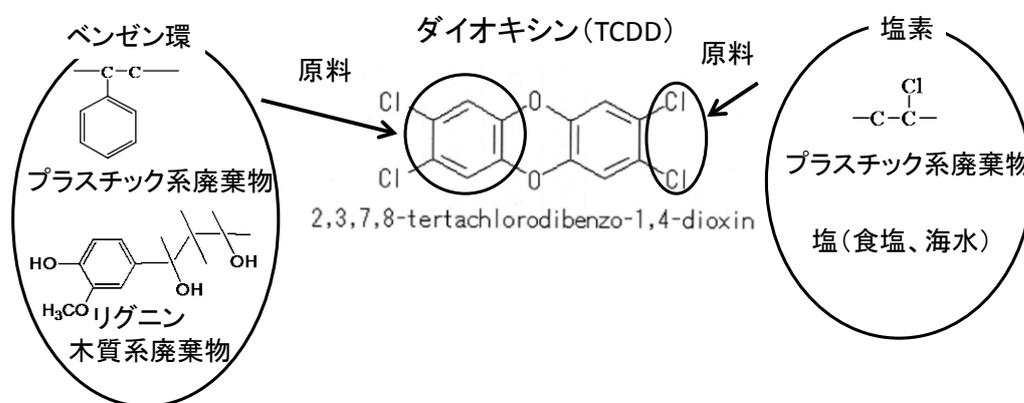


Fig. 1 混合廃棄物からのダイオキシン合成

当然、多くの人手や金銭を必要とするため、金銭的に制約のある中小自治体の場合には、単独での処理は難しいのが現状である。混合は廃棄物の処理を複雑かつ高コスト化させる。例えば、Fig. 1 に示す様に、塩素を含むプラスチックとベンゼン環を有するプラスチックもしくは、木くずとの混合廃棄物の低温焼却（300℃程度）では、有害なダイオキシンが発生させてしまう。発生の抑制には、分別もしくは、800℃以上の高温で運転が可能な高性能な焼却炉が必要である。これは高コスト化に繋がる。混合廃棄物を複合材料として利用するマテリアルリサイクルでも、不適格な混合物の分別処理は欠かせない。混合廃棄物の安全かつ低コストな新規処理方法の開発が必要である。また、埋め立て処理の場合には、自然下ではプラスチック部はほとんど分解されない。雨風等で周辺環境に流れ出した場合、鳥や魚などに纏わり付き、甚大な被害を与える恐れがある。埋め立て処理をせざるを得ない廃棄物中のプラスチック部を簡易かつ選択的に分解・除去できる技術の開発が必要である。加えて、焼却または埋め立て法は、莫大なかつ複雑に混合している廃棄物が一度に発生する大規模な災害時では、処理スピードに地域・経済格差を生み出してしまふ。例えば、東日本大震災による津波災害により、東北地方沿岸で混合廃棄物が大量に発生し、大規模な焼却または埋め立ておよびリサイクルによって処分された。仙台市のような大きな自治体では、独自でこれら大規模な焼却・埋め立ておよびリサイクル化を採ることができたが、中小自治体では単独では、

対応することは無理であった。県などの上位自治体による広域処理となり、仙台市に比べて処理速度が遅くなった。民間においても津波により被害を受けた工場等から発生した廃棄物は、産業廃棄物扱いとなるため、民間処理となる。行政の手を離れるため、中小の企業では、高価かつ高度な処理法を行うことは困難であった。簡易かつ経済的に優れた新たなプラスチック混合廃棄物処理技術が待望されている。

新規なプラスチック混合廃棄物処理技術の開発のためには、プラスチック材料の特有なメカニズム・劣化要因を把握する必要がある。劣化機構は炭素-炭素結合が酸化により切断される“自動酸化劣化機構”は色々なプラスチックで起こるが、特に、PP、PS およびポリエチレン (PE) の例が有名である<sup>2)</sup> -<sup>4)</sup>。これらのプラスチックが太陽光下や高温下などの環境のもとで使用されている中に、自動酸化劣化されて化学構造が変化を起こす。それに伴って外観、形態および物性が変化する。物性の中でも特に力学的性質が急激に劣化(脆性化)するために<sup>5)</sup>、実用上さらにはリサイクルする上で大きな問題となる。脆性化は劣化の初期段階で発現する挙動であり、その原因は高分子主鎖の切断による。劣化初期

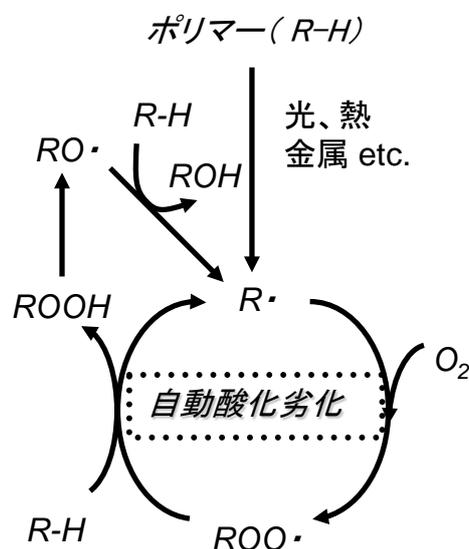


Fig. 2 自動酸化劣化機構の概略図

段階での主鎖の切断は自動酸化機構を経ていると説明されている (Fig. 2)<sup>2)</sup> -<sup>4)</sup>。自動酸化は熱および光などによりラジカルが生成することで開始される<sup>2)</sup> -<sup>4)</sup>。特に、重合体中の触媒残渣などの不純物は増感剤や触媒として働きアルキルラジカル (R·) の生成を促進させる<sup>2)</sup> -<sup>4)</sup>。生成した R· は酸素と反応しペルオキシラジカル (ROO·) になり、主鎖から水素を引き抜いてヒドロペルオキシド (ROOH) となる。その後ヒドロペルオキシドは熱、光などの作用によって分解し、アルコキシラジカル (RO·) となり、Fig. 2 には示していないが、その β-位の開裂により主鎖の切断が起こる。また同時にカルボニル基などの酸素を持った官能基ならびに R· が主鎖の切断に伴い生成される。そして再生成した R· が同じ反応サイクルを何度も繰り返しながら分子量を低下させていく。自動酸化機構はいわば理想的な劣化段階であることから、近年では“Close Loop”モデルとも呼ばれており<sup>6)</sup>、熱酸化劣化反応を中心とした劣化の速度論的な研究の対象として研究されてきた<sup>7)</sup> -<sup>9)</sup>。実際の劣化においてこの自動酸化劣化のみが進行している期間は測定装置で劣化が感知され始める初期段階(誘導期終了直後)である。例えば、劣化初期の PP は赤外吸収スペクトル測定装置 (IR) で 1715 cm<sup>-1</sup>前後のケトン類(メチルケトン)に由来するカルボニル基のピークの生成が見られ、劣化時間と共にピーク強度が増大することから劣化進行の指標として良く利用されてきた。このケトン類は自動酸化劣化機構で主鎖の切断などにより副生されるカルボニル化合物に相当すると考えられている。しかし、劣化の進行が進むとエステル類やγ-ラクトンに由来するピークが見られるようになり、自動酸化劣化以外にも複雑な反応が進行しているのは明らかである<sup>10)</sup> -<sup>12)</sup>。このような劣化のさらなる進行によって引き起され

る副反応は不飽和結合を有する酸素化合物を副生し、それが **PP** や **PS** などの変色につながっていく。リサイクル品の見た目を悪くする原因となる。その他の劣化機構としては、代表的な汎用ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート(**PET**)の光劣化の機構が知られている。Fig. 3 に示す<sup>3), 13)</sup>。**PET** もプラスチックであることから、当然光劣化等を起こすが、**PP** や **PS** 比べて劣化は起こり難く、安定性は高い。それ故、汎用プラスチックの中でも特にリサイクルが盛んに行われている。一方、ポリカーボネート (**PC**) も、**PP** や **PS** 比べて高い劣化安定性を有している。加えて、**PC** はその優れた耐衝撃性や透明性から、高速列車の窓ガラス等に使われている。この様な用途の場合、変色が大きな問題となる。変色の機構としては<sup>3), 13)</sup>、自動酸化を経た着色物質の生成や塩基・酸などの加水分解を経たキノンメチド構造(着色物質)の生成機構がある。紫外光による光フリース転移による着色物質生成

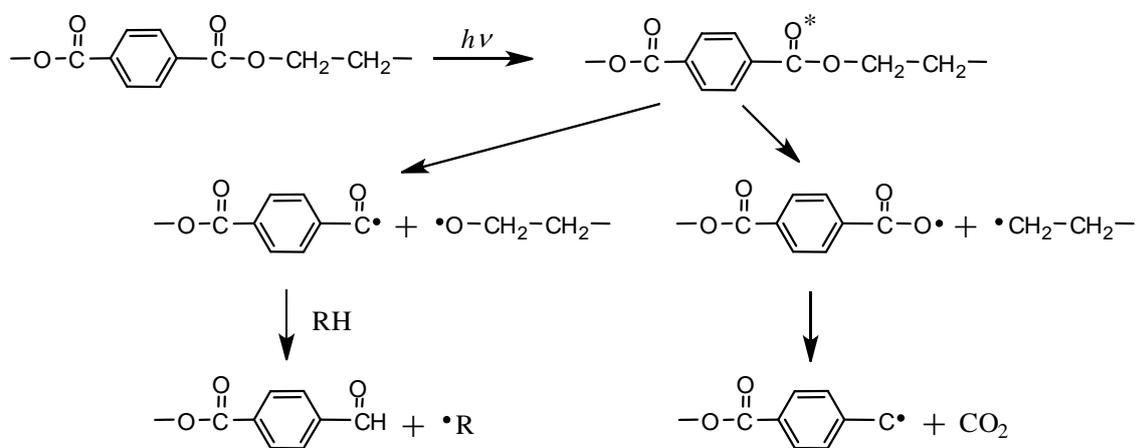


Fig. 3 ポリエチレンテレフタレートの光劣化機構

機構も **PC** を着色させる劣化機構の一つである (Fig. 4)。その他、建築材のメンテナンスに使用される洗剤(界面活性剤)が **PC** の加水分解を促し、応力腐食性を引き起こし割れの原因となる劣化も知られている。

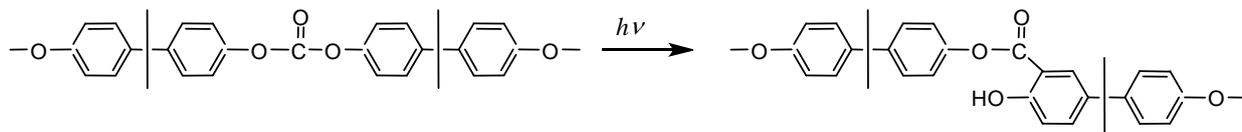


Fig. 4 ポリカーボネートの光フリース転移による着色物質生成機構

簡易かつ経済的に優れた新たなプラスチック混合廃棄物処理技術を開発するためには、上記に挙げた劣化の中でも、分子鎖の切断を伴う自動酸化劣化を念頭において検討を進める必要があった。本研究テーマを始めるに当たり、先ず我々のグループは以下の二つの方向の検討を行った。

- 1) プラスチックを種類別に分別する方法を開発し、プラスチック混合廃棄物を精密にリサイクルする方法
- 2) プラスチック混合廃棄物の直接分解および部分生分解化

1)に関しては、マテリアルリサイクルやケミカルリサイクル化を前提に行うものである。リサイクルを前提に行うものであるが、高価な分別用の機器を必要するという経済的な問題があった。また、災害による物理的な劣化や上記に述べた各種の劣化によりおよびリサイクル品の品質はかなり悪いものになる事が予想された。以上の問題点はコストの点で致命的であり、実現性が低いと結論付けた。一方、2)に関しては、直接分解および部分生分解化を可能とする触媒を開発できれば、実現の可能性は高い。触媒に関しては、すでに我々は擬似酵素型光触媒システムと名付けた PP 分解用の  $\text{TiO}_2$ 系光触媒システムの開発に成功してい

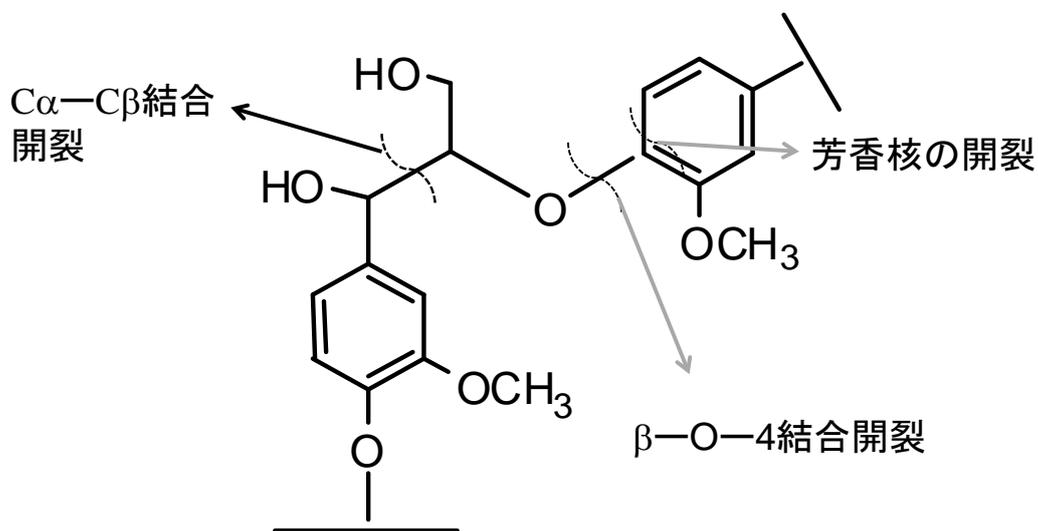


Fig. 5 リグニンの酵素分解における3つの主要分解反応

た<sup>14) - 16)</sup>。よって本研究テーマとして2)を採用した。

本研究テーマの根幹をなす技術である。 $\text{TiO}_2$ 系光触媒システムは、自動酸化劣化を積極的に利用したものである。この劣化反応は材料の信頼性に直結し、抑制すべき化学反応である。しかしながら、低分子量化させる化学反応でもあり、延いては生分解性を発現させる化学反応でもある。劣化による低分子量化を利用した二段階の擬似的な生分解プロセスは、Oxo-biodegradable プロセスと呼ばれ PE を主な対象として世界中で盛んに研究されてきた<sup>17) - 21)</sup>。我々の研究グループは、PP を効率良く生分解化する Oxo-biodegradable 化促進剤

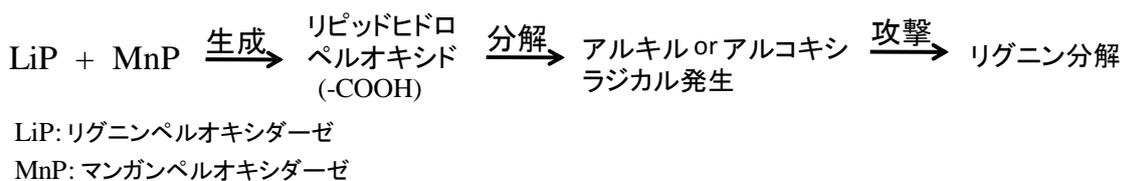


Fig. 6 白色腐朽菌によるリグニンの酵素分解機構

の開発をバイオミメティクス的な手法を基にして行い、TiO<sub>2</sub>系光触媒システムを用いてそれに成功した<sup>14) - 16)</sup>。自然界において一部の生物は自動酸化劣化反応を積極的に代謝に利用している。Fig. 5 に示すように、白色腐朽菌によるリグニンの酵素分解における分解反応 (C $\alpha$ -C $\beta$  結合開裂) にも使われている<sup>22)</sup>。自動酸化劣化を開始させる仕組みは非常に巧みなものである。Fig. 6 に示すように白色腐朽菌によるリグニンの酵素分解では、複数の酵素を組み合わせることでヒドロペルオキシド化合物を生成、これを効率良く分解することで各種ラジカル種を発生させ、架橋型高分子である難分解性のリグニン部の分解を可能にしている<sup>23)</sup>。特筆すべき点は、ラジカル反応開始剤・促進剤の両方を巧みに使い自動酸化劣化反応を行っている点である。我々は、白色腐朽菌をまねたバイオミメティクス的手法により、ラジカル反応開始剤・促進剤の両方の性能を持つ PP 生分解化 (Oxo-biodegradable プロセス) 用の TiO<sub>2</sub>系光触媒システムの開発に着手した。

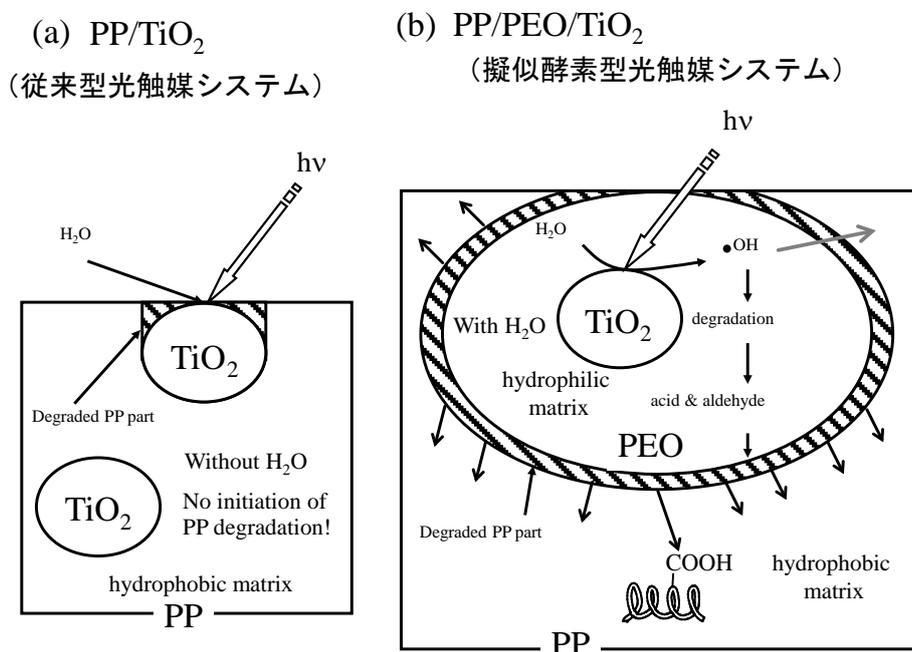


Fig. 7 従来型光触媒システムと擬似酵素型光触媒システム

TiO<sub>2</sub>は有機物を光分解することが知られている。Fig. 7 に示すように、ラジカルを発生 (開始反応) させるには水が必要である。疎水性の PP のようなプラスチックでは劣化反応は表面の TiO<sub>2</sub> 周りのみに限定されてしまう。TiO<sub>2</sub>は実用性の低い Oxo-biodegradable 化促進剤であった。そこで我々は、白色腐朽菌のリグニン分解を模倣して複数の化合物を組み合わせることで TiO<sub>2</sub>系光劣化用 Oxo-biodegradable 化促進剤の改良を試みた。具体的には、TiO<sub>2</sub>系の欠点である水を必要とするラジカルの発生 (開始剤) 特性を水無しで行えるようにすることを試みた。さらに、ラジカル反応促進剤 (ヒドロペルオキシドの分解) の特性を加えることも同時に試みた。上記の改良は、TiO<sub>2</sub>とポリエチレンオキシド (PEO) を組み合わせることで成功した。PEO は TiO<sub>2</sub>により光分解する。Fig. 7 に示すように、この光分解は、親水性

ポリマーである PEO に吸着した僅かな水と  $\text{TiO}_2$  の反応より生成する  $\text{OH}\cdot$  によって開始する。そして、エステル、ヒドロペルオキシド分解の促進剤となる酸およびアルデヒドが生成される。また水が再生成されるため、PEO が消費尽くされるまで光分解反応は繰り返し替えされる。 $\text{TiO}_2/\text{PEO}$  をマイクロカプセル化して PP に練りこむと Fig. 7 に示すように、PP の自動酸化が表面だけでなく、中にも拡散して進むようになった<sup>16)</sup>。劣化速度も大幅に向上し、 $\text{TiO}_2$  単独に比べ、PP の劣化速度が約 30 倍上昇した<sup>16)</sup>。我々は、この  $\text{TiO}_2/\text{PEO}$  を白色腐朽菌の酵素分解反応に敬意を称して“擬似酵素型光触媒システム”と名付けた。得られた成果は、近年注目を集めているバイオエタノールを原料とした PP いわゆる“バイオ PP”と組み合わせることで、PP のカーボンニュートラル化に結び付くものと期待していた。

この擬似酵素型光触媒システムは自動酸化劣化反応を利用していることから、PP のみならず炭素-炭素結合を持つプラスチック（含む木質）ならば分解することができる。さらには、光劣化反応なので特殊な設備なしで劣化を行うことができる。以上の 2 つの利点から、Fig. 8 に示すように、生分解性の乏しい他の汎用性プラスチック、繊維強化プラスチックおよび木質廃棄物の生分解・易分解化を目指す本研究プロジェクト“擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック混合廃棄物の易分解および部分生分解化”をスタートさせた。

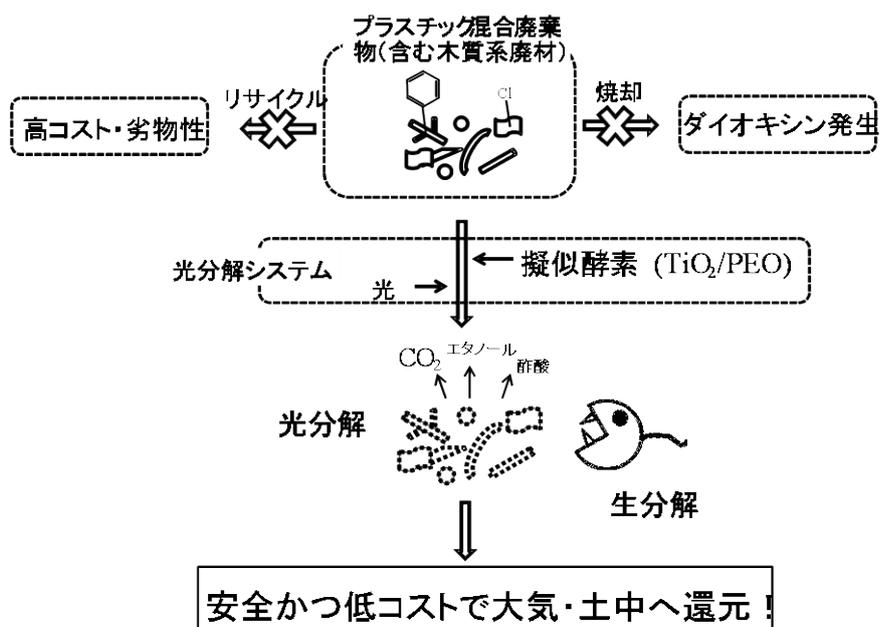


Fig. 8 新規プラスチック混合廃棄物の分解法概略図

研究スタート時は、プラスチックおよび木質材料の光分解および部分生分解化のみを行っていたが、中間審査で審査委員及び関連学会での成果発表の折に、以下の二つの指摘を受けた。

- I) プラスチックの持っている熱量が全く利用されずに  $\text{CO}_2$  が環境中に放出されることになり、循環型の廃棄物処理ではない。
- II) 擬似酵素分解時におけるポリスチレン (PS) 中のヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) の分解挙動とその分解物の安全性を明らかにすべき。

I) の指摘は、端的に言って、リサイクルも研究に加えるべきであるというものである。そこで、プラスチック混合廃棄物の分解および部分生分解化の検討に加え、リサイクル法の検討も加えた。しかしながら、上記に述べた通り、本研究の選定の際、“1) プラスチックを種類別に分別する方法を開発し、プラスチック混合廃棄物を精密にリサイクルする方法”については、経済的な問題があると結論付けている。実際、プラスチック廃棄物を原料に戻すケミカルリサイクルは、循環型のリサイクル法として古くから研究されてきているが、プラスチックを単純に元の原料に戻すという手法は経済的にうまく行っている例はほとんどない。例えば、ポリエチレンテレフタレートを

原料のテレフタル酸に戻す例、厳密にはサーマルリサイクルに当たるプラスチック混合廃棄物の油化例などが開発され、一部実用化されている。しかしながら、平成 23 年度に破たんした札幌プラスチックリサイクル(株)のように、ほとんど企業において採算ベースに載っていないのが実情である。不採算の理由は明白である。Fig. 9 に示すように、プラスチック廃棄物から製品にまでの複数の過程で、運送費がかかる点である。特に、廃棄物処理場、ケミカルリサイクル工場および製品化工場の距離が離れているほど運送費は莫大となる。現在の所リサイクルされる製品自体、油分のような安価なものに過ぎないことから、この状況下で採算に載るのは非常に難しい。我々は、上記の現状を踏まえ、擬似酵素システムを用いた簡単な設備でプラスチック廃棄物を高付加価値なプラスチックやオリゴマーに変換する“ポリマー変換型アップリサイクル法”を検討した。その利点は、Fig. 9 に示すように、ケミカルリサイクル工場(処理場)で一気に高付加価値な製品に変えることで、運送費を最小限にできる点にある。ただし、製品として利用するためには、できるだけ純度の高い形で得る必要がある。プラスチック混合廃棄物のままで擬似酵素システムを用いて光分解(変換)を行うと複数の成分が混合したものになってしまう。分解前に分別が必要になる。この分別のコストを加味して高付加価値なものを得るリサイクルでなければいけない。

擬似酵素システムによる光分解で得られる高付加価値なものとしては、PP オリゴマーが候補に挙がった。PP オリゴマーはポリオレフィンの数倍から数十倍の価格でありその使用量も年々増加している<sup>24)</sup>。PP 廃材を混合廃棄物から選別して、Fig. 10 に示す様に脂肪酸エステル(ML)含有塗布型擬似酵素で光劣化処理し、その後、熱ヘプタンで抽出を行うことで内部の自動酸化反応を熱により進行させることができる。ヘプタンで過剰なアルキルラジカルを捕捉させることで、過剰な自動酸化を抑制する。以上により、低分子量 PP (PP オリゴマー)を得ることができる。この得られた PP オリゴマーは、自動酸化反応やラジカル

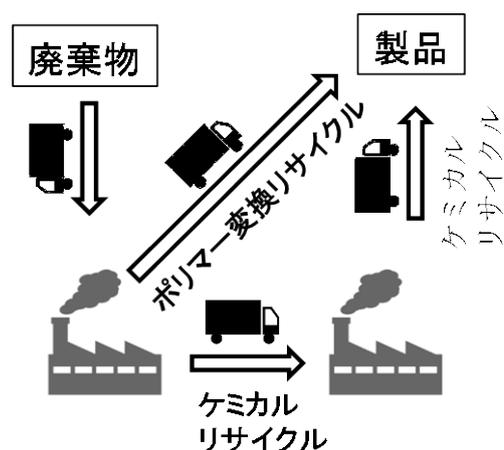


Fig. 9 ポリマー変換リサイクルによるアップグレードリサイクル法の概略図

反応によりグラフト付加した ML により部分的に親水基を有している。それ故、相容化剤のような高付加価値な機能性オリゴマー製品となりうる。

もう一つのリサイクル対象のプラスチックとしては PVC が候補となった。焼却などの一般的な処理法における PVC 廃棄物処理の問題点は、塩化水素が発生する点にある。そのため、処理は複雑かつ高コストすることにある。擬似酵素システムによる光分解においても同様に分解時に塩化水素が発生してしまう。混合物中の PVC 含有量が高い場合は分別する必要がある。これは処理システムのコストを上げる要因となる。一番簡単な解決法は、分別コストが掛かってもそれ以上に価値があるものに PVC を変換するアップグレードリサイクル化することである。脱塩化水素が起こると PVC 中に二重結合が多数生成する（ポリエン化）。これは、熱や溶媒に不溶なポリアセチレンに PVC がポリマー変換されることになる。ポリアセチレンは加工性に乏しく、着色しているポリマーである。導電性ポリマーでもあるが、室温下では導電性の低いシス型構造となり、実用性が無い。しかしながら、

化学反応性を持つ二重結合があるので、ラジカル反応であれば、固体のままでも反応（メカノケミカル反応）が起こる。有用な置換基をラジカル化して付加反応させることが可能で

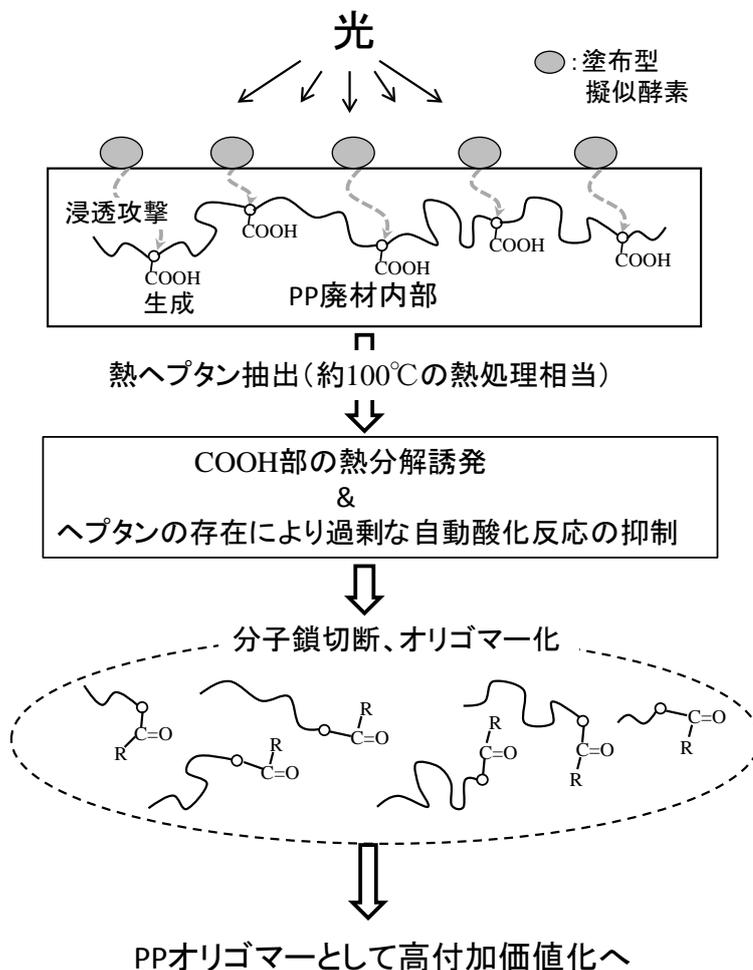


Fig. 10 塗布型擬似酵素システムを用いた PPオリゴマー合成概略図

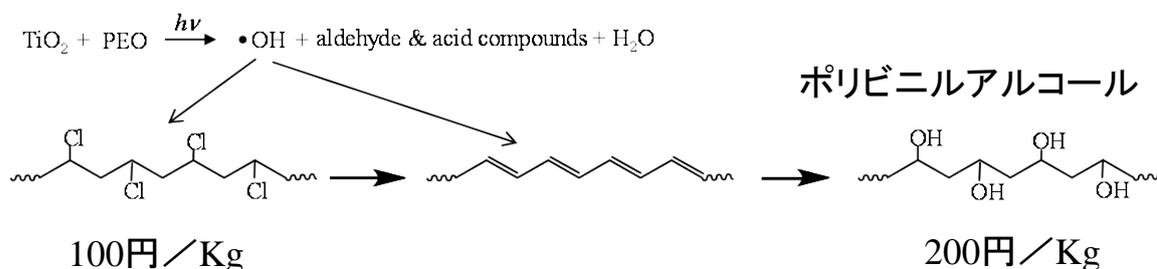


Fig. 11 PVCからPVAの変換概略図

ある。擬似酵素システムは、光照射時に反応性の高い OH ラジカル (OH•) が生成すること

から、Fig. 11 に示す様なラジカル付加反応が起こる。この付加反応によりポリビニルアルコール (PVA) 構造が生成する。PVA は吸水ゲルなど様々な用途に使われることから、大きな需要がある。また、直接重合することができないため、ポリ酢酸ビニルを高分子反応して合成しているのが現状である。そのため、合成コストが高く、単位単価は PVC の 2 倍である。よって、混合廃棄物から PVC を分別する処理を行っても、PVA に変換することができれば、コスト的な問題が解決できる可能性が十分にあると考えた。そこで、擬似酵素システムを用いた PVC から PVA へのアップグレードリサイクル化を検討した。

さらに、昨年度に Fig. 12 に示す化学構造を持つヘキサブ  
ロモシクロドデカン (HBCD) が「ストックホルム条約第六  
回締約国会議」に基づき平成 26 年 5 月 1 日に使用禁止の政  
令が発令された。これは、本研究テーマ遂行に当たり非常に  
大きな問題となった。HBCD は断熱材用押出法発泡ポリスチ  
レン (XPS) 建材に難燃剤として使用されてきた。特に、寒  
冷地仕様の住宅には高い割合で使われている。今後、現存し  
ている XPS 建材の安全な処理が問題となる。現在、焼却処  
分を主に XPS の処理を行っているが、処理量が膨大なため、  
既存の廃棄処理設備だけでは賄いきれない。新たな処理技術  
の開発が早急に必要である。XPS 系廃材の問題点は、HBCD  
を難燃剤として数パーセント (1~5%) 含有している点である。HBCD は難分解性有機物の  
一種であり、平成 26 年 5 月 1 日に使用禁止の政令が発令された。従って今後の製品には存在  
しない。しかしながら、断熱材として XPS は広く使われていたことから、HBCD を含む  
XPS は今後も大量に排出され続ける。XPS から HBCD を選択的に取り除くことは難しい。  
そのため、現在の主な処理法は焼却である。焼却法では、処理できる設備に限度がある。設  
備も高価であり、その維持コストも高いため、XPS をすべて焼却で処理するのは難しい。今  
後も経済的な面から困難であり続けるであろう。安価で安全に処理できる新システムの開発  
が急務である。

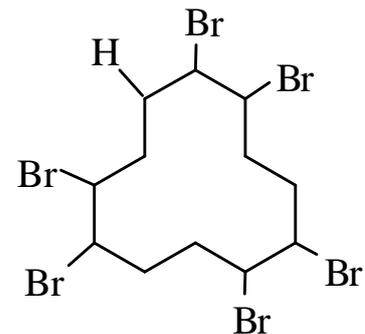


Fig. 12 HBCDの化学構造

新規なプラスチック混合廃棄物処理技術の開発を目的とする本研究テーマにとっては避け  
られない問題であり、事実、関係学会における本テーマ成果発表の際、XPS 系廃材に関して  
本擬似酵素システムが適用可能かどうかの質問・指摘を受けた。そこで、最終年度である平  
成 26 年度 4 月より、急遽、XPS 系廃材のモデルとして HBCD 含有 PS を作製し、その分解  
挙動について詳細な検討を開始した。

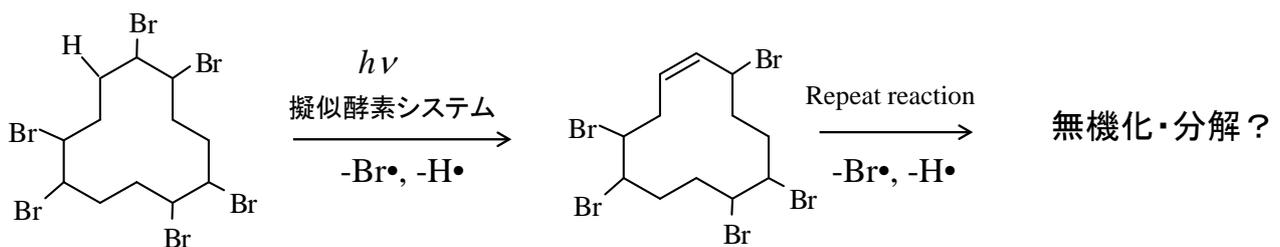


Fig. 13 擬似酵素システムによるHBCDの無機化・分解予想スキーム

本擬似酵素システムは、ラジカル反応で様々な有機化合物を分解することができる。Fig.13に示す様に、PSのみならずHBCDの分解も同時に行うことができる。分解したHBCDは最終的に、炭素部分は無機化（無機炭素および二酸化炭素）の形で無害化し、臭素部分は臭化水素になる。臭化水素は工業材料になることから、水溶液（臭化水素酸）の形で回収することでリサイクル化することもできる。本擬似酵素システムはXPS系廃材処理用のリサイクル化可能で安全な新システムとなると考えた。

## 1.2 研究目的

上記の状況を踏まえ、本研究では、分別による精密な前処理を必要としないプラスチック・木質系混合廃棄物の簡易かつ安価な方法の開発を第一の目的とする。目標としては、複数の汎用プラスチック（ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、繊維強化プラスチック（FRP）、塩化ビニル（PVC）等および木質）を同時に易分解および生分解化な成分に変化できる酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）ベースの光分解触媒（擬似酵素）システムの開発である。なお、開発する擬似酵素は、塗布での使用が可能なものとする。汎用性を上げるために可視光分解も可能なものも開発する。安全性を高めるために、高活性なナノ酸化チタンの代わりにより高活性でかつ安全な光触媒を開発する。分解能力は、日光照射量数か月程度で、厚さ0.05～0.1mm程度の上記のプラスチックを生分解可能な1万以下、もしくは、径0.1mm以下の小片に分解できるものとする。さらに、同日光照射量で、塗布使用により木質中の難分解性なりグニン成分の20%以上を分解できる能力があるものとする。続いて、さらに中間審査での指摘事項である実処分場の実情を踏まえた適正検討が必要であるという意見に答えるため、廃棄物の分解度を簡易に判定できる仕組みも組み込み開発を行う。擬似酵素分解時にお

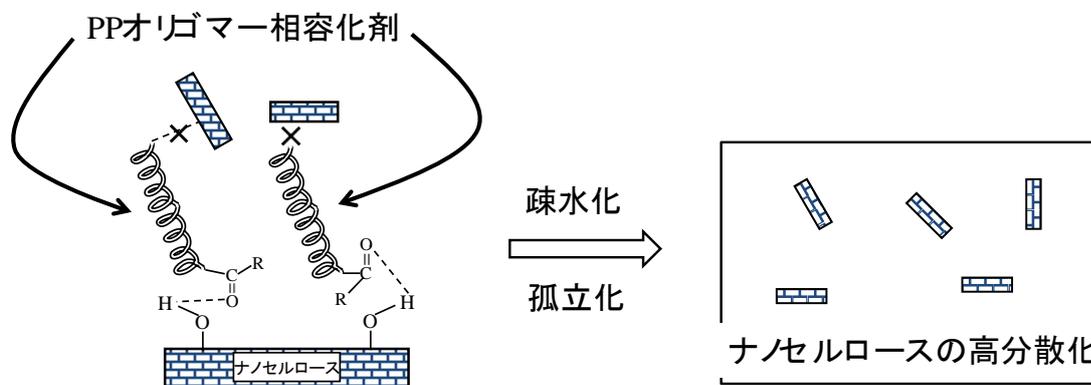


Fig. 14 PPオリゴマー相容化剤によるナノセルロースの高分散化

けるPS中のHBCDの分解挙動を詳細に調べ、XPSに対する擬似酵素システム適用の有効性・安全性を明らかにする。

第二の目的としては、PPおよびPVC系廃棄物のアップグレードリサイクル法を開発する。具体的には、擬似酵素システムを用いてPPをオリゴマー化および末端を親水性官能基化させ、相容化剤として利用を目指す（Fig. 14参照）。対象にするのはPPが母体でナノセルロースをフィラーする複合材料用の相容化剤である。理由としては、ナノセルロースは、繊維

径が 10 nm 程度から数百 nm と細く、少量の添加でセルロースの高い弾性率という特性を付与が出来、さらに透明性も維持できるとの期待からプラスチック用のフィラー材として注目を集めているからである<sup>25), 26)</sup>。本研究ではナノセルロース材としては市販されている天然の繊維を化学処理したもの（マイクロファイバーセルロース（MFC）を使用する。PVC に関しては PVA への変換を目的とする。出来るだけ簡単にかつ高変換率を目指すために、

- i) 混練法により PVC に擬似酵素システムを混練させて光照射および変換を行う
- ii) 擬似酵素システムに新たな第三成分を加えて塗布型での高変換を行う

以上の 2 点を行う。反応機構は擬似酵素システム成分である  $\text{TiO}_2$  が同成分である PEO の中の水を分解させることによって  $\text{OH}\cdot$  などを発生させてラジカル開始剤として働き、PVC から塩化水素を引き抜いて二重結合を生成するサイクルを繰り返してポリエン構造を生じさせる。その後、 $\text{OH}\cdot$  が、生成したポリエンの二重結合部に結合することで PVA 構造を造る。繰り返して生成するこの特有な反応機構を考えると、内部に擬似酵素システムを含有させている混練型の方が、擬似酵素システムが枯渇しない点で有利である。しかし、混練型では汎用性が低いため、塗布型での擬似酵素システムの転換を目的とした。

### 1.3 参考文献

- 1) 宮越靖宏、2012 年廃棄物資源循環学会リサイクルシステム・技術研究会第 23 回研究発表会企画セッション予稿集
- 2) 大澤善次郎著、「高分子の光劣化と安定化」、シーエムシー、1986 年
- 3) 大澤善次郎著、「高分子の劣化と安定化」、武蔵野クリエイト、1992 年
- 4) W. Schnabel 著、相馬純吉訳、「高分子の劣化」、裳華房、1993 年
- 5) H. J. Oswald, E. Turi, Polym. Eng. Sci., Vol.5, p. 152(1965)
- 6) L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol. 33, p. 921(1995)
- 7) L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, Polym. Degrad. Stab., Vol. 58, p. 283(1997)
- 8) B.G.S. Goss, H. Nakatani, G. A. George, M. Terano, Polym. Degrad. Stab., Vol. 82, p. 119(2003)
- 9) H. Nakatani, S. Suzuki, T. Tanaka, M. Terano, Polymer, Vol. 46, p. 12366 (2005)
- 10) D. Vaillant, J. Lacoste, G. Dauphin, Polym. Degrad. Stab., Vol. 45, p. 355(1994)
- 11) J. L. Philippart, C. Sinturel, R. Arnaud, J. L. Gardette, Polym. Degrad. Stab., Vol. 64, p. 213(1999)
- 12) M. S. Alam, H. Nakatani, T. Ichiki, G. S. Goss Ben, B. Liu, M. Terano, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 86(8), p. 1863(2002)
- 13) 技術情報協会編、「高分子材料の劣化・色メカニズムとその安定化技術—ノウハウ集—、技術情報協会、2006 年

- 14) K. Miyazaki, H. Nakatani, Polym. Degrad. Stab., Vol. 94, p. 2114(2009)
- 15) K. Miyazaki, H. Nakatani, Polym. Degrad. Stab., Vol. 95, p. 1557(2010)
- 16) K. Miyazaki, K. Shibata, H. Nakatani, Degrad. Stab., Vol., 96, p. 1039(2011)
- 17) A. C. Albertsson, S. O. Andresson, S. Karlsson, Polym. Degrad. Stab., Vol. 18, p. 73(1987)
- 18) A. C. Albertsson, C. Barenstedt, S. Karlsson, Polym. Degrad. Stab., Vol. 37, p. 163(1992)
- 19) M. Weiland, A. Daro, C. Dacid, Polym. Degrad. Stab., Vol. 48, p. 275(1995)
- 20) I. Jakubowicz, Polym. Degrad. Stab., Vol. 80, p. 39 (2003)
- 21) M. M. Reddy, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, R. Parthasarathy, J. Polym. Environ., Vol. 16, p. 27(2008)
- 22) 梅澤俊明、木材研究・資料、Vol. 22, p. 1(1991)
- 23) 渡辺隆司, 木材研究・資料、Vol. 36, p. 34(2000)
- 24) 例えば、2010年 粘・接着剤市場および応用分野の現状と将来展望、富士経済、2010
- 25) Lungberg, N.; Bonini, C.; Bortolussi, F.; Boisson, C.; Heux, L., Cavailé, J.Y. Biomacromol 2005,6, 2732.
- 26) 矢野浩之, 材料 2008, 57, 310.



