

デンプン添加ポリエチレンの光劣化

化学部 西元研了, 渡辺 寧*

Photodegradation of Starch-containing Polyethylene

Kenryo NISHIMOTO and Yasushi WATANABE

生物崩壊性プラスチックのひとつであるデンプン添加ポリエチレンの崩壊・分解過程を明らかにするため、紫外線促進暴露での光劣化挙動からポリエチレンマトリックスの自動酸化に対するデンプン及び遷移金属系分解促進剤の影響を調べた。その結果、デンプンの添加は酸化生成物からみたポリエチレンの光酸化及び引張特性からみた脆化にほとんど影響を与えず、遷移金属化合物は照射初期における光酸化を促進し、脆化を加速することが分かった。

1. はじめに

ポリエチレンは幅広い分野で使われ、合成樹脂の中で最も普及した樹脂であるが、その生分解性は小さく、通常のポリエチレンの微生物分解は困難であるという報告がなされている¹⁾²⁾

デンプン添加ポリエチレン (LDPE/starch) は、生分解性を有する天然高分子であるデンプンを粒子のまま分散配合して分解機能を付与した生物崩壊性プラスチック³⁾である。分解性の向上を目的として、デンプンの高配合化のための分散性⁴⁾及び相溶性の改良⁵⁾などの研究が続けられていると同時に、自動酸化反応の促進を目的とした、自動酸化剤の添加、光分解性の付与等が試みられている。その土壤中での崩壊は、一般に次のような経路で起こるとされている。①ポリマー中のデンプン粒が微生物による分解や小型の無脊椎動物からの攻撃を受け、表面から多孔質化し、強度の低下及び形状の崩壊が起こる。②表面積が増大することでポリマーの自動酸化が促進され分子鎖の切断により低分子量化し、微生物分解を受け易くなる。③低分子量アルカンは菌体内の酸化還元酵素

の作用で *exogeneous* に末端が酸化されカルボン酸を経由して β 酸化の経路に入る。しかしデンプンの生分解による形状の崩壊は比較的短期間で起こるものの、ポリエチレンが微生物分解が可能となるほど低分子量化するには長時間を要することが予想され、その長期特性については十分に明らかにされていない。

本研究では、LDPE/starchの崩壊・分解過程を明らかにするため、まずその光劣化挙動から自動酸化及び低分子量化に対するデンプンの影響と分解促進剤の効果を調べた。なお、この研究は繊維高分子材料研究所と Royal Institute of Technology (SWEDEN) との共同研究として行われている高分子材料の長期特性と劣化に関する研究の一部である。

2. 実 験

2.1 試 料

LDPE/starchフィルムは、生分解性フィラーとしてトウモロコシデンプン、分解促進剤として遷移金属化合物を使用している。

遷移金属化合物を含むLDPE/starchは、遷移金属化合物と38.5%のデンプンを含むマスターバ

* 工業技術院繊維高分子材料研究所
* Research Institute for Polymer and Textiles

ッチを調製し、これをLDPEに配合し溶融押出インフレーションでフィルムに成形加工したものである。マスターバッチ配合量で10, 15, 20% (デンプン含有量3.85, 5.78, 7.70%) のものを使用した。また遷移金属化合物を含まないLDPE/starch, 対照試料としてデンプン及び遷移金属系分解促進剤が添加されていないLDPEについても同時に試験を行った。フィルムの厚さは約80 μm であった。

これらのフィルムから引張特性測定用ダンベル試験片と赤外分光分析及び電顕観察のための3種類の試験片を切り出し、厚さをマイクロメータで測定した。これらの試験片は紫外線照射及び各種測定以外の期間は約-7 $^{\circ}\text{C}$ で冷凍保存した。

2. 2 紫外線照射

キセノンランプ耐光試験機 (スガ試験機, WE-SUN-HC型) を用い、噴霧水を停止し、光源の赤外カットフィルターをはずした状態で500時間までの照射を行った。照射条件は試験槽の空気温度39 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 、試験片取付け位置でのブラックパネル温度63 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$ 、紫外線エネルギー量は300~400nmについて34.5W/m 2 であった。キセノンランプは劣化に伴い放射される紫外線量が減少する傾向があるので、照射期間中はほぼ一定のエネルギーを保持するように適宜光源の電力調節を行った。それに伴う空気温度とブラックパネル温度の変動には試験槽への送風量の調節で対応した。