木粉はアカエゾマツ（中標津の国有林より提供）を使い、1 mm 径の大きさに砕き、メッシュ（P42-R80）で振るいにかけた。その後、アセトン／ベンゼン－エタノール（2:1, v/v）溶媒でソックスレー抽出したものを使用した。

## 2.2 各種試薬

TiO<sub>2</sub>（粒子径数 $\mu$ m、アナターゼ型）、PEO、リン酸水素二カリウム（K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>）、リン酸二水素カリウム（KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）、リン酸水素二ナトリウム（Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O）、硫酸マグネシウム（MgSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O）、塩化鉄 6 水和物（FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O）、塩化カルシウム（CaCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O）、硝酸アンモニウム（NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>）およびジエチルエーテルは和光純薬社より購入した。ナノ TiO<sub>2</sub>（粒子径< 25 nm、アナターゼ型）、各種粒径の ZnO、ML、MO および MLEN は Sigma-Aldrich 社より購入した。リン酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%）、コハク酸および炭酸カルシウムは関東化学社より購入した。その他の試薬は和光純薬社より購入した。

## 2.3 擬似酵素システムの作製方法

OCPC 修飾 TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/OCPC) : Fig. 16 に OCPC 修飾 TiO<sub>2</sub> 作製概略図を示す。60°C の 100ml のイオン交換水に 0.01mol の TiO<sub>2</sub>、0.01mol の H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> および 0.02mol のコハク酸を入れ懸濁液を作り、0.036mol の CaCO<sub>3</sub> を徐々に溶解させ、60°C のまま、6 時間反応させる。その後吸引濾過で生成物(OCPC-TiO<sub>2</sub>)、イオン交換水で洗浄、12h 真空乾燥して作製した<sup>2), 3)</sup>。

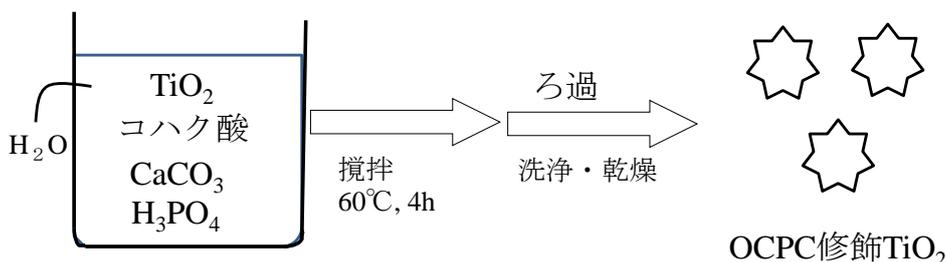


Fig. 16 OCPC修飾TiO<sub>2</sub>作製概略図

Shang ら<sup>4)</sup> の文献を参考にして、CuPc 修飾 TiO<sub>2</sub> および CuPc 修飾 ZnO (CuPc-TiO<sub>2</sub>、

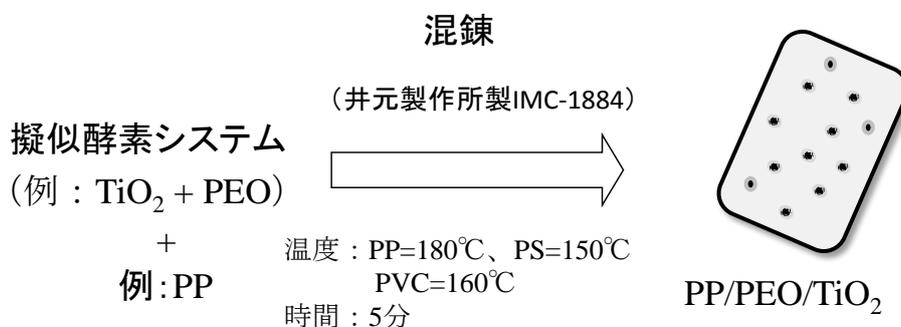


Fig. 17 混練型擬似酵素システムの添加法概略図

CuPc-ZnO) : ①液 60°C の 50 ml のエタノールに 0.2 g の TiO<sub>2</sub> を入れ懸濁液を作り 30 分攪拌、

②液  $\text{CuPc}$   $2.4 \times 10^{-4}$  mol/L のエタノール溶液を  $60^\circ\text{C}$  に保ち 30 分攪拌後、①液と②液を混ぜ合わせ 3 h 放置後、遠心分離にて分離して蒸留水で 3 回洗浄後、24h 真空乾燥して作製した。  
 $\text{CuPc-ZnO}$  は  $\text{TiO}_2$  部分を  $\text{ZnO}$  に代えて行った。

#### 2.4 擬似酵素システムの添加方法

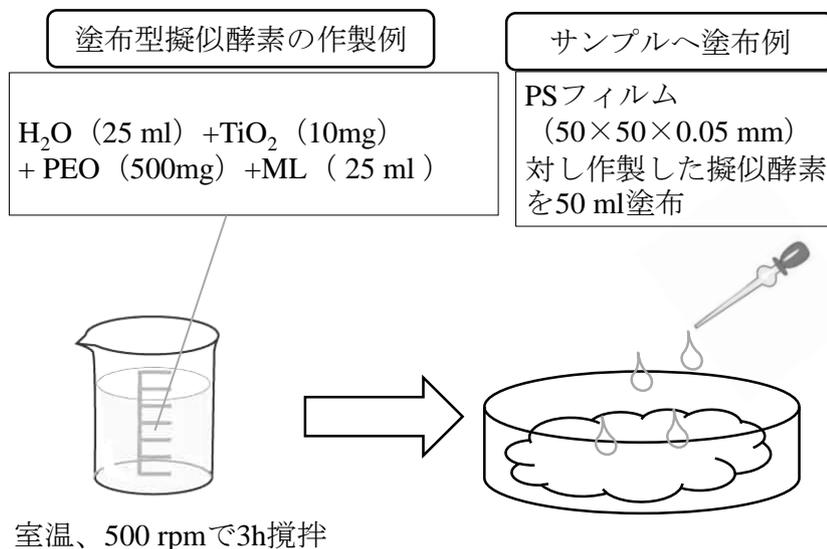


Fig. 18 塗布型擬似酵素システムの添加法概略図

Figs 17 と 18 に混練および塗布型擬似酵素システムの添加法概略図をそれぞれ示す。本研究における擬似酵素システムの添加は上記 2 つのいずれかの方法を使って行った。なお、塗布型で添加したサンプルは、光照射（光分解）後、各種測定の前にメタノール溶液に付けて十分に洗浄した。

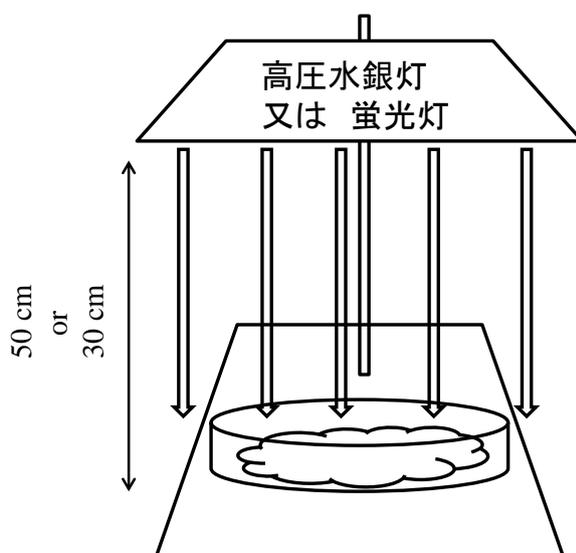


Fig. 19 サンプルの光照射方法の概略図

## 2.5 光照射方法

Fig. 19 に光照射方法を示す。混練および塗布型擬似酵素システム添加サンプルは高圧水銀灯 (Toshiba H-400P, 400 W, luminance value = 200 cd/cm<sup>2</sup>, 光源間距離 = 50 cm) および蛍光灯 (Yazawa Co., Ltd., CLED10012WH, photo flux density = 85  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>) という二つの光源で光照射を行って光分解した。なお、UV 照射は高圧水銀灯で可視光照射は蛍光灯照射でそれぞれ行った。

## 2.6 分析機器

分子量の変化はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC: SHIMADZU, Prominence GPC system) を使い、40 °C でクロロホルム溶媒の条件で測定した。

化学構造の変化はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR : 日本分光 FT/IR-660) を使い、積分回数 16 回、分解能 2 cm<sup>-1</sup>、測定レンジ 400-4000 cm<sup>-1</sup> の条件で測定した。さらに、表層のみ変化を測定する場合には、1 回反射測定装置 (ATR : 日本分光 PRO450-S) をアダプターとして装着して測定を行った。

より詳しい化学構造の情報を得る場合には、核磁気共鳴 (NMR : GEOL, EX-400 spectrometer) を使い、20 °C で重クロロホルムもしくは重ジメチルスルホキシド溶媒の条件で測定した。

微量および微細な化学構造の生成を捉える場合には、熱分解ガスクロマト質量分析測定装置 (Py-GC/MS : Frontier Labs., EGA/PY-3030D & SHIMADZU, GCMS-QP2010 PLUS) を使い、以下の条件で測定を行った。

サンプル量 : 100  $\mu$ g

熱分解条件 : 70 から 320 °C まで 20 °C /min の昇温速度で上げ、その後 2.5 分間 320 °C に保ち、その後 550 °C に上げて熱分解した。

ガスキャリア : ヘリウム 1.0 mL/min.

イオン化エネルギーおよびスキャンレンジ : 70 eV、 m/z=10 to 300

熱分析には、示差熱・重量同時測定装置 (DTG: SHIMADZU, DTG-6) および示差走査熱量計 (DSC: SHIMADZU, DSC-60Plus) を用い、サンプル量約 5 mg で測定を行った。

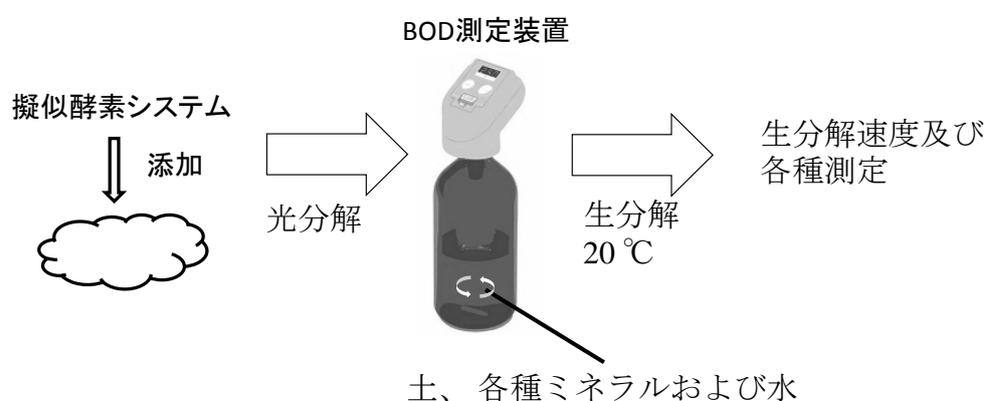


Fig. 20 サンプルの水中生分解の概略図

## 2.7 生分解実験

水中生分解法：概要図を Fig. 20 に示す。400ml のイオン交換水にリン酸二水素カリウム 87.2 mg、リン酸水素二カリウム 34.0 mg、リン酸水素二ナトリウム 13.4 mg、硫酸マグネシウム 9.2 mg、塩化鉄 6 水和物 0.16 mg、塩化カルシウム 14.4 mg、硝酸アンモニウム 4 mg および北見工大の花壇で採取した土 400 mg を溶かして水中生分解用の溶媒を作製した。擬似酵素システムにより光分解後、メタノール洗浄した約 100 mg の PP および PS(20mm×5mm×50μm)を溶媒伴にタイテック社製圧力センサー式生物化学的酸素要求量 (BOD) 測定器に投入 20°Cにて生物分解(攪拌 200rpm)を行った。BOD センサーにより発生する CO<sub>2</sub>発生量を毎日計測することで生分解速度 (灰化率) を以下の式より算出した。  
 灰化率=[(サンプルから生成した CO<sub>2</sub>の炭素量)－(未分解サンプルの生成 CO<sub>2</sub>の炭素量)]  
 ÷ (サンプルの全炭素量)

土中埋没生分解法：北見工大の花壇の土を植木鉢にとり、擬似酵素システムにより光分解後、メタノール洗浄した約 100 mg の PS (20mm×5mm×50μm) を埋没させ、20°Cに保ち生分解させた。

## 2.8 各種実験

擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック混合廃棄物の易分解および部分生分解化に関する研究として以下の 10 件の実験を行った。

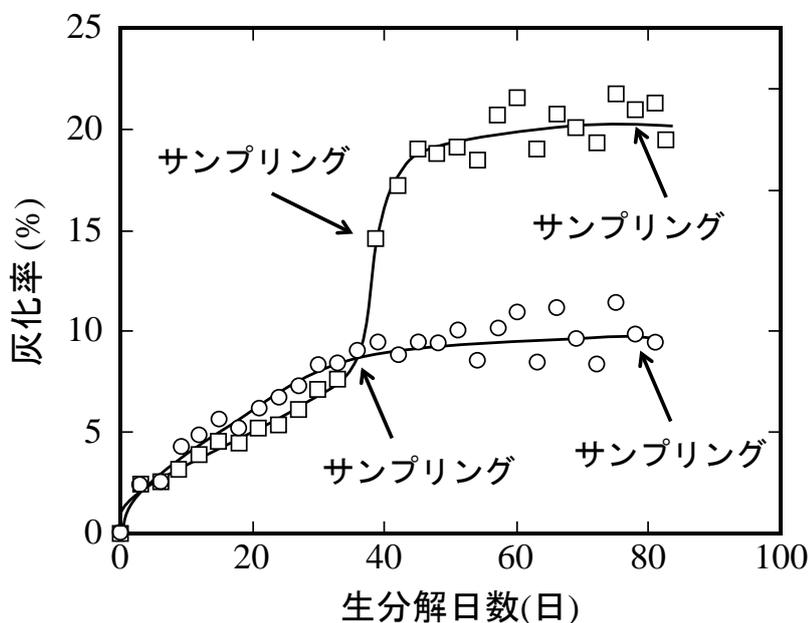


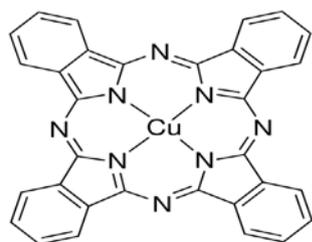
Fig. 21 生分解試験 (BOD試験) 時におけるサンプリング点

- 1) OCPC で修飾を施した TiO<sub>2</sub> を使った改良型擬似酵素システム含有、24 時間紫外線劣化した PP フィルム (20×5×0.05 mm、PP(90.0%)/TiO<sub>2</sub>(0.5%)/OCPC(1.5%)/PEO(8.0%)) の水

中生分解特性を調べ、OCPCの作用機構をNMRおよびPy-GC/MSを使って検討した。OCPCの働きの詳細を調べるために、各生分解時間(日)毎に分解水溶液をサンプリングした(Fig. 21)。サンプリングした水溶液を微生物ごとエーテル抽出して有機物成分を抽出した。得られた有機物はNMR分析およびPy-GC/MS測定を行って化学構造の同定を行った。

- 2) 汎用性を高めるために、塗布型擬似酵素システムの開発を分子量37万、厚さ0.05 mmのPSフィルム(50×50×0.05 mm)を用いて行った。塗布型擬似酵素(水50 ml、TiO<sub>2</sub> 10 mgおよびPEO 500 mg)およびML含有塗布型擬似酵素(水25 ml、ML 25 ml、TiO<sub>2</sub> 10 mgおよびPEO 500 mg)で光分解(紫外線照射)を行った。塗布方法はパスツールピペットによる擬似酵素溶液の滴下散布によって行った。分解性能の評価は、GPC装置による分子量測定を中心に行った。
- 3) 塗布型擬似酵素システムを用いて、FRPのポリマー部分(不飽和ポリエステル)の光分解(紫外線照射)を試みた。試料としては、不飽和ポリエステルを重合・合成してモデル試料として使った。光分解は1mm径に砕いた不飽和ポリエステル粒子(1g)で塗布型擬似酵素(水50 ml、TiO<sub>2</sub> 10 mgおよびPEO 500 mg)、ML含有塗布型擬似酵素(水25 ml、ML 25 ml、TiO<sub>2</sub> 10 mgおよびPEO 500 mg)で行った。分解性能の評価は、クロロホルムによるソックスレー抽出法に溶解度の変化およびNMR測定による溶解部の化学構造の同定により行った。

銅フタロシアニン(CuPc)



日光下での使用のため

長波長が利用できるように  
光触媒部分の改良  
(TiO<sub>2</sub>, ZnO)

Fig. 22 CuPcの化学構造と利用目的

- 4) 日光下でも高分解性能を示す塗布型長波長吸収擬似酵素システムの開発を分子量37万、厚さ0.05 mmのPSフィルム(50×50×0.05 mm)を用いて行った。長波長吸収擬似酵素は、Fig. 22に示す青色染料として知られているCuPcでTiO<sub>2</sub>を修飾し、PEOおよびMLを加え塗布型で使用した。擬似酵素システムは50 g-ethanol、0.1 mg-TiO<sub>2</sub> or -CuPc-TiO<sub>2</sub> および250 mg-PEOを60℃で30分間攪拌後、その混合液2 mlを取り第三成分である2 ml-MLと混ぜてサンプル表面に一様に塗布した。光分解は蛍光灯による可視光照射で行った。分解性能の評価は、GPC装置による分子量測定を中心に行った。さらに、MWNTを加えたPSフィルムを分解度指示材料として作製し、分解度とFig. 23に示す機構による

MWNT の電気伝導度の低下から処理現場で簡易に測定できる仕組みの構築を検討した。

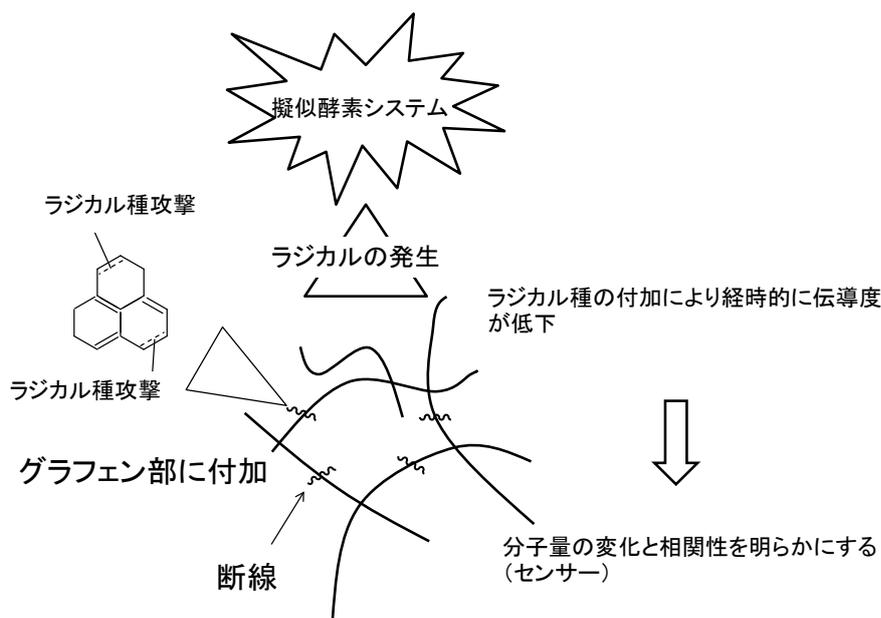


Fig. 23 ラジカル種攻撃によるMWNTの電気伝導度低下の機構図 (ラジカルセンサー化)

- 5) ML 含有塗布型擬似酵素システムの実使用に向けて、高活性だが自然に負荷をかける恐れがあるナノサイズ  $\text{TiO}_2$  の代わりに、光反応後に溶解するナノサイズナノ  $\text{ZnO}$  および  $\text{CuPc}$  で修飾した  $\text{ZnO}$  への代替を検討した。塗布量および塗布の仕方は、4)と同じであった。
- 6) Fig. 24 に示す様に、二重結合を分子内に二つ持つ ML の代わりに、一つ持つ MO または三つ持つリノレン酸 MLEN 含有塗布型擬似酵素システムを使い、PS の分解性能の比較を行った。

ML: 二重結合数 2



MO: 二重結合数 1



MLEN: 二重結合数 3



Fig. 24 ML、MOおよびMLENの化学構造と二重結合の含有数

7) 可視光型 ML 含有塗布型擬似酵素システムを用いて 144 時間可視光劣化した PS フィルム (20×5×0.05 mm、PS(53.6%)/CuPc-TiO<sub>2</sub> もしくは CuPc-ZnO(1.4×10<sup>-4</sup>%) /PEO(1%) /ML(45.4%)) の水中生分解特性を調べ、実用性を検討した。同時に同塗布型擬似酵素システムによる XPS の光分解性能を確認するために、HBCD 単独および HBCD を 10 % 含有させた PS フィルムの可視光分解を行った。塗布の方法は、HBCD 単独の場合、HBCD1.2g をシャーレ中に 1mm の厚さの相にして置き、4) で作製した可視光型擬似酵素システム混合溶液 (CuPc-TiO<sub>2</sub> を使用) を 1.5ml と第三成分である 1.5ml-ML を混合して表面に万遍なく塗布した。HBCD を 10 % 含有させた PS フィルムの場合、テトラヒドロフラン (THF) 溶液に PS および HBCD を入れて攪拌・溶解後、静沈して THF を室温下で完全に揮発させて厚さ 250μm のプレフィルムを作製した (キャスト法)。このプレフィルムを 150°C でプレス成形を行って 60×60×0.1mm フィルムに成形した。このフィルムを使って PS フィルムと同じ量、手順で塗布した。分解挙動は DSC 測定などを行って詳細に検討した。

8) 擬似酵素システムを用いてアカエゾマツ木粉および草本系リグニン粉末 (約 1mm 径、基本構造を Fig. 25 に示す。) の光分解 (紫外線照射) を行った。分解性能はソックスレー抽出および GPC 装置による分子量測定から調べ、分解機構を NMR 使って解明した。

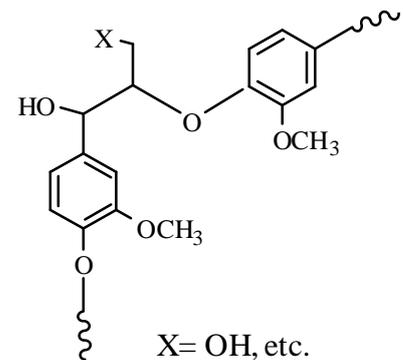


Fig. 25 リグニンの基本構造

9) 塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) を用いて PP フィルム (50×50×0.050 mm) の光分解 (紫外線照射) を行い、PP のオリゴマー化アップグレードリサイクルの可能性を検討した。PP に擬似酵素 (TiO<sub>2</sub>/PEO) を混練して作製した PP(91.5%)/TiO<sub>2</sub>(0.5%)/PEO(8%) を厚さ 0.05 mm のフィルム (50×50×0.05 mm) にプレス成形して使用した。リノール酸メチル (ML) をフィルム表面に塗布 (ML-ml/film-g≈1:1) し、光分解 (紫外線照射) を 12 時間行った後、ヘプタン抽出により PP オリゴマーを得た (収率約 10%、重量平均分子量 4 千、分子量分布 2.3)。PP オリゴマーは、Fig. 26 に示し回収スキームに従い、光分解後の PP からヘプタン溶媒を使ったソックスレー抽出により回収した。相容化剤能の評価は、PP にナノセルロース (MFC: ダイセル製セリッシュ KG-100) を混練して作製した複合材料 (PP=70%, MFC=30%) を使った。PP/ナノセルロース (MFC) 複合材料用相容化剤としての性能評価は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、吸水性、DSC 測定、球晶成長速度測定および力学試験により評価した。

10) 混練型三種類の塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO、TiO<sub>2</sub>/PEO/ML および TiO<sub>2</sub>/PEO/MO : TiO<sub>2</sub> 10 mg および PEO 500 mg 水 25 ml、ML 25 ml) を用いて熱プレス成形により作製した PVC フィルム (50×50×0.10 mm) の光分解 (紫外線照射) を行い、ク

クロロホルム溶媒を使ったソックスレー抽出により回収部を GPC および NMR を用いて分析を行った。また TiO<sub>2</sub>/PEO にクエン酸を加えて粉末 PVC の光分解（紫外線照射）を行い、ポリビニルアルコール（PVA）への転換効率の向上を試みた。

汎用性をより高める目的のため、PVC 用の塗布型擬似酵素システムの開発を行った。改良型の擬似酵素システムは TiO<sub>2</sub> : 20mg/PEO : 1g/クエン酸 : 20mg または 200mg を H<sub>2</sub>O:100g にそれぞれ入れ、攪拌させて擬似酵素を作製した。PVC 粉末 1g に作製した擬似酵素をそれぞれ 10g、20g、50g 塗布させ、高圧水銀灯を 24 時間照射させた。熱クロロホルム抽出をし、可溶部を NMR 測定、GPC 測定を行った。

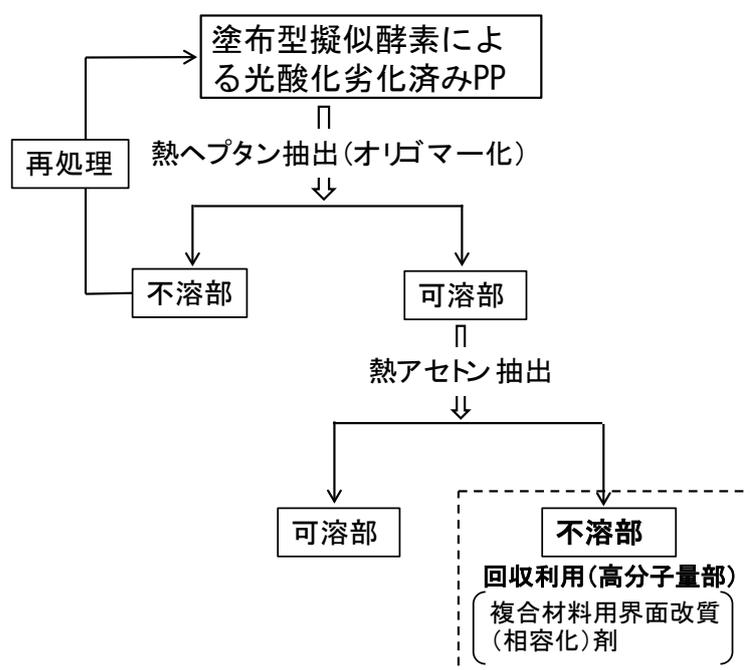


Fig. 26 PPオリゴマー回収スキーム

## 2.9 参考文献

- 1) K. Miyazaki, H. Nakatani, Polym. Degrad. Stab., Vol. 94, p. 2114(2009)
- 2) A. Nakahara, S. Aoki, K. Sakamoto, S. Yamaguchi, J. Mater. Sci. Mater. Med., Vol. 12, p. 793(2001)
- 3) H. Monma, M. Goto, J. Inclusion. Phenomena., Vol. 2, p. 127(1984)
- 4) J. Shang, M. Chai, Y. Zhu, Environ. Sci. Technol., Vol. 37, p. 4494(2003)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 OCPCで表面修飾を施したTiO<sub>2</sub>を使った改良型擬似酵素システムによるPPフィルムの中水生分解特性

PPの劣化は自動酸化劣化と呼ばれる機構で進行する (Fig. 27)。この自動酸化劣化は熱および光などによりアルキルラジカル (R·) が生成することで開始する<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>。生成したR·は酸素と反応し、ペルオキシラジカル (ROO·) になり、主鎖から水素を引き抜いてヒドロペルオキシド (ROOH) が生成する。このヒドロペルオキシドは熱、光などの

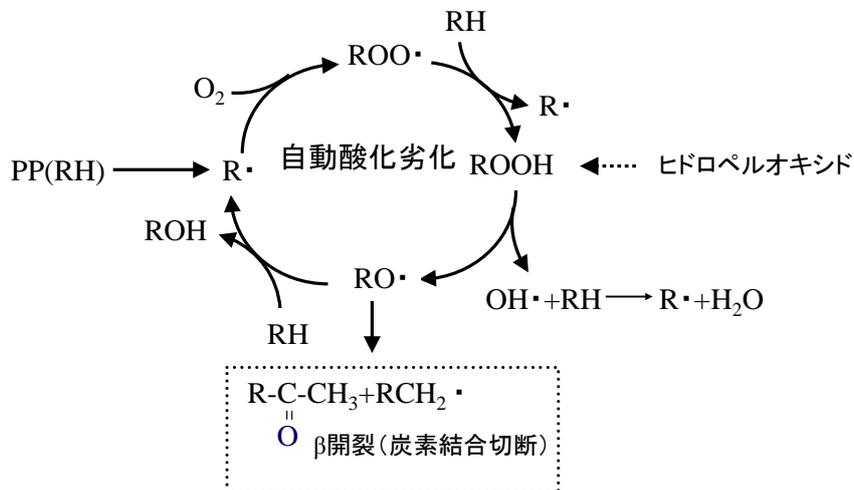


Fig. 27 PPの自動酸化劣化の各反応機構

作用によって分解 (自動酸化劣化の律速段階)、アルコキシラジカル (RO·) となる。その後、β開裂により炭素結合 (主鎖) の切断が起こる。同時にカルボニル基などの酸素を持った官能基ならびにR·が生成される。そして再生成したR·が同じ反応サイクルを何度も繰り返しながら分子量を低下させていく。自動酸化劣化反応は自然界でありふれた反応であるということである。人間をはじめとする生物の体内でも起こっている反応である。当然、自動酸化劣化反応を積極的に利用している生物も存在している。その例として白色腐朽菌によるリグニンの分解が挙げられる。

白色腐朽菌によるリグニンの分解では、複数の酵素が組み合わさることでヒドロペルオキシド化合物を発生、効率良く分解させることで各種ラジカル種を発生、架橋型高分子である難分解性のリグニン部分分解を可能にしている<sup>3)</sup>。自動酸化による炭素-炭素結合の切断 (分子鎖切断) 反応は、リグニン部分分解における3つの分解反応の一つであるC-C結合開裂に使われている。自然界では、プラスチックの安定性を脅かす自動酸化劣化は分解に使われている反応でもある。特筆すべき点は、ラジカル反応開始剤・促進剤の両方を巧みに使い自動酸化劣化反応を行っている点である。我々は、白色腐朽菌をまね (バイオミメティクス)、ラジカル反応開始剤・促進剤の両方の性能を持つPP用の新規Oxo-biodegradable化促進剤の開発を行った。

ラジカル反応開始剤・促進剤の両方の性能を持たるために、光触媒であるTiO<sub>2</sub>にPEOを組み合わせた。PEOは光劣化するとFig. 28に示すように<sup>4)</sup>、<sup>5)</sup>、エステル、酸、アルデヒド、H<sub>2</sub>O生成する。再生産されたH<sub>2</sub>OによりOHラジカルが再び生成し同じ反応が繰り返される。すなわちラジカル反応開始はPEOが無くなるまで繰り返す理想的なラジカル反応開始剤となる。同じく再生産される酸とアルデヒド酸はヒドロペルオキシド分解の触媒にな

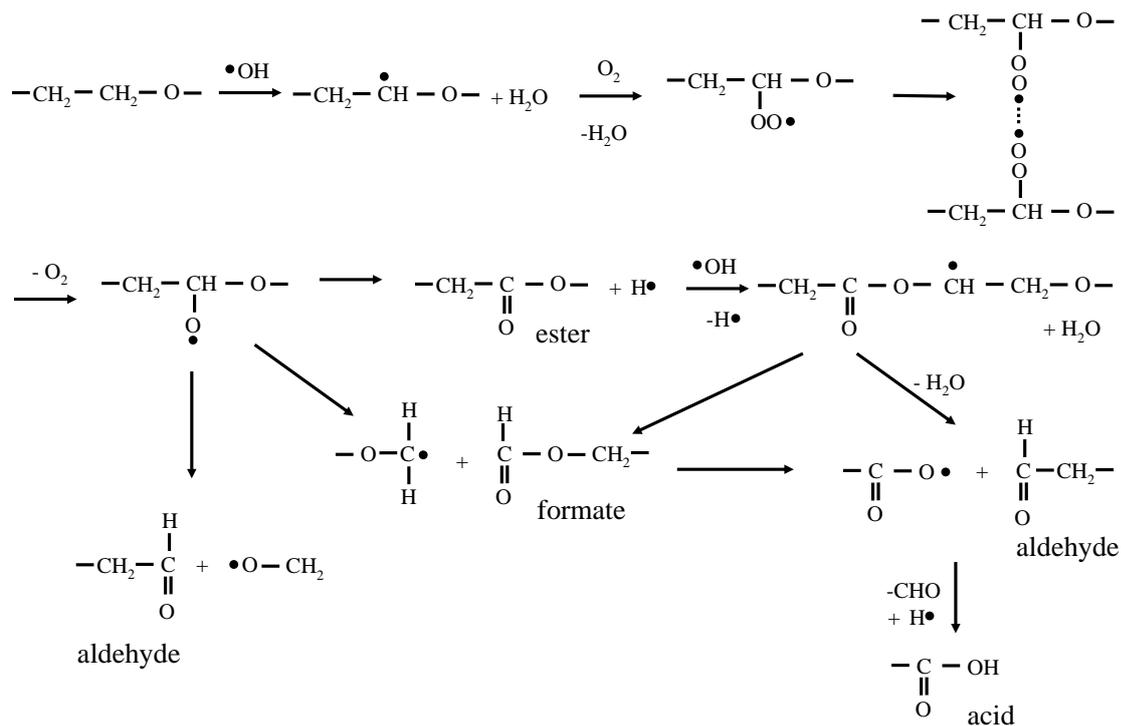


Fig. 28 PEOの光分解生成物

るために、ラジカル反応促進剤として働く。狙い通り、白色腐朽菌を模倣した“擬似酵素システム”と呼ぶにふさわしい Oxo-biodegradable 化促進剤の開発に成功した。光分解速度は単純な TiO<sub>2</sub>混合に比べ約 30 倍まで加速した<sup>4)</sup>。加えて、OCPC で TiO<sub>2</sub>表面を修飾した改良型の擬似酵素システムでは、土中埋設試験においてバイオフィルムの作製が観測できるほど生分解性を向上させることにも成功した<sup>5)</sup>。

PP の生分解化には、OCPC で表面修飾を施した TiO<sub>2</sub>を使った改良型擬似酵素システムの方が優れていた。改良型の擬似酵素型光触媒システムを混練し、光劣化後、土中埋設法により生分解化させた PP 表面の電子顕微鏡写真 (SEM) を Fig. 29 に示す。表面に微生物によるバイオフィルムの形成が確認でき、また、分光学的な測定からも生分解化が起きていることが確認された。TiO<sub>2</sub>/PEO 擬似酵素システムおよびその改良型の Oxo-biodegradable 化促進剤として

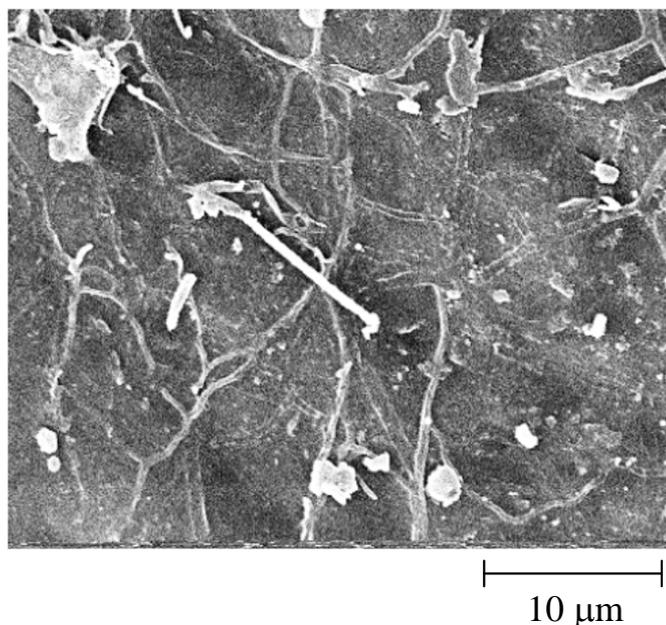


Fig. 29 改良型擬似酵素システムを使った光分解後・土中埋設試験後のPP表面 (45日土中埋設試験後)

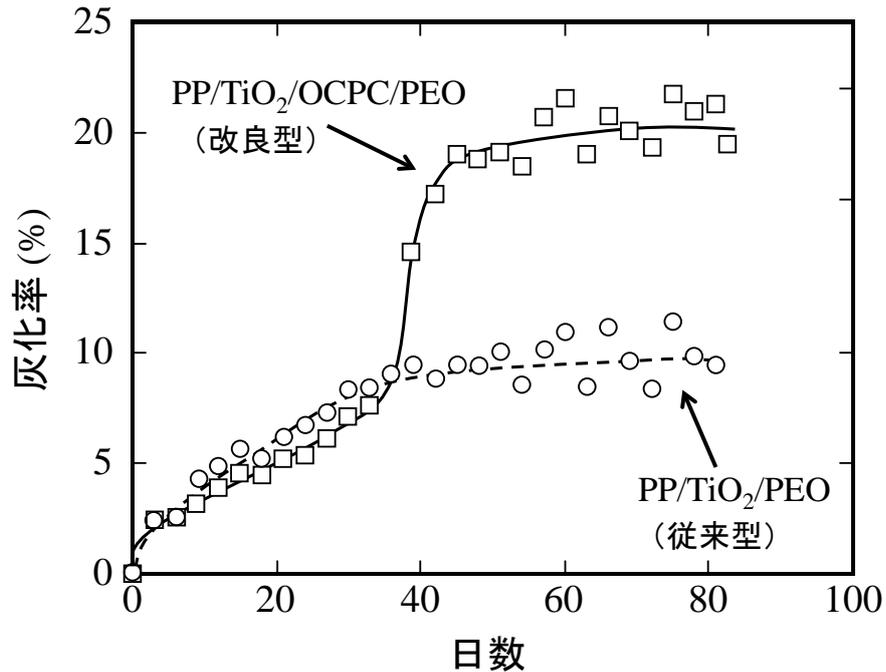


Fig. 30 擬似酵素システムにより生分解性が活性化されたPPの生分解挙動 (BOD試験)

の性能比較を行った。具体的な数値としての性能比較を行うために、光分解（光酸化劣化、紫外線照射 24 時間）後、生分解率の測定を生物化学的酸素要求量（BOD）法による灰化率（二酸化炭素から算出）の測定を行った<sup>6)</sup>。この測定により PP が微生物の代謝により灰化した（二酸化炭素）割合から生分解挙動を数値的に評価できる。Fig. 30 に示すように、生物劣化 80 日で擬似酵素型光触媒システムは 10%、改良型では 20% まで灰化するかわち代謝（生分解）され、改良型が優れているのが一目瞭然であった。

改良型において観測された生分解 80 日後での PP フィルムの形状は、20×5 mm から 40 □m 角ほどの小片まで分解された (Fig. 31)。市販されているふすまなどを加えた半生分解性ポリエチレンなどが水中で生分解されると、ふすま部のみ分解されポリエチレンの大きな破片が残る。その結果、この残余した破片で水生生物が傷つけられるケースが報告されている。

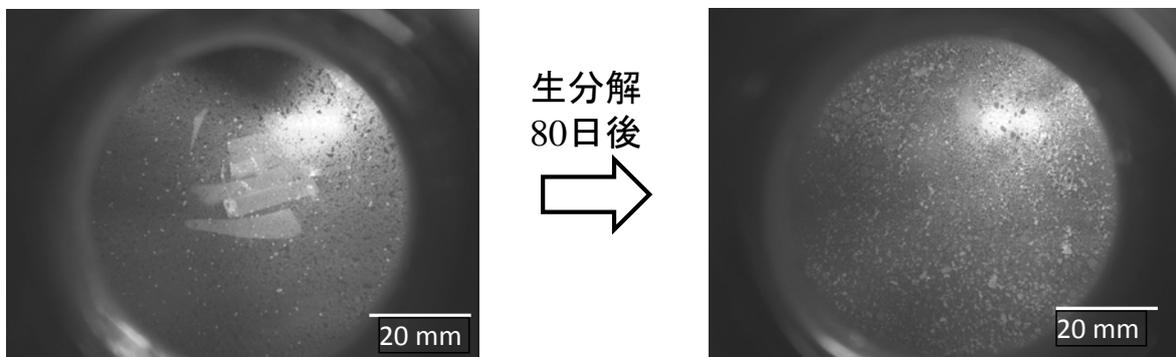


Fig. 31 改良型擬似酵素システムにより誘起された生分解前後の PP フィルムの形状変化

本擬似酵素システムによる生分解化では、そのような恐れはなさそうである。

Fig. 32 に従来型擬似酵素システムを用いた、PP/TiO<sub>2</sub>/PEO サンプルの生分解 80 日後の溶液抽出部の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。また比較のために、改良型の PP/TiO<sub>2</sub>/OCPC/PEO サンプルの 80 日後の溶液抽出部スペクトルも Fig. 33 に併せて示す。従来型のサンプルでは、メチルエステル化合物 (I) の存在が同定された。このメチルエステル化合物はアルカンの嫌気的な生分解で副生される化合物であり、従来型のサンプルの生分解は効率の悪い嫌気的な反応で進行していることが分かる。一方、従来型のサンプルでは、Fig. 33 に示すように (II) ~ (IV) の構造の化合物のピークが見られた。なお、これらの構造の化合物は、Fig. 34 に示すように MS スペクトルと併せて同定を行った。(II) ~ (IV) の化合物はアルカンの好気的な分解で見られる化合物であった。

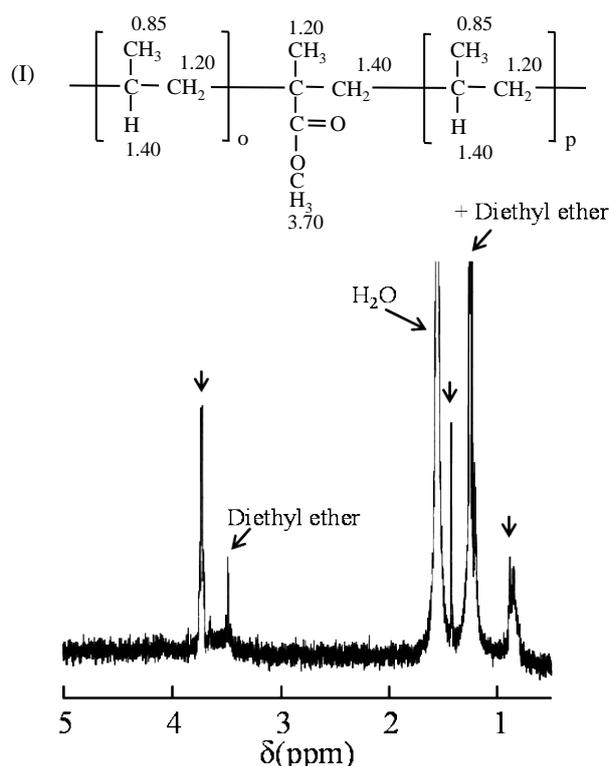


Fig. 32 PP/PEO/TiO<sub>2</sub> サンプルの生分解 80 日後の水溶液抽出部の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