引張特性測定と電顕観察では各サンプル4片ずつを規定時間連続照射し、赤外分光分析では同一試料の測定を行うため各サンプル3枚ずつを100時間照射と測定を繰り返す方法で500時間までの照射を行った。

2. 3 走査電顕による表面観察

紫外線照射前後の試料についてSEM (明石DS-130-WET) による表面状態の観察を行った。金蒸着にはイオンコータ (EIKO IB-3) を使用し、電顕は加速電圧20kVで観察及び写真撮影を行った。

2. 4 赤外分光分析

照射前後の赤外吸収スペクトルの測定はFT-IR (パーキンエルマー1800型) を使い、透過法で測定した。得られたスペクトル及び照射前後の差スペクトルから酸化生成物の定性と定量を行った。生成量は、紫外線照射による変化がないことを確かめた2020 cm^{-1} (ωCH_2 1303 cm^{-1} と γCH_2 712 cm^{-1} のコンビネーション⁹⁾) の吸収を内部標準とし、ヒドロペルオキシドについては照射前後の差スペクトルにおける3380 cm^{-1} の吸光度から、吸収帯が各種のカルボニル基の混成であるカルボニル基群については、差スペクトルの1850~1530 cm^{-1} の曲線下の面積から、それぞれ次式により指標化した。
Hydroperoxide Index = $\text{diff. } A_{3380} / A_{2020}$
Carbonyl Index = $\text{diff. Area}_{1850-1530} / A_{2020}$

2. 5 引張特性の測定

試験片は23 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ 、50 \pm 2%RHで15時間以上の状態調整をしたのち、引張試験機 (オリエンテック, TENSILON UCT-500) に5kgfロードセルを使用して引張試験を行った。つかみ間隔は35mm、引張速度は10mm/minとした。得られたS-S曲線から引張弾性率、降伏応力、破断時の応力と伸びを求めた。伸びはダンベル試験片の平行部分の標線間について測定した。

3. 結果と考察

3. 1 表面状態の変化

LDPE/starchフィルムのSEMでは、直径10~20 μm 程度のほぼ球形のデンプン粒が見られ、その分散は比較的よい。フィルム表面にはデンプン粒が欠落したと思われる空孔やポリエチレンマトリックスとの界面が剥離しているものも見られるが、この表面の欠陥やデンプン粒の形状に紫外線照射前後で顕著な変化は見られなかった。