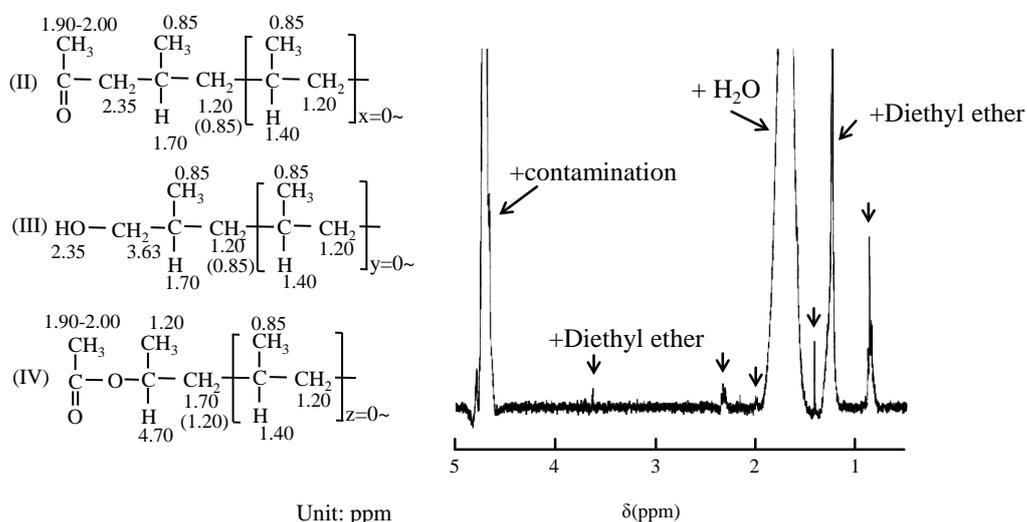


Fig. 33 PP/TiO<sub>2</sub>/OCPC/PEO サンプルの生分解 80 日後の水溶液抽出部の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

改良型サンプルの 20 日後の溶液抽出部では、メチルエステル化合物の存在が確認された。この挙動は、生分解初期には、従来型と同様に嫌気的な分解反応で進むことを示している。生分解率のジャンピングが観測された生分解 40 日後の水溶液抽出部の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを Fig. 35 に示す。好気的な生体反応で生成される酢酸が確認できる。また、コハク酸の存

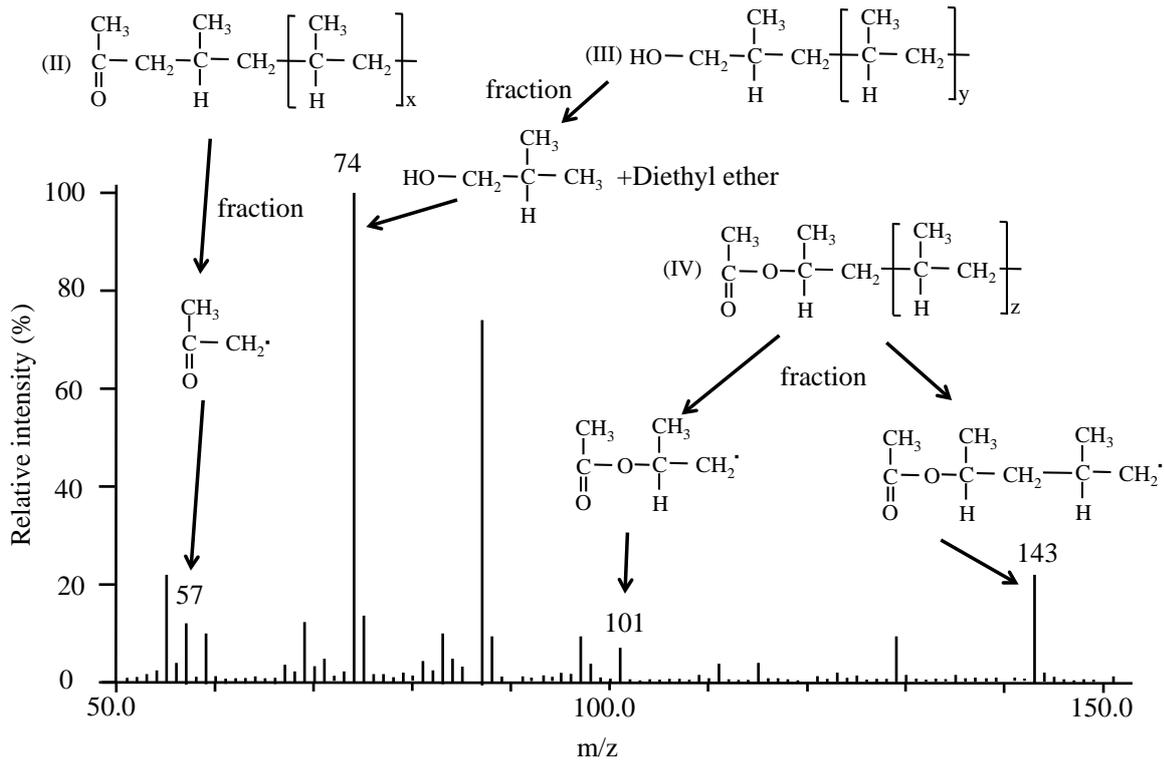


Fig. 34 PP/TiO<sub>2</sub>/OCPC/PEOサンプルの生分解80日後の水溶液抽出部のMS スペクトル

在も確認できる。コハク酸はOCPCより溶出されたものと推定される。灰化率の大幅な増加は、このコハク酸が水溶液中に溶け出し始め、それにより微生物の代謝が活性化されたためであると考えている (Fig. 36)。従来型では、嫌氣的分解が主である。改良型も初期には、効率の悪い嫌氣的分解である。そのため、生分解率10%までしか上がらなかった。しかしながら、生分解が進むにつれて、内分に混練したOCPC修飾TiO<sub>2</sub>が表面に露出して行く。水に直接触れるため、OCPCが溶け出し、内包していたコハク酸が水中に放出される。コハク酸は Fig. 37 に示すように、

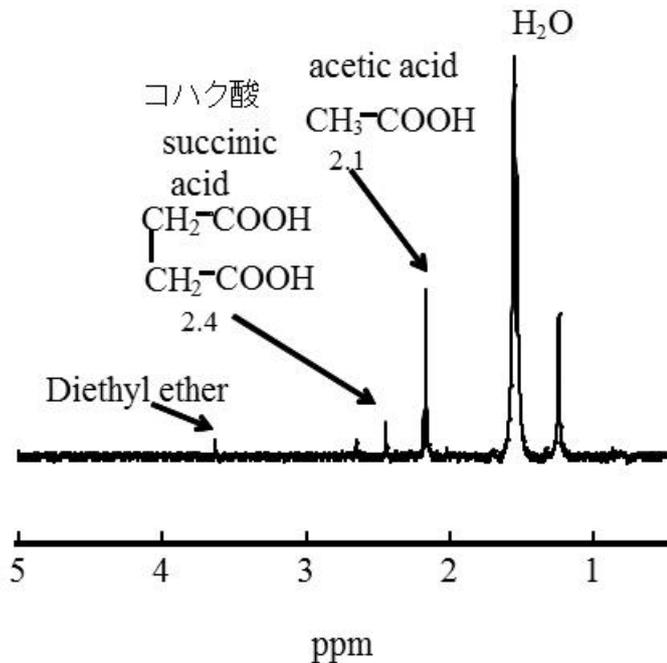


Fig. 35 改良型擬似酵素型光触媒システム含有PPの生分解40日後の水溶液抽出部の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

生体活動に必須なアデノシン三リン酸 (ATP) を生み出す反応回路である。また CO<sub>2</sub>

を生み出す回路でもある。コハク酸の存在は、栄養不足下にある BOD 試験下で微生物を活

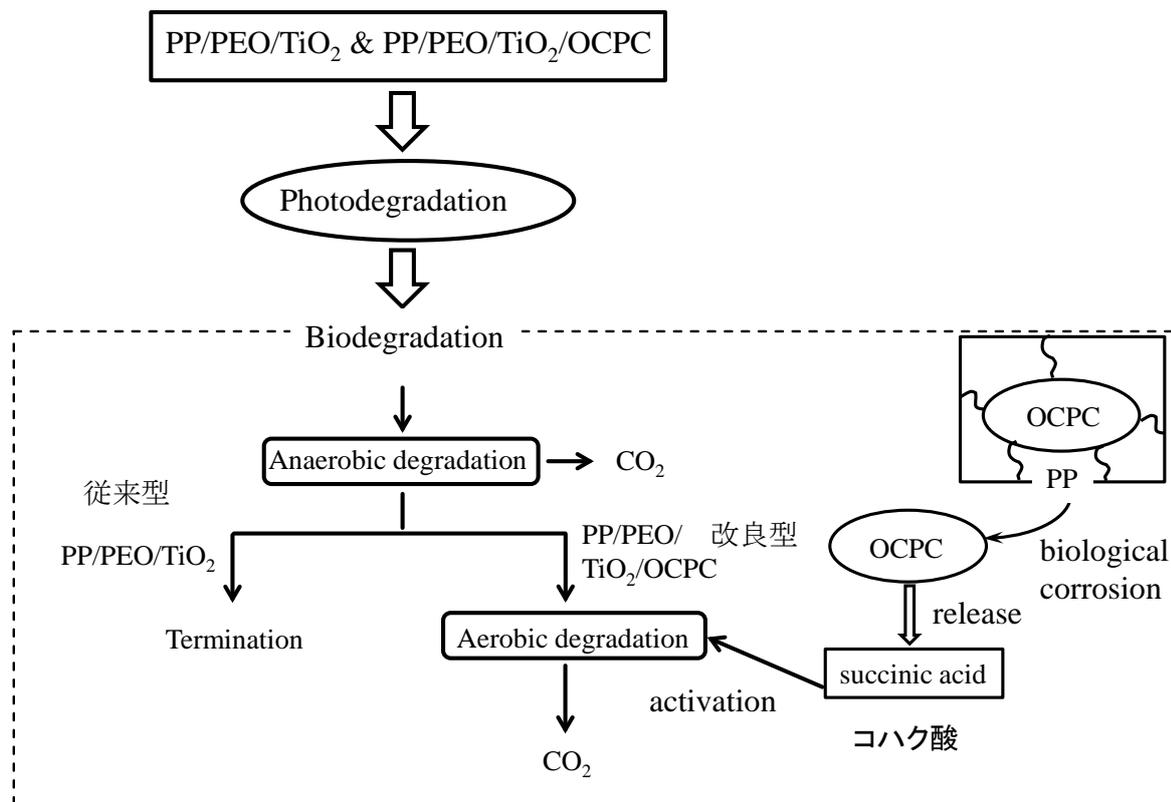


Fig. 36 従来および改良型疑似酵素システムによるPPの生分解機構

性化させたのではないかと推定している。事実、試料表面に存在し、生分解に関与していたと思われる放線菌の成長が SEM 写真から観測でき、コハク酸による活性化が起こったという推定を支持する結果を得ている。我々は、改良型による生分解性の向上は OCPC 中のコハク酸のよるものと結論付けた。

### 3.2 塗布型疑似酵素システムの開発

塗布型疑似酵素による光分解に用いた市販品 PS (重量分子量 (Mw) =  $3.7 \times 10^5$ ) の分子量曲線を Fig. 38 に示す。分子量が 1 万以上の高分子領域に大きな (主ピーク) と 1 万以下の低分子量域に小さな (副ピーク) の二つのピークがあることが分かる。それぞれのピーク Mw およびの分子量分布 (Mw/Mn) は、 $3.7 \times 10^5$ 、3.0 と  $1.3 \times 10^3$ 、1.2 であった。この試料を使い  $50 \times 50 \times 0.05$  mm のフィルム状に成形

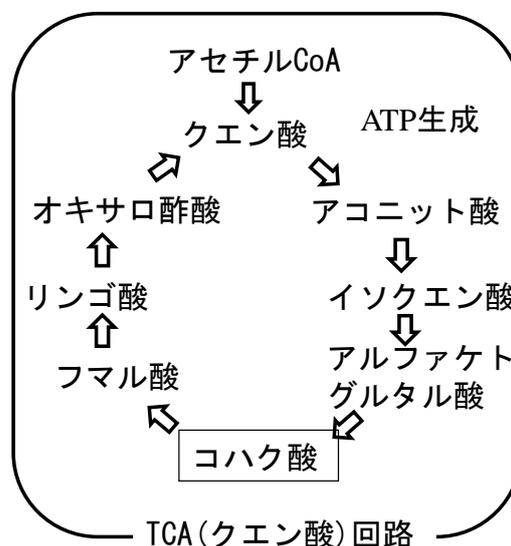


Fig. 37 TCA (クエン酸) 回路の概略図

し、水 50 ml、TiO<sub>2</sub> 10 mg および PEO 500 mg の従来型擬似酵素システムを溶液状にして PS フィルム表面に塗布し、室温乾燥後、紫外線照射を行った。

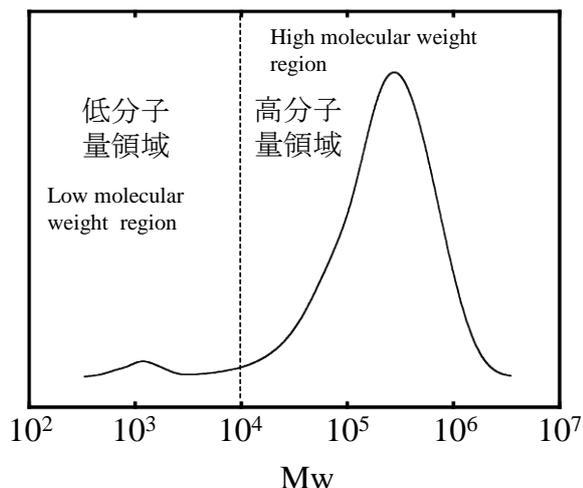


Fig. 38 PSフィルムの分子量曲線

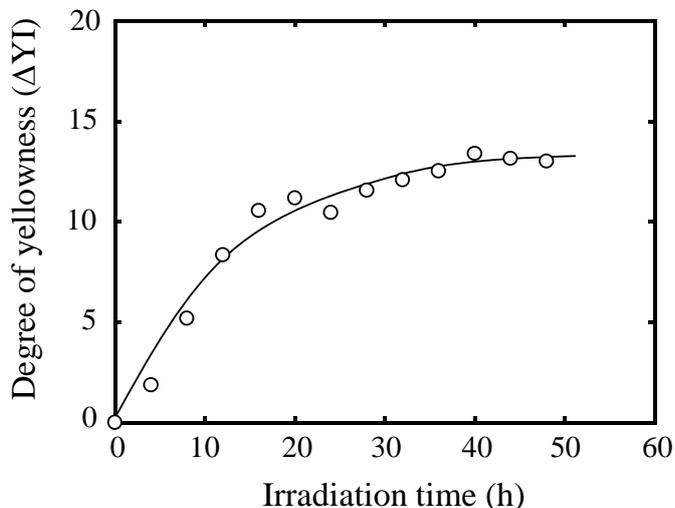


Fig. 39 従来型擬似酵素システムの塗布によって光分解されたPSフィルム黄変度 (ΔYI) の照射時間依存性

Fig. 39 に黄変度の照射時間依存性を示す。照射時間 24 h まで黄変度は上昇し、それ以降の照射時間ではほぼ一定の値となった。黄変の原因となる化合物は光劣化により生じた共役二重結合化合物である<sup>7)</sup>。

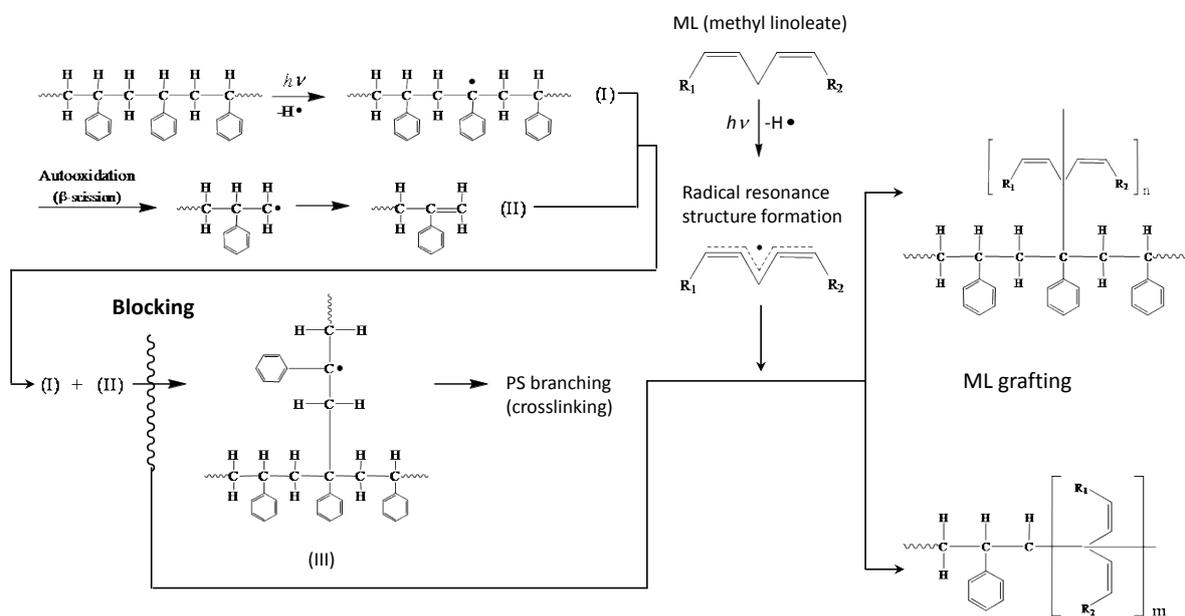


Fig. 40 MLによるPS架橋構造の抑制反応機構

Fig. 40 に示すように、二重結合化合物 (Fig. 40 の (II) 参照) の生成は、塗布型擬似酵素システムによる分子鎖の切断により生成したラジカル種 (Fig. 40 の (I) 参照) と反応し、架橋体 (Fig. 40 の (III) 参照) を生成する。反応によるラジカル種の内部への拡散が阻害され、さらには、この架橋体が表面層を形成し、物理的にラジカル種の内部拡散を阻害する。

これらの阻害機構は、協奏的に働き、塗布型擬似酵素システムによる光分解を行う上で大きな問題となった。そこで、第三成分として、リノール酸メチル (ML) の添加を試みた。ML は Fig. 40 に示すように、アリル水素 (二重結合に結合している炭素原子についている水素原子) を有している。そのため、光によりラジカルが生成し易く、かつ生成したラジカルが共鳴構造により安定化するため、脂質酸化におけるラジカル源として広く用いられている<sup>8) - 10)</sup>。発生した ML ラジカルは分子量が低いために運動性が高く、塗布型擬似酵素システムによる光分解時の PS 主鎖切断により生成する高分子量ラジカルの代わりに PS 共役二重結合化合物と反応する。結果として、Fig. 40 に示すように、架橋体の生成をブロックする。さらに、ML ラジカルはその高い運動性とその親油性構造により PS 内部にも拡散し易く、分解反応の伝達物質として適している。

Fig. 41 と 42 に擬似酵素システム無し、従来型擬似酵素システムおよび ML 含有改良型擬似酵素システム (水 25 ml、ML 25 ml、TiO<sub>2</sub> 10 mg および PEO 500 mg) を塗布した PS フィルムの 4h 紫外線照射後 (日光照射量 0.5~1 ヶ月相当) の微分および積分分子量分布曲線を示す。擬似酵素システムおよび従来型擬似酵素システム塗布 PS では、架橋体生成が原因と思われる若干の分子量の増大が観測された。他方、ML 含有改良型擬似酵素システム塗布 PS では、分子量の増大は観測されず、Fig. 41 に示すように、代わりに、低分子量の副ピークの増大が観測された。Fig. 42 の積分分子量曲線から、

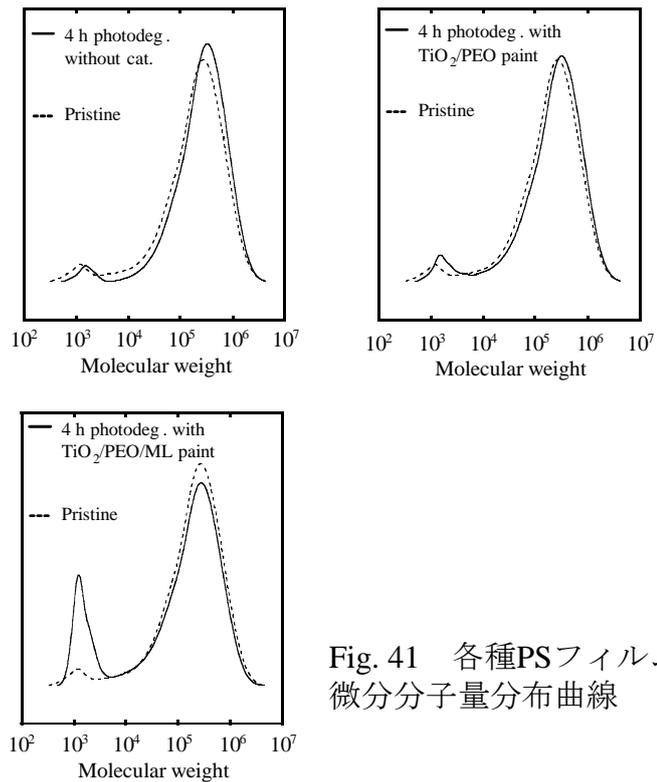


Fig. 41 各種PSフィルムの微分分子量分布曲線

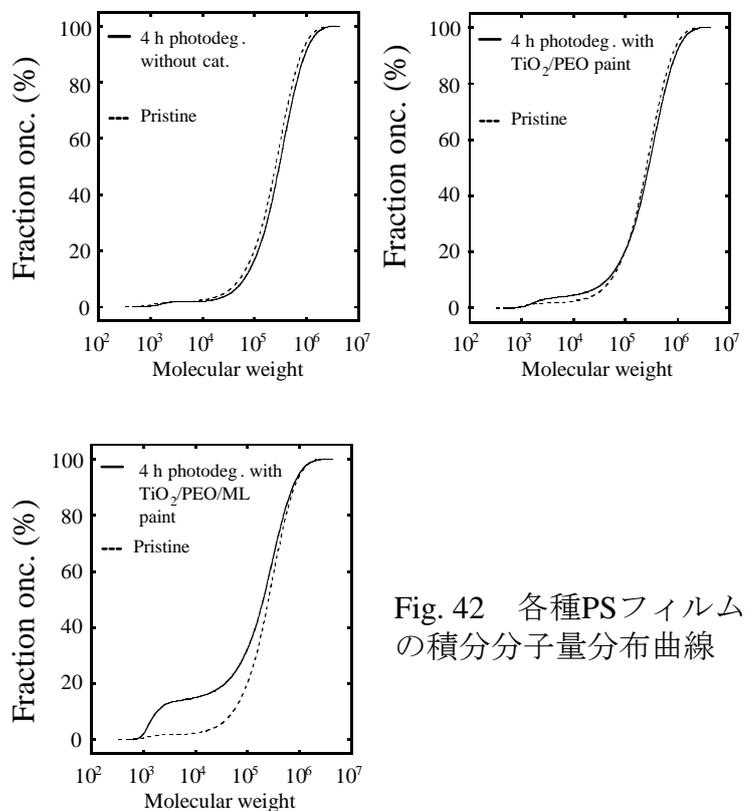


Fig. 42 各種PSフィルムの積分分子量分布曲線

分子量が 1 万以下の低分子量の割合は、原料の PS で

2.5%、照射後の PS で 2.0%、従来型擬似酵素システム塗布照射後 PS で 4.5% および ML 含有改良型擬似酵素システム塗布照射後 PS で 15.1%であり、光分解促進における ML の添加効果は明らかであった。

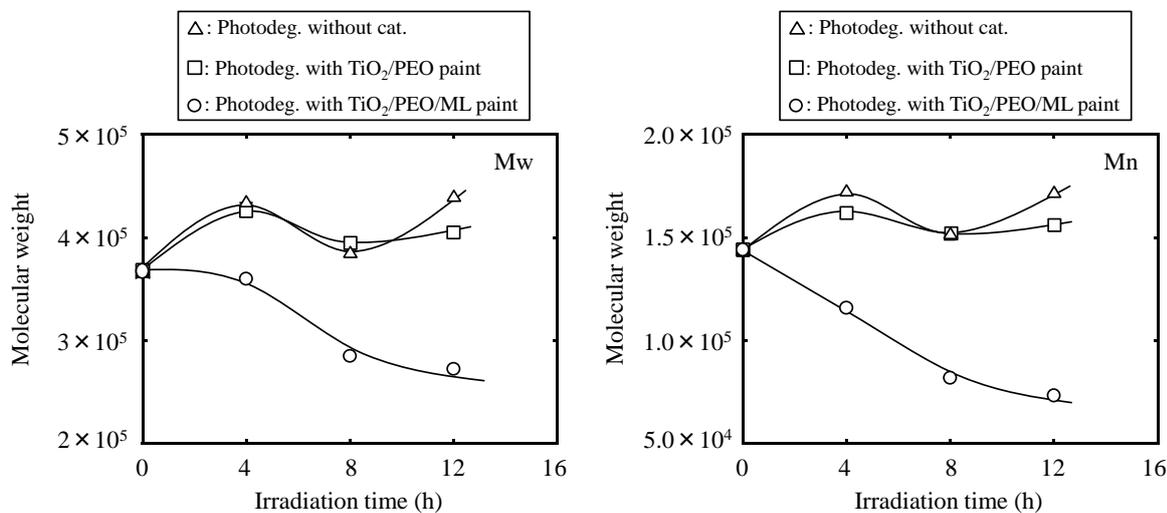


Fig. 43 主ピーク領域の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の照射時間依存性

Fig. 43 に照射後の PS、従来型擬似酵素システム塗布 PS および ML 含有改良型擬似酵素システム塗布 PS の Mw と Mn の照射時間依存性を示す。PS と従来型擬似酵素システム塗布 PS では、これらの値は照射時間に対して増減を繰り返している。これらの挙動は、PS の架橋体生成とその分解が同時に起きていることを示している。表層で生成した架橋相が分解され、新たな表面で分解が始まるが (Mw と Mn の値減少)、また同時に架橋相が生成する (Mw と Mn の値増加)。フィルム内部に向かってこれらの過程が繰り返されるため、Mw と Mn の値が増減を繰り返す結果となり、分解速度は著しく低下し、生分解可能な低分子量成分の生成速度が低下する。対照的に、ML 含有改良型塗布 PS では、これらのような増減挙動を示さず、照射時間と共に Mw と Mn の値は減少している。これらの結果から ML の存在は、Fig. 40 に示した抑制機構が予想通り働き、PS の架橋体生成をブロックしていることが分かった。

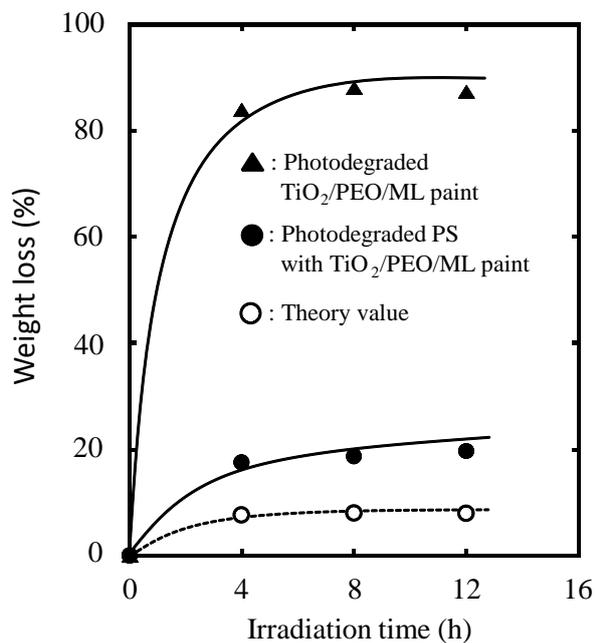


Fig. 44 ML含有改良型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML)、塗布 PS および理論値における重量減少率の照射時間依存性

Fig. 44 に ML 含有改良型擬似酵素システム、塗布 PS および理論値における重量減少率の照射時間依存性を示す。なお、理論値は以下の式により算出した。

$$\text{Theory value (\%)} = 100 \times [1 - (1 + 0.1 \times (1 - X/100)) / 1.1]$$

X= weight loss (%) of the photodegraded TiO<sub>2</sub>/PEO/ML paint

PEO/ML 成分は、PS 表面上で、TiO<sub>2</sub>により光触媒的に分解する。それにより、PS 分解のためのラジカル種（開始剤）や酸およびアルデヒド化合物（促進剤）が生成する。PEO/ML 成分の照射 4h 後の重量減少率は 84%である。PS 分解時には、表面から大気中に大部分が蒸発していると思われる。しかしながら、一部は確実に PS フィルム内に拡散し、PS 分解の開始剤や促進剤として働いている。4h、8h および 12h の各照射時間に分解した PS の重量損失は、それぞれ 17.6%、18.8%および 19.7% であった。これらの値から PEO/ML 成分部の重量損失を引くと PS の正味の分解による重量損失となる。それらの値は、4h、8h および 12h の各照射時間でそれぞれ 9.9%、10.7% および 11.7% であった。正味の重量損失は、照射時間と共に増加しており、改良型擬似酵素システムで PS の一部が分解気化していることが分かった。照射時間と共に値が上昇していることから、分解気化は光触媒的に進行していることが示唆された。

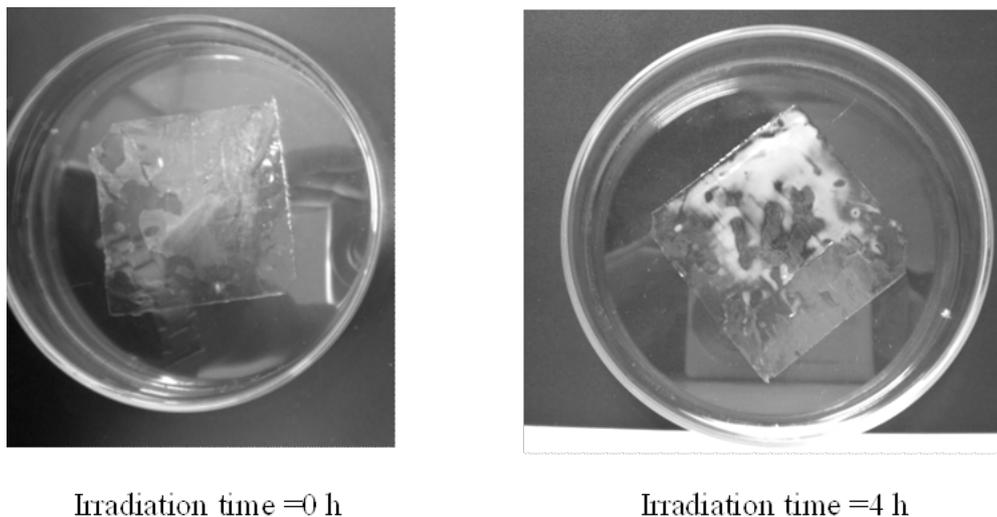


Fig. 45 ML含有改良型擬似酵素システム塗布PSフィルムの光分解前後の写真

Fig. 45 に ML 含有改良型擬似酵素システム塗布 PS フィルムの光分解前後の写真を示す。光分解前では、塗布した PS フィルムは透明であるが、4h 分解後は部分的に白化している。この白化部を光学顕微鏡で観察した所、白化部は気泡でなく連続相であることが分かった。この白化相は ML が PS 部にグラフト重合している部分であり、PS マトリックスから相分離した相（PS マトリックス相と光の屈折率が異なるため白化している）と思われる。

Fig. 43 や 44 が示すように、ML 含有改良型擬似酵素システムを塗布した PS の分解速度は、照射時間 12h 以上では、かなり低下している。例えば、照射時間 48h における Mw と Mn

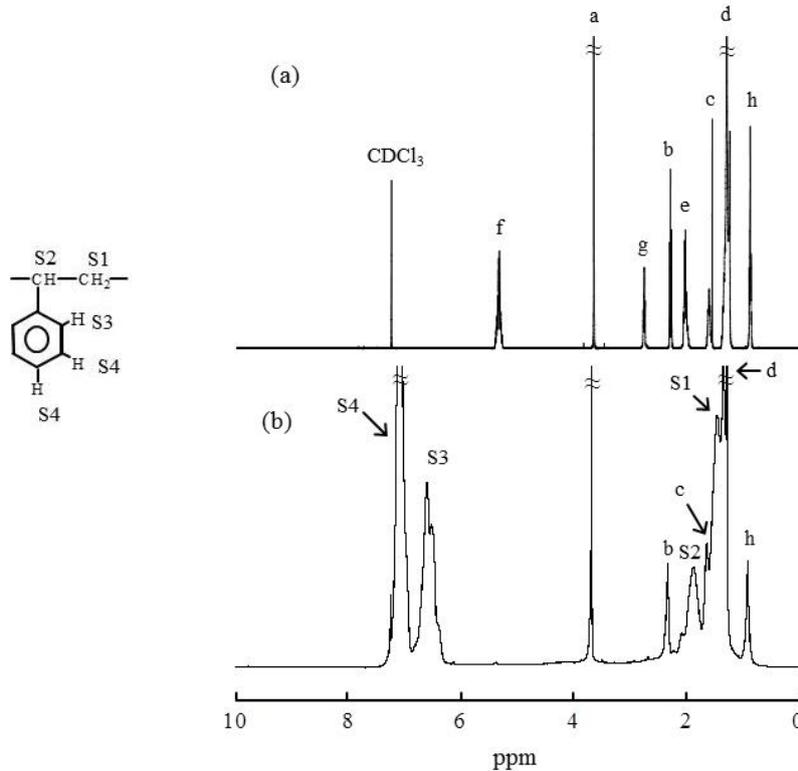
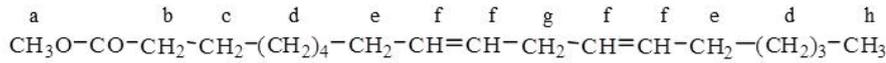


Fig. 46 MLとML含有改良型擬似酵素システム塗布PSフィルムの48h光分解後の<sup>1</sup>H-NMR スペクトル

の値は、それぞれ  $6.3 \times 10^4$  と  $2.3 \times 10^5$  であり、照射時間 12h から 48h までの減少率は、両方とも 15% にしか過ぎなかった。分解速度の低下は ML の残留量と関係があると思われる。Fig. 46 に ML と ML 含有改良型擬似酵素システム塗布 PS フィルムの 48h 光分解後の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。光分解後の塗布 PS スペクトルには ML 由来のピークが見て取れる。しかしながら、ビニル基(化学シフト  $\delta$ : 5.5 - 5.2 ppm)とアリル基(化学シフト  $\delta$ : 2.8 - 2.6 and 2.1 - 1.9 ppm)由来のプロトン (H) ピークは観測できなかった。これらの挙動は ML の二重結合部が酸化により消失したことを意味し、結果として PS 架橋体生成をブロックする能力も同時に失ったことを意味している。光分解速度は ML の残留量に非常に依存しているといえよう。

Fig. 47 に厚みの異なる ML 含有改良型擬似酵素システム塗布 PS フィルムの Mw、Mn および低分子量フラクションの照射時間依存性を示す。0.1 mm PS フィルムの Mw と Mn の減少速度は 0.05 mm のフィルムのそれらよりかなり遅い。特に異なる挙動としては、照射時間 4h の 0.1 mm フィルムの Mw と Mn の値が、未照射時より、若干増加しており、架橋体の生成が示唆される点である。ML の量が足りずに、架橋反応のブロック効果が現れ難いようであった。低分子量フラクションの量も 0.05 mm のフィルムのものよりかなり少なかった。0.05 mm と 0.1 mm フィルムの間で、単位表面積あたりの塗布量は同じであったが、分解挙動は

大きく異なっていた。ML ラジカルの拡散による到達距離は、極端にフィルムの厚みの影響を受けるため、これらの挙動の違いが生じたものと思われる。

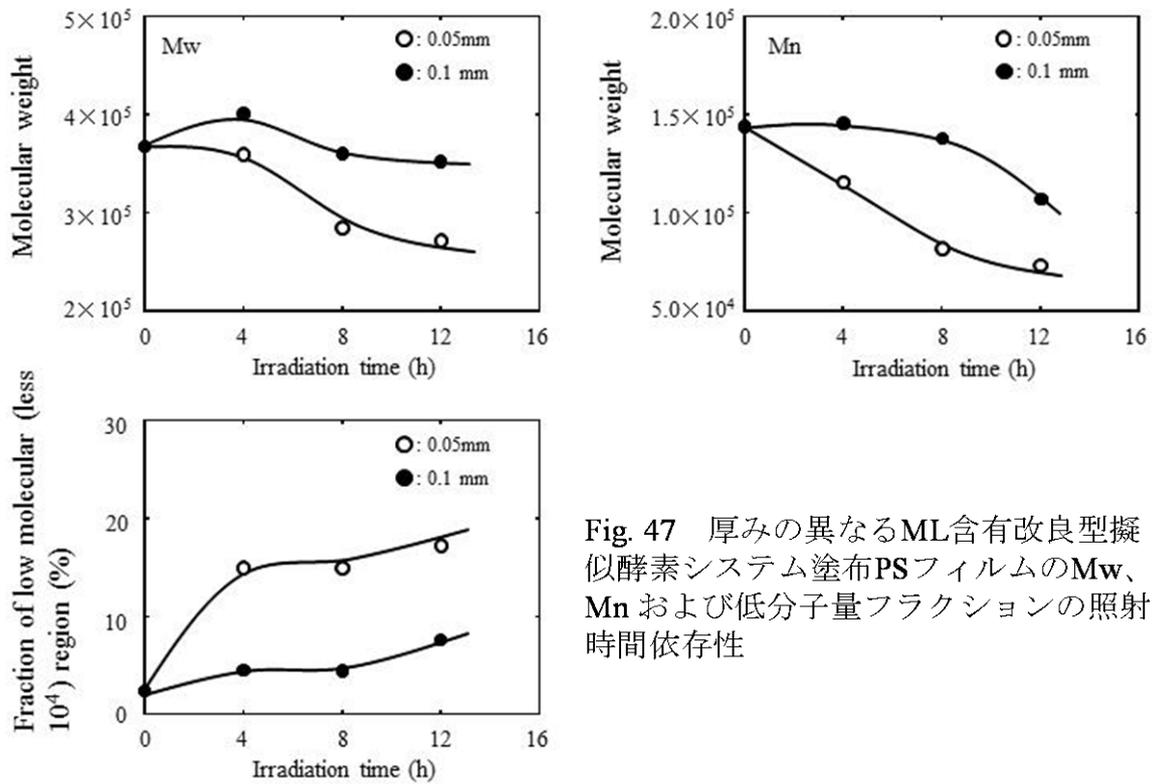


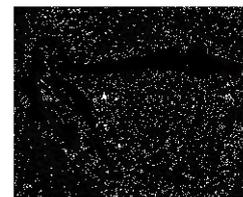
Fig. 47 厚みの異なるML含有改良型擬似酵素システム塗布PSフィルムのMw、Mn および低分子量フラクションの照射時間依存性

以上の結果から、塗布型擬似酵素システムの開発に成功したが、厚いサンプルを分解するには、より多くのMLの添加が必要であるとの問題点が浮かび上がってきた。経済性を考慮するとMLよりより安価な代替化合物の探索が課題であることが分かった。

### 3.3 塗布型擬似酵素システムを用いた不飽和ポリエステル光分解

FRPのポリマー部分(不飽和ポリエステル)の光分解を試みた。不飽和ポリエステルは合成したものを使用した(実験項参照)。MLを加えた塗布型擬似酵素システムで分解特性を検討した所、日光照射量6ヵ月相当(紫外線照射時間24h)で、1mm径に砕いた不飽和ポリエステル粒子(1g)で熱クロロホルム抽出を行った所(Fig. 48参照)、塗布型擬似酵素無し光分解では可溶化率18%の所を40%(1gに対するML添加改良型擬似酵素システム塗布量:水25ml、ML25ml、TiO<sub>2</sub>10mgおよびPEO500mg)まで向上させるのに成功した。

不飽和ポリエステルを凍結粉碎約1mm径)



塗布型擬似酵素システムによる光分解



熱クロロホルムによるソックスレー抽出により可溶部(分解率)を評価

Fig. 48 不飽和ポリエステルの分解手順と分解率の評価方法

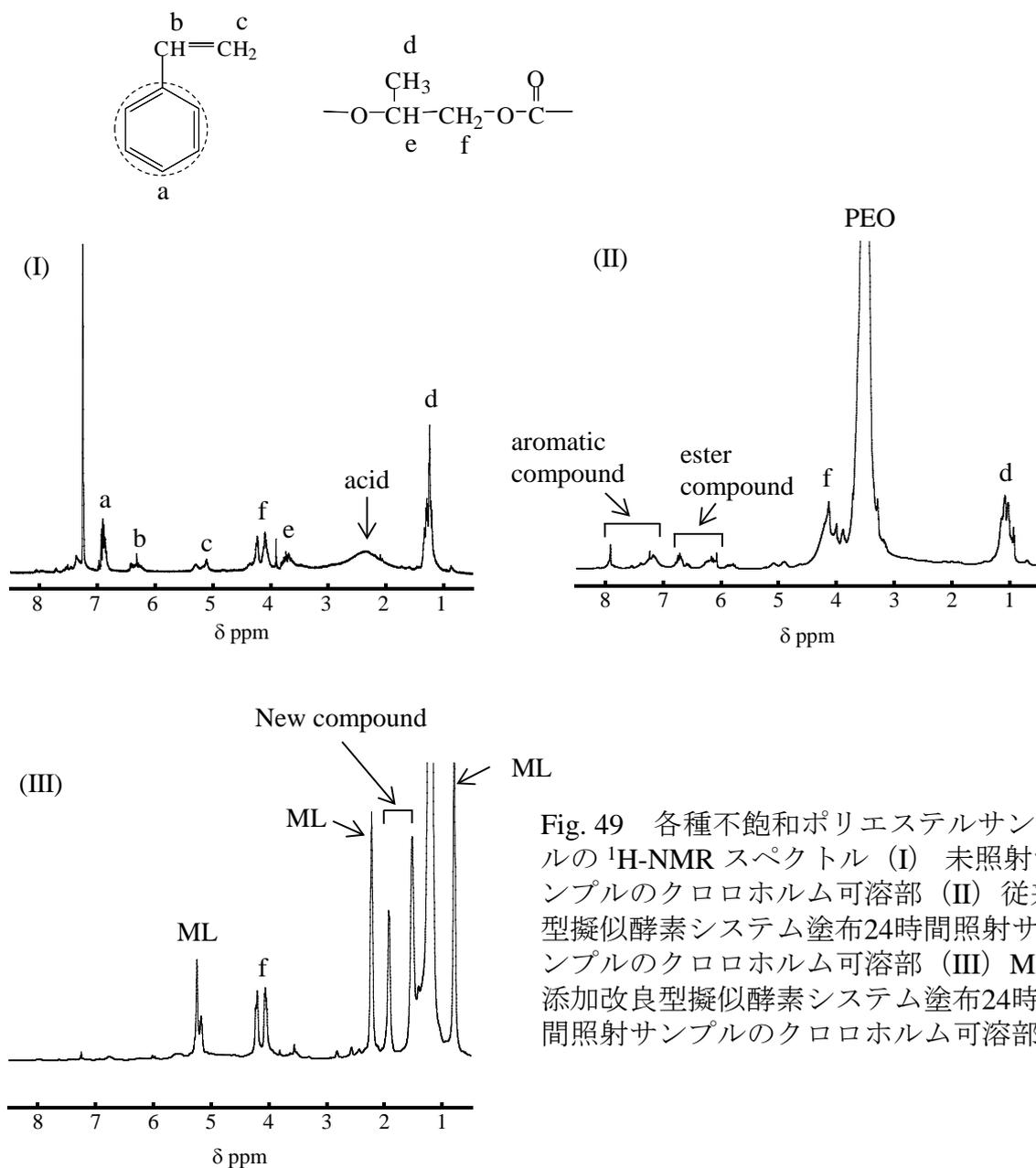


Fig. 49 各種不飽和ポリエステルサンプルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (I) 未照射サンプルのクロロホルム可溶部 (II) 従来型擬似酵素システム塗布24時間照射サンプルのクロロホルム可溶部 (III) ML添加改良型擬似酵素システム塗布24時間照射サンプルのクロロホルム可溶部