またフィルムを延伸すると、デンプン粒を中心として延伸方向に紡錘状にデンプン粒とポリエチレンの剥離の発生が観察され、界面強度の不足が

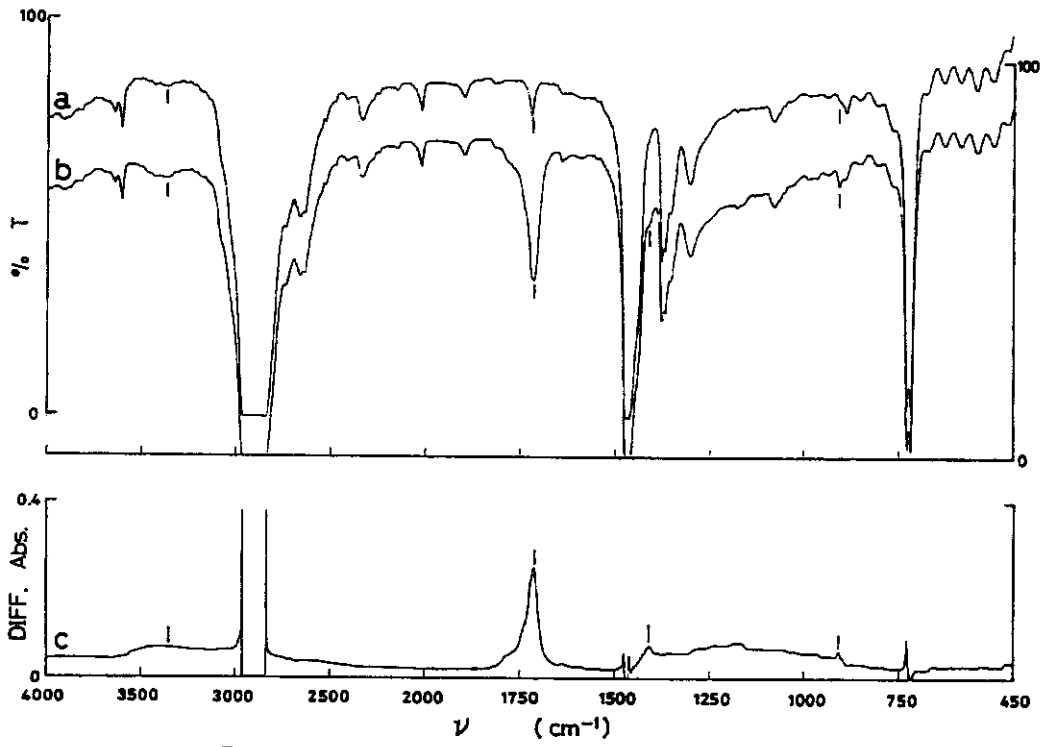


図1 LDPEのFT-IRスペクトル
UV照射前(a), 500時間後(b), 差スペクトル(c)

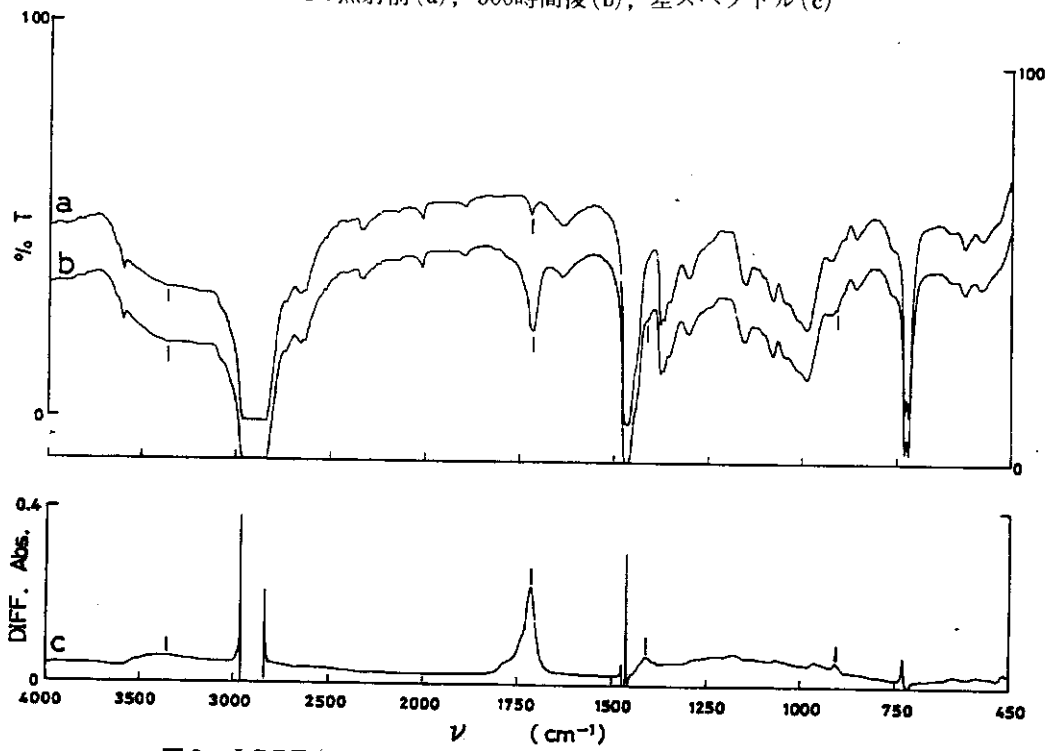


図2 LDPE/starch(分解促進剤なし)のFT-IRスペクトル
UV照射前(a), 500時間後(b), 差スペクトル(c)

デンブンプ配合による強度の低下をもたらしていると考えられた。

3. 2 酸化生成物

LDPEとLDPE/starchの紫外線照射前と500時間後のIRスペクトル及びその差スペクトルを図1, 2に示す。照射前のLDPE/starchのスペクトルは典型的なポリエチレンの吸収の他に、デンブンプ粒の主成分であるアミロースとアミロペクチンに由来するものと考えられる $3500\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 付近のブロードな吸収(νOH)と $1200\sim 900\text{cm}^{-1}$ の吸収群($\nu\text{C-O}$)が現れており、これらの吸光度は紫外線照射前後でほとんど変化しない。なお 928cm^{-1} の吸収はBarkerら⁷⁾によって $\alpha 1\rightarrow 4$ 結合のピラノース環の振動であると帰属されている。