Fig. 49 に未照射、従来型擬似酵素システム塗布 24 時間照射および ML 添加改良型擬似酵素システム塗布 24 時間照射の各不飽和ポリエステルサンプルのクロロホルム可溶部の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す。未照射の可溶部には、未反応のスチレンモノマーおよび不飽和ポリエステル骨格の一部であるポリプロピルエステルに帰属されるピークが観測された。従来型擬似酵素システム塗布 24 時間照射サンプルでもポリプロピルエステルが観測できるが、スチレンモノマーの代わりに芳香族化合物 (構造未同定) およびエステル化合物 (構造未同定) と思われるピークが観測された。これらの化合物は、スチレンモノマーと PEO 分解生成物との光反応による副反応で生成したものと予想している。一方、ML 添加改良型擬似酵素システムを塗布したサンプルでは、これら副反応由来の化合物のピークは観測されなかった。特徴的な点としては、ポリプロピルエステル構造由来のピークが比較的高強度で

観測され、不飽和ポリエステル分解が進んでいる点が挙げられる。加えて、ML構造に由来するピークの他に、化学シフト $\delta=1.5\sim 2$  ppmに新規な化合物の生成を示唆する二つのピークが観測された。これらのピークはその化学シフトの位置から、Fig. 50に示すポリプロピル

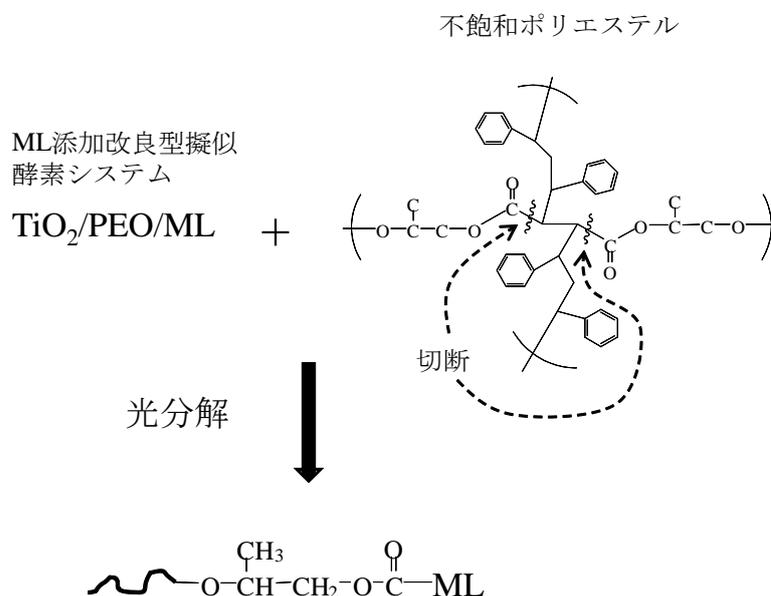


Fig. 50 ML添加改良型擬似酵素システムによる不飽和ポリエステル鎖切断箇所の推定図

エステルにMLが付加した構造が推定される。ML添加改良型擬似酵素システムでは、プロピルエステルとスチレンとの連鎖を光分解により選択的に切断していることが予想される

Table 1 植物油含有塗布型擬似酵素システムの分解性能

擬似酵素	紫外線照射時間	分解率
無し	0 h	18%
あり*	24 h	40%

\* 塗布型： 25 ml H<sub>2</sub>O、25 ml 植物油、10 mg(0.02 wt%) TiO<sub>2</sub> and 500 mg PEO

(Fig. 50 参照)。分解サンプル中にスチレン鎖に由来するピークが観測できない点もこの予想を支持している。

実用化を考慮して、比較的高価なMLの代わりにML誘導体(リノール酸)を含んでいる市販の植物油を使って分解を行った所、Table 1に示すように、ML成分含有の擬似酵素システムに匹敵する分解率(可溶化率)性能を示した。

### 3.4 日光下でも高分解性能を示す塗布型長波長吸収擬似酵素システムの開発

上記2)に記したように、塗布型擬似酵素システムによるPSの光分解に成功した<sup>11)</sup>。しかし、自然環境下での光源は太陽光である。自然環境下でプラスチックに有効な光分解性を持たせるには、太陽光エネルギーの約半分以上を占める可視光の利用が不可欠となる。そこで、PSに可視光触媒を利用した酸化促進剤を塗布型添加することで可視光酸化性の付与を実現し、可視光分解型PSの開発を行った。TiO<sub>2</sub>は384 nmより長い波長を吸収することが出来ない。そこで我々はShangらの文献<sup>12)</sup>を参考にして、ナノTiO<sub>2</sub>(粒子径<25 nm、アナターゼ型)の表面をCuPCで修飾した長波長吸収型TiO<sub>2</sub>(CuPc-TiO<sub>2</sub>)を作製した。その結果、Fig. 51

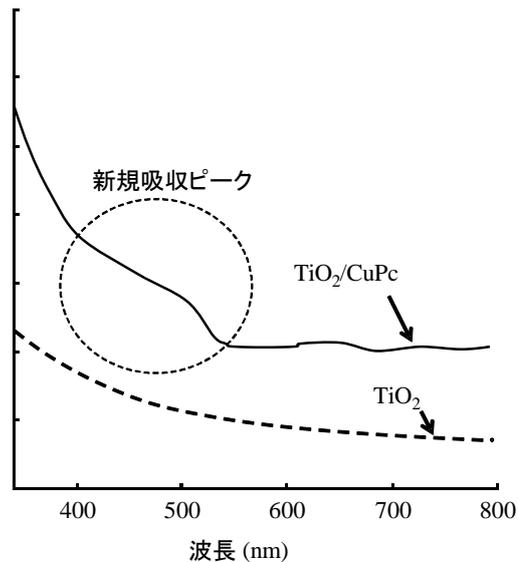


Fig. 51 紫外可視吸収スペクトル

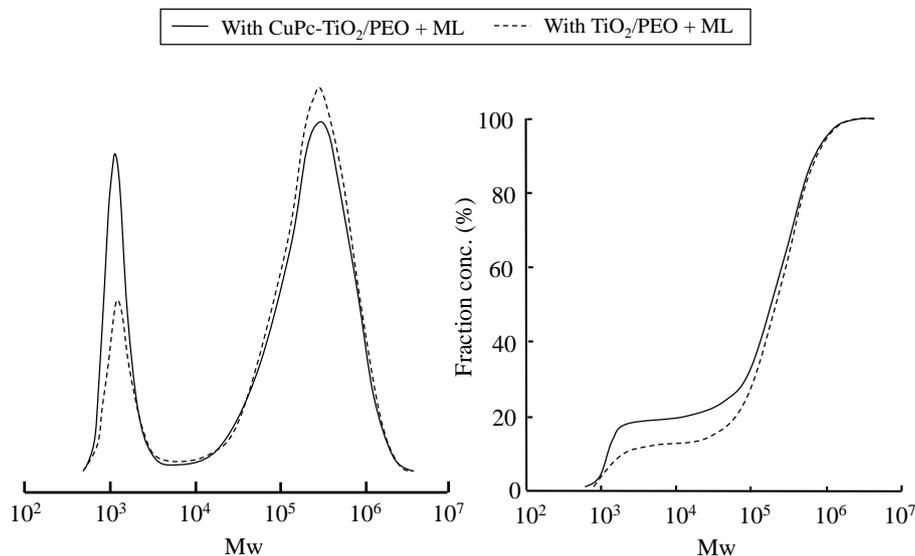


Fig. 52 CuPc-TiO<sub>2</sub>系およびTiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により白色光下24 h光分解されたPSフィルム(厚さ50 μm)の微分及び積分分子量分布曲線

に示す様に、400~500 nm 付近に新たな吸収ピークが発現し、より長波長領域でも光を吸収できるようになった。Fig. 52 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系および TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により可視光下24 h 光分解された PS フィルムの微分及び積分分子量分布曲線を示す。CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素を使った場合、分子量が1万以下の低分子量の割合は20%であり、一方、TiO<sub>2</sub>系ではその割合は13%であり、明らかにCuPc-TiO<sub>2</sub>系の方が、可視光照射下では分解速度が速

いことが分かった。Fig. 53 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素および同酵素により光分解された PS フィルム（厚さ 50 μm）の重量の可視光照射時間依存性を示す。分解初期では両者とも急激な重量の減少が観測された。これは、ML 成分の急激な分解酸化によるものおよび PS の分解酸化によるものである。続いて擬似酵素のみでは、重量の増加傾向が光照射時間 24h

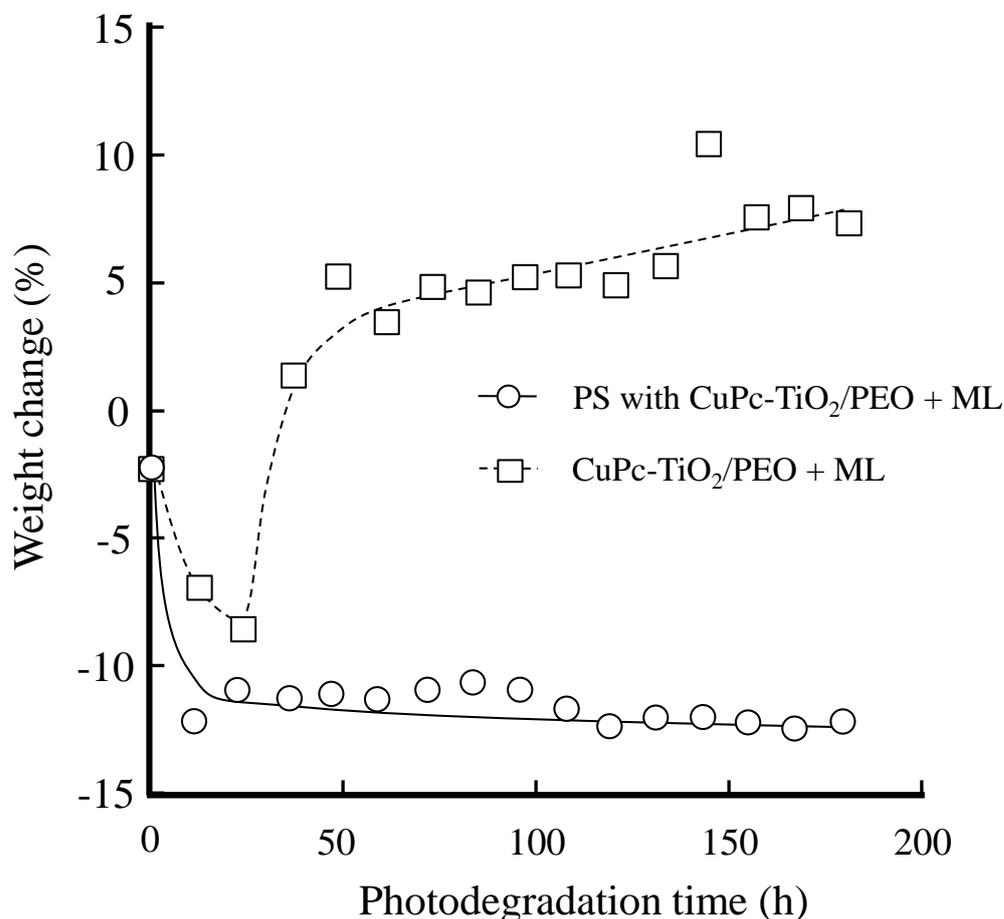


Fig. 53 CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素および同酵素により光分解されたPSフィルム（厚さ50 μm）の重量の白色光照射時間依存性

以降見られた。この現象は、ML 部の酸化による重量増加である。他方、PS フィルムの方は、24h 以降ゆっくりと重量が減少して行った。これは、ML 部の酸化による重量増加よりも PS 部の光分解による重量減少の方が上回っているためである。しかしながら、重量減少速度は 24h 以前よりもかなり遅いものであった。この挙動は、PS 部の分解・酸化の速度が分解初期では速いが、一定時間が経過するとかなり遅くなることを示唆するものであった。恐らく、ML の分解酸化により、照射時間が長いと不足するため PS 分解速度が低下したと考えた。塗布型の擬似酵素において、PS 分解は ML の量に依存すると結論付けた。

Fig. 54 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により光分解された PS フィルム（厚さ 50 μm）の各可視光照射時間毎の FT-IR スペクトルを示す。カルボニル化合物に帰属される二つのピークが観測できた。1743 cm<sup>-1</sup>に位置しているメインピークは ML 由来であり、1713 cm<sup>-1</sup>に観測されるショルダーピークは PS 部の酸化により生じたカルボニル化合物に由来する。可視光

照射時間に依存して  $1713\text{ cm}^{-1}$  のピークが発達し、PS 部の酸化の割合が増加することが分かった。これは、照射時間が進むにつれて PS 部の酸化が進んでいることを示唆している。酸化する PS 部の割合が照射時間 24 h を過ぎると急激に減少したが、固体の PS 部では着実に酸化が進行していることが分かった。酸化分解による低分子量化および親水化は生分解化にとって必要不可欠である。従って、本研究目的が“光分解による部分生分解化”であることから、気化のような急激な分解よりもゆっくりとした本結果のように低分子量・酸化化による生分解化の方が望ましい。この点化から、CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素による可視光分解は、目的に合致した分解挙動を示すことが分かった。我々は開発に成功したと考えている。付け加えると、可視光照射時間に依存してメインピークはブロードになった。これは、ML 部が酸化により変質し、様々なカルボニル化合物が副生していることを示唆した。

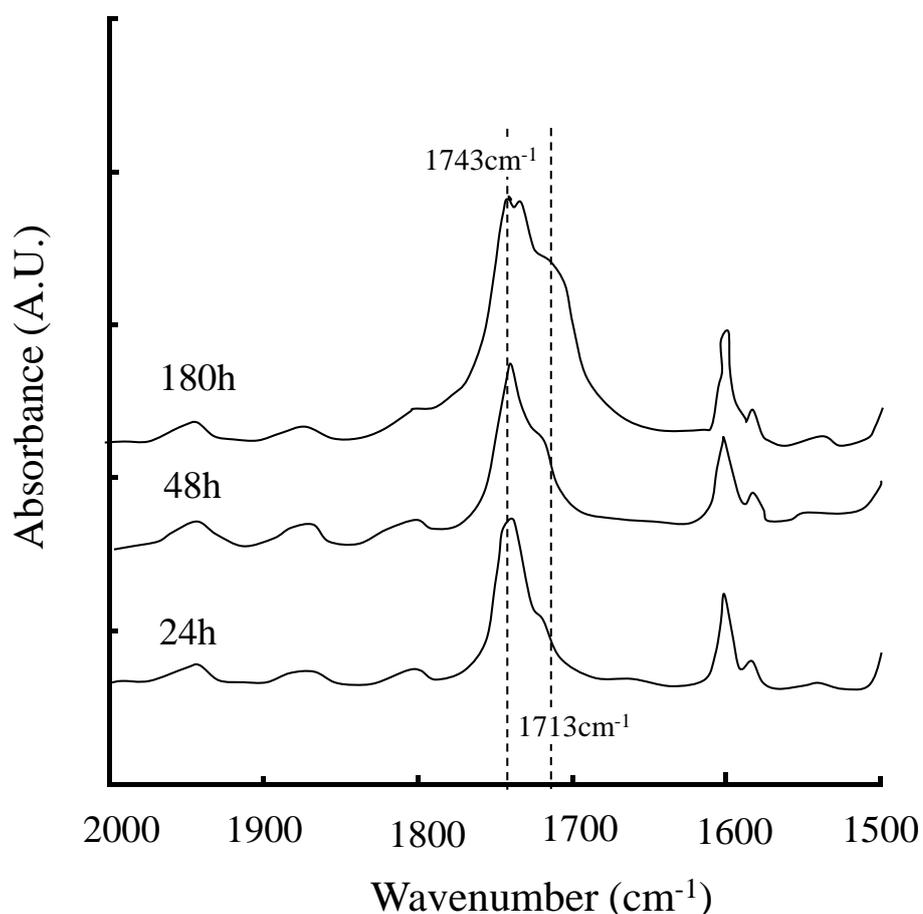


Fig. 54 CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により光分解されたPSフィルム（厚さ50  $\mu\text{m}$ ）の各白色光照射時間毎のFT-IRスペクトル

Fig. 55 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により 48h 光分解された PS フィルム（厚さ 50  $\mu\text{m}$ ）の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。PS 構造に基づく基本ピークの外に ML に帰属される複数のピークが主に観測された。しかしながら、ML に存在した炭素-炭素二重結合に基づくビニル基 (f: 5.5 - 5.2 ppm) 及びアリル基 (e: 2.8 - 2.6 and 2.1 - 1.9 ppm) は観測できなかった。二重結合部のみが選択的に消失したこの挙動は、PS 部への ML のグラフト付加および酸化が

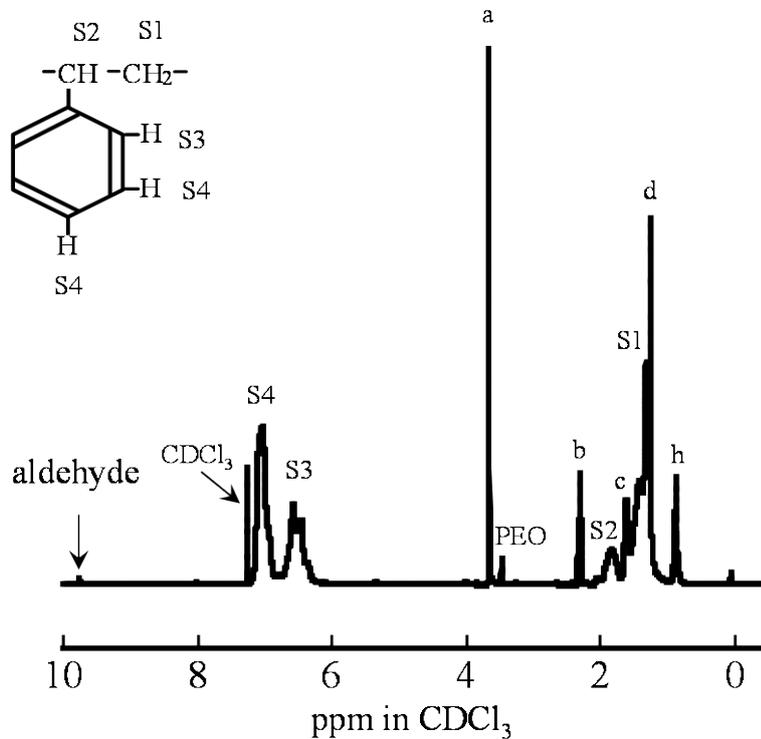
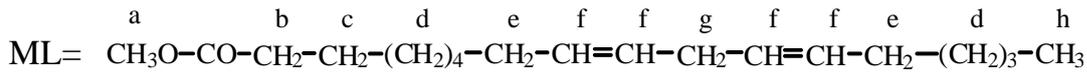


Fig. 55 CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により48h光分解されたPSフィルム（厚さ50 μm）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

起きたことを示唆するものであった。さらに、明らかに PS や ML 部とは異なるピーク新しいアルデヒド基に基づくピーク（9.7 ppm）が観測された。

Fig. 56 に未分解 PS および CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により 180h 光分解された PS フィルムの Py-GC/MS のプロファイルを示す。光分解された PS サンプルの GC チャートにおいて、リテンションタイム 2.3 分に新しいピークが観察できた。このピークを MS で分析した所、ヘキサナールであることが分かった。FT-IR で見られたカルボニルピークのブロード化や<sup>1</sup>H-NMR で観察されたアルデヒド化合物はヘキサナールに由来することが分かった。Fig. 57 に ML の酸化分解によるヘキサナールフラグメントの生成スキームを示す。Fig. 53 で述べた通り、CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO + ML 擬似酵素システムで見られた重量の増大は ML 部の酸化による。この酸化反応により、Fig. 57 の経路に従って複数のラジカル種やヘキサナールが生成する。ラジカル種は PS の分解反応（自動酸化反応）の開始剤、ヘキサナールはその促進剤となる。この結果より、ML の働きは、当初予想していた PS 架橋構造の抑制（Fig. 40 参照）の他に、分解反応の開始剤および促進剤としても作用していることが明らかとなった。

Fig. 58 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により光分解された PS フィルムの微分分子量曲線の照射時間依存性を示す。併せて Table 2 によりこれらの PS フィルムの主ピーク（M<sub>w</sub> > 10,000）の重量平均および数平均分子量と分子量分布をまとめてしめす。Fig. 58 に示す様に、



システムによる光分解が進んだため、測定装置の測定限界以下の分子量まで低下したためと考えた。いずれにしても、これら両ピークの挙動は光分解が持続的に続いていることを意味していると結論付けた。ただし、その速度は初期の 24h までと比べてかなり遅いことが、24h と 180h の分子曲線の変化が少ないことから分かった。恐らく、24h 以降の光分解は PS 主鎖にグラフトした ML 部の分解によって引き起こされたものであり、初期の分解の様に擬似酵素システムにより直接引き起こされたものではないと推定した。

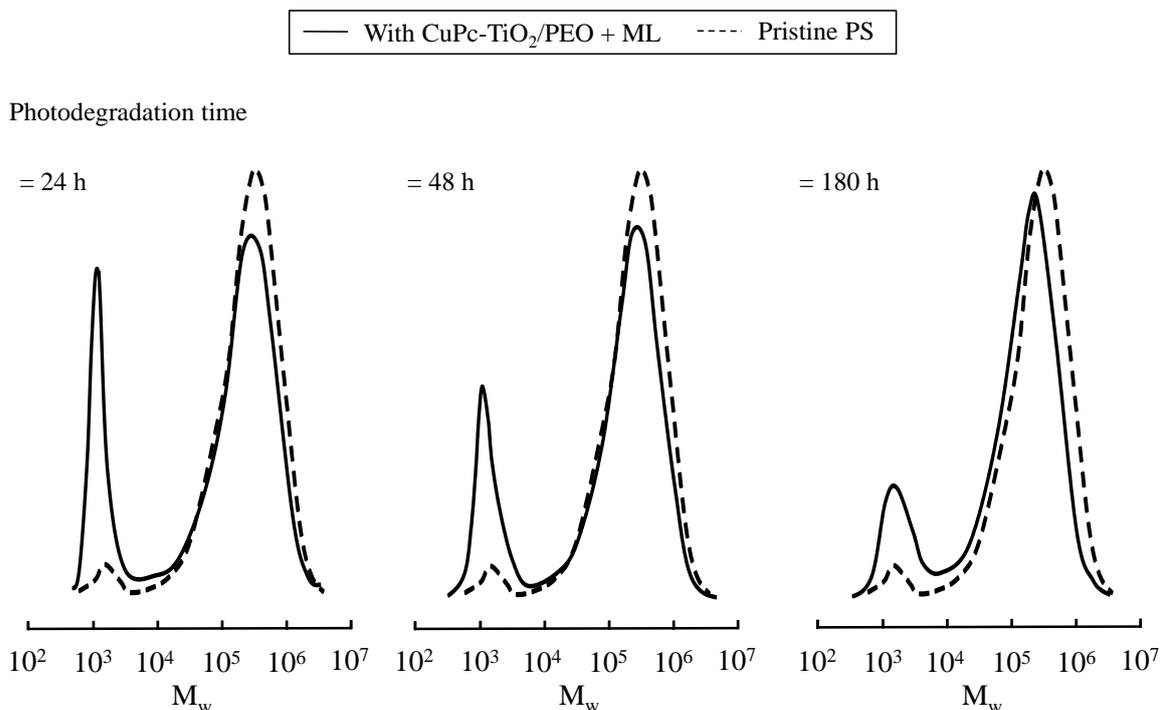


Fig. 58 CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により光分解されたPSフィルムの微分分子量曲線の光照射時間依存性

Table 2 各照射時間 CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により光分解された PS フィルムの主ピーク (M<sub>w</sub> > 10,000) の重量平均および数平均分子量と分子量分布

Photodegradation time	Mn	Mw	Mw/Mn
0 h (pristine)	1.6×10 <sup>5</sup>	4.3×10 <sup>5</sup>	2.7
24 h	1.3×10 <sup>5</sup>	3.8×10 <sup>5</sup>	2.9
48 h	1.3×10 <sup>5</sup>	3.7×10 <sup>5</sup>	2.9
180 h	9.7×10 <sup>4</sup>	2.8×10 <sup>5</sup>	2.9

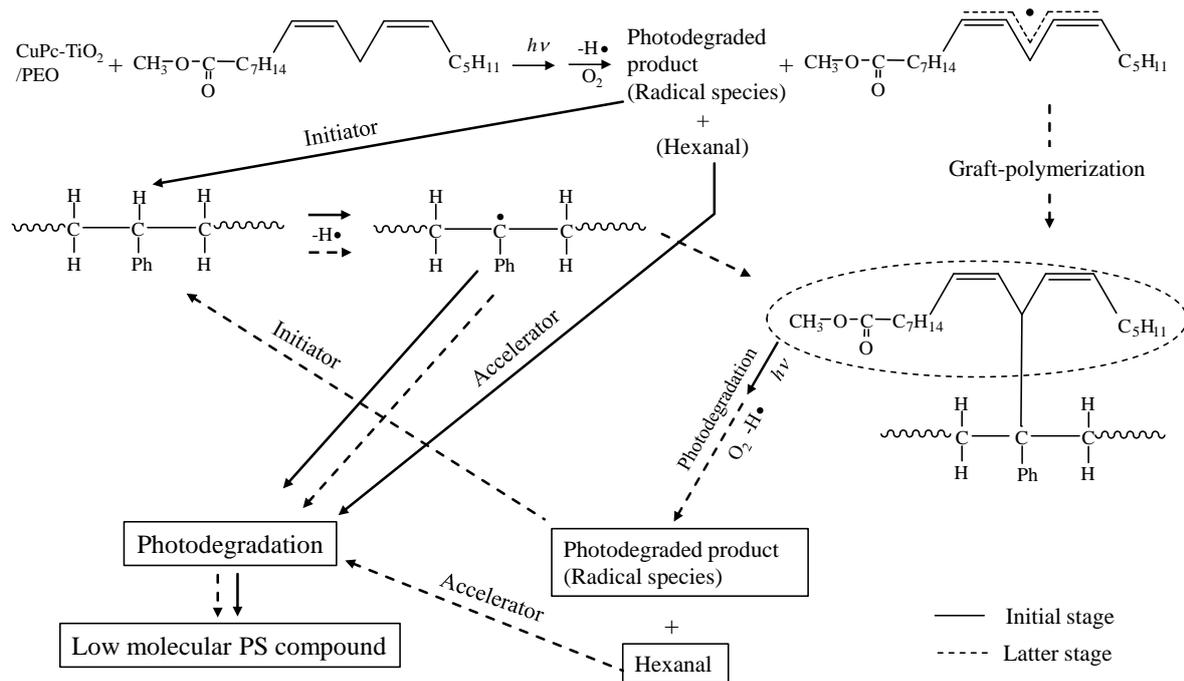


Fig. 59 CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により光分解されたPSフィルムの低分子量成分の生成スキーム

Fig. 59 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素により光分解された PS フィルムの低分子量成分の生成スキームを示す。PS の光分解の初期段階は CuPc-TiO<sub>2</sub>と PEO および ML の光分解 (劣化) により生み出された各種ラジカルやアルデヒドにより開始および促進される。しかしながら、ML は完全には光分解されず、ML ラジカル (ML•) となる。このラジカルは PS 主鎖にグラフト重合する (Fig. 59 参照)。この重合は PS 表面だけでなく、一部の ML•が PS 内部に入り内部でも重合する。内部に重合した ML は表面の PS が光分解で消失した時、表面に露出して光分解を起こす。これにより、各種ラジカルやアルデヒド (ヘキサナル) が再び生み出され、PS の光分解が再び開始および促進される。Fig. 58 で述べたように、24h から 180h の分子曲線のゆるやかな変化はこの内部にグラフト重合した ML が表面に露出・分解して引き起こされたものと結論付けた。この ML の内部へのグラフト重合により引き起こされる PS の分解は、擬似酵素システムに分解持続性を与えるものである。実用化を考える上で非常に有益な特性である。光分解時の発生ガス (CO<sub>2</sub>が主成分) も安全性なものであった。

電気伝導性を持つカーボンナノチューブの一種である MWNT を加えた PS フィルムを分解度指示材料として作製し、分解度と MWNT の電気伝導度の低下から処理現場で簡易に測定できる仕組みの構築を検討した。PS と MWNT を 150°C で混練により複合材料化した場合、MWNT の含有率を 10% まで上げてても伝導性は発現しなかった。一方、熱を使わず溶媒に溶解して複合材料化するキャスト法では MWNT 含有率 1% で伝導性が発現した。混練時に加熱により何かガスが発生し、これが伝導性発現の阻害となると考え、PS/MWNT を 150°C の

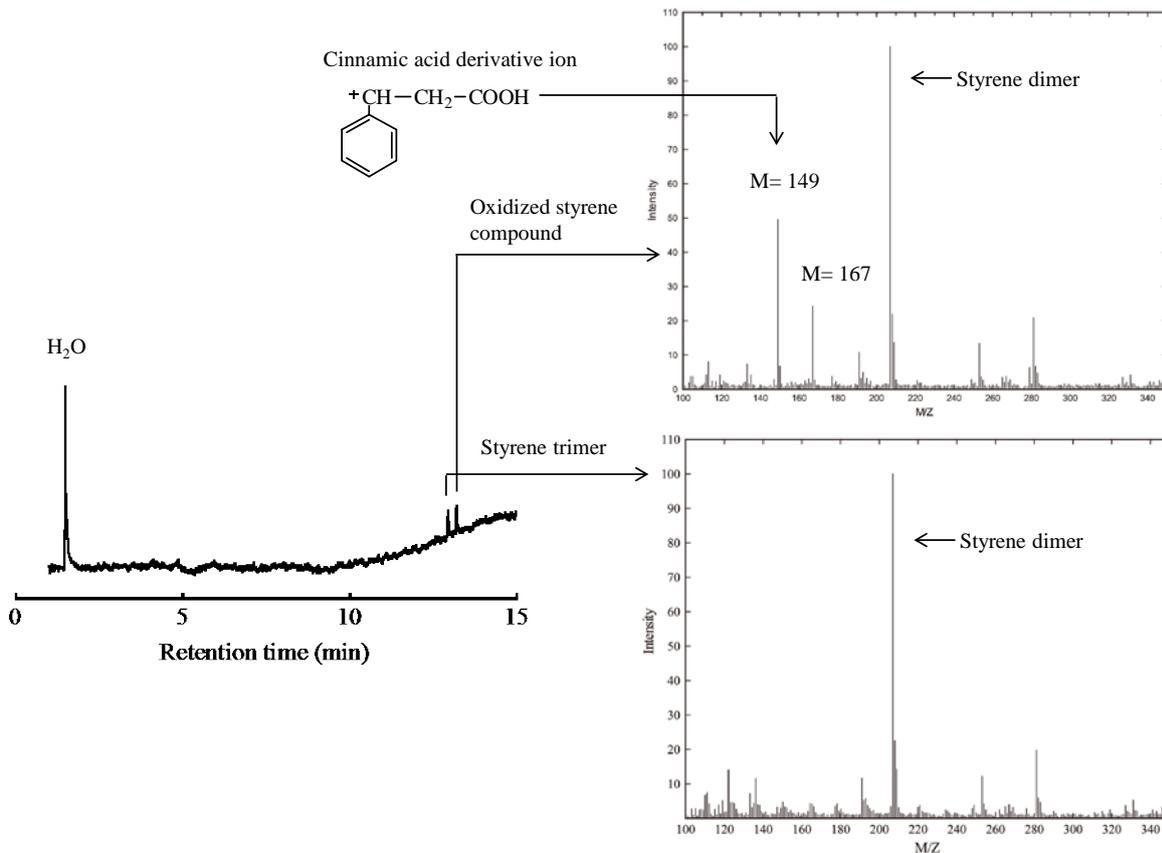


Fig. 60 混錬法により作製したPS/MWNT複合材料 (MWNT cont. = 1%) の150 °C 定温下で発生したガス成分の Py-GC/MSプロファイル

定温下に置き、発生するガス成分の同定を行った。その結果、Fig. 60 に示すように、GC チャート上のリテンションタイム 13 分と 14 分に発生したガスのピークが現れた。MS による分析からそれぞれスチレンの三量体およびスチレン酸化物であることが分かった。これらのピークの存在は混錬時に分子鎖の切断を含む PS 鎖の分解（酸化劣化）が起こっていることを示唆した。この分解により低分子ラジカルが生成し、そして MWNT 表面の伝導性の源であるグラフェン中の炭素—炭素二重結合にこれら発生ラジカルが付加反応を起こしたと推察した。言い換えると分解で生じたラジカル種の付加により炭素—炭素二重結合が消失したと考えた。これにより電子伝搬が起こらなくなり、導電性を消失したと結論付けた。

対照的に、上記に述べた通りキャスト法では MWNT 含有率 1% で伝導性が発現する。Table 3 にキャスト法で作製した MWNT 含有率 1% から 4% の PS/MWNT の各伝導度およびこれら値の紫外線照射時間依存性をまとめた結果を示す。MWNT 含有率 1% と 2% の間において伝導度の値に大きな差がある。これはこれらの間のある MWNT 含有率が“パーコレーションスレッショールド”であることを表している<sup>13) - 15)</sup>。ちなみにパーコレーションスレッショールドというのは、個々の MWNT 同士が互いに接触して一筆書き（パーコレーション）構造をポリマー中で形成する最小限の MWNT 含有率（濃度閾値）のことである。長時間紫外線照射を行うと伝導度は若干さがる傾向にあるように見えるが、紫外線照射が伝導度と与

Table 3 PS/MWNT の伝導度の紫外線照射時間依存性

MWNT cont.=1%			UV-photodegradation time				
			0 h	4 h	8 h	12 h	24 h
Electrical conductivity (S/cm)	Measurement point	1	$6.23 \times 10^{-8}$	$5.31 \times 10^{-4}$	$4.57 \times 10^{-4}$	$4.32 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-4}$
		2	$6.67 \times 10^{-4}$	n.d.	n.d.	n.d.	$2.36 \times 10^{-4}$
		3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	$3.82 \times 10^{-4}$
		4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Average value		$3.34 \times 10^{-4}$	$5.31 \times 10^{-4}$	$4.57 \times 10^{-4}$	$4.32 \times 10^{-4}$	$2.63 \times 10^{-4}$
MWNT cont.=2%			UV-photodegradation time				
			0 h	4 h	8 h	12 h	24 h
Electrical conductivity (S/cm)	Measurement point	1	$8.00 \times 10^{-3}$	$4.94 \times 10^{-3}$	$5.88 \times 10^{-3}$	$7.15 \times 10^{-3}$	$7.35 \times 10^{-3}$
		2	$1.49 \times 10^{-2}$	$5.80 \times 10^{-3}$	$8.64 \times 10^{-4}$	$1.62 \times 10^{-2}$	$7.85 \times 10^{-3}$
		3	$6.26 \times 10^{-3}$	$1.62 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-2}$	$5.05 \times 10^{-3}$	$8.09 \times 10^{-3}$
		4	$6.82 \times 10^{-3}$	$6.62 \times 10^{-3}$	$6.55 \times 10^{-3}$	$4.19 \times 10^{-3}$	$8.90 \times 10^{-3}$
		5	$5.77 \times 10^{-3}$	n.d.	$6.19 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-2}$	$6.41 \times 10^{-3}$
	Average value		$8.35 \times 10^{-3}$	$8.39 \times 10^{-3}$	$5.98 \times 10^{-3}$	$8.56 \times 10^{-3}$	$7.72 \times 10^{-3}$
MWNT cont.=3%			UV-photodegradation time				
			0 h	4 h	8 h	12 h	24 h
Electrical conductivity (S/cm)	Measurement point	1	$3.89 \times 10^{-2}$	$2.77 \times 10^{-2}$	$1.97 \times 10^{-2}$	$3.03 \times 10^{-2}$	$4.17 \times 10^{-2}$
		2	$4.05 \times 10^{-2}$	$3.54 \times 10^{-2}$	$3.27 \times 10^{-2}$	$2.65 \times 10^{-2}$	$3.83 \times 10^{-2}$
		3	$2.36 \times 10^{-2}$	$3.26 \times 10^{-2}$	$2.81 \times 10^{-2}$	$2.84 \times 10^{-2}$	$4.09 \times 10^{-2}$
		4	$3.72 \times 10^{-2}$	$3.28 \times 10^{-2}$	$3.12 \times 10^{-2}$	$3.21 \times 10^{-2}$	$3.38 \times 10^{-2}$
		5	$2.75 \times 10^{-2}$	n.d.	n.d.	$2.53 \times 10^{-2}$	$3.44 \times 10^{-2}$
	Average value		$3.35 \times 10^{-2}$	$3.21 \times 10^{-2}$	$2.79 \times 10^{-2}$	$2.85 \times 10^{-2}$	$3.78 \times 10^{-2}$
MWNT cont.=4%			UV-photodegradation time				
			0	4	8	12	24
Electrical conductivity (S/cm)	Measurement point	1	$1.91 \times 10^{-1}$	$1.57 \times 10^{-1}$	$2.23 \times 10^{-1}$	$2.21 \times 10^{-1}$	$3.99 \times 10^{-2}$
		2	$2.08 \times 10^{-1}$	$2.10 \times 10^{-1}$	$2.12 \times 10^{-1}$	$2.10 \times 10^{-1}$	$3.38 \times 10^{-2}$
		3	$2.14 \times 10^{-1}$	$1.77 \times 10^{-1}$	$1.92 \times 10^{-1}$	$2.27 \times 10^{-1}$	$3.52 \times 10^{-2}$
		4	$2.14 \times 10^{-1}$	$2.12 \times 10^{-1}$	$2.15 \times 10^{-1}$	$2.28 \times 10^{-1}$	$3.53 \times 10^{-2}$
		5	$2.36 \times 10^{-1}$	$2.25 \times 10^{-1}$	$2.43 \times 10^{-1}$	$2.04 \times 10^{-1}$	$3.35 \times 10^{-2}$
	Average value		$2.13 \times 10^{-1}$	$1.96 \times 10^{-1}$	$2.17 \times 10^{-1}$	$2.18 \times 10^{-1}$	$3.55 \times 10^{-2}$

n.d. = not detected

える影響は明確ではない。24h 照射した MWNT 含有率 4% のサンプルにおいてさえ、伝導度の低下は未照射と比べてわずか 1 ケタ程度であった。MWNT はファイバーであり、その運動性は低い。それ故、PS の光分解で発生する高分子量のラジカル種と衝突してグラフェン部との反応が起きる確率は低いと考えられる。そのため、PS の光分解時には伝導度の低下は起き難い。

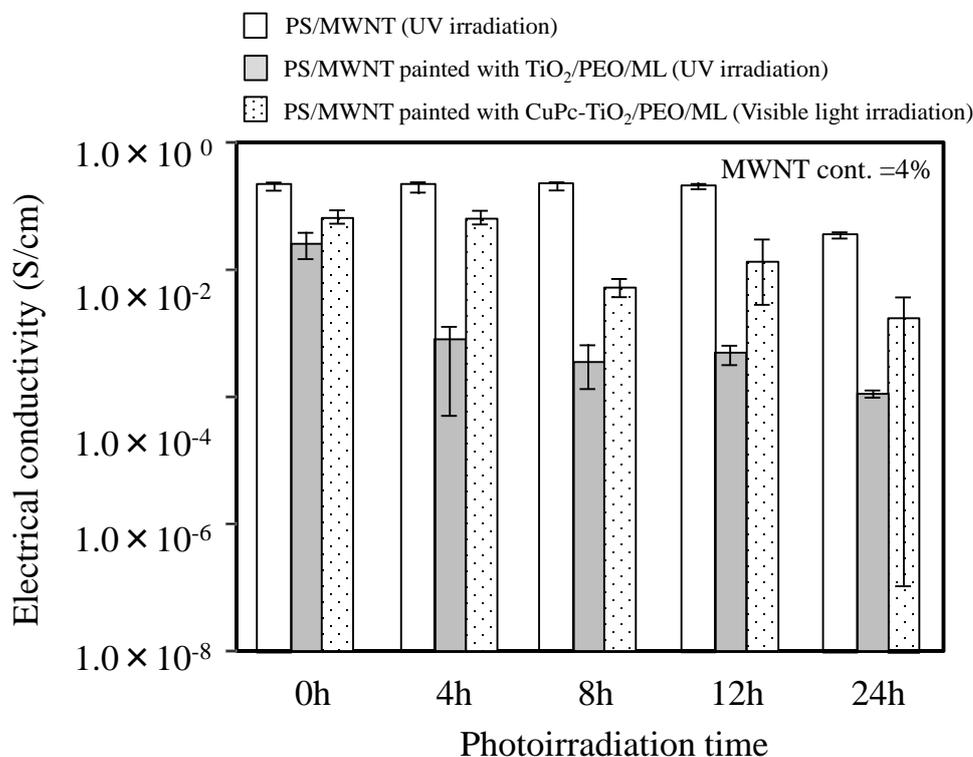


Fig. 61 各処理によるPS/MWNT複合材料の電気伝導性の経時変化

Fig. 61 に紫外線照射・塗布型擬似酵素システムなし、同照射塗布型擬似酵素システムありおよび可視光照射・長波長吸収塗布型擬似酵素システムありの各処理による PS/MWNT 複合材料の電気伝導性の経時変化を示す。未照射時の各サンプルにおいて伝導度の若干のバラツキがあるが、これはフィルムの製造バッチの違いが主な原因であると思われる。しかしながら、擬似酵素システムを塗布した直後、若干の低下が見られることから、擬似酵素システムの寄与が伝導度の低下に影響を与えている（塗布後、低分子ラジカル種が発生・反応）とも考えている。紫外線照射・塗布型擬似酵素システムありサンプルの伝導度は照射時間 4h で一桁程低下し、その後照射時間 24 時間まで徐々に低下した。可視光照射・長波長吸収塗布型擬似酵素システムありの場合も同様に照射時間 12h まではゆっくりと低下する傾向を示した。しかしながら、照射時間 24h での値のバラツキが大きく（5 か所測定） $1.00 \times 10^{-7}$  S/cm から  $3.50 \times 10^{-3}$  S/cm まで示した。可視光照射・長波長吸収塗布型擬似酵素システムで分解すると、紫外線照射・塗布型擬似酵素システムと比べて、初期の分解速度が遅く、フィルムが分解した低分子量 PS 成分により溶解しながら分解が進む。そのため、照射時間 24h のサンプルではフィルムの形状を保つことができなくなり、内部の MWNT のパーコレーション構造も崩れてしまう。これにより、パーコレーション構造の均一性が消失するため、伝導度が