ポリエチレンの酸化劣化におけるIRスペクトルの変化は 3380cm^{-1} 付近のヒドロペルオキシドの増加、 $1850\sim 1530\text{cm}^{-1}$ の領域のカルボニル基群の増加に見られることがよく知られている⁸⁾。今回の実験でもLDPE, LDPE/starchともにカルボニル基($\nu\text{C=O}$, $\sim 1720\text{cm}^{-1}$)、会合型ヒドロペルオキシド⁹⁾(νOH , $\sim 3380\text{cm}^{-1}$)による吸収の明かな増大、カルボニル基に隣接したメチレン基¹⁰⁾(1415cm^{-1})、ビニル基(CH面外振動, 910^{-1})による吸収の増大が見られた。

紫外線照射前の試料では、カルボニル基の吸収は、LDPE/starchとLDPEでほとんど同じ強度を示しており、デンブンプの添加量に対する依存性は見られない。また後述するように紫外線照射でのヒドロペルオキシドとカルボニル基群の強度変化は遷移金属化合物を含まないLDPE/starchとLDPEがほとんど同じであることから、これらの吸収の強度変化はデンブンプではなくポリエチレンマトリックスの酸化的変質に由来するものであると考えられる。

さらにヒドロペルオキシドが分解して生ずる酸化生成物を示すカルボニル基群のIRスペクトルの変化を図3, 4に示した。最大の強度を示す

ketone型($\sim 1720\text{cm}^{-1}$)の他にester型(1740^{-1})、perester型(1763cm^{-1})、peracid型(1785cm^{-1})のカルボニル基の生成が認められる¹⁰⁾。遷移金属化合物が添加されたLDPE/starchでは特に照射100時間までの変化が大きく、遷移金属化合物を含まないLDPE/starchやLDPE比べ、ester型、perester型、peracid型の生成が大きいことが特徴的であった。

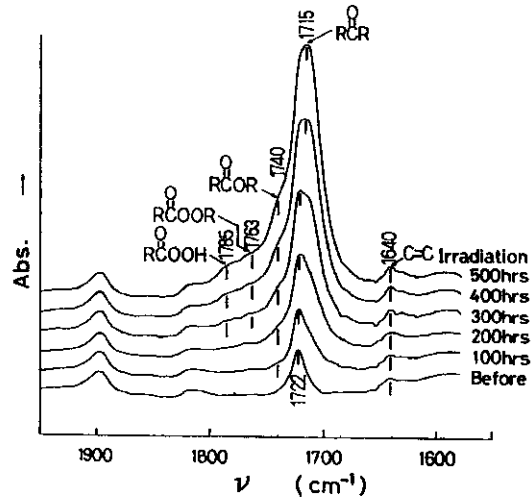


図3 カルボニル伸縮領域におけるUV照射の影響(LDPEフィルム)

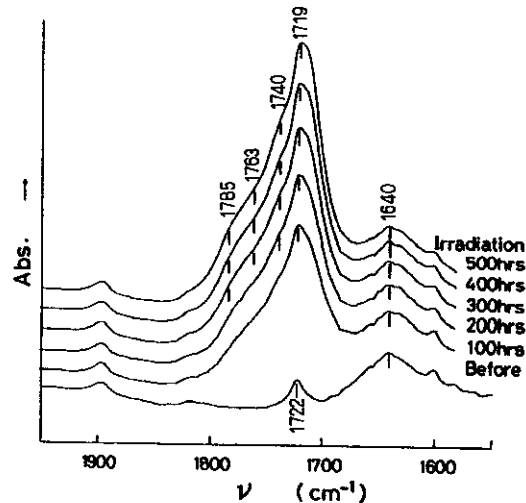


図4 カルボニル伸縮領域におけるUV照射の影響LDPE/starch(分解促進剤添加)