測定場所により大きく変化する。PS/MWNT は、可視光照射・長波長吸収塗布型擬似酵素システムを使った場合には、分解（劣化）センサー材料（劣化指示板）として使用するの難しいことが分かった。

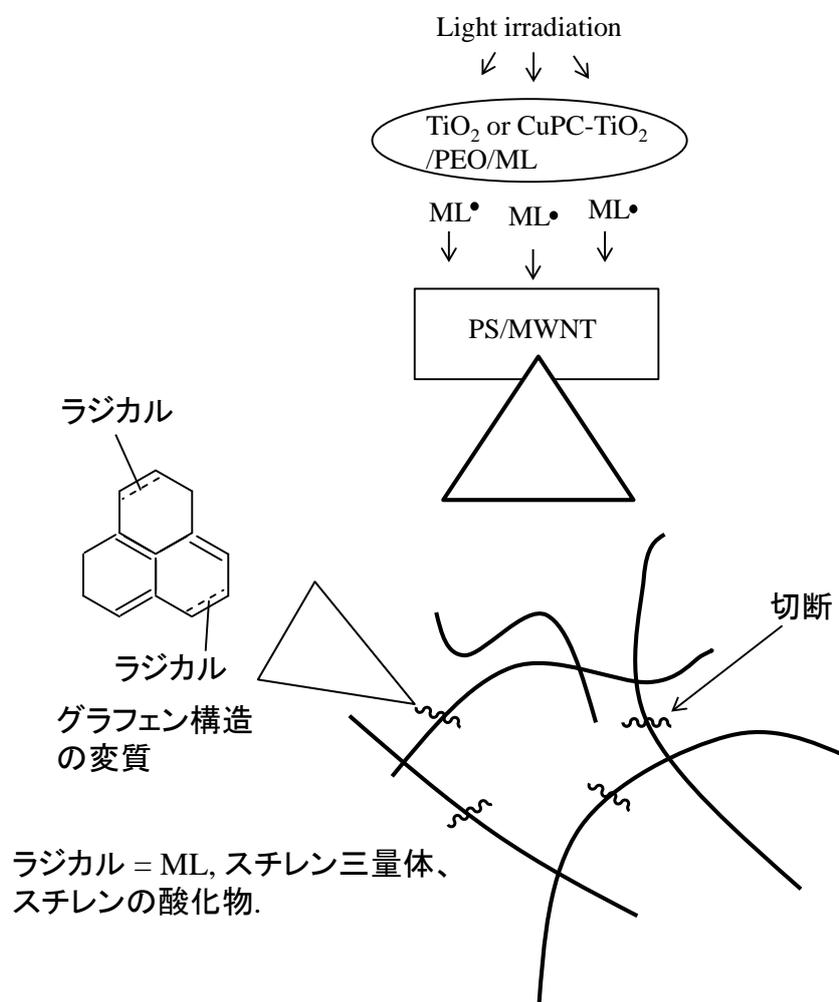


Fig. 62 擬似酵素システムによるMWNT  
パーコレーション構造切断模式図

Fig. 62 に擬似酵素システムによる MWNT パーコレーション構造切断模式図を示す。光が照射された時  $ML\cdot$  は PS/MWNT に浸透して光分解を引き起こす。Fig. 62 に示す様に、 $ML\cdot$  や光分解で生じたスチレン三量体および低分子のスチレン酸化物は MWNT 表面のグラフェンとグラフト重合を起こす。これらによってグラフェン構造が変質し、電子が流れなくなる部分が生じる。これらの部分がパーコレーション構造のあちらこちらで生じると、いわゆる電線の切断のようになり、伝導性が低くなっていく。擬似酵素システムを塗布した PS/MWNT で見られた伝導性の低下はこのような断線が生じるために起こったと結論付けた。

紫外線照射・塗布型擬似酵素システムありサンプルの伝導度の値のバラツキは少なく、伝導度の変化と紫外線照射時間依存性の間の相関を式で表すことが可能であるように見える。そこで、MWNT の含有率と伝導度からパーコレーションスレッショールドを求める経験

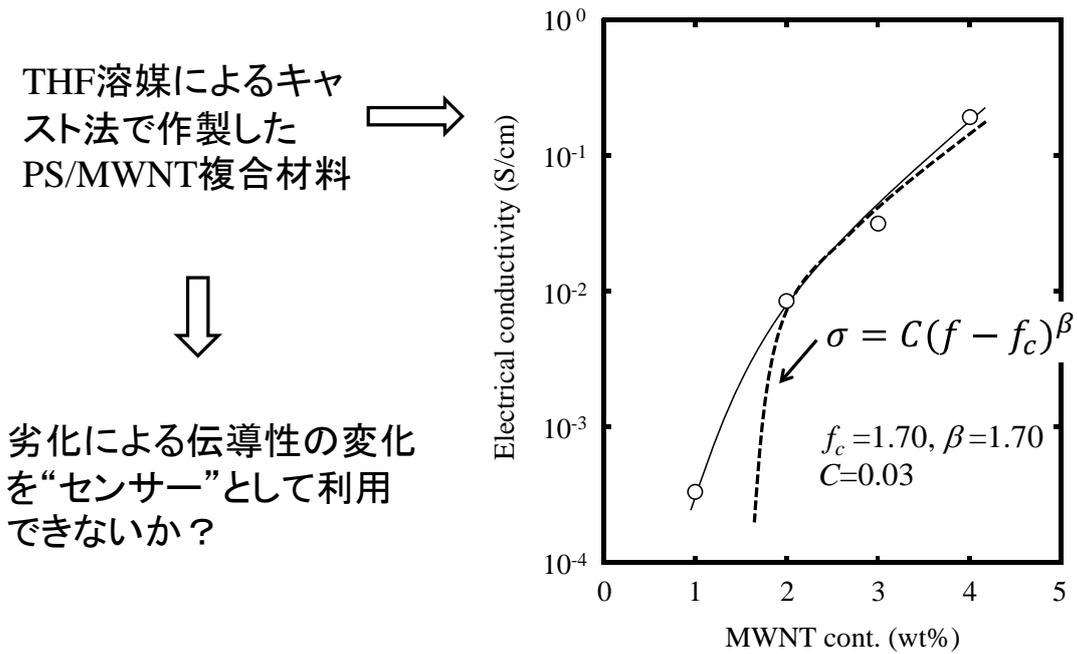


Fig. 63 MWNT含有率と伝導度との相関式利用した分解（劣化）センサー作製の概念図

式 (1) <sup>16), 17)</sup> を利用して、伝導度の低下から擬似酵素システムによるラジカルの発生量の見積もりを試みた。

$$\sigma = C(f - f_c)^\beta \quad (1)$$

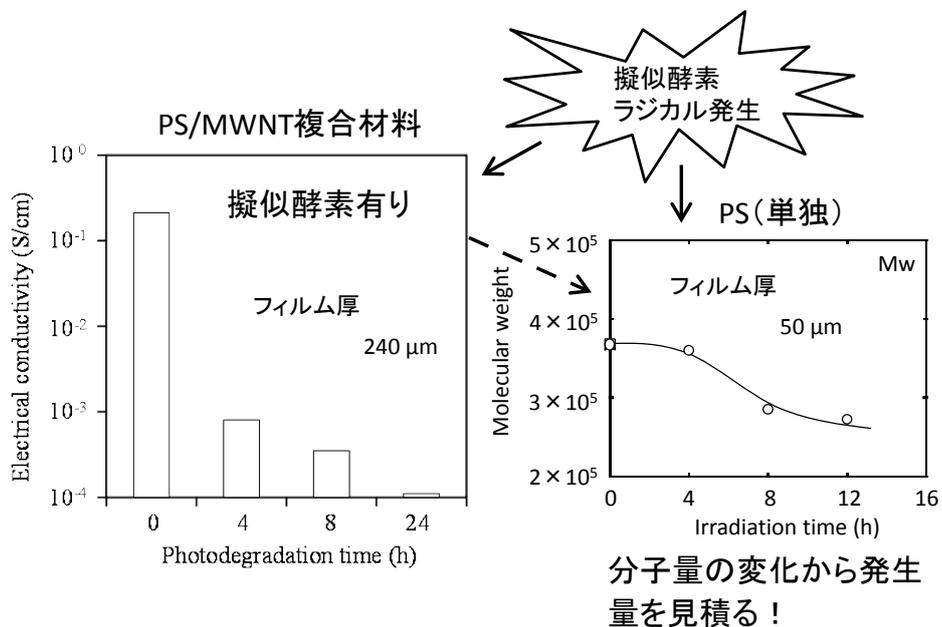


Fig. 64 紫外線照射塗布型擬似酵素システムを塗布した PS (96wt%) /MWNT (4wt%) における伝導率と表層分子量の照射時間依存性

Fig. 63 に MWNT 含有率と伝導度との相関式利用した分解（劣化）センサー作製の概念図を示す。式（1）を MWNT 含有率と伝導度のデータにフィッティングすることで  $f_c$ （パーコレーションスレッシュホールド） $=1.70$ 、 $\beta=1.70$  および  $C=0.030$  を我々が作製した PS/MWNT から得た。ここで塗布型擬似酵素システム由来の低分子量ラジカルが反応してパーコレーション構造の断線が起きるといふ現象は、 $f_c$  の値を増加させるということと同じと見なせる。この増加分  $\Delta f_c$  は、低分子量ラジカルの発生量に当然比例するはずである。低分子量ラジカルの発生は MWNT に当たれば伝導度の低下を引き起こすが、PS に当たった場合は分子鎖の切断や架橋を引き起こす分解（劣化）となる。PS 単独のフィルムを使い同条件で塗布型擬似酵素システムによる紫外線による光分解を行い、その分子量の変化から分子鎖の切断数および架橋数見積ることができれば、その総数は、 $\Delta f_c$  と同様に低分子量ラジカルの発生量に比例するはずである。従って、Fig. 64 に示すように紫外線照射塗布型擬似酵素システムを塗布した PS(96wt%)/MWNT(4wt%)における伝導率と表層分子量の照射時間依存性の関係式を低分子量ラジカルの発生量を介して構築できるはずである。この関係式ができれば、伝導度の低下から PS の分子量の低下を見積ることができるようになる。そこで（2）式の Saito の式を用いて分子量の変化（ $M_w$  および  $M_n$ ）から分子鎖の切断数（ $n$ ）と架橋数（ $x$ ）を算出した。

$$\Delta_n = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \quad \Delta_w = \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \quad (2)$$

$$\Delta_n = n - x \quad n = \frac{2}{3}(2\Delta_n - \Delta_w)$$

$$\Delta_w = \frac{n}{2} - 2x \quad x = \frac{1}{3}(\Delta_n - 2\Delta_w)$$

Table 4 塗布型擬似酵素システム用いて紫外線照射された PS サンプルの  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $n$ ,  $x$  および  $n+x$  の照射時間依存性

UV photodegradation	$M_w$ (kg/mol)	$M_n$ (kg/mol)	$n$ (mol/kg)	$x$ (mol/kg)	$n+x$ (mol/kg)
0	474	181	---	---	---
4	384	82.0	$8.56 \times 10^{-3}$	$1.89 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-2}$
8	398	80.0	$9.04 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-2}$
12	391	83.0	$8.39 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$	$1.03 \times 10^{-2}$
24	368	80.0	$8.90 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-3}$	$1.08 \times 10^{-2}$

Table 4 に塗布型擬似酵素システム用いて紫外線照射された PS サンプルの  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $n$ ,  $x$  および  $n+x$  の照射時間依存性の結果をまとめて示す。ここで切断数と架橋数和  $n+x$  は、塗布型擬似酵素システムより発生したラジカル数に比例するはずである。Table 5 に同システム

Table 5 塗布型擬似酵素システム用いて紫外線照射された PS/MWNT 伝導度の照射時間依存性

MWNT cont.=4%			Photodegradation time				
			0 h	4 h	8 h	12 h	24 h
Electrical conductivity (S/cm)	Measurement point	1	$3.95 \times 10^{-2}$	$8.80 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-4}$	$5.30 \times 10^{-4}$	$1.30 \times 10^{-4}$
		2	$2.68 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-4}$	$4.30 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-4}$
		3	$1.50 \times 10^{-2}$	$2.30 \times 10^{-4}$	$3.30 \times 10^{-4}$	$5.60 \times 10^{-4}$	$9.80 \times 10^{-5}$
		4	$2.00 \times 10^{-2}$	$1.30 \times 10^{-3}$	$4.40 \times 10^{-4}$	$6.30 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$
		5	$2.50 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-4}$	$6.80 \times 10^{-4}$	$3.30 \times 10^{-4}$	$9.90 \times 10^{-5}$
	Minimum value	$1.50 \times 10^{-2}$	$2.30 \times 10^{-4}$	$1.40 \times 10^{-4}$	$3.30 \times 10^{-4}$	$9.80 \times 10^{-5}$	

を用いて紫外線照射された PS/MNNT (MMWNT 含有率 4%) の伝導度の各測定点 (5 点) の照射時間依存性の結果を示す。塗布型擬似酵素システムより発生したラジカル数に応じて

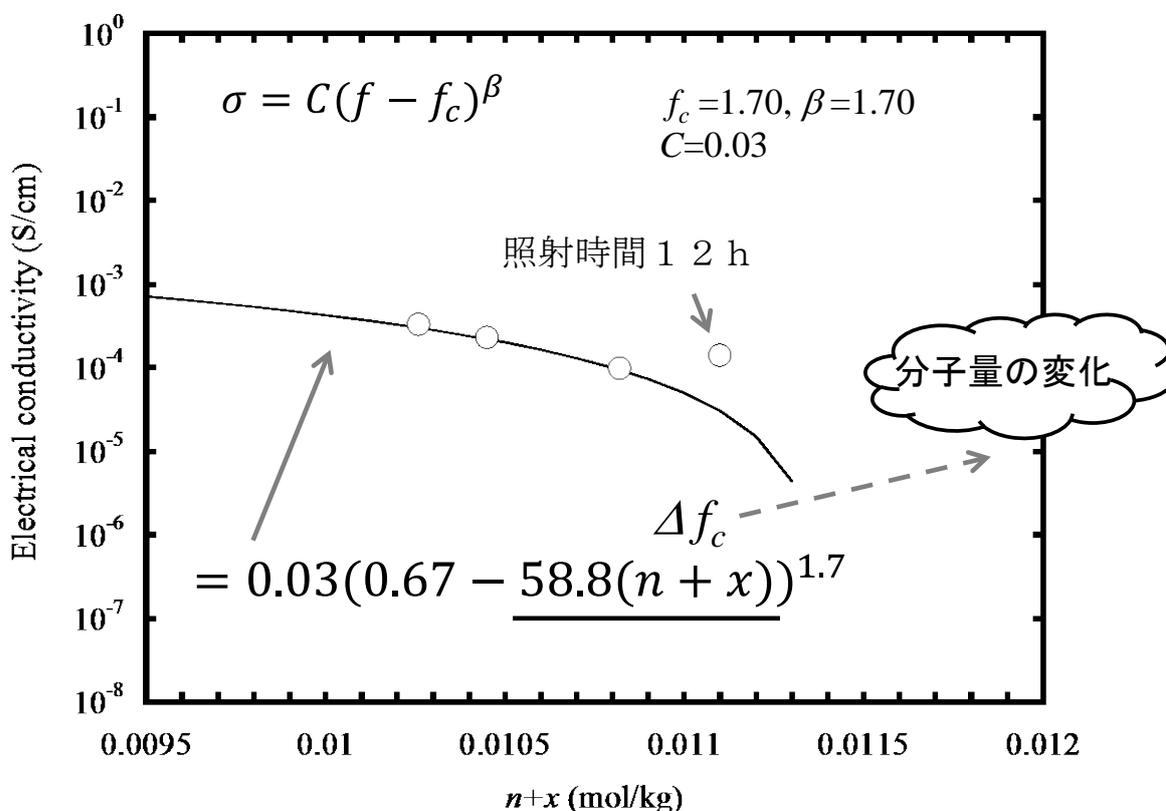


Fig. 65 紫外線照射塗布型擬似酵素システムを用いて分解した PS/MWNT(4wt%)における伝導度と  $n+x$  の関係式

MWNT の断線が起こり、伝導度が低下する。しかしながら、MWNT が PS 中で形成しているパーコレーション構造にどうしても不均一があるために、伝導度の低下にもバラツキがあるそこで5点の中で最少の伝導度を選んだ。式(1)を変形し、ラジカルの発生によりパーコレーションスレッショールドが増加すると仮定し、この増加分 $\Delta f_c$ は $n+x$ に比例するとした。また MMWNT 含有率 4%を使用した。上記に述べた様に擬似酵素システムを塗布するだけで伝導度が低下する。塗布後の伝導度は MWNT 含有率 2.37%の伝導度に等しいので $f=2.37$ とし、 $n+x$ に比例定数 B を掛けて任意に値を入れてフィッティングを行った所、Fig. 65 に示す様に、 $B=58.8$ にすると照射時間 12h を除き、綺麗にフィッティングできる式を得た。この式を使えば、伝導度の変化から $n+x$ を求めることができる。 $n+x$ は Saito の式より分子量の変化から求めているので、逆算すれば大まかな分子量を求めることができる。以上の結果から、紫外線照射に限定されるが、PS 廃棄物の埋め頃(生分解可能な分子量まで落ちた時)が伝導度を測定するだけで分かるセンサー材(劣化指示板)の開発に成功したと考えている。なお、照射時間 12h のズレはパーコレーション構造の不均一性に由来していると考えている。このズレは測定回数を重ねれば丸めることができる。ただし、上で述べた様に、より実践的な可視光で塗布型擬似酵素システムへの適用は PS/MWNT の溶解のため出来なかった。これに関しては、PS 部を一部架橋して溶解性を下げることで適用できるのではと考えており、研究期間内では検討出来なかったが今後とも開発は継続するつもりである。

### 3.5 可視光塗布型擬似酵素システムにおけるナノサイズ TiO<sub>2</sub>から ZnO への代替の検討

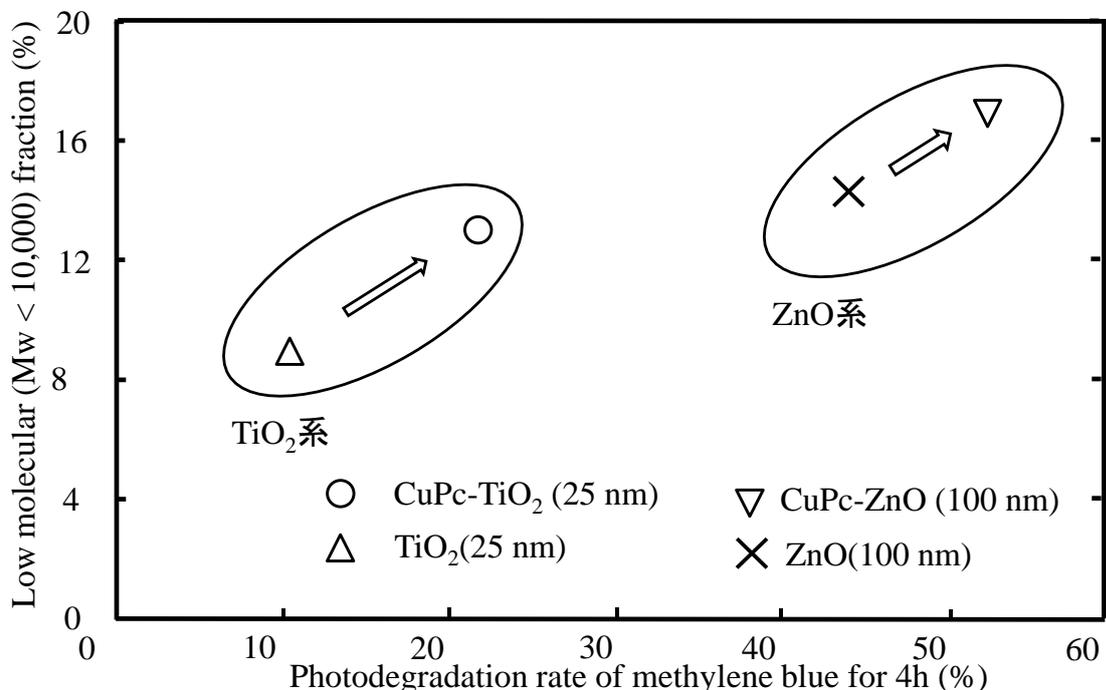


Fig. 66 各種可視光照射塗布型擬似酵素システムの分解性能の比較

PS系廃棄物減容化の実用化を踏まえて、太陽光下や白色灯での分解を容易にする可視光吸収型光触媒の検討を行った。上記に述べた様にCuPcで修飾したTiO<sub>2</sub> (CuPc-TiO<sub>2</sub>)で開発に成功した。さらに活性を上げるためにはしたナノTiO<sub>2</sub> (径25 nm)の方が向いていることが分かった。しかし、ナノTiO<sub>2</sub>では安全性に難がある<sup>20)</sup>。そこでナノ酸化チタンの代替を検討した。対象としては、可視光吸収型光触媒としての報告例があるZnOを選んだ<sup>21)</sup>。Fig. 66に各種可視光照射塗布型擬似酵素システムの分解性能の比較を示す。ここで分解性能として二つの軸を採用した。横軸は光触媒の分解性能を調べるのによく使われるメチレンブルーの脱色反応(4h)の脱色率(分解率)であり、縦軸はPSフィルム(50 μm)の塗布型での4h分解時における分子量(Mw)1万以下の割合である。両軸の間には正の相関があり、ZnOの方がTiO<sub>2</sub>よりも脱色率および1万以下の割合とも上であることが分かる。例えば、1万以下の割合はCuPc未修飾の場合、ZnOはTiO<sub>2</sub>に比べて70%上回っており、修飾した場合でも30%上回っている。ZnOの粒径は100 nm(ノンナノ粒子)であり、細胞間の隙間サイズである50 nmの倍のサイズであることから生物の体に皮膚から入る可能性は低い。さらに分解時に溶解するという報告もある<sup>21)</sup>。ZnOの安全性も高いといえよう。ZnOへの代替により擬似酵素システムの実用化の問題点の一つをクリアできたと結論付けた。

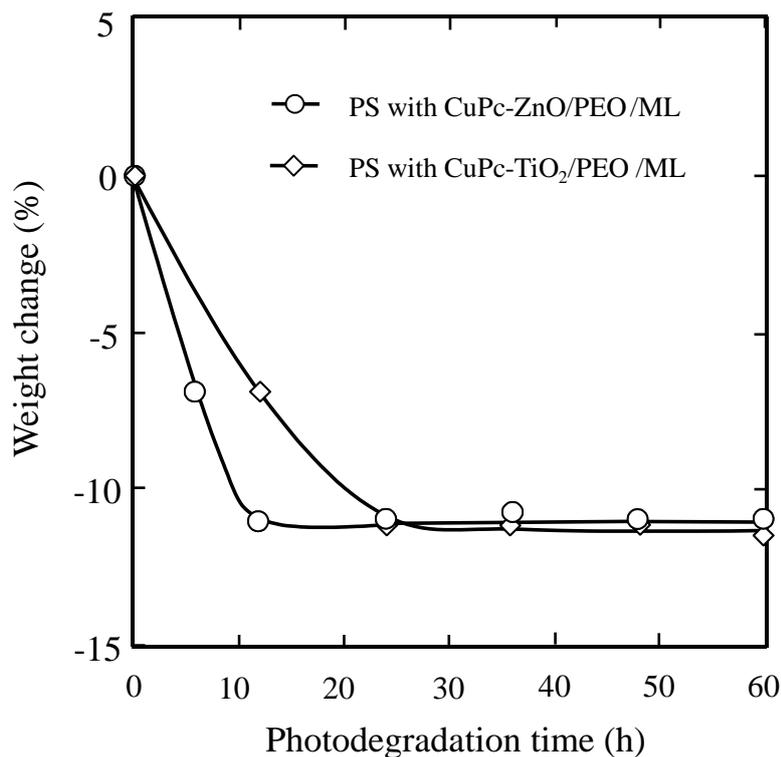


Fig. 67 可視光照射塗布型擬似酵素システム重量減少速度の可視光照射時間依存性

Fig. 67にCuPc-ZnO擬似酵素システム重量減少速度の可視光照射時間依存性をCuPc-TiO<sub>2</sub>と合わせて示す。明らかに初期の解力の高いCuPc-ZnOの方が重量減少速度も速いことが分かる。この挙動はFig. 66で示したTiO<sub>2</sub>系よりより優れたメチレンブルーの脱色ならびにPS

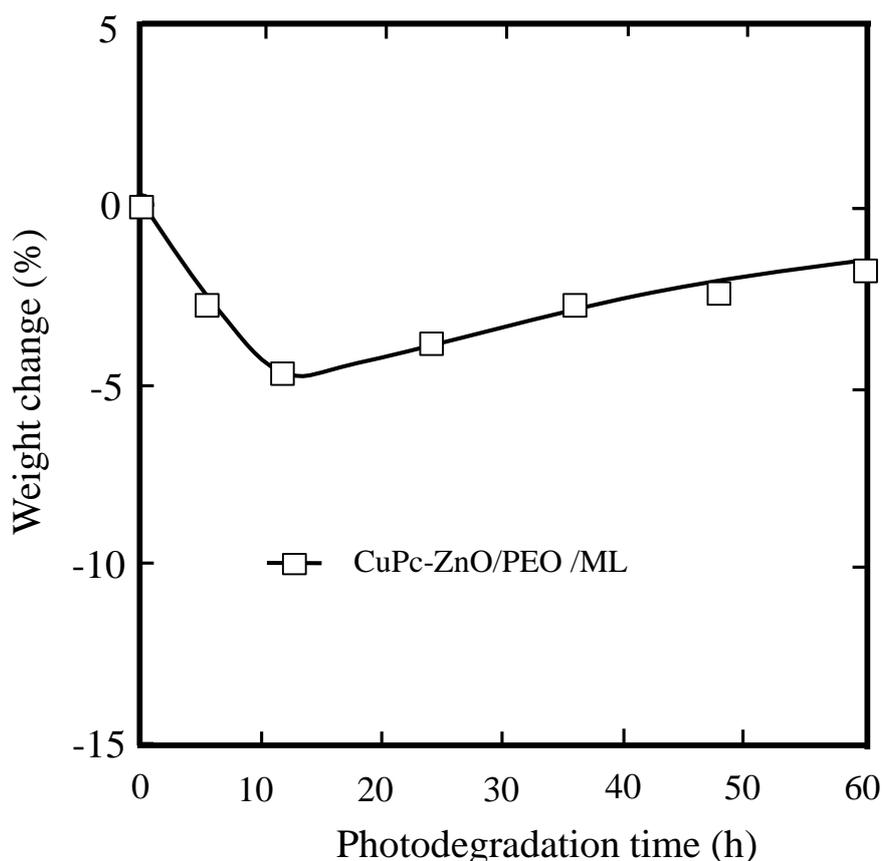


Fig. 68 CuPc-ZnO系塗布型擬似酵素重量の可視光照射時間依存性

の分解度の結果と一致しており、ZnO の長波長吸収型光分解触媒としての優位性を裏付ける結果であった。Fig. 68 に CuPc-ZnO 系塗布型擬似酵素重量の可視光照射時間依存性を示す。全体の挙動としては CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素によく似ている (Fig. 53 参照)。分解初期では両者とも急激な重量の減少が観測されている。しかしながら、CuPc-ZnO 系は照射 12h で減少の最大値を示すが、CuPc-TiO<sub>2</sub>系はかなり遅く照射 24h で減少最大値を示した。ML 成分の分解酸化速度が CuPc-ZnO 系の方が 2 倍程度速いことが分かる。減少の最大値から観測される ML 部の酸化による重量増加の割合は、CuPc-ZnO 系では数%程度であり、15%程度の増大を示す CuPc-TiO<sub>2</sub>系よりかなり低いことが分かった。これらの結果は、CuPc-ZnO 系の分解能力の高さを示すものである。Fig. 69 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系および CuPc-ZnO 系塗布型擬似酵素により光分解された PS フィルム (厚さ 50 μm) の各可視光照射時間毎の FT-IR スペクトルを示す。両者の違いは、1743 cm<sup>-1</sup>に位置している ML 由来の主ピークと 1713 cm<sup>-1</sup>の PS 部酸化由来ショルダーピークの形状である。CuPc-ZnO 系を用いた分解で得た PS フィルムで観測される 1743 cm<sup>-1</sup>のピークは CuPc-TiO<sub>2</sub>系のものより鋭い。また、1743 cm<sup>-1</sup>のように明確ではないが、1713 cm<sup>-1</sup>のショルダーピークも幅が狭いように見える。これらの傾向は照射時間が長くなるほど顕著になった。上記にすでに述べた通り光照射時間に依存して

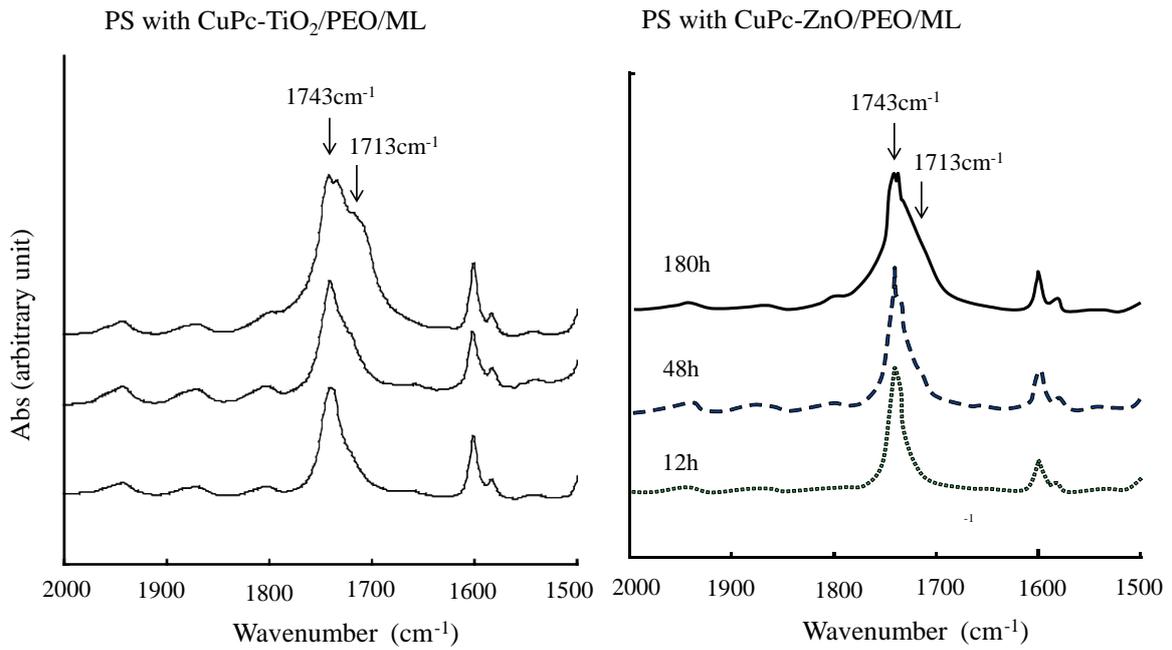


Fig. 69 CuPc-TiO<sub>2</sub>系およびCuPc-ZnO系塗布型擬似酵素システムにより光分解されたPSフィルム（厚さ50 μm）の各可視光照射時間毎のFT-IRスペクトル

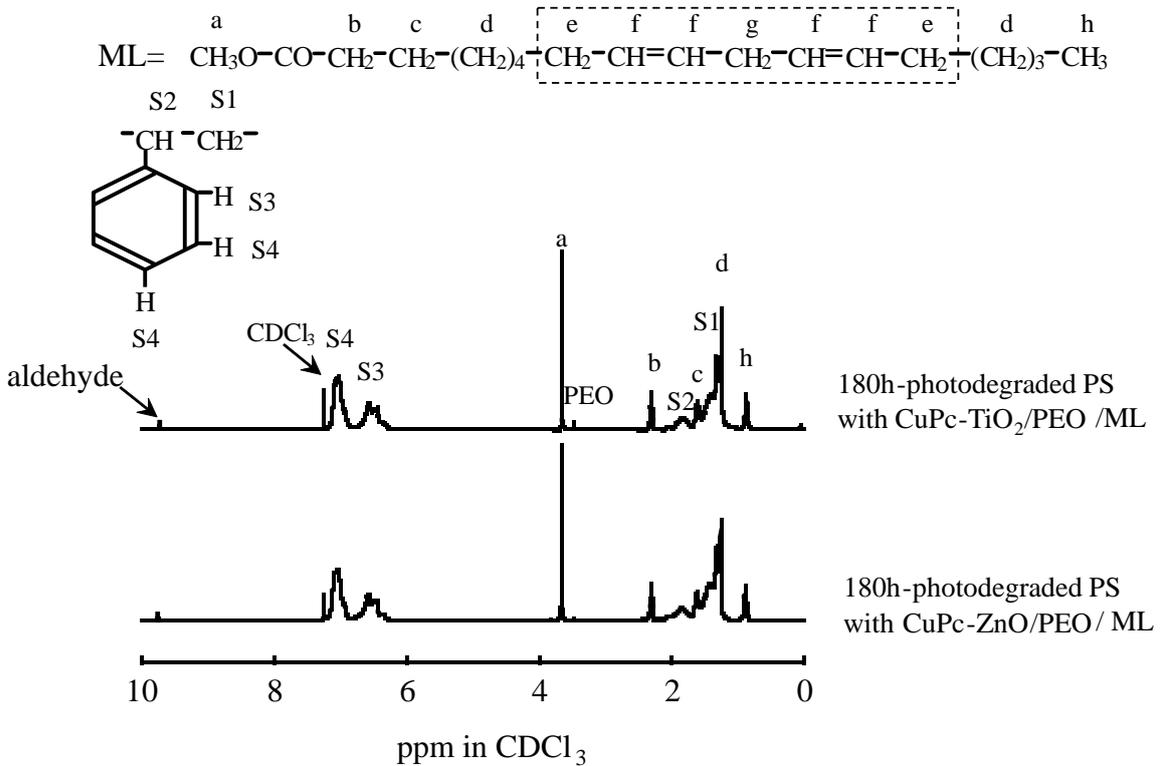


Fig. 70 CuPc-TiO<sub>2</sub>系およびCuPc-ZnO系塗布型擬似酵素システムにより180h可視光光分解されたPSフィルム（厚さ50 μm）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

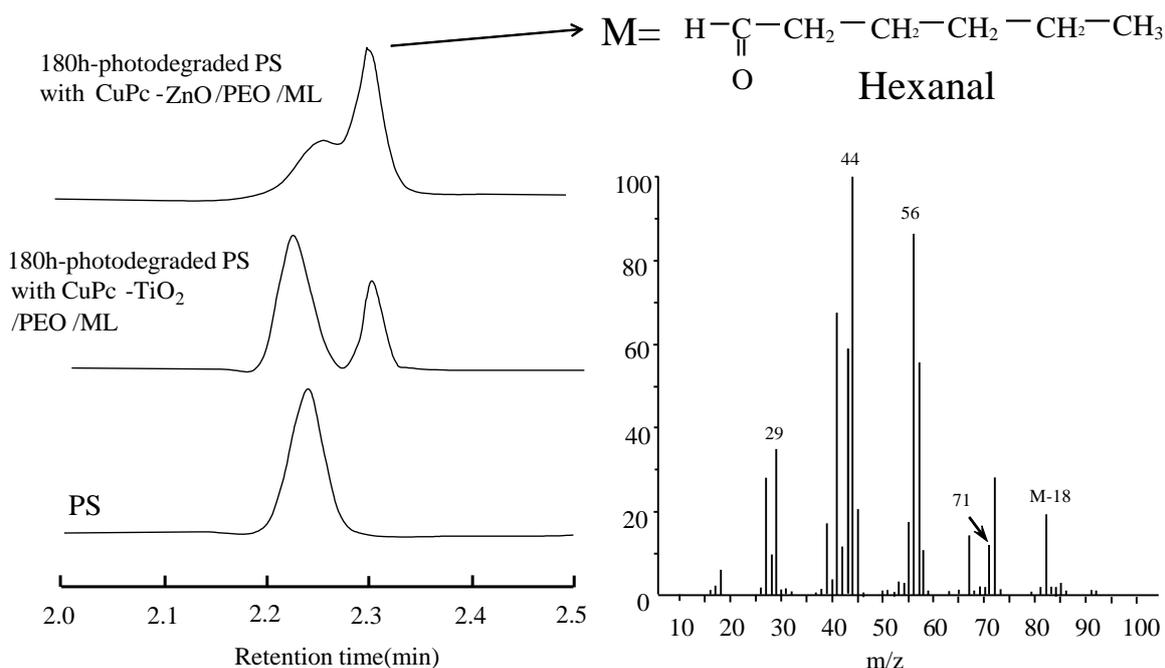


Fig. 71 CuPc-TiO<sub>2</sub>系およびCuPc-ZnO系塗布型擬似酵素システムにより180h可視光光分解されたPSフィルム（厚さ50 μm）のPy-GC/MSプロファイル

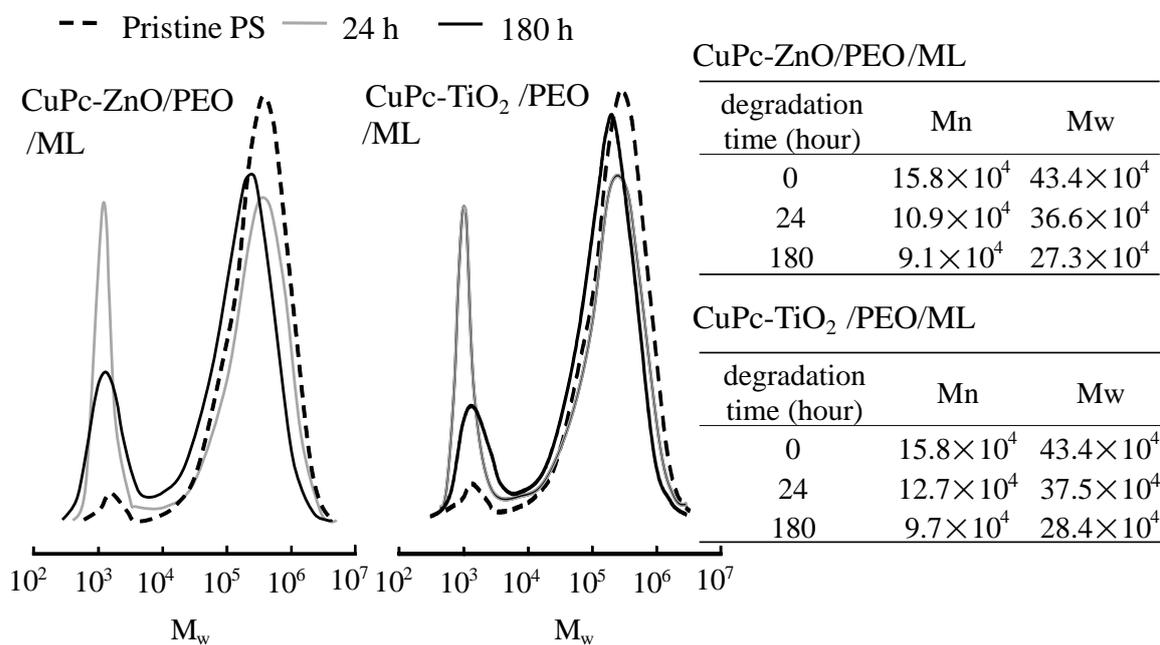


Fig. 72 CuPc-TiO<sub>2</sub>系およびCuPc-ZnO系塗布型擬似酵素システムにより可視光光分解されたPSフィルム（厚さ50 μm）の分子量曲線の可視光照射時間依存性と高分子量ピーク部における各照射時間毎のMnおよびMwの値

メインピークはブロードになって行く。これは、ML部が酸化により変質し、様々なカルボニル化合物が副生しているためである。ピークも幅が狭いということは、副反応が少ないこ

とを意味しており、非常に興味深い挙動であった。Fig. 70 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系および CuPc-ZnO系塗布型擬似酵素システムにより 180h 可視光分解された PS フィルムの <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。アルデヒド化合物の生成および ML 構造中の炭素—炭素二重結合 (Fig. 70 における e, f および g ピークの消失) の消失が観測され、両システムを用いて得た分解生成物には差がなかった。これは、<sup>1</sup>H-NMR の感度が FT-IR より感度が低く、少量しか生成しない副反応生成物は観測できなかったためと考えている。しかしながら、Fig. 71 に示す様に、Py-GC/MS 測定の結果から、より多くのヘキサナールが生成していることが分かった。ヘキサナールは自動酸化劣化の促進剤になることから、PS の分解がより進むことが予想された。事実、Fig. 72 に示す様に、可視光照射時間に対する PS 分子量の減少割合は、CuPc-ZnO 系システムを用いた方が明らかに大きかった。例えば、高分子量ピークにおける 24h の Mn 減少率は CuPc-ZnO 系使用の方が、CuPc-TiO<sub>2</sub>系のもの比べて 15%程大きく、より長時間の 180h でも 6%程度大きかった。以上の結果から、環境負荷および分解能力の面から CuPc-ZnO 系の方が優れていることが明らかとなった。

### 3.6 不飽和脂肪酸エステル(二重結合数)の違いが擬似酵素システムの分解能力に及ぼす影響

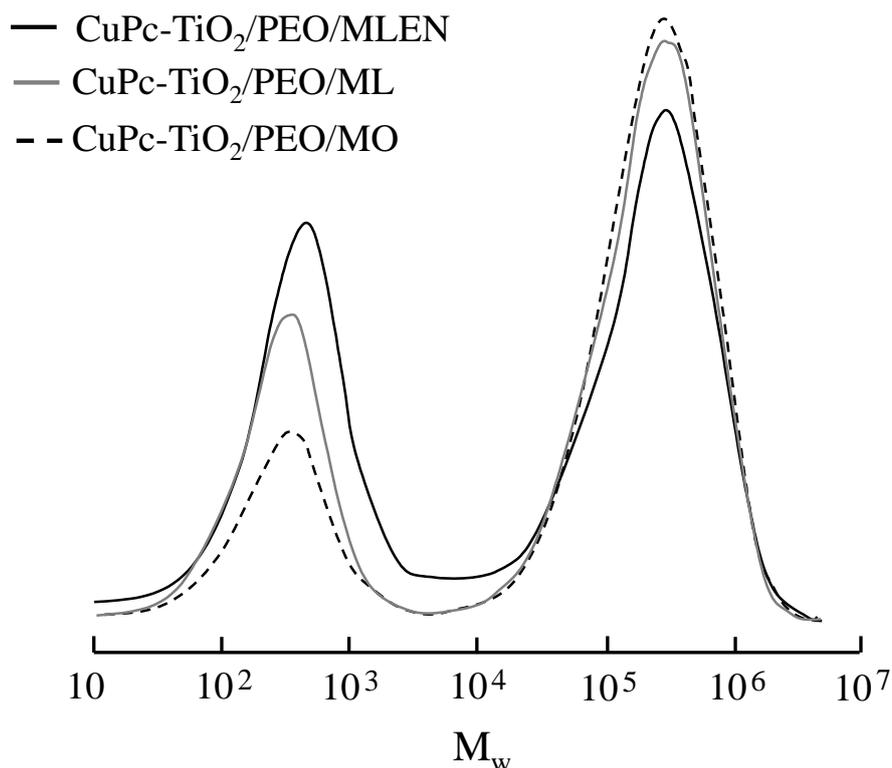


Fig. 73 異なる不飽和脂肪酸エステルを第三成分に使った CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素システムにより 4h 可視光分解された PS フィルム (厚さ 50 μm) の分子量曲線