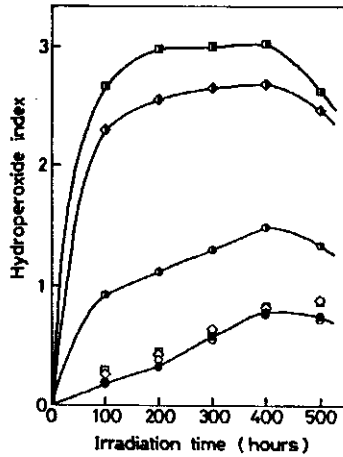


図5 ヒドロペルオキシドの生成

LDPE ●, LDPE/starch(分解促進添加)
10%Mb(○), 15%Mb(◇), 20%Mb(□)
LDPE/starch(分解促進剤なし)
3.9%(○), 5.8%(◇), 7.7%(□)

ヒドロペルオキシドとカルボニル基群の生成量を照射時間に対してプロットすると図5, 6のようになる。ヒドロペルオキシド, カルボニル基群ともに遷移金属化合物を含まないLDPE/starchはLDPEとほぼ同じ生成曲線を示した。遷移金属化合物が添加されたLDPE/starchは照射100時間までの生成速度が著しく大きく, マスターバッチの配合量に応じて大きくなっている。これらのことから, デンプンはポリエチレンの紫外線照射による自動酸化にはほとんど影響を与えないが, LDPE/starchに添加された遷移金属化合物はヒドロペルオキシドのフリーラジカルへの分解の触媒として作用し,¹⁴⁾自動酸化反応の誘導期を短縮してこれを著しく促進していると考えられる。

ヒドロペルオキシドの試料中の濃度は遷移金属化合物が添加されたLDPE/starch20%Mbでは照射200時間でほぼ平衡に達し照射400時間を越えると低下する。その他の試料でも照射400時間を越えると低下する傾向が見られる。カルボニル基の濃度は増加を続けていることからすると, 自動酸化の進行に伴いヒドロペルオキシドの生成速度は低下するものと考えられる。

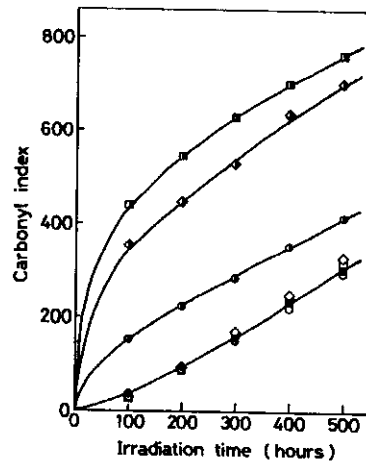


図6 カルボニルの生成
凡例: cf, 図5

3.3 引張特性の変化

紫外線照射前のフィルムの引張特性を表1に示す。LDPE/starchはLDPEに比べ各特性値が低下しており, 特に縦方向の伸びの低下が大きい。デンプン粒配合による各特性値の低下は, LDPEとの相溶性の不足による界面の強度不足または剝離などによるものと思われるが, 異相性が発現するとは考えにくいので, 縦方向の伸びの低下はフィルム成形時に生じたものと考えられる。

紫外線照射による引張特性の変化を図7~10に示す。引張弾性率及び降伏応力の変化は各サンプルの照射前の測定値に対する相対値で表示したものである。これらは紫外線照射によって増加する傾向が見られる。ポリエチレンの自動酸化では, 非晶領域で優先的に起こるカルボニル等の生成といった酸化変質のために, 密度が増大し, 見かけの結晶化度が增大する(結晶性部分の酸化されていない非晶領域に対する比が増大する)¹⁰⁾ 簡単な応力直列模型の仮定の下では引張弾性率Eは, 結晶と非晶の弾性率をそれぞれE_c, E_a, 結晶分率をxとすると, 次の式で与えられる。

$$1/E = x/E_c + (1-x)/E_a$$

表1 紫外線照射前の引張特性

		LDPE	LDPE/starch					
			分解促進剤添加			分解促進剤なし(starch)		
			10%Mb	15%Mb	20%Mb	3.9%	5.8%	7.7%
降伏応力 (MPa)	MD	9.2	8.6	7.8	7.2	7.7	7.7	7.5
	TD	9.1	8.3	7.7	7.5	7.8	7.6	7.4
引張強度 (MPa)	MD	20.1	14.0	12.4	11.5	13.3	12.5	11.8
	TD	18.1	13.5	12.0	10.9	12.9	12.1	11.2
引張弾性率 (GPa)	MD	0.18	0.18	0.16	0.13	0.13	0.16	0.15
	TD	0.16	0.17	0.16	0.15	0.14	0.15	0.15
破断伸び (%)	MD	630	480	420	340	360	390	370
	TD	650	570	530	510	530	530	500