実用化を目指す上でもう一つの課題は、塗布型擬似酵素システムにおいて第三成分として使用している ML が高価な点である。上記で述べた 3) の FRP の分解において安価な市販の植物油で代替可能であることを示したが、多様な不飽和脂肪酸エステルが混ざっている植物油では、正確な分解性能性を見積ることが困難である。ML、MO および MLEN の化学構造と二重結合の含有数の違う不飽和脂肪酸エステル (Fig. 24 参照) を可視光塗布型擬似酵素システム (CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO/X) の第三成分として使い、その PS 可視光分解性能の比較を行った。Fig. 73 に異なる不飽和脂肪酸エステルを第三成分に使った CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素システムにより 4h 可視光光分解された PS フィルムの分子量曲線を示す。MLEN を第三成分とした時が一番低分子量 (分子量 1 万以下) の割合が高く、続いて ML、一番遅いのは

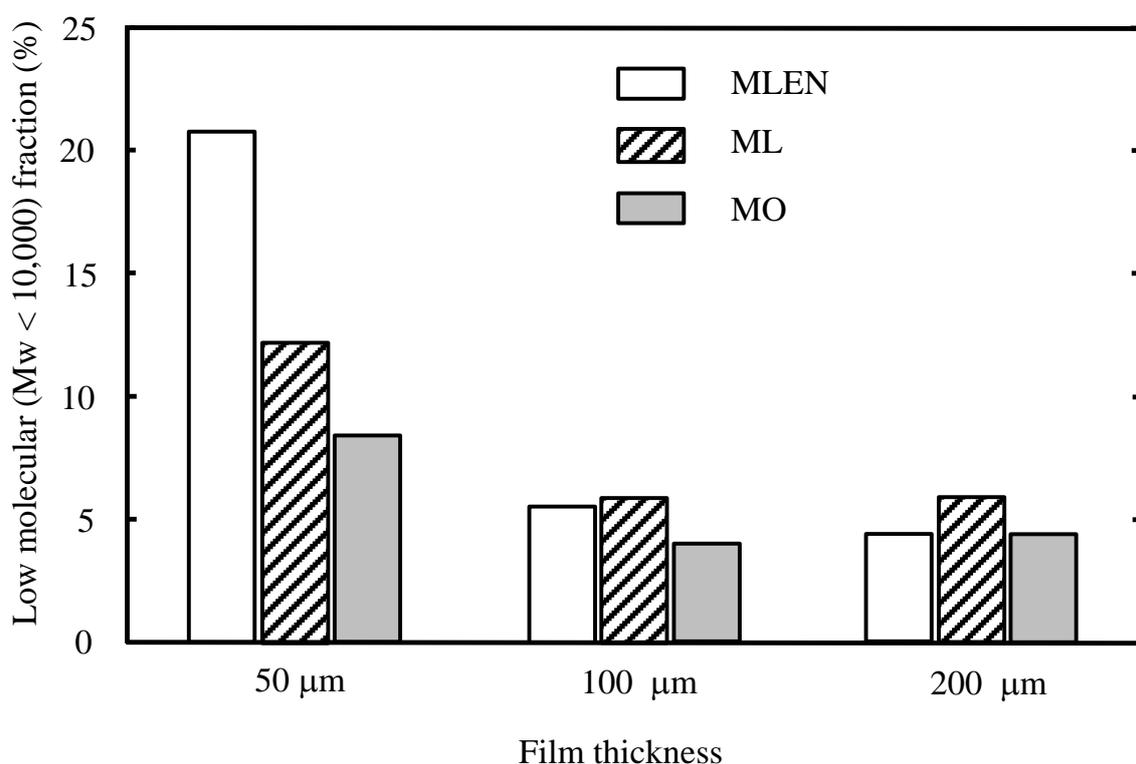


Fig. 74 異なる不飽和脂肪酸エステルを第三成分に使ったCuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素システムにより4h可視光光分解されたPSフィルムにおける低分子量フラクション (分子量一万以下) のフィルム厚依存性

MO であった。明らかに二重結合の数が多い程光分解性が高いことが分かった。これは、生成したラジカルは二重結合の数が多いほど共役安定な構造が取れるため、分解反応開始剤や架橋構造生成の阻止剤として働くためと推定した。

Fig. 74 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素システムにより 4h 可視光光分解された PS フィルムにおける低分子量フラクションのフィルム厚依存性を示す。50 μm の厚さの PS では MLEN を第三成分として使った場合、その低分子量フラクションは 21%、ML および MO を使った場合は、それぞれ 12% および 9% であり、上で述べた様に MLEN がもっとも分解に優れた第三成分であった。しかしながら、フィルム厚が 100 および 200 μm と増加すると急激に分解性能の差が縮まり、不飽和脂肪酸エステル間の差は殆ど無くなった。MLEN は二重結合の数

が多いためラジカルが共役安定な構造をとりやすい。そのためラジカルになりやすく、上で述べたように他の不飽和脂肪酸エステルより高い分解性能を擬似酵素システムにもたらし

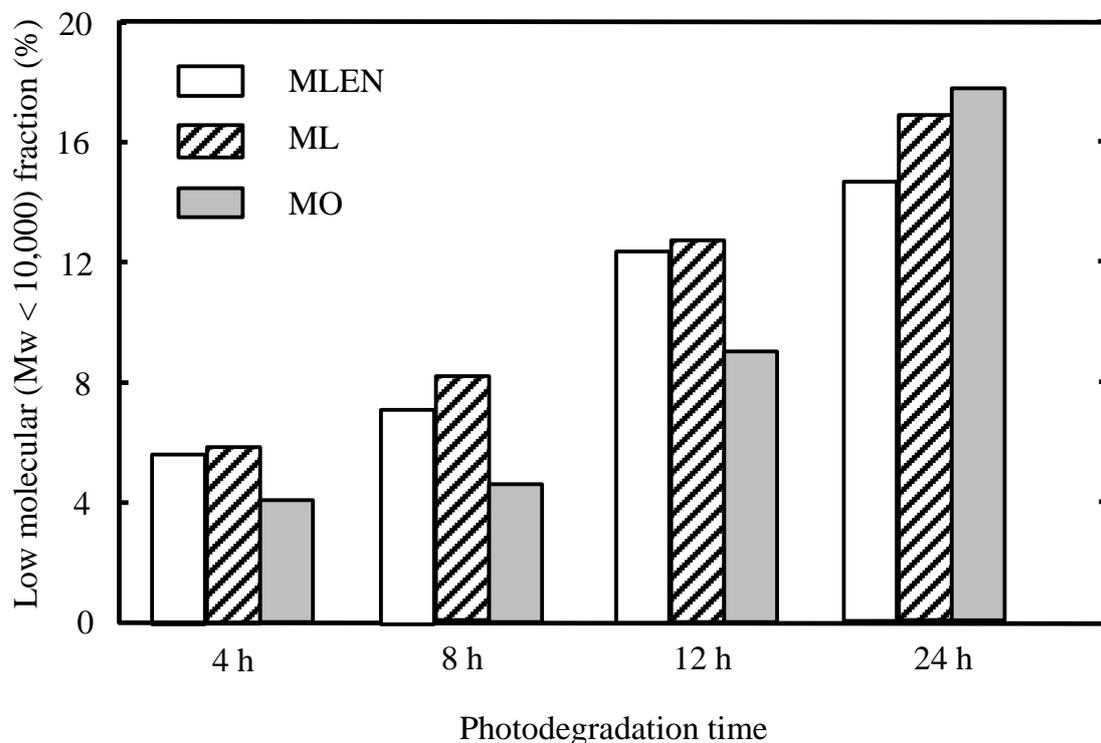


Fig. 75 異なる不飽和脂肪酸エステルを第三成分に使ったCuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素システムにより光分解された100 μm厚PSフィルムにおける低分子量フラクション（分子量一万以下）の可視光照射時間依存性

た。しかしながら、ラジカルになりやすいというのは反応しやすく直ぐに反応消費されてしまうことにつながる。すなわち、MLEN が直ぐに消費されてしまい、フィルム厚が厚くなると内部へ浸透しにくいと推定した。PS 製廃棄物として主なものは発泡 PS (EPS) である。EPS はガスで数十倍に発泡したものであり、中身は気泡 (セル) の集まりで出来ている。一つ一つのセルの厚みは 1 μm 程度と薄いものであり、内部へ浸透はフィルムに比べて格段にしやすい。しかしながら、第三成分としての持続性は長いほど実用的には有利である。従って、持続性は実用化に向けた選定の大事なパラメータである。Fig. 75 に CuPc-TiO<sub>2</sub>系塗布型擬似酵素システムにより光分解された 100 μm 厚 PS フィルムにおける低分子量フラクション（分子量一万以下）の可視光照射時間依存性を示す。MLEN、ML および MO をそれぞれ第三成分として使ったシステムでの 24h 分解では、それぞれ 15%、17% および 18% であった。4h 分解に比べて増加率は、それぞれ 261%、285% および 429% となった。MO の増加率が他のものに比べ圧倒的に高いことが分かった。MO は二重結合の数が 1 つであり、他のエステルに比べてラジカル化しにくい。そのため、分解初期の反応性は低い。しかしながら、反応性の低さは消費速度の低さにつながる。長い光照射時間においても MO は残る。分解速度は遅いが持続的に分解が続くことになる。従って、照射時間が長くなると他のエステルよりも積分として分解量が多くなる結果となる。この挙動は、実用化を考えると有利である。

特に、埋め立て地の減容化を目的の一つとしていることから、廃棄物を数時間で分解する必要は無く、週や月単位で分解できれば十分に実用性があると考えている。また、MOはひまわり油、オリーブ油やサフラワー油などの食品油に多く含まれている成分であることから、食品油場合によってはその排油で代替できる可能性が高い。以上の結果は、塗布型擬似酵素システムの実用化の可能性を示唆するものであった。

### 3.7 可視光型 ML 含有塗布型擬似酵素 (TiO<sub>2</sub>および ZnO 系) システム用いて分解した PS フィルムの生分解性および同システムの XPS (HBCD 含有 PS) に対する HBCD 選択光分解能の確認

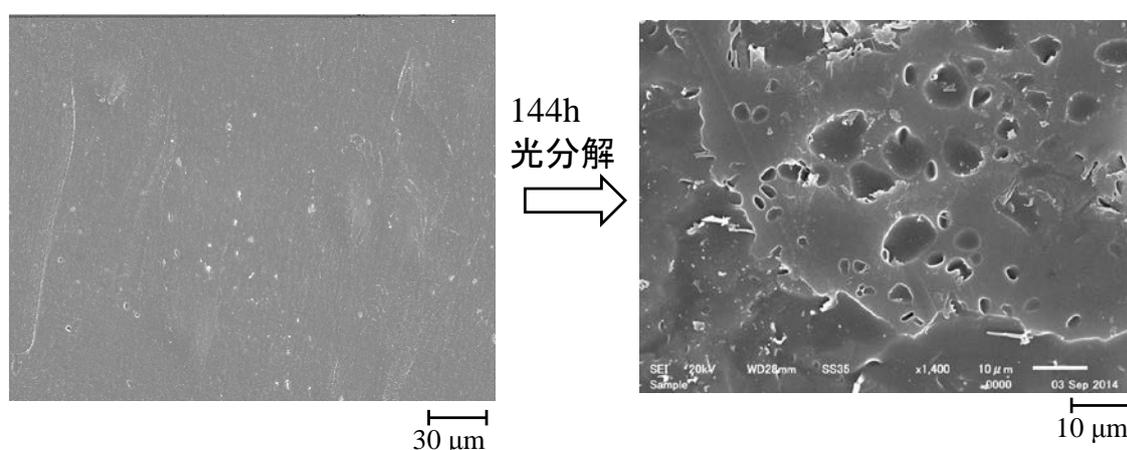


Fig. 76 未分解ならびにCuPc-ZnO/PEO/ML塗布型擬似酵素システムにより144h可視光光分解されたPSフィルムのSEM写真

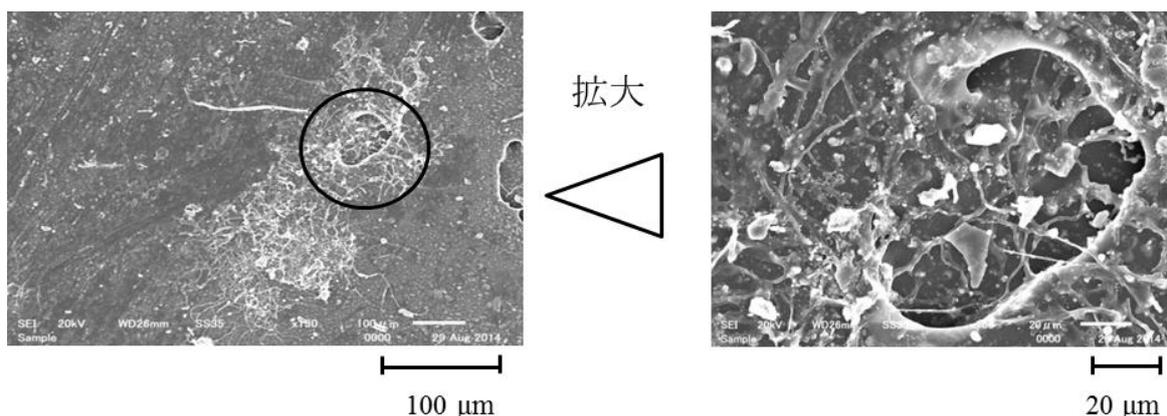


Fig. 77 144h可視光光分解されたPSフィルムの土壌埋没 (20 °C、35日) 後のSEM写真

本研究の目的の一つはプラスチック廃棄物の生分解化である。上記1)の項で混練した擬似酵素システムによるPPフィルムの分解・生分解化について述べた。しかしながら、実用

化を目的とするなら、塗布型での分解・生分解挙動について詳しく検討する必要がある。そこで、塗布型擬似酵素システムによる分解に関して詳細なデータがある PS を使い、その生分解性を調べる検討を行った。特に、実用化を進める上で、CuPc-ZnO 系で分解した PS の水中生分解特性を中心に検討した。

Fig. 76 に未分解ならびに CuPc-ZnO/PEO/ML 塗布型擬似酵素システムにより 144h 可視光分解された PS フィルムの SEM 写真を示す。光分解後、表面上に沢山のクレーターが観測できる。これらは分解により PS が気化した場所であり、分解が激しく起こった場所である。Fig. 77 に 144h 可視光分解された PS フィルムの土壌埋没 (20 °C、35 日) 後の SEM 写真を示す。PP で観測されたものと同様 (Fig. 29 参照) な繊維状の微生物 (放線菌と思われる) の存在が確認できる。特に分解の激しいクレーター部に微生物は集中して存在しており、分解で生成した低分子量成分の PS を代謝していると思われる。

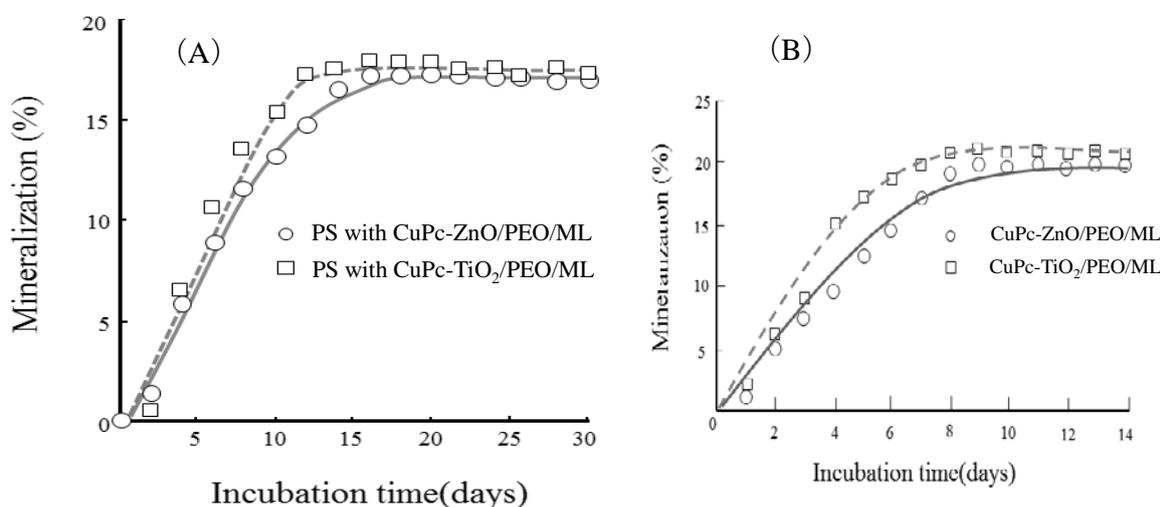


Fig. 78 各擬似酵素システムにより144h可視光分解されたPSフィルム (A) および各擬似酵素システムのみ (B) の水中生分解 (BOD試験) 挙動

詳細な生分解挙動を調べるために、144h 可視光分解された PS フィルムの水中生分解を行い、BOD 試験から生分解率 (灰化率: mineralization) を算出した。さらに、CuPc-ZnO/PEO/ML および CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO/ML 塗布型擬似酵素システム自身の生分解率も合わせた求めた。それらの結果を Fig. 78 に示す。両システムを用いて光分解された PS は生分解性を示し、Fig. 78 に示すようにそれらの生分解率は同じ約 17% に収束した。しかしながら、初期の生分解速度は CuPc-ZnO 系で分解された PS の方が遅いという結果であった。塗布型擬似酵素システム自身の生分解率では、CuPc-ZnO 系の生分解率は約 17% に収束したのに対し、CuPc-TiO<sub>2</sub>系では約 20% とやや高い生分解率を示し、初期の生分解速度も CuPc-TiO<sub>2</sub>系の方が速かった。擬似酵素に使用した TiO<sub>2</sub> の粒径は 25 nm、ZnO はノンナノ 100 nm であった。粒径による生分解性の影響は短時間では考え難い。ZnO および TiO<sub>2</sub> とも生化粧品などに使われており、金属酸化物としての生体にたいする毒性は無いとされている。さらに、遮光された BOD 試験器中で生分解を行っているため、光触媒による殺菌も無い。故に PS、PEO および ML などの分解による生成物に差があると思われる。そこで、分解生成物の違いについて、分子量、

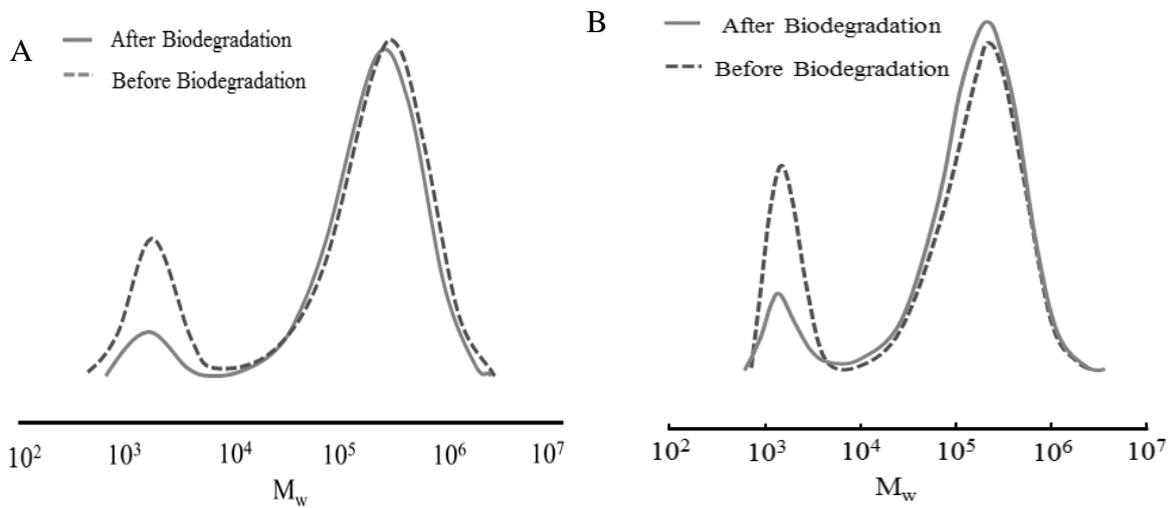


Fig. 79 各擬似酵素システムにより144h可視光分解されたPSフィルム (A) with CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO/ML (B) PS with CuPc-ZnO/PEO/MLの水中生分解 (BOD試験) 前後の微分分子量曲線

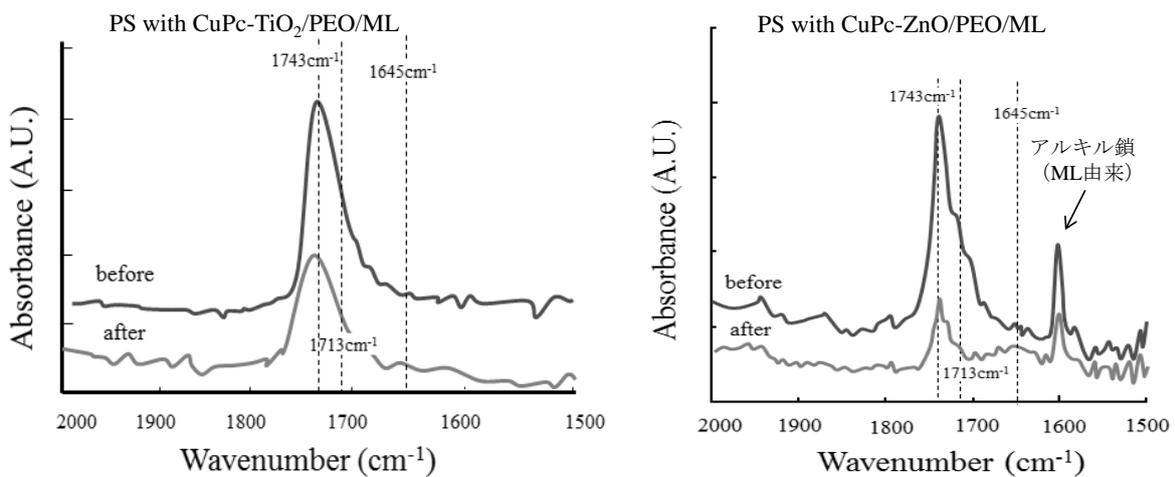


Fig. 80 各擬似酵素システムにより144h可視光分解されたPSフィルム (A) with CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO/ML (B) PS with CuPc-ZnO/PEO/MLの水中生分解 (BOD試験) 前後のIR (ATR法) スペクトル

FT-IR および <sup>1</sup>H-NMR 測定を行って検討した。Fig. 79 に各擬似酵素システムにより 144h 可視光分解された PS フィルムの水中生分解 (BOD 試験) 前後の微分分子量曲線を示す。両システムで得られた光分解 PS とも生分解後に低分子量側のピーク強度は大幅に減少しており、微生物の代謝は低分子量の成分 (M<sub>w</sub> で1万以下) で行われていることが示唆された。代謝できる成分は低分子量に限定され点では生分解挙動に差はない。Fig. 80 に ATR 法を使

った FT-IR 測定から得られた光分解 PS フィルムの水中生分解前後の IR スペクトルを示す。通常の FT-IR 測定では透過法での測定であり、得られる情報はフィルムの平均の官能基の情報

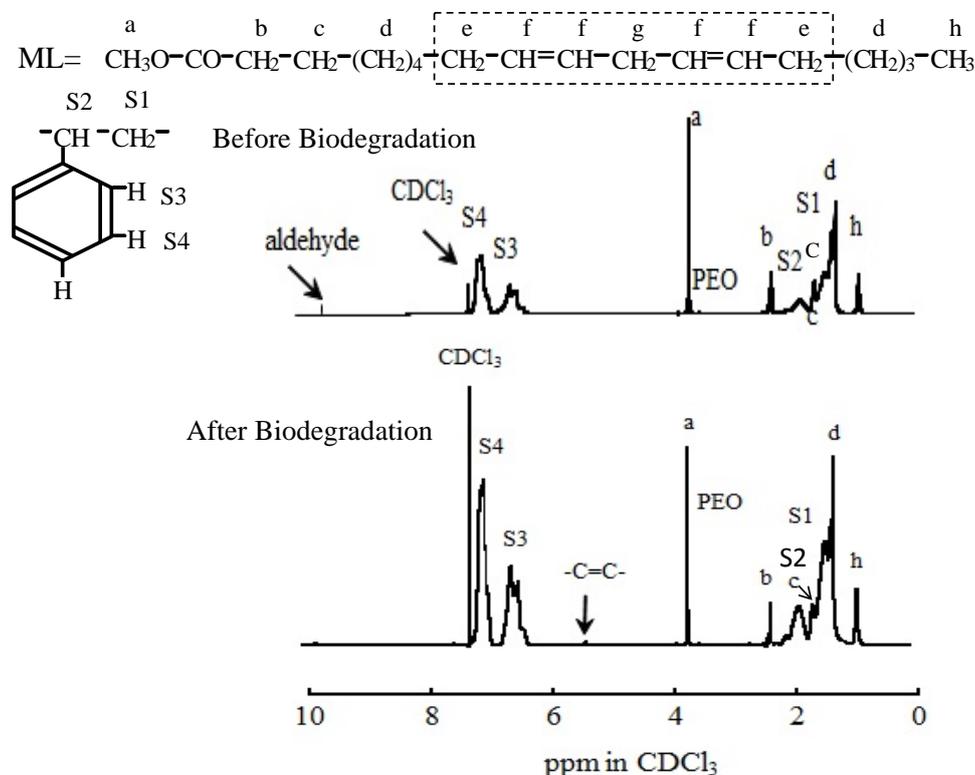


Fig. 81 CuPc-ZnO/PEO/MLにより144h可視光光分解されたPSフィルム（の水中生分解（BOD試験）前後の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

報である。ここで使用した ATR 法では表面から数 $\mu\text{m}$ 程度の深さに限定した官能基の情報が得ることができる。生分解は表面から起こることから、CuPc-TiO<sub>2</sub>系と CuPc-ZnO 系の生分解挙動の違いを明らかにするには、光分解された表面の官能基の差を比較する必要がある。両者の違いは、先に述べた Fig. 69 の透過法に FT-IR 測定でも指摘したが、1743  $\text{cm}^{-1}$ に位置している ML 由来の主ピークと 1713  $\text{cm}^{-1}$  PS 部の酸化由来のショルダーピークの形状である。その他大きな違いとして、CuPc-TiO<sub>2</sub>系で得られたスペクトルでは、1600  $\text{cm}^{-1}$ のアルカンに帰属されるピークが観測できない点であった。このアルカンは恐らくグラフト重合した ML と思われる。CuPc-TiO<sub>2</sub>系では、光分解時に ML $\cdot$ の他にも ML をより細かいフラグメントに分解する副反応も起こっていると推察できる。このフラグメントのラジカルは、共役ラジカル種では無いので寿命が短いと思われる。それ故、グラフト重合は表面の PS に限定される。発生量は ML $\cdot$ よりも多いため PS 表面では多く存在することになったと推定した。一方、CuPc-ZnO 系ではこのような副反応はあまり起こらない。ML $\cdot$ のグラフト重合が表面でもメインであるため、1743  $\text{cm}^{-1}$ のピークは鋭く、1600  $\text{cm}^{-1}$ のピークも観察できる。いずれにしても、グラフト重合が起こると同時に自動酸化反応も起こることから、分子量は低下する。すなわち、選択的に生分解される低分子部分にはこれらによりグラフト重合された部分が多く

存在している。事実、生分解後にはグラフト重合部の指標となる  $1743\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度が両システム系で得られた分解 PS とも大幅に減少している。CuPc-ZnO 系が CuPc-TiO<sub>2</sub>系に比べて生分解の初期速度が遅い原因としては、グラフト重合部の分解のしやすさの違いにあると考えている。恐らく、ML がグラフトした部分よりも、より低分子量な ML 分解物がグラフトした方が代謝しやすいのであろう。しかしながら、Fig. 78 (B) の擬似酵素システムのみが生分解性の差は未光分解のものなので、分解 PS 低分子量成分の違いだけでは説明できない。TiO<sub>2</sub> と ZnO の影響もあるとも思える。もう一つの可能性は、CuPc-ZnO 系と CuPc-TiO<sub>2</sub> 系の間で PS 低分子量成分生分解の代謝経路に差があるというものである。Fig. 80 に示す様に、生分解前後の CuPc-ZnO 系分解 PS スペクトルにおいて  $1645\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の増大顕著である。このピークは付着した微生物由来のタンパク質に帰属される<sup>22)</sup>。CuPc-TiO<sub>2</sub> 系ではこのピークの発達は CuPc-ZnO 系ほど顕著ではなかった。CuPc-ZnO 系分解 PS 表面に微生物がより多く付着していると思われる。Fig. 81 に示す <sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいては、生分解前では捉えることができなかった炭素—炭素二重結合のピークが生分解後で観測された。二重結合は、1) の PP の生分解で述べたアルカンの好氣的な分解の代謝経路では見られない化合物である。他の代謝経路も行われていることが示唆された。上記に記した様に生分解挙動には差がある。しかしながら、その差を擬似酵素の金属種の違いに結び付けて説明することは、現データだけでは難しい。いずれにしても塗布型 CuPc-ZnO 系の擬似酵素システムで光分解を行っても生分解は可能であり、生分解率も CuPc-TiO<sub>2</sub>系とほぼ同程度であることが確認できた。

以上に示した様に、プラスチック廃棄物の中でも問題がある PS 廃棄物に関して、分解・生分解化に関して必要な技術の開発はほぼ終了した。直ぐに PS 廃棄物の減容化に絞り、実用化に向けての検討を開始するつもりであった。しかしながら、昨年5月に HBCD の使用禁止が決定するという大きな問題が急遽生じた。これは、PS 廃棄物処理の新たな問題となった。実用化を目指すにあたり、塗布型擬似酵素システムが HBCD を難燃剤として含有している PS (XPS) 対してどのような挙動を示すのか、特に HBCD を分解・無害化できるのかデータを取る必要に迫られた。

我々は塗布型擬似酵素を使って PS を光分解することで PS 系埋立廃材の減容化の検討を行っている。実用化するためには、HBCD を同時に分解・無害化する必要がある。そこで、擬似酵素での PS 材分解時に PS 中の HBCD の同時分解化の検討を行っている。分解経路としては、

a) 擬似酵素により、Br を HBr の形に脱離させ、微生物による生分解 (共代謝) を可能とさせる。もしくは、無機炭素に変え、無毒化させる。

b) 炭素—炭素結合の切断により、分解性がある鎖状に転換させる。

以上の二つを考えた。擬似酵素を調製し、この考えを確認し、分解法としての実用化を検討する。

先ず、可視光塗布型擬似酵素システム (CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) で HBCD を分解できるかどうか検討を行った。Fig. 82 に未分解ならびに塗布型擬似酵素システムにより 24h 可視光光分解された HBCD の IR (ATR 法) スペクトルを示す。大きな変化としては、 $720\text{ cm}^{-1}$  のピー

クおよび  $760$  から  $800\text{ cm}^{-1}$  かけての複数のピークが消失している点である。 $720\text{ cm}^{-1}$  のピークは C-Br の結合に関係している (Fig. 83 の 1 参照)。また、 $60$  から  $800\text{ cm}^{-1}$  かけての複数

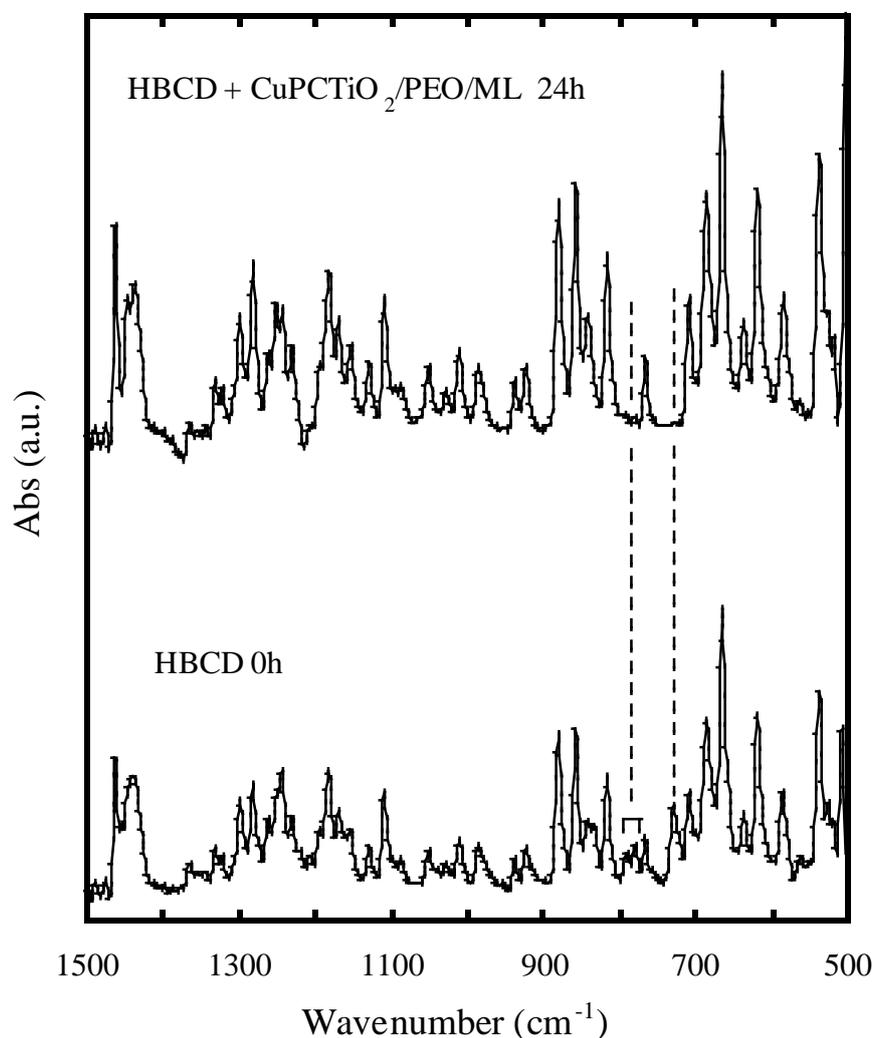


Fig. 82 未分解ならびに塗布型擬似酵素システムにより 24h 可視光光分解された HBCD の IR (ATR 法) スペクトル

のピークははっきりと同定できないが、C-Br の隣の C-H であると推定している。すなわち、Fig. 83 に示す様に、擬似酵素システムより発生したラジカルにより、C-Br および隣の C-H 切断して  $\text{Br}\cdot$  ならびに  $\text{H}\cdot$  (恐らく両者が反応して  $\text{HBr}$  になる。) なる。炭素-炭素二重結合が生成する。すべての Br が抜けると不安定なシクロドデカヘキサエンとなり分解しやすくなり、場合によっては気化する。反応が進む程、HBCD は分解しやすくなる。IR の結果は、可視光塗布型擬似酵素システムでの分解で Br 関係ピークが消滅しており、Fig. 83 の光変換 (分解) スキームに沿って反応が進行していることが推察された。より詳細に HBCD の変化の挙動を明らかにするために、未分解ならびに塗布型擬似酵素システムにより 24h 可視光光分解された HBCD の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (Fig. 84) と各ピークの積分比を調べた (Table 6)。

また PS/HBCD において HBCD の存在が、可視光塗布型擬似酵素システムによる PS の分解挙動に与える影響を明らかにするために、HBCD の含有量 (0%, 2% および 10%) を変えて分子量の変化を詳細に調べた。

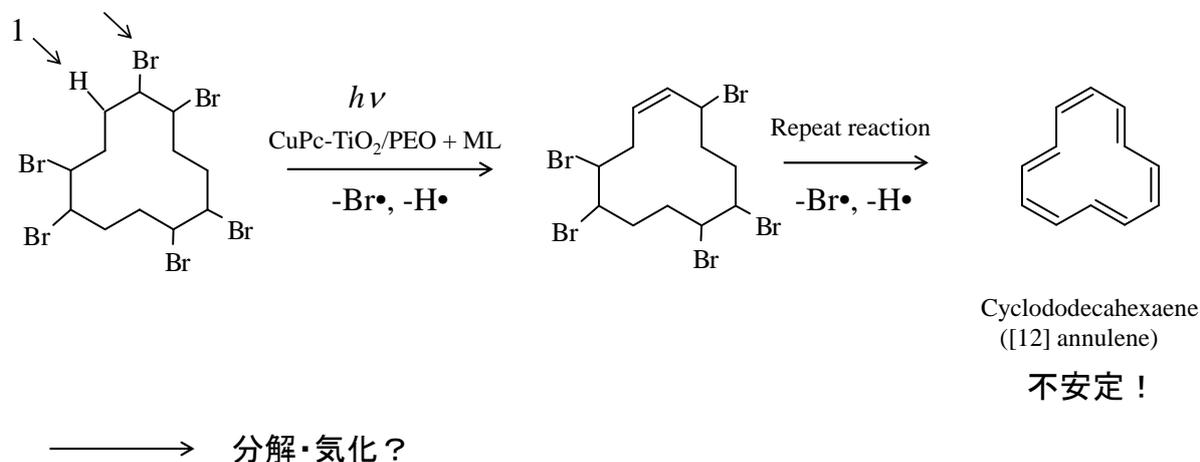


Fig. 83 可視光塗布型擬似酵素システムによるHBCDの光変換スキーム

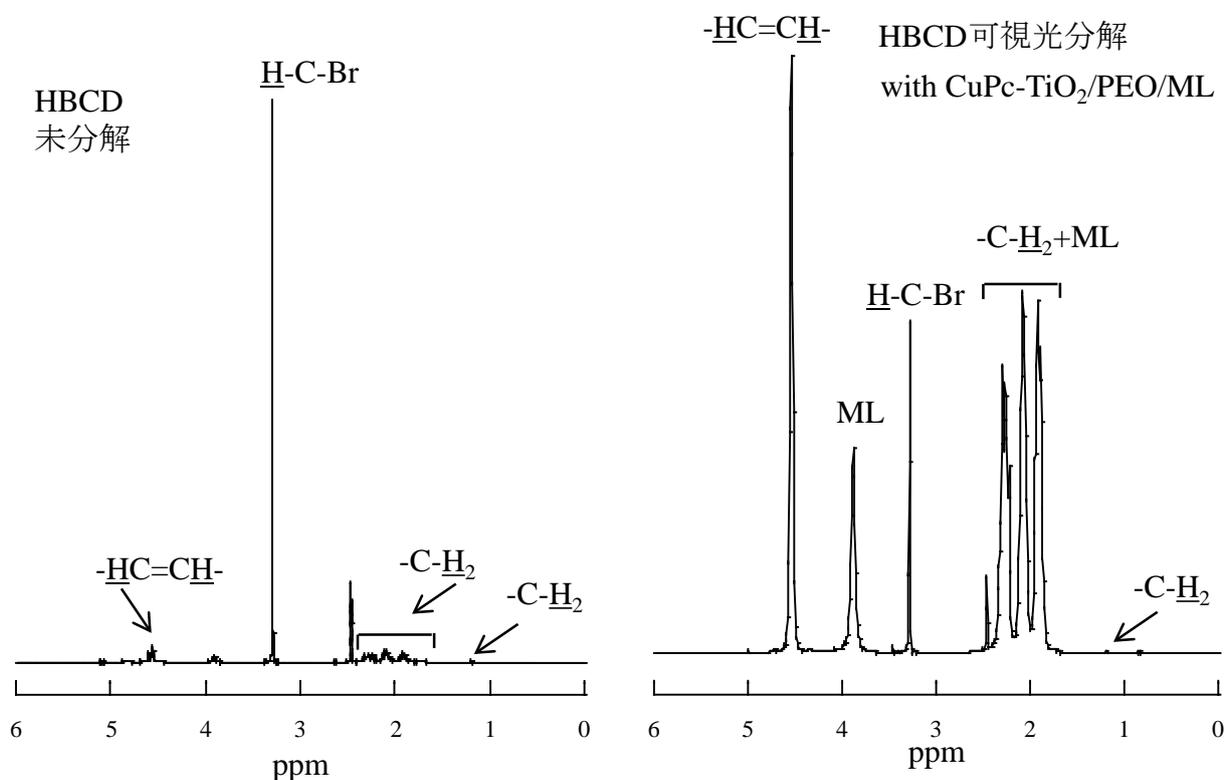


Fig. 84 未分解ならびに塗布型擬似酵素システムにより24h可視光光分解されたHBCDの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

Table 6 各HBCDサンプルの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル積分強度比の比較

	サンプル	未分解	24h-紫外線のみ	24h-紫外線 with TiO <sub>2</sub> /PEO/ML	24h-可視光のみ	24h-可視光 with CuPc-TiO <sub>2</sub> /PEO/ML
相	-HC=CH- 4.6 ppm	0.21	0.30	1.9	0.85	4.3
対	H-C-Br 3.3 ppm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
強						
度	-CH <sub>2</sub> 1.7 – 2.4 ppm	0.83	1.2	5.8	3.4	13

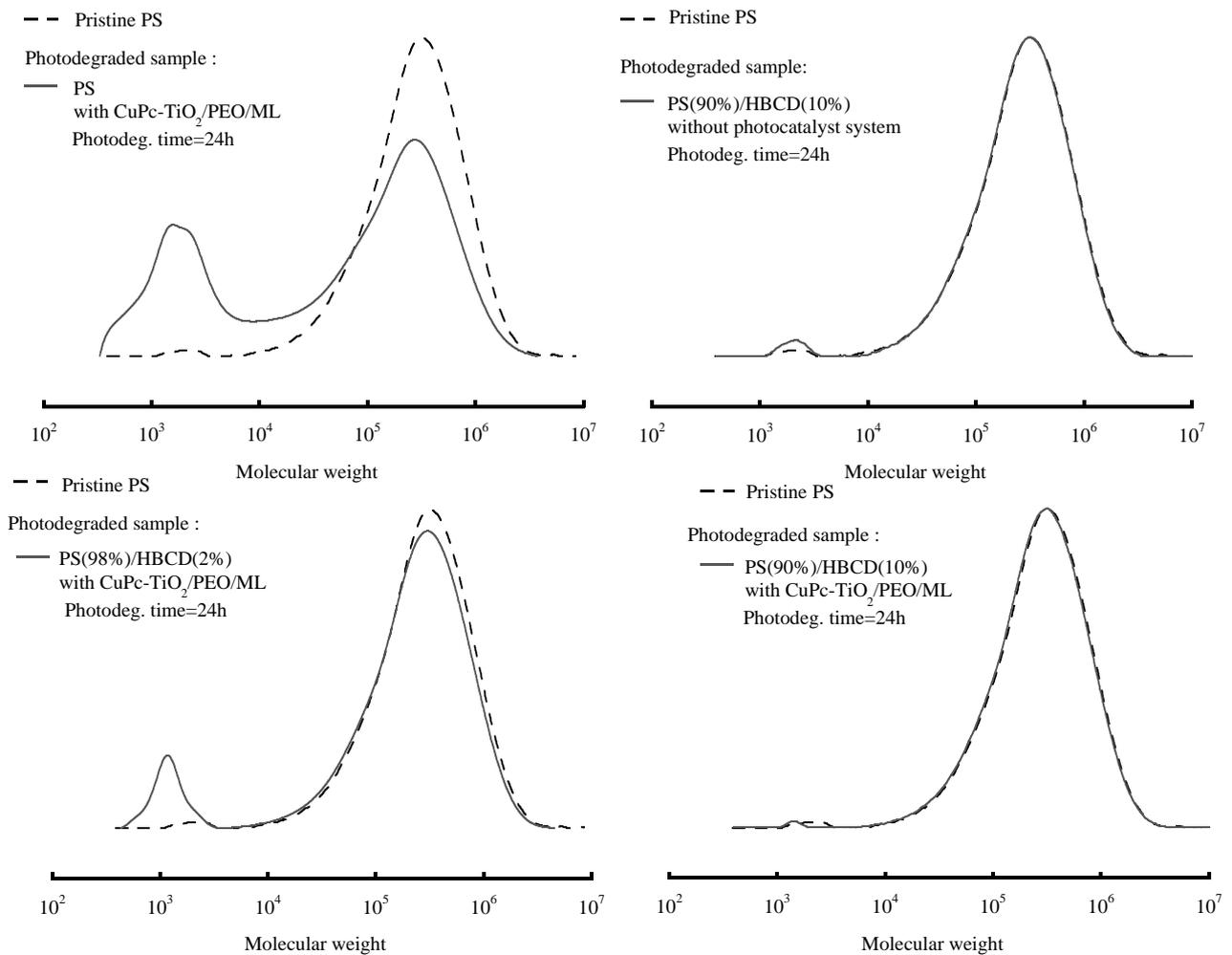


Fig. 85 24h可視光光分解されたPSおよびPS/HBCD微分分子量曲線の比較

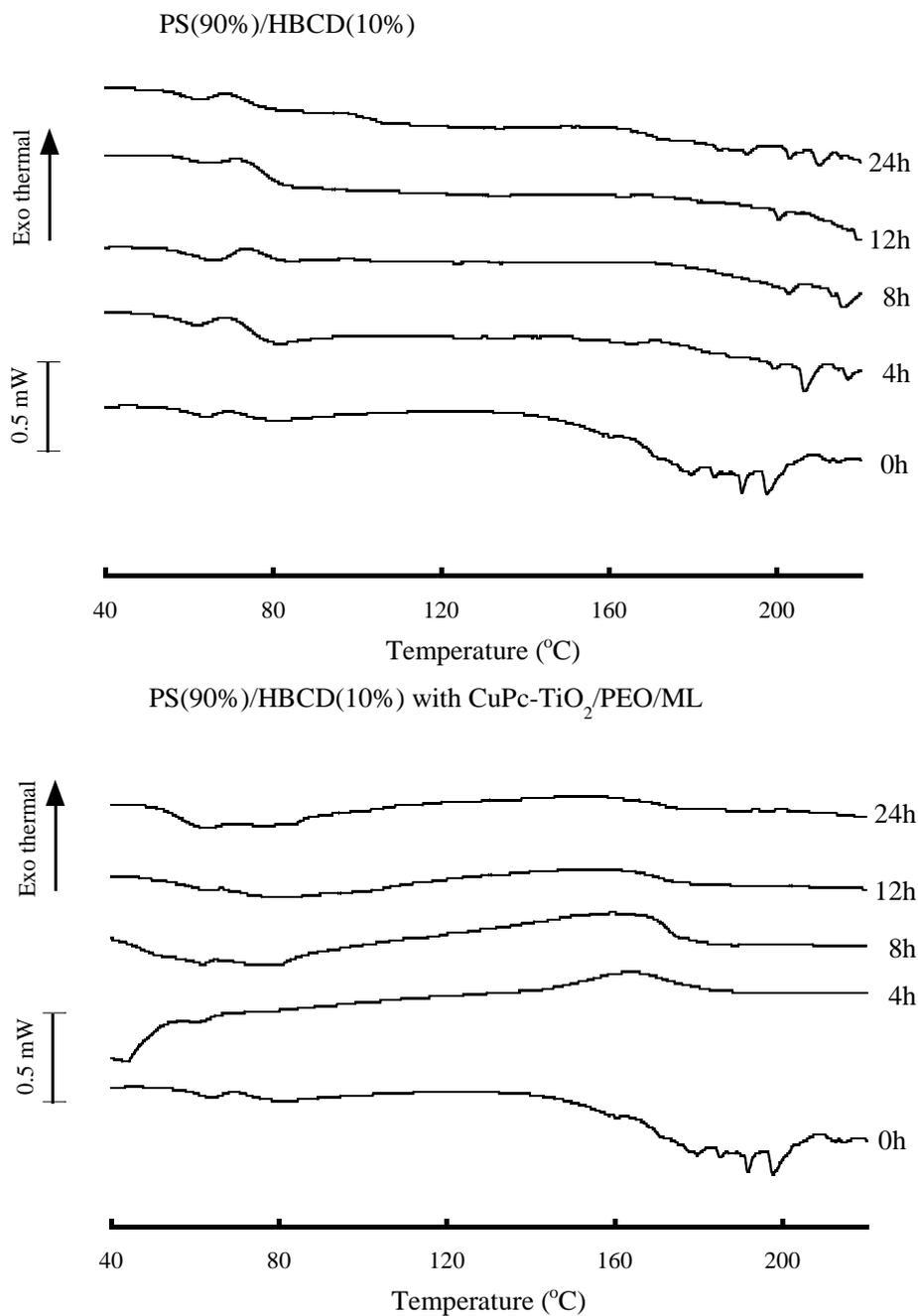


Fig. 86 24h可視光光分解された各PS(90%)/HBCD(10%)のDSC曲線の照射時間依存性

Fig. 84 の <sup>1</sup>H-NMR チャートに示すように可視光塗布型擬似酵素システムで HBCD 単独の光分解を行うと、システム無しで行った場合と比べ、炭素—炭素二重結合に関する H (4.6 ppm) のピーク強度の大幅な発達が観測された。一方、H-C-Br における H のピーク (3.3 ppm)

強度の大幅な減少およびメチレン (-CH<sub>2</sub>) H 由来の複数のピーク (1.7–2.4 ppm) 強度の大幅な発達も観測された。ただし、システムの分解残差の ML 由来の H ピークも観測されることから、メチレン部のピークには ML 由来の分も入っていると考えた。そこで、これらのピークの積分値を測定して各ピークの積分比を調べた (Table 6)。また、紫外線のみおよび紫外線照射塗布型擬似酵素システム使用 24h 照射のデータも合わせて載せた。なお、H-C-Br の H のピークの積分値を 1 として他のピークの積分値を相対比で表した。両光源のみとも、二重結合ピークの相対比増大しており、光照射だけでも C-Br 結合は切断して Fig. 83 のスキームに従って HBCD の構造が壊れて行くと考えられる。興味深いことに可視光照射の方が、相対比の増大が大きい。これは C-Br 結合エネルギーが小さく、長波長の光でも切断することができる。そのため、より深い相まで浸透できる長波長の方が分解率の点で有利なためと推定した。またメチレンピークの増大は Fig. 83 以外の反応機構の存在を示唆していた。恐らく、HBCD が分解気化等を起す時 H• が過剰に存在する副反応が起こり、これが H• 源となり Br• と置換反応を起してメチレン基が生成するのではないかと推定している。擬似酵素システムの塗布は、両光源照射とも未塗布に比べて約 4 倍程度、二重結合およびメチレン基相対比を増大させた。

HBCD は難燃剤であり、その難燃作用の源はラジカルのなり易さである。プラスチックが燃える時、始めは熱酸化により酸素系ラジカルが発生する。この酸素系ラジカルの伝搬が激しい酸化、すなわち燃えるという現象を引き起こす開始剤となる。HBCD ような Br 系難燃剤は、プラスチックよりも先に熱により Br• を発生させ、そして燃焼の開始剤になる酸素系ラジカルと反応して安定化 (トラップ) させることで燃焼が始まるのを阻止する。従って、HBCD 自身は熱刺激により容易に Br• を発生する。これは結合エネルギーが低いためであり、当然光や Fig. 83 に示すように擬似酵素システムにより発生する OH• や ML• の攻撃によっても Br• を発生する。そして、最終的には Fig. 83 のスキームに従って分解・気化まで進むと推定している (場合によっては、H• が付加して飽和炭化水素環の方へ進む可能性もあると考えている)。発生した Br• は、燃焼時に酸素系ラジカルをトラップするのと同様に、OH• や ML• をトラップするはずである。従って、これらのラジカルが PS を攻撃する前に安定化してしまう。PS 部は分解されず、HBCD のみ選択的に分解するという挙動が起こることが予想できる。この予想された挙動が起こるとしたら、XPS から HBCD のみを分解することも可能となる。廃 XPS を分解・生分解によって処理するだけでなく、PS 単体に戻してリサイクルするということもできるようになる。

HBCD の選択的な分解挙動を GPC および DSC 測定を使って確認を行った。Fig. 85 に 24h 可視光分解された PS および PS/HBCD 微分分子量曲線の比較を示す。CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO/ML を塗布して 24h 可視光分解を行うと低分子量化が起こるが、この擬似酵素システムを塗布しないで可視光だけ照射してもまったくといっていいほど低分子量化は起こらなかった。一方、HBCD を 2% 添加すると擬似酵素システムを塗布しても低分子量化は激減し、10% まで添加量を増やすとまったく低分子量化は起こらなくなった。HBCD が予想通り、システムより発生したラジカルをトラップして PS 部への攻撃を抑制していることを示した。次に、HBCD 部のみ選択的に分解していることを確認した。Fig. 86 に可視光分解された各

PS(90%)/HBCD(10%)の DSC 曲線の照射時間依存性を示す。未照射のサンプルの曲線では、160°C~210°Cにかけて広い範囲に複数の吸熱ピークが見えている。測定は窒素気流化でおこなわれていることから、Br 部の分解ピークである（空気化で行えば発熱ピークとなる）。CuPc-TiO<sub>2</sub>/PEO/ML を塗布したサンプルでは、160°C付近に上に凸のブロードな発熱ピーク（恐らくグラフト重合した ML の分解）が見えるだけで、未照射のサンプルで観察された Br 部分解関係のピークは観察されなかった。照射時間にもよってこの発熱ピークの強度は小さくブロードになった。24h まで照射したサンプルではほぼ消失しており、60°C付近に典型的な PS のガラス転移挙動である階段状の吸熱ピークを示すのみであった。一方、システムの塗布なしのサンプルでは、吸熱ピークの強度は大幅に減少し 160°C~200°Cにかけては照射 4h でほぼ消失した。しかしながら、200°C以上の高温域に新たに鋭い複数の吸熱ピークが出現した。24h でも温度位置は他の照射時間のものとは異なるが、160°C~210°Cの広い範囲に複数の吸熱ピークが確認できた。可視光照射だけでは、HBCD から Br•の脱離も起こるが、同時に副反応も起こり、HBCD とは異なる臭素化合物に変質していることが予想される。変質した構造の同定は今後の課題であるが、有害な臭素化合物となる可能性もあると考えている。一方、システムを塗布したサンプルでは可視光照射で完全に臭素は抜けており、照射 24h では熱的にはほぼ完全に PS 単体になった。今後さらなる検討が必要であるが、塗布型擬似酵素システムで XPS を純粋な PS に戻せる可能性が大いに示唆された。この結果は、分解・生分解化を目指していた当初の目標を上回るものであり、本研究が終了後も新たな研究テーマ“XPS の新規リサイクル法”として検討を継続して行くつもりである。

### 3.8 擬似酵素システムを用いてアカエゾマツ木粉および草本系リグニン粉末の光分解

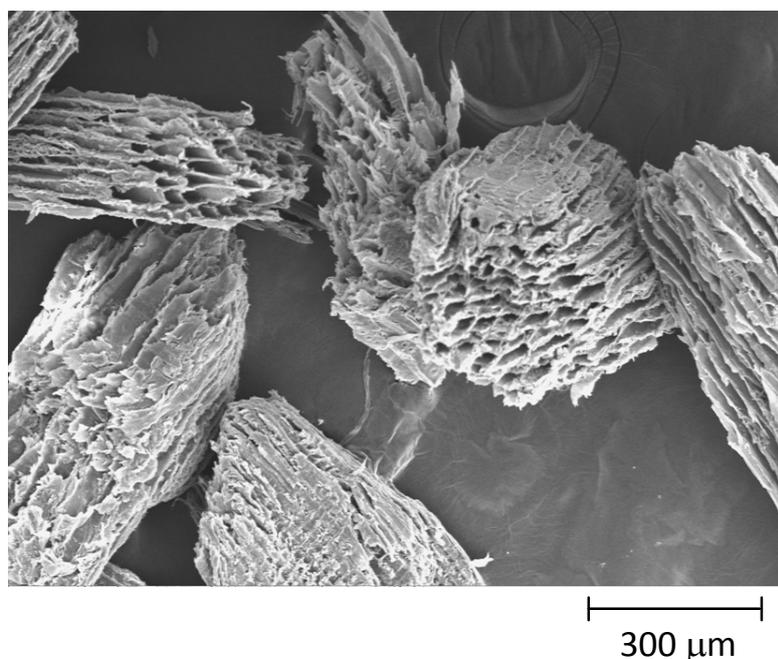


Fig. 87 擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO) を用いて紫外線分解されたアカエゾマツ粉末表面のSEM写真

Fig. 87 に擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO) を用いて紫外線分解されたアカエゾマツ粉末表面の SEM 写真を示す。分解後、アカエゾマツ表面にセルロース骨格の露出が確認でき、リグニン成分の選択的分解が起こったことが示唆された。さらに詳細な分析を行うために、分

Table 7 Lignin analysis of no treatment sample and photodegradation treatment sample with TiO<sub>2</sub>/PEO

Defatted <i>Picea glehnii</i> wood flour sample	Klason lignin <sup>a)</sup> [%]	Acid soluble lignin <sup>a)</sup> [%]	Ash in lignin <sup>a)</sup> [%]	Total lignin <sup>b)</sup> [%]
No treatment	27.75±0.06	0.53±0.00	0.06±0.00	28.22
Photodegradation treatment with TiO <sub>2</sub> /PEO	27.67±0.13	0.58±0.01	0.29±0.00	27.96

<sup>a)</sup> All results obtained were the average values of five measurements;

<sup>b)</sup> [Total lignin]= [Klason lignin] + [Acid soluble lignin] - [Ash in lignin]

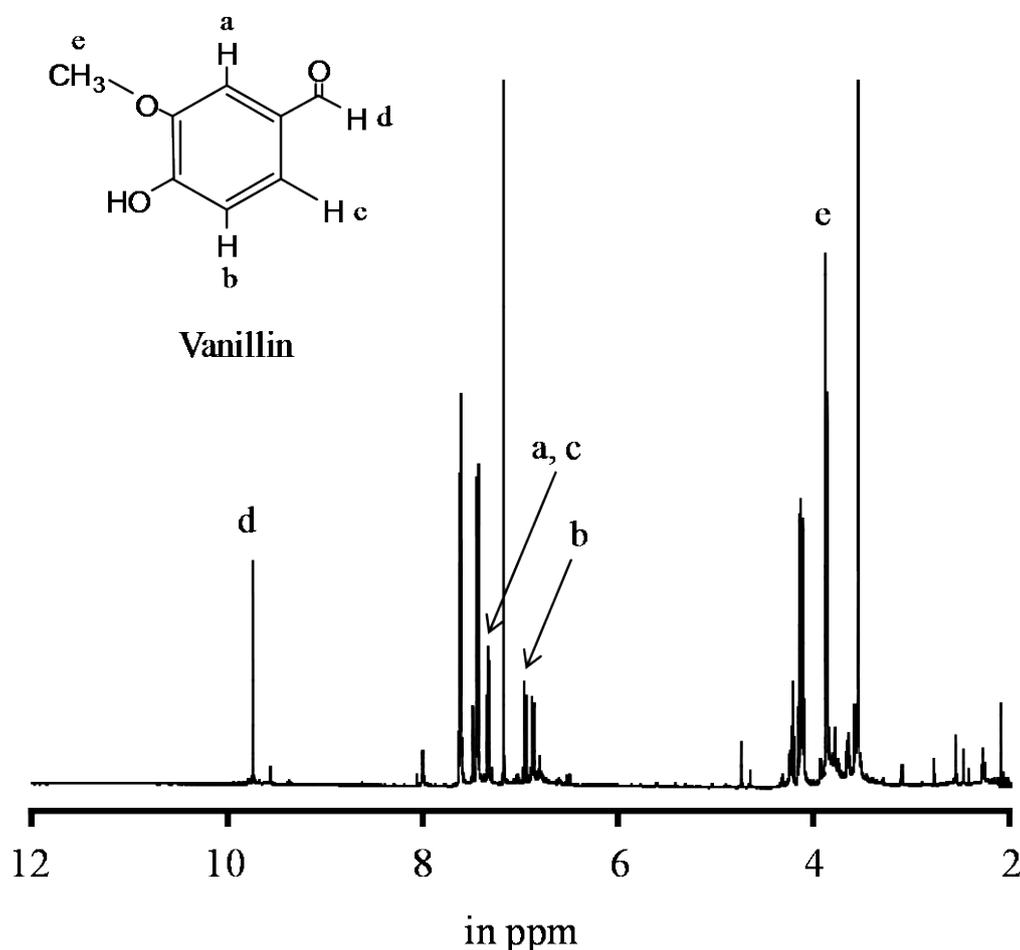


Fig. 88 擬似酵素システムを用いて紫外線分解されたアカエゾマツ粉末分解可溶部成分の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

解前後のサンプル中のリグニン含有量の変化をしらべた<sup>24)</sup>。その結果を Table 7 にまとめて示した。分解にされたリグニンの量はわずか 0.3%程であり、分解率はかなり低いことが分かった。分解機構を調べるために、分解可溶部成分の構造の同定を行った。Fig. 88 に分解可溶部成分の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。Fig. 88 には擬似酵素システムにより切断された

と思われるバニリン成分が確認できた。しかしながら、リグニン構造は複雑であり、さらに木の種類に依存する。そのためアカエゾマツ中のリグニン構造は不明である。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルには、バニリン以外の成分由来と思われるピークが多数存在しているが、同定することは困難である。さらにより高性能な塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) を使った場合には、システム中の ML 関係のピークも検出されることから、よりピークが複雑となり解析の困難さが増す。そこで、詳細なリグニンの分解過程を調べるためにおおよそな構造が分かっている草本系リグニンを使って検討した。

Table 8 Photodegradation performance of lignin

Photocatalyst system	Irradiation time (h)	Photodegradation ratio (wt%)
none	0	11
TiO <sub>2</sub> /PEO	24	20
TiO <sub>2</sub> /PEO/ML	24	51

Table 8 に未分解ならびに各擬似酵素システムを用いて 24h-紫外線分解された草本リグニン分解クロロホルム可溶部成分割合を示す。PS の塗布型分解用に開発した TiO<sub>2</sub>/PEO/ML は

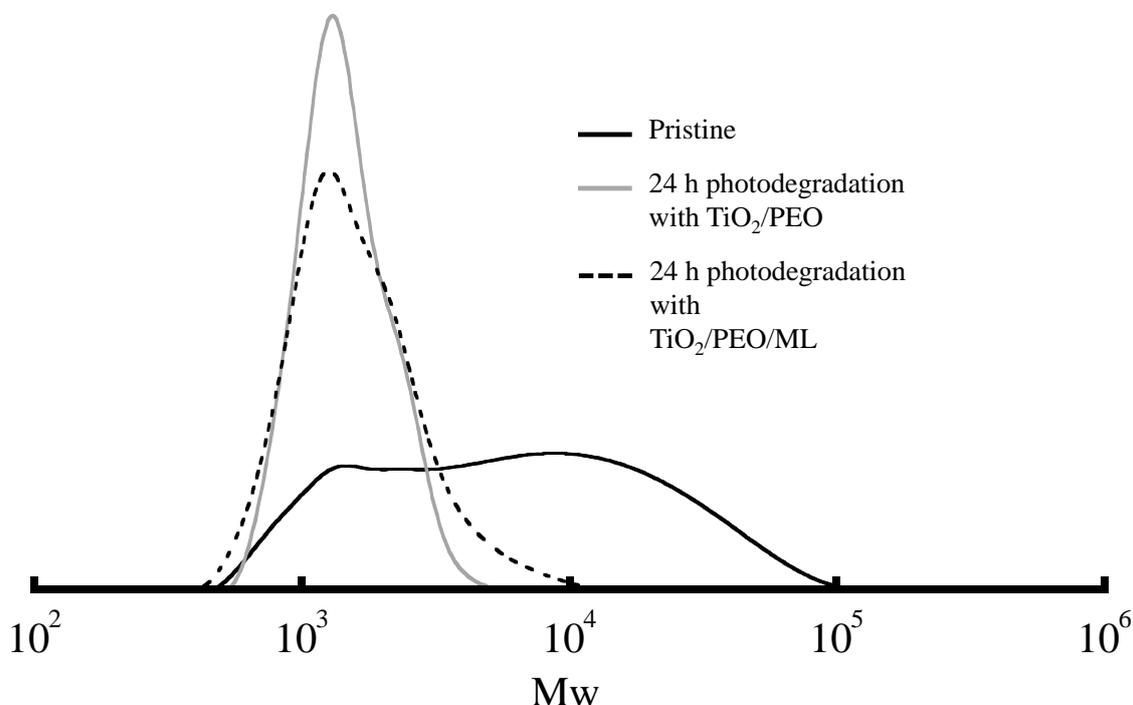


Fig. 89 未分解ならびに各擬似酵素システムを用いて24h-紫外線分解された草本リグニン分解クロロホルム可溶部成分の微分分子量曲線

51%の可溶化率を示し、TiO<sub>2</sub>/PEO（可溶率 20%）の 2 倍以上の値を示した。Fig. 89 に未分解ならびに各擬似酵素システムを用いて 24h-紫外線分解された草本リグニン分解クロロホルム可溶部成分の微分分子量曲線を示す。未分解は幅広いピークを示すのに対し、TiO<sub>2</sub>/PEO で分解したものは低分子量に鋭いピークのみを示し高分子量部は観測されなかった。可溶利用率 20%であり未分解 11%より増加している。しかしながら、高分子量が存在しないということは、分子鎖を切断させる低分子量化反応と同時に架橋反応が起こり、不溶化も伴っている可能性が考えられる。草本リグニンの構造の一部は、PS と同じである。当然、PS の紫外線分解時に TiO<sub>2</sub>/PEO 塗布で起こった架橋反応は、草本リグニンにおいても起こるはずである。架橋を阻止する TiO<sub>2</sub>/PEO/ML では、その微分分子量曲線は TiO<sub>2</sub>/PEO 塗布のものより幅広い。これは架橋反応を阻止して不溶化を防いでいることを示唆している。TiO<sub>2</sub>/PEO/ML を使うことでリグニンの分解率を上げられることが分かった。Fig. 90 に塗布型擬似酵素シ

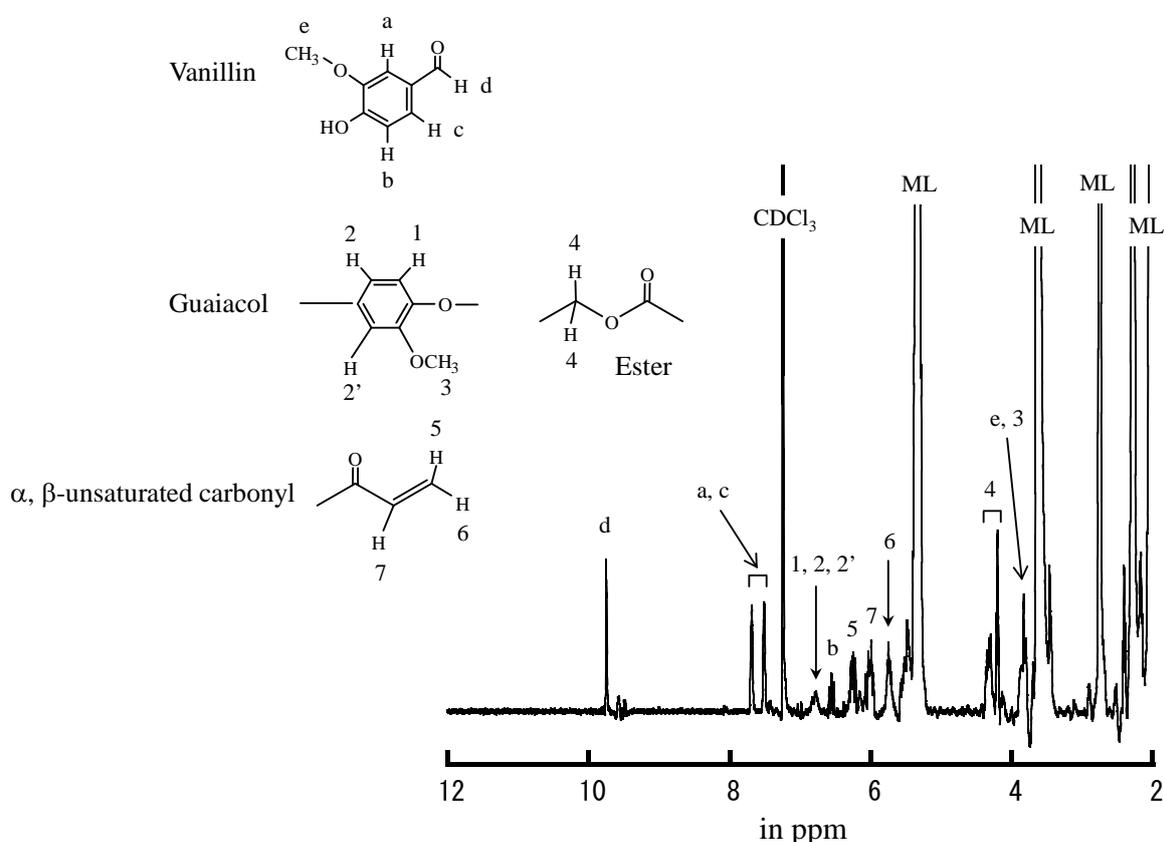


Fig. 90 塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) を用いて24h-紫外線分解された草本リグニン分解クロロホルム可溶部成分の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

テム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) を用いて 24h-紫外線分解された草本リグニン分解クロロホルム可溶部成分の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。バニリンの他に、エステル化合物、グアイアコールおよびα, β-不飽和カルボニル化合物に帰属されるピークの存在が確認できた。Fig. 91 に示す様に、草本リグニンの基本単位構造が分かっているので、<sup>1</sup>H-NMR 測定の結果から分解部分が推定できる。Fig. 91 に示す様に、Cα-Cβ結合と呼ばれる炭素—炭素の切断反応からのみ生成

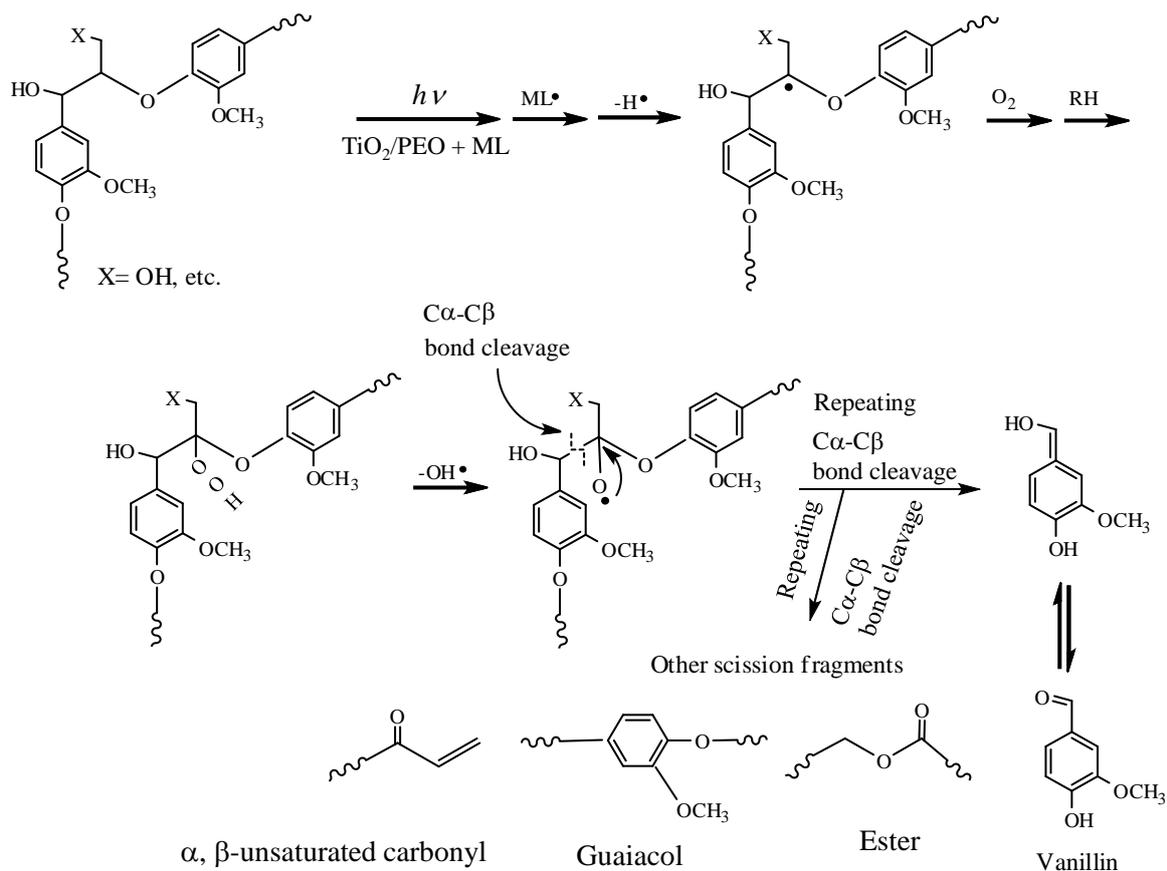


Fig. 91 塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) を用いて24h-紫外線分解された草本リグニンの分解スキーム

することができる。擬似酵素システムによる自動酸化反応を使った、PS などのプラスチックの分解と同じ機構で切断が起こっていることが確認できた。上の結果より、塗布型擬似酵素システムを使えば、プラスチックおよび木粉の同時分解が可能であることが確認できた。

### 3.9 塗布型擬似酵素システムを用いて PP のオリゴマー化アップグレードリサイクルの検討

PP が疎水性であるのに対して、セルロースは、親水性であるため、PP 中では凝集しやすい。そのため高分散化が非常に難しい。シランカップリング剤による表面改質は、PP との界面の接着性を改善させ、セルロース化合物の分散性も大幅に向上させる。しかしながら、今回使用したマイクロファイバラスセルロース (MFC) を含む所謂ナノセルロースは凝集を防ぐために、水溶液やスラリー状で存在しているため、シランカップリング剤を使った処理を行うことができない。PP に対して、末端や側鎖に親水基を持つ PP オリゴマーを添加した。使用した PP オリゴマーは、塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) による制御された分解と熱ヘプタン抽出を使って作製した (実験項参照)。Fig. 92 に塗布型擬似酵素システム (TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) を用いて作製した PP オリゴマーの微分子分子量曲線を示す。得られたオ

オリゴマーは  $M_w=3.8 \times 10^3$ 、分子量分布が 2.3 であり、比較的分布の狭いものであった。しかしながら、曲線は 1 万以上の高分子量域にも広がっており、高分子量成分も持っていた。Fig. 93 に PP オリゴマー添加有り無しの IR スペクトルを示す。PP オリゴマーを添加すると  $1745 \text{ cm}^{-1}$  にエステル基帰属される新しいピークが出現した。これはセルロース表面の OH 基が PP オリゴマー鎖の親水性基と反応して生成したものである<sup>25)</sup>。これは、PP オリゴマーが反応性の相容化剤として MFC 表面と反応・界面特性の改善を行えることを示した。PP(70%)/MFC(30%)お

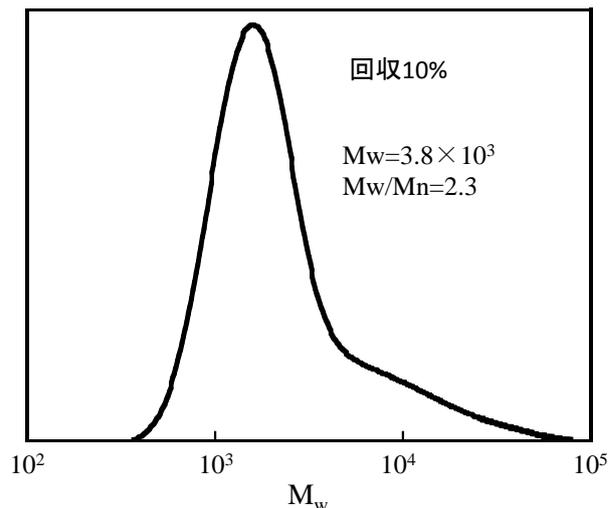


Fig. 92 塗布型擬酵素システム ( $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ ) を用いて作製した PP オリゴマーの微分分子量曲線

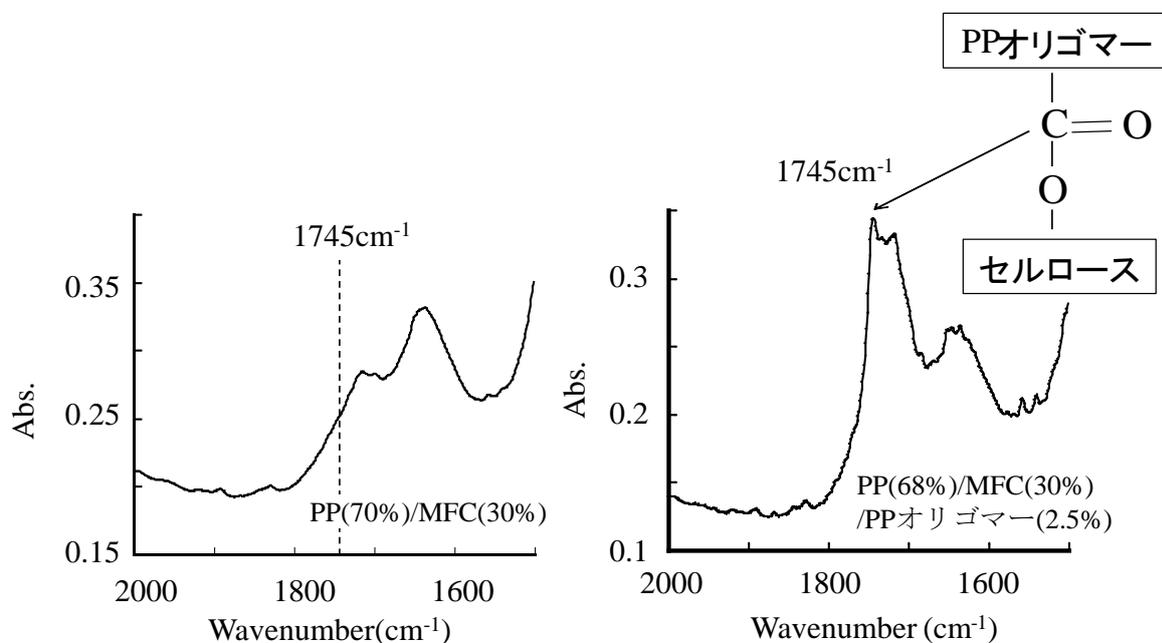


Fig. 93 各PP/MFCフィルムのIRスペクトル

よ

び PP(69%)/MFC(30%)/PP オリゴマー(0.75%)の断面の SEM 写真を Fig. 94 に示す。PP(70%)/MFC(30%)では MFC 同士の多数の絡み合い (凝集) が観測された。また MFC の繊維が明確に確認できた。これらの傾向は典型的な界面接着性に乏しい複合材料に見られる挙動であった。一方、PP オリゴマーをわずか 0.75% 添加しただけでこれらの挙動は観測されなくなった。MFC の繊維表面が PP オリゴマーとの反応により疎水化され、PP マトリックスが付着しているように見えた。そのため、はっきりとした繊維は観察し難くなり、絡み合

いは見えなかった。PP オリゴマーは優れた相容化剤として働いていることが確認できた。Fig. 95 に示すように、PP オリゴマーを少量 (0.75%) 添加するとヤング率は約 3 倍上昇し、

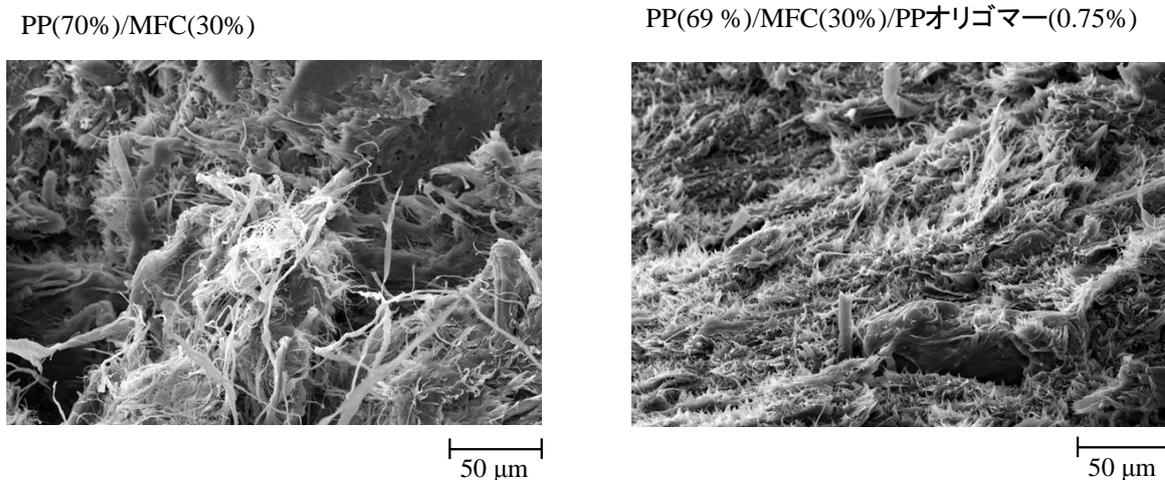


Fig. 94 各PP/MFC表面のSEM

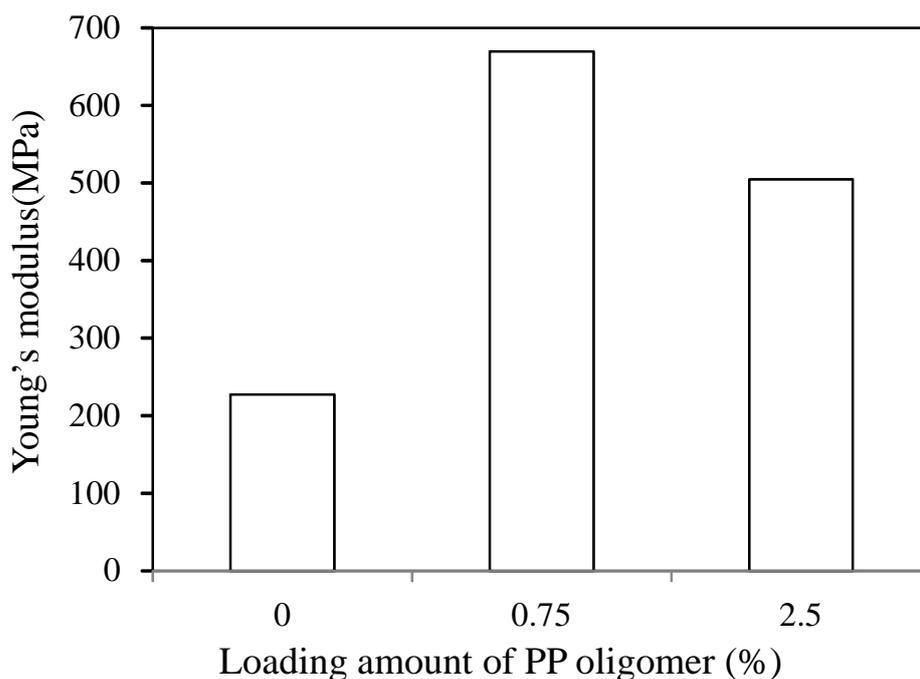


Fig. 95 PP(70%)/MFC(70%)フィルムのヤング率に対するPPオリゴマーの添加効果

界面の強度が改善された。以上の結果から、PP オリゴマーは、PP/MWNT 複合材用の相溶化剤として有効であることが分かった。擬似酵素システムを使うことで、廃 PP 材を高価値な相容化剤に転換するアップグレードリサイクルが可能であることを確認した。

### 3.10 擬似酵素システムによる PVC から PVA のポリマー変換リサイクル化

PVC は 160°C でプレス成形し、フィルムを用いて試料作製を行った。I) 塗布型擬似酵素(水、TiO<sub>2</sub>/PEO)、II) ML 含有塗布型擬似酵素(水、TiO<sub>2</sub>/PEO/ML) および III) MO 含有塗布型擬似酵素(水、TiO<sub>2</sub>/PEO/MO) をそれぞれフィルムに塗布後、紫外線分解(照射 24h)を行った。その後、クロロホルムによるソックスレー抽出で可溶および不溶部に分け、それぞれ分析を行った。

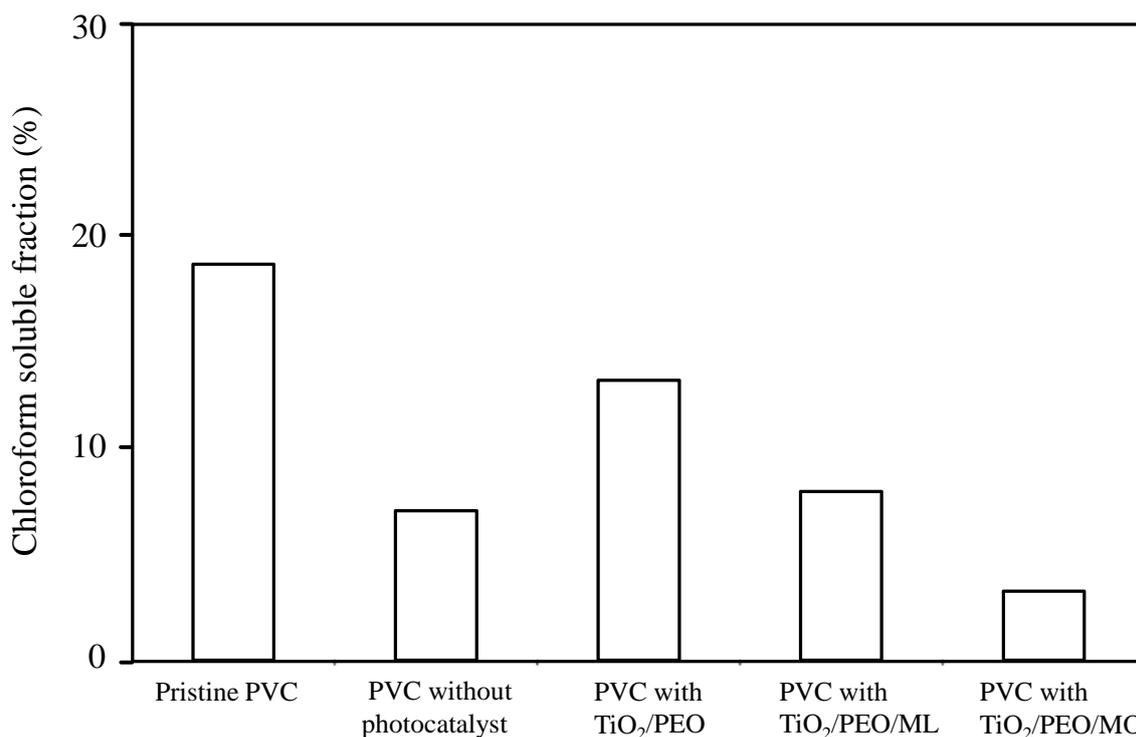


Fig. 96 未照射および24h-紫外線照射された各PVCフィルムのクロロホルム可溶部のフラクション

Fig. 96 に各 PVC フィルムのクロロホルム可溶部の重量分率を示す。比較のために未処理および光照射のみの PVC の結果も合わせて示す。プレスおよび光照射時に溶媒に不溶なポリエン構造が形成されるために、可溶部は 5%~20%弱と低い値を示している。Fig. 97 に可溶部の GPC 測定の結果を示す。各分子量曲線において光照射のみの PVC のものは未処理のものに比べて全体的に高分子量側にシフトしている。これは、光照射時に架橋反応が起きていることを示唆している。不飽和脂肪酸成分が入っていない擬似酵素システム I) を塗布したものは、光照射のみのものより低分子量側にシフトしている。ML 入りでは分子量分布が広がっており、低分子量側に大きくシフトしている。一方、MO 入りでも分子量の減少および分子量分布が広がっているが、ML 入りより変化は小さい。Fig. 98 に擬似酵素システム I) のクロロホルム可溶部の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。1.6 および 3.6 ppm にポリビニルアルコール由来のピークが確認できる。この結果から、擬似酵素システム I) ではヒドロキシラジカ

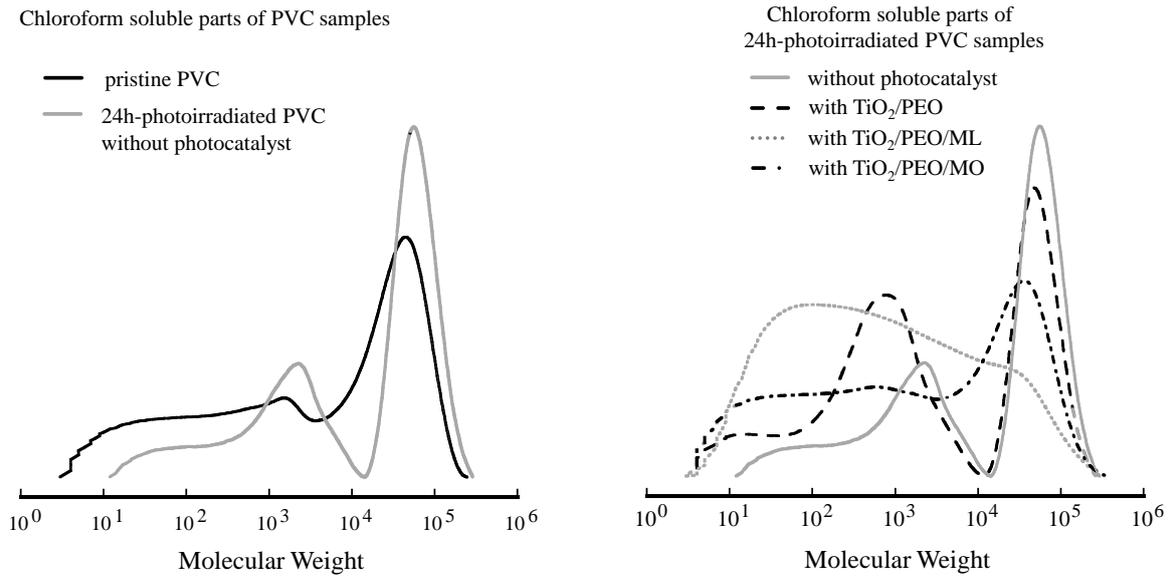


Fig. 97 未照射および24h-紫外線照射された各PVCフィルムのクロロホルム可溶部の微分分子量曲線

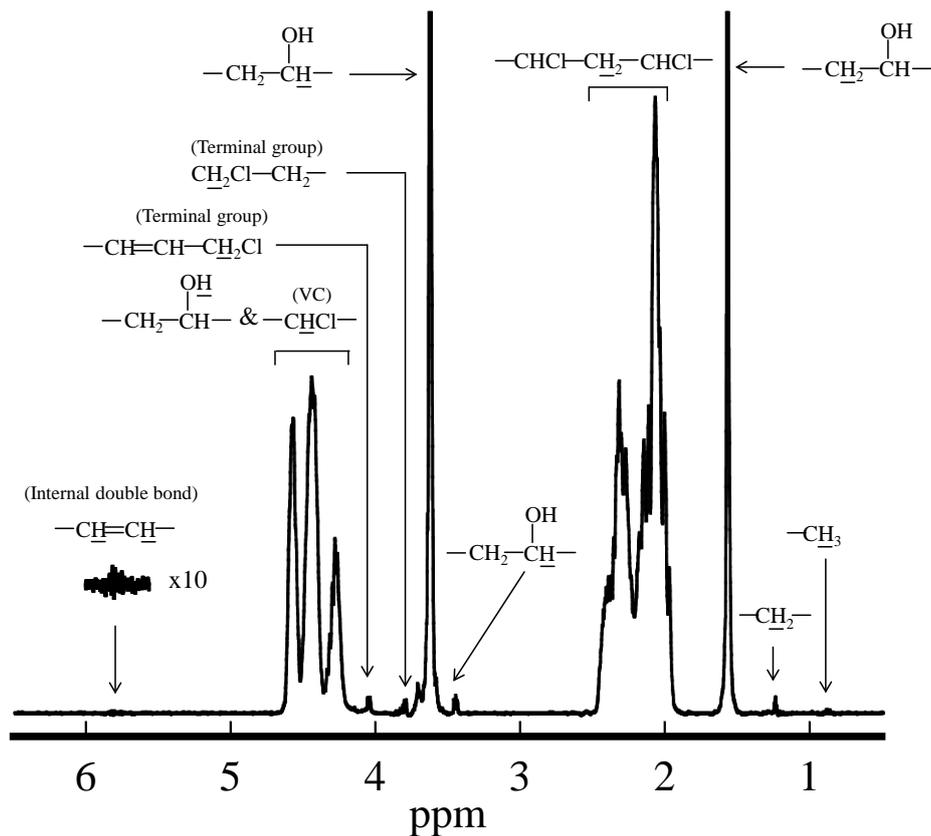


Fig. 98  $\text{TiO}_2/\text{PEO}$ を塗布して24h-紫外線照射されたPVCフィルムのクロロホルム可溶部の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

ルが Fig. 99 に示すスキームに従って反応し、ポリ塩化ビニルにおける塩素基をヒドロキシ基に置換することが確認できた。なお、置換率は約 20% (PVC 全量に対して転換率 2.4%)

であることが、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおける塩化ビニル構造由来のピークおよびポリビニルアルコール由来のピークの面積の比から見積もることができた。また  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルにおけるビニルアルコール連鎖で立体規則性分布がある (71ppm 付近ピークに乱れによる細かいピークがある。)。塩ビ連鎖のピークも立体規則性分布により乱れている。以上のスペクトルの結果からポリビニルアルコール部はブロック的に生成していることが分かった。

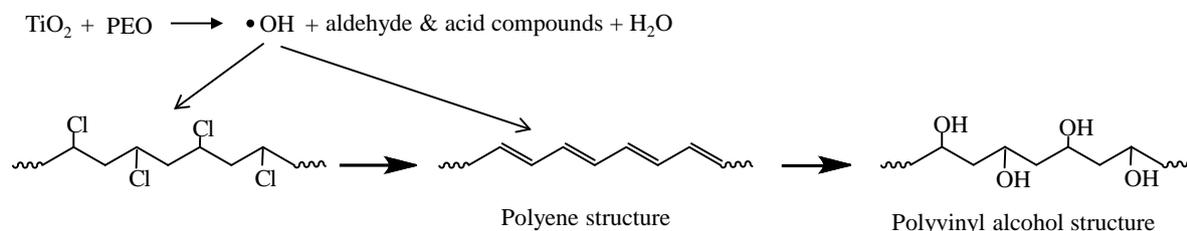


Fig. 99  $\text{TiO}_2/\text{PEO}$ によるポリ塩化ビニールからポリビニルアルコールの生成スキーム

しかしながら、これらは熱プレス成形したフィルム (加熱による塩化水素脱離作用があるため、ポリエーテル構造が生成する。擬似酵素システムにより生成する分も合わせて  $\text{OH}\cdot$  付加に必要な二重結合の含有量を増大させるという利点がある) を用いているため汎用性が低かった。また、当然のことながら擬似酵素を混練添加も汎用性は低い。汎用性を第一に考慮して、PVC サンプルとしては非加熱の粉末で使用を検討した。しかしながら、 $\text{TiO}_2/\text{PEO}$  擬似酵素システムを塗布しただけでは、加熱フィルムサンプルを用いた場合と比べて、PVA の生成量は極端に少なかった。我々はこの低転換率の原因として、ポリエーテル構造および続く PVA 構造の生成に必要な  $\text{OH}\cdot$  の量が少ないためと予想した。そこで  $\text{OH}\cdot$  の発生量を増やすために、

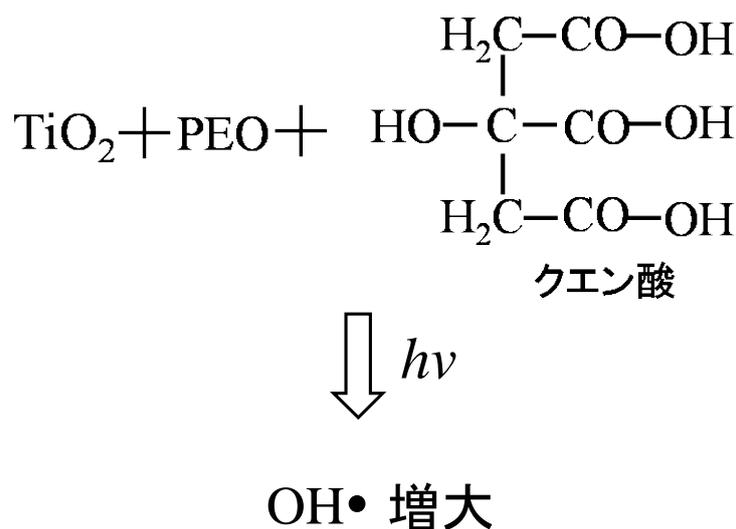


Fig. 100  $\text{TiO}_2/\text{PEO}$ へのクエン酸添加によるの $\text{OH}\cdot$ 生成増大のスキーム

TiO<sub>2</sub>/PEOにクエン酸を加えた塗布型の擬似酵素でのPVAへの転換を試みた。クエン酸はFig. 100に示すように、その構造にOH基を多数含んでいるため、その添加でOH•の発生量を増やすことが期待できる。クエン酸添加塗布型擬似酵素システムはTiO<sub>2</sub>:20mg/PEO:1g/クエン酸:20mgまたは200mgをH<sub>2</sub>O:100gにそれぞれ入れ、攪拌させて擬似酵素を作製した。PVC粉末1gに作製した擬似酵素をそれぞれ10g、20g、50g塗布させた。

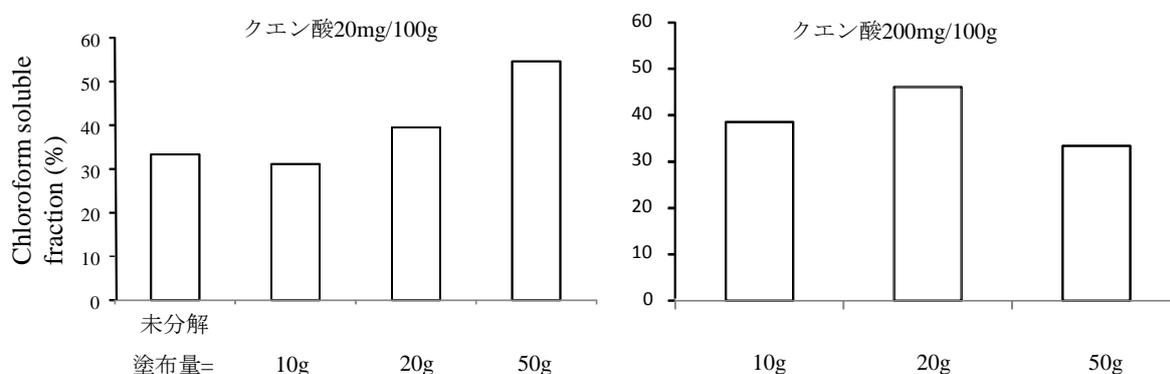


Fig. 101 未照射および24h-紫外線照射された各PVC粉末のクロロホルム可溶部のフラクション

Fig. 101に示す様に、クエン酸20mg/100gを含む擬似酵素システムが塗布量50gの時、クロロホルム可溶部含有量約55%となりもっとも高かった。しかしながら、分子量を測定した所、一部高分子量化が進んでいることが分かった。PVAの転換率は1.2%であり、上記に示したPVCフィルムにTiO<sub>2</sub>/PEO塗布して作製したものの半分の添加率であった。一方、クエン酸200mg/100gを含む擬似酵素システムにおいては、塗布量20gの時が可溶部46%ともっとも高かった。このサンプルでは架橋部の生成は見られず、PVA連鎖が約5.3% (PVC全量に対する転換率2.3%)生成した。ほぼ、PVCフィルムにTiO<sub>2</sub>/PEO塗布したサンプルと同程度の転換率まで上げることに成功した。実用化に向けては、さらに転換率を向上させる必要があるが、転換率を向上させるにはOH•の発生量を増大させれば良いという知見を得ることができた。本研究終了後もこの知見を基に擬似酵素システムのさらなる改良を図り、実用化(目標転換率20%)へ向けて研究を継続して行くつもりである。

### 3.11 参考文献

- 1) 大澤善次郎著、「高分子の光劣化と安定化」、シーエムシー、1986年
- 2) 大澤善次郎著、「高分子の劣化と安定化」、武蔵野クリエイト、1992年
- 3) 渡辺隆司, 木材研究・資料、Vol. 36, p. 34(2000)
- 4) K. Miyazaki, H. Nakatani, Polym. Degrad. Stab., Vol. 94, p. 2114(2009)
- 5) K. Miyazaki, H. Nakatani, Polym. Degrad. Stab., Vol. 95, p. 1557 (2010)
- 6) K. Miyazaki, T. Arai, K. Shibata, M. Terano, H. Nakatani, Polym. Deg. Stab., Vol. 95, p. 2177(2012)
- 7) N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 9, p. 975(1965)
- 8) S.-W. Huang, A. I. Hopia, K. Schwarz, J. B. German, E. N. Frankel, J. Agric. Food. Chem., Vol. 44, p. 444(1996)
- 9) A. I. Hopia, S.-W. Huang, K. Schwarz, J. B. German, E. N. Frankel, J. Agric. Food. Chem., Vol. 44, p. 2030 (1996)
- 10) A. Hopia, M. Heinonen, J. Am. Oil. Chem. Soc., Vol. 76, p. 139(1999)
- 11) H. Nakatani, K. Miyazaki, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 129, p. 3490(2013)
- 12) J. Shang, M. Chai, Y. Zhu, Environ. Sci. Technol., Vol. 37, p. 4494(2003)
- 13) J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, Polymer Vol. 44, 5893(2003)
- 14) T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn, Polymer Vol. 46, 8222(2005)
- 15) G. Gorrasi, M. Sarno, A. D. Bartolomeo, D. Sannino, P. Ciambelli, V. Vittoria, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., Vol. 45 597(2007)
- 16) J. M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W. J. Blau, P. Bernier, O. Chauvet, Synth. Met. Vol. 121, 1215(2001)
- 17) M. N. Tchoul, W. T. Ford, M. L. P. Ha, I. Chavez-Sumarriva, B. P. Grady, G. Lolli, D. E. Resasco, S. Arepalli, Chem. Mater. Vol. 20, 3120(2008)
- 18) O. Saito, "11 - Statistical Theories of Cross-Linking." The Radiation Chemistry of Macromolecules, 1972, P.P. 223-261.
- 19) S. Girois, L. Audouin, J. Verdu, P. Delprat, G. Marot, Polym. Deg. Stab. Vol. 51, 125(1996)
- 20) G. Oberdörster et al. Environ. Health Perspect., Vol. 97, 193(1992)
- 21) I. Poullos, A. Avranas, E. Rekliti, A. Zouboulis, J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 75, 205(2000)
- 22) M. Koutny, M. Sancelme, C. Dabin, N. Pichon, A.-M. Delort, J. Lemaire, Polym. Deg. Stab., Vol. 91, 1495(2006)
- 23) 西沢仁著、「ポリマーの難燃化」、大成社、1992年
- 24) Y. Miyata, K. Miyazaki, M. Miura, Y. Shimotori, M. Aoyama, H. Nakatani, J. Polym. Environ., Vol. 21, 115(2013)

25) K. Miyazaki, N. Okazaki, M. Terano, H. Nakatani, J. Polym. Environ., Vol. 16, p. 267(2008)

## 4. 結論

本研究では、分別による精密な前処理を必要としないプラスチック・木質系混合廃棄物の簡易かつ安価な方法の開発を目的とする。目標としては、複数の汎用プラスチック（PP、PS、FRP、PVC 等および木質）を同時に易分解および生分解化な成分に変化できる光分解触媒（擬似酵素）システムの開発である。なお、開発する擬似酵素システムは、塗布での使用が可能なものとした。また、急遽本年度使用が禁止になった HBCD への対策のために、具体的に対象となる XPS 中の HBCD の分解・無害化を擬似酵素システムを用いて検討を行った。

さらに、中間審査での指摘を踏まえて、実処分場の実情を踏まえた適正検討が必要であるという意見に答えるため、廃棄物の分解度を簡易に判定できる仕組み（MWNT を利用した劣化センサーの開発）の開発を行った。またもう一つの指摘事項である循環型の廃棄物処理を加えるために、PP のオリゴマー化および PVC の PVA への変換（アップグレードリサイクル化）も行った。

以上の課題対して、以下の結果を得た。

- 1) 24 時間紫外線劣化した改良型擬似酵素システム混練 PP フィルム (20×5×0.05 mm) を水中、生分解 80 日で灰化率 20%、径 0.04mm の小片まで生分解を行うことができた。改良型による生分解性の向上は OCPC 中のコハク酸によるものであることを明らかにした。またこの結果から、擬似酵素システムに第三成分を加えることでその分解特性を改良できることが分かった。
- 2) リノール酸メチル (ML) 追加配合により塗布型擬似酵素システムの開発に成功した。その分解性能は、分子量 37 万、厚さ 0.05 mm の PS フィルムを日光照射量 0.5~1 ヶ月相当で、全量の 15% を分子量 1 万以下まで分解可能であった。
- 3) ML 配合塗布型擬似酵素システムで FRP (不飽和ポリエステル) の分解に成功した。さらに、実用化を考慮して、比較的高価な ML の代わりに市販の植物油を使っても ML 同程度の分解性能を示すことが分かった。
- 4) 日光下でも高分解性能を示す塗布型長波長吸収擬似酵素システムを開発を行い、CuPc で修飾した CuPc-TiO<sub>2</sub> で蛍光灯下での分解に成功した。これにより日光下を含めた可視光下での分解に目途が立った。一方、MWNT を使った分解度指示材は、紫外光照射下に限定され、可視光下での分解には適さないことが分かった。
- 5) PS 系廃棄物減容化の実用化に絞り、太陽光下や白色灯での分解を容易にする可視光吸収型光触媒の検討を行った。実用化のためには、TiO<sub>2</sub> では安全性に難がある。そこでナノ酸化チタンの代替の検討を行った。その結果、ZnO 系特に CuPc で修飾した ZnO が優れた PS 分解活性を示し、その活性はナノ酸化チタン系を 30% 上回ることを見出した。粒径は 100 nm であり、細胞間の隙間サイズである 50 nm の倍のサイズであることから、安全性も高い。擬似酵素の実用化の問題点の一つをクリアすることができた。また、HBCD を PS 含有のまま分解できることも確認した。
- 6) 不飽和脂肪酸エステル(二重結合数)の違いによる変化を検討した。その結果、二重結合の数が多い順 (MLEN>ML>MO) に分解力が高いということが分かった。ただし、フィルム厚が増すほど、MLEN の分解力が低下することが分かった。
- 7) 可視光型 ML 含有塗布型擬似酵素 (TiO<sub>2</sub> および ZnO 系) システム用いて、劣化した PS

フィルムの水中生分解を行った。微生物による生分解時の初期速度は  $\text{TiO}_2$  系のほうが速かったが、両系とも生分解 15 日で灰化率約 17%、小片まで生分解させることができた。また、HBCD を 10% 含有した PS に塗布型擬似酵素システムを用いて紫外線または可視光照射による同時光分解化を行った。その結果、HBCD を PS 含有のまま分解できることを確認した。さらに、PS 部を分解することなしで HBCD のみを選択的に分解することができることも確認できた。

8) 塗布型擬似酵素システムを用いて草本系リグニンの光分解を行った。分解生成物の NMR 測定から、分解は炭素-炭素が優先的に開裂して起こっていることが明らかとなった。1 mm 径以下の大きさであれば、草木由来の木質系廃棄物を十分に易分解化できる性能を得ることに成功した。

9) 得られた PP オリゴマーは重量平均分子量約 4 千、分子量分布が 2.3 であり、カルボニル基を含有していた。このオリゴマー体とナノセルロースとの反応性は良好であり、ナノセルロースの PP 中での分散性も向上した。オリゴマー体を少量 (0.75 wt%) 添加するとヤング率は約 3 倍上昇し、界面の強度が改善された。以上の結果から、本オリゴマーは、PP/ナノセルロース複合材用の相容化剤として有用であることが確認された。

10) 擬似酵素システムによる PVC から PVA のポリマー変換リサイクル (アップグレードリサイクル) を検討した。 $\text{TiO}_2/\text{PEO}$  のみの初期型の擬似酵素システムを PVC に混練して用いた場合には、分子量の低下が少なく、得られた PVC のクロロホルム抽出部 (抽出率 17~20%) は、PVA 連鎖を約 20% の割合でブロック的に持っているポリマー体が得られた。実用化に向けて、クエン酸を加えて粉末 PVC の光分解 (紫外線照射) を行い、PVA への転換効率の向上を試みた。その結果、PVA 連鎖を約 5.3% 持たせることに成功した。

以上の結果をまとめると、プラスチック・木質混合廃棄物の同時光分解・部分生分解に関して、必要な技術はほぼ開発できた。特に、PS の分解・生分解化に関しては、実用上で課題となる塗布型擬似酵素システムの開発、長波長光での分解、安価な脂肪酸エステル探索、ノンナノ  $\text{ZnO}$  によるナノ  $\text{TiO}_2$  の代替および生分解性の確認といった点をクリアした。研究室レベルで必要な細かい基礎データをほぼ取り終えた。次のステップはパートナーとなる企業・自治体を探し、実用化に向けたスケールアップの検討である。そのための広報活動として、学会等での発表、大学の共同研究窓口および JST などを利用してパートナーの募集を行っていく。特に実用化の上で一番必要な点として、実際の現場での多種類混合プラスチックを光・生分解した時のデータの取得が残っている。この点に関しては、協力してくれる企業・自治体が必須であることから、積極的な広報活動によりパートナーを精力的に探すつもりである。尚、実用化への過程では、リサイクルコストの低減が必須である。擬似酵素システムを中心をなす光触媒の低コスト化が必要となる。高価な  $\text{TiO}_2$  の再利用の検討を行ったが、有効な法は見つからなかった。低コスト化の点からも高価な  $\text{TiO}_2$  の代替は必要である。上記データで示した様に、 $\text{ZnO}$  での代替は十分に可能である。コストの上でもより安価な  $\text{ZnO}$  の使用は有利である。ただし、 $\text{ZnO}$  は本文中で述べた通り、光触媒反応中に溶解してしまうので再利用は不可能である。そこでより安価な  $\text{ZnO}$  を使用することで、使い捨ての形であるが、低コスト化の課題を克服するつもりである。具体的には  $\text{ZnO}$  はタイヤ用の加硫助剤として使用されている (タイヤ中の含有率数%) ので、廃タイヤのサーマルリサイクル過程で灰成分として回収される。この  $\text{ZnO}$  含有の灰分を光触媒として使用できれば、大幅な低コスト化が可能となるはずである。

HBCD の分解に関しては、上記に記した様に、予想以上の結果を得ることができた。擬似酵素システムを使えば、XPS から HBCD のみ分解することができることが分かった。これは、XPS 中の PS を分子量の低下無しで回収できることを意味している。この結果を受けて、

当初の目的は XPS の光分解・生分解化による廃棄処理であったが、急遽、高度な XPS のリサイクル化技術の開発に切り替えた。今後、HBCD の分解過程などの詳細を明らかにして、新リサイクル技術としての開発・実用化を迅速に行うつもりである。その他、劣化センサーを太陽光下でも利用出来る様にする点や PP や PVA のアップグレードリサイクルの転換率の大幅な向上も合わせて実用化に向けて検討を行う。

## 5. 研究発表

### ・論文発表

- 1) K. Miyazaki, T. Arai, K. Shibata, M. Terano, H. Nakatani, “Study on biodegradation mechanism of novel oxo-biodegradable polypropylenes in an aqueous medium”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, No. 11, pp. 2177–2184 (2012. 11).
- 2) H. Nakatani, K. Miyazaki, “Polystyrene photodegradation with a novel TiO<sub>2</sub>/poly(ethylene oxide)/methyl linoleate paint photocatalyst system”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 129, No. 6, pp. 3490–3496 (2013. 9)
- 3) K. Miyazaki, T. Arai, H. Nakatani, “Polypropylene plasticization and photodegradation with a TiO<sub>2</sub>/poly(ethylene oxide)/methyl linoleate paint photocatalyst system”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 4, pp. 2017–2024 (2014. 2)
- 4) M. Hamadate, R. Sato, K. Miyazaki, N. Okazaki, H. Nakatani, “Effect of polymer chain scission on photodegradation behavior of polystyrene/multi-wall carbon nanotube composite”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 12, pp. 5778-5784 (2014. 6)
- 5) K. Miyazaki, H. Sato, S. Kikuchi, H. Nakatani, “Dehydrochlorination polyvinylchloride modified with TiO<sub>2</sub>/polyethylene oxide based paint photocatalysts”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, No. 18, pp. 9205-9211 (2014. 9)
- 6) K. Miyazaki, H. Sato, T. Watanabe, H. Nakatani, “Photodegradation of herbaceous lignin and unsaturated polyester with a novel TiO<sub>2</sub> photocatalyst system”, *Journal of Polymers and The Environment*, Vol. 22, No. 4, pp. 494-500 (2014.12)

### ・総説発表

- 1) 中谷久之、「擬似酵素型光触媒システムによるポリプロピレンの生分解挙動」、次世代ポリオレフィン総合研究、Vol. 6、pp. 36-39、2012年12月25日、三恵社刊
- 2) 中谷久之、「バイオミメティクスによるポリプロピレンの生分解」、マテリアルライフ学会誌、Vol. 25、No. 1、pp. 7-11、2013年2月28日、マテリアルライフ学会
- 3) 中谷久之、「塗布型擬似酵素型光触媒システムによるポリスチレンおよびポリプロピレンの光分解」、次世代ポリオレフィン総合研究、Vol. 7、pp. 34-37、2013年12月4日、三恵社刊

### ・学会発表

- 1) 中谷久之、宮崎健輔、寺野稔、「生分解性ポリプロピレンの作製とその生分解挙動」、第23回プラスチック成形加工学会年次大会、2012年6月13日、東京
- 2) 中谷久之、青山政和、「擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック混合廃棄物の易分解および部分生分解化」、マテリアルライフ学会第23回研究発表会、2012年7月5日、群馬

- 3) 中谷久之、宮田祐樹、宮崎健輔、三浦雅弘、霜鳥慈岳、青山政和、「擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック・木材系廃棄物の易分解および部分生分解化」、第1回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、2012年8月23日、東京
- 4) 宮崎健輔、柴田和人、荒井孝行、寺野稔、中谷久之、「新規光酸化促進剤を用いた酸化一生分解性ポリプロピレンの作製」、第61回高分子学会討論会、2012年9月19日、名古屋
- 5) 中谷久之、宮田祐樹、宮崎健輔、三浦雅弘、青山政和、「擬似酵素型光触媒システムを用いたプラスチック・木材系廃棄物の易分解化」、第23回廃棄物資源循環研究会発表会、2012年10月22日、仙台
- 7) H. Nakatani, K. Miyazaki, “Study on oxo-biodegradable polypropylene and photodegradable polystyrene induced by a quasi-enzyme system”, マテリアルライフ学会主催、9th International Symposium on Weatherability (9th ISW), 2013年3月29日、東京
- 8) 荒井孝行、宮崎健輔、寺野稔、中谷久之、「酸化チタン系触媒によるポリプロピレンの酸化生分解化」、高分子学会、第62回高分子年次大会(2013)、5月、京都
- 9) 宮崎健輔、中谷久之、「TiO<sub>2</sub>/ポリエチレンオキシド/リノール酸メチル酸化促進剤を用いたポリスチレンの光分解」、高分子学会、第62回高分子年次大会(2013)、5月、京都
- 10) 宮崎健輔、荒井孝行、寺野稔、中谷久之、「塗布型擬似酵素システムを用いたポリプロピレンの光分解」、マテリアルライフ学会第24回研究発表会、特別講演会(2013)、7月、京都
- 11) 中谷久之、佐藤宏彰、宮崎健輔、「塗布型擬似酵素システムによる各種芳香族系ポリマーの光分解」、マテリアルライフ学会第24回研究発表会、特別講演会(2013)、7月、京都
- 12) 荒井孝行、宮崎健輔、中谷久之、「酸化チタン系酸化促進剤によるポリプロピレンの酸化生分解化」、日本化学会北海道支部、北海道支部2013年夏季研究発表会(2013)、7月、北見
- 14) 佐藤宏彰、宮崎健輔、三浦雅弘、霜鳥慈岳、青山政和、中谷久之、「リグニンおよび木粉の塗布型擬似酵素システムによる易分解」、日本化学会北海道支部、北海道支部2013年夏季研究発表会(2013)、7月、北見
- 15) 中谷久之、「塗布型擬似酵素システムによるポリスチレンおよびポリプロピレンの分解挙動」、高分子学会、第2回グリーンケミストリー研究会シンポジウム(2013)、8月、東京
- 16) 荒井孝行、宮崎健輔、中谷久之、「リノール酸メチルを用いた酸化促進剤によるポリプロピレンの酸化生分解」、高分子学会、第2回グリーンケミストリー研究会シンポジウム(2013)、8月、東京
- 17) 佐藤宏彰、宮崎健輔、三浦雅弘、霜鳥慈岳、青山政和、中谷久之、「塗布型擬似酵素システムによるリグニンモデルおよび木粉中の易分解化」、高分子学会、第2回グリーンケミストリー研究会シンポジウム(2013)、8月、東京
- 18) 宮崎健輔、荒井孝行、寺野稔、中谷久之、「TiO<sub>2</sub>/ポリエチレンオキシド/リノール酸メチルの塗布によるポリプロピレンの光分解」、高分子学会、第62回高分子討論会(2013)、9月、金沢

- 19) H. Nakatani, T. Arai, K. Miyazaki, "Photo- and bio-degradation behavior of polypropylene and polystyrene with a quasi-enzyme system", Asian Polyolefin Workshop APO 2013, 2013, October, Beijing, China
- 20) 中谷 久之、佐藤宏彰、宮崎 健輔、「塗布型擬似酵素システムを用いたポリスチレンおよび不飽和ポリエステル光分解挙動」、第 24 回廃棄物資源循環研究会発表会 (2013)、1 1 月、札幌
- 21) 宮崎健輔、中谷久之、「TiO<sub>2</sub>/銅フタロシアニン/ポリエチレンオキシド/リノール酸メチルを用いたポリスチレンの可視光分解」、第 63 回高分子学会年次大会 (2014)、5 月、名古屋
- 22) 中谷久之、「ナノファイバー補強ポリマーの作製とその応用」、高分子学会主催講演会 14-2 ポリマーフロンティア 21 (2014)、6 月、東京
- 23) 中谷久之、佐藤宏彰、宮崎健輔、「塗布型擬似酵素システムを用いたポリ塩化ビニルのアップグレードリサイクル化」、マテリアルライフ学会第 25 回研究発表会、(2014)、7 月、東京
- 24) 宮崎健輔、中谷久之、「TiO<sub>2</sub>/銅フタロシアニン/ポリエチレンオキシド/不飽和脂肪酸エステルを用いたポリスチレンの可視光分解」、マテリアルライフ学会第 25 回研究発表会、(2014)、7 月、東京
- 25) 浜舘雅人、佐藤亮作、宮崎健輔、岡崎文保、中谷久之、「光劣化がポリスチレン/多層カーボンナノチューブ複合材料の電導度に与える影響」、マテリアルライフ学会第 25 回研究発表会 (2014)、7 月、東京
- 26) 中谷久之、「擬似酵素を用いたポリプロピレン/ナノセルロース複合材料用相溶剤の開発」、第 9 回次世代ポリオレフィン総合研究会 (2014)、8 月、東京
- 27) 中谷久之、宮崎健輔、「擬似酵素システムを用いたプラスチック廃棄物のアップグレードリサイクル化」、第 3 回高分子学会グリーンケミストリーシンポジウム、8 月、東京
- 28) 佐藤宏彰、宮崎健輔、中谷久之、「二酸化チタン、ポリエチレンオキシド酸化促進剤によるポリ塩化ビニルのアップグレードリサイクル」、第 3 回高分子学会グリーンケミストリーシンポジウム、8 月、東京
- 29) 佐藤亮作、浜舘雅人、宮崎健輔、岡崎文保、中谷久之、「光劣化センサーとしてのポリスチレン/多層カーボンナノチューブ複合材料の開発」、第 3 回高分子学会グリーンケミストリーシンポジウム、8 月、東京
- 30) 中谷 久之、佐藤 宏彰、宮崎 健輔、「ポリマー変換型リサイクルプロセスの開発とその応用」、第 25 回 廃棄物資源循環学会研究発表会、9 月、広島
- 31) 宮崎健輔、中谷久之、「光触媒/ポリエチレンオキシド/不飽和脂肪酸エステルを用いたポリスチレンの可視光分解」、第 63 回高分子学会討論会、9 月、長崎
- 32) 浜舘雅人、佐藤亮作、宮崎健輔、岡崎文保、中谷 久之、「光劣化がポリスチレン/多層カーボンナノチューブ複合材料に与える影響」、第 63 回高分子学会討論会、9 月、長崎

33) K. Miyazaki, H. Nakatani, “Polystyrene Photodegradation with a Titanium Dioxide/copper phthalocyanine/Poly(ethylene oxide)/Methyl Linoleate under fluorescent light”, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), December, Tsukuba, Japan

34) M. Hamadate, R. Sato, K. Miyazaki, N. Okazaki, H. Nakatani, Degradation behavior of polystyrene/multiwall carbon nanotube composite, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), December, Tsukuba, Japan

「国民との科学・技術対話」の実施

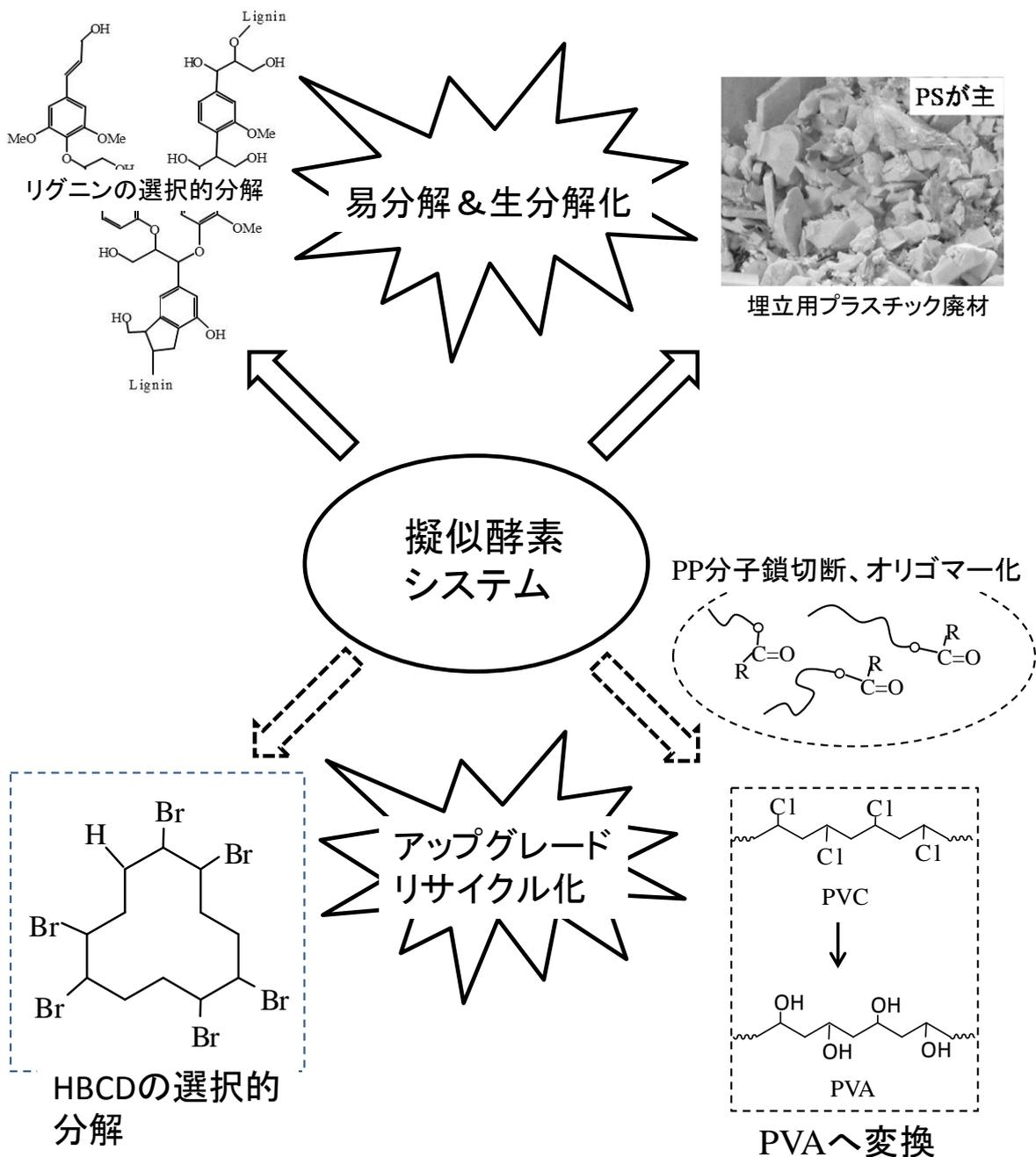
- 1) 大学連携新技術説明会における講演「擬似酵素システム・光照射によるプラスチック易分解化ならびにアップグレードリサイクル化」(主催：科学技術振興機構、2014年1月30日、北海道大学産学連携会議室、参加者約100名)にて講演
- 2) 第3回 JEPSEAフォーラムにおける講演「ポリスチレンの生分解リサイクル化技術の開発」(主催：発泡スチロール協会、2014年3月18日、東京都中央区立・日本橋社会教育会館8Fホール、参加者約200名)
- 3) 平成26年度第1回公開講座「安全・安心・健康の未来を拓くバイオ環境化学」における講演「プラスチック廃棄物の生分解化」(主催：北見工業大学、2014年7月30日、北見工業大学総合研究棟大講義室、参加者約50名)にて講演

## 6. 知的財産権の取得状況

- 1) 中谷久之、宮崎健輔、“ポリマー分解用組成物及びポリマー分解方法”、特願 2013-48316
- 2) 中谷久之、宮崎健輔、“置換ポリマー合成方法及び置換ポリマー合成用組成物”、特願 2014-116028

7. 研究概要図

“擬似酵素型光触媒システムによるプラスチック混合廃棄物の易分解および部分生分解化”の展開



## 8. 英文概要 “Simple Degradation and Partial Biodegradation of Mixed Plastic Waste with a Quasi-Enzymatic Photocatalyst System”

There is one of problems in disposal of polymeric and wood waste mixture containing many kinds of plastics material and small piece of wood. The mixture leads to high cost disposal because mixture combustion of benzene and chloride compounds has a high probability of producing a harmful dioxin compound. The intense disposal of the mixture has created serious problems and has given rise to an intensive interest in new disposal system. A simple disposal system has attracted much attention from the viewpoints of environmental compatibilities.

Polymeric materials, i.e. polypropylene (PP), polystyrene (PS) and polyvinyl chloride (PVC), are almost non-biodegradable ones. Generally large molecule cannot easily enter into the cells of micro organisms. Therefore, polymeric materials are hard to be metabolized in micro organisms. If they are spontaneously degraded to low molecular weight products, the biodegradability will appear. In fact, PP showed biodegradability by addition of photo-prooxidant, TiO<sub>2</sub>/polyethylene oxide (PEO), system. In this study, the pro-oxidant was named as “quasi-enzyme system” and has been employed for development of the novel disposal of polymeric and wood waste mixture.

We performed the following :

- 1) Water biodegradability of PP photodegraded by the novel TiO<sub>2</sub>/PEO quasi-enzyme system modified by octacalcium phosphate intercalated with succinic acid ion (OCPC)
- 2) Development of paint-type quasi-enzyme system
- 3) Photodegradation of unsaturated polyester with the paint-type quasi-enzyme system
- 4) Development of a novel visible light absorbable paint-type quasi-enzyme system showing highly photodegradability even under sunshine light
- 5) Substitution from nanosized TiO<sub>2</sub> to non-nanosized ZnO in the novel visible light absorbable paint-type quasi-enzyme system
- 6) Effects of kinds of unsaturated fatty acid ester component on the photodegradability of the paint-type quasi-enzyme system
- 7) Biodegradability of PS film photodegraded by the novel visible light absorbable paint-type quasi-enzyme system, and determination of the selective photodegradation of hexabromocyclododecane (HBCD) in PS film with the system
- 8) The novel solventless delignification of a defatted *Picea glehnii* wood flour and herbaceous lignin with the paint-type quasi-enzyme system
- 9) Development of novel upgraded recycle method using a PP oligomer produced by the photodegradation mechanism induced by the paint-type quasi-enzyme system
- 10) Conversion of PVC to polyvinyl alcohol (PVA) using some kinds of the quasi-enzyme system

We have succeeded in the development of novel techniques for the disposal of polymeric and wood waste. We would like to make the techniques fit for the practical use. In order to achieve it, the scale-up of the disposal system is required, and we have been looking for a cooperating company.