MD ; machine direction
TD ; transverse direction

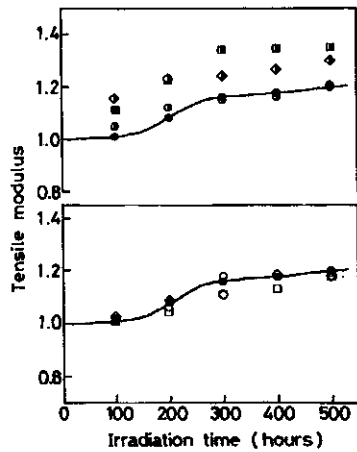


図7 引張弾性率の変化
凡例：cf. 図5

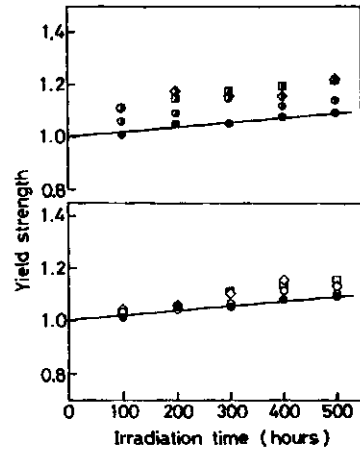


図8 降伏応力の変化
凡例：cf. 図5

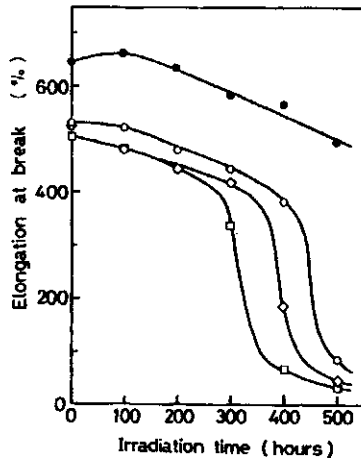


図9 破断伸びの変化
LDPE(●), LDPE/starch(分解促進剤なし)
3.9%(○), 5.8%(◇), 7.7%(□)

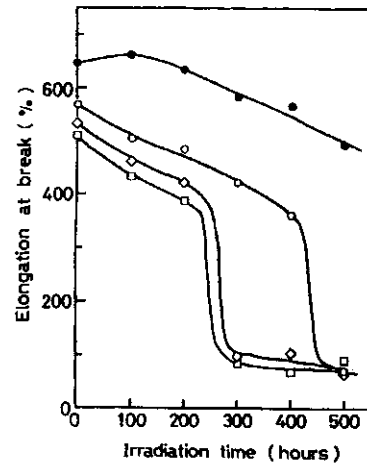


図10 破断伸びの変化
LDPE(●), LDPE/starch(分解促進剤添加)
10%Mb(○), 15%Mb(◇), 20%Mb(□)

$E_c > E_a$ であるから、 $1/E \equiv (1-x)/E_a$ となり、結晶分率が增大するとEは増大する。この引張弾性率と降伏応力の増大は、遷移金属化合物を含まないLDPE/starchはLDPEとほぼ同じ挙動を示しているが、遷移金属化合物が添加されたLDPE/starchは照射100時間までの変化が大きい。これは赤外分光分析で得られたカルボニル基の生成挙動に対応するものである。

次に破断時の強度と伸びの変化を見ると、特に伸びに顕著な変化が見られる。伸びは紫外線照射下で次第に減少し、約350%の伸びにまで減少すると急激に100%以下の伸びにまで脆化している。引張試験におけるダンベル試験片の形状の変化を見ると、約50%伸びた時ネッキングを生じ、約350%伸びるまで試験片の平行部分をネッキングした領域が伝播拡大する。紫外線照射下での伸びの変化は、約350%以上の伸びを保持している間は照射時間に対してほぼ単調な伸びの低下を示すが、さらに劣化が進むとネッキングの伝播拡大が起らず、ネッキング発生直後あるいはそれ以前に試料が破断する。

遷移金属化合物を含まないLDPE/starchはLDPEに比べデンブンプン添加量の大きいものほどより短時間で100%以下の伸びにまで脆化しているが、これは照射前の伸びの違いによるものと考えられる。また約350%以上の伸びの領域では照射時間に対する伸びの減少の割合にほとんど差が見られないことから、紫外線照射下での両者の伸びの変化には大きな差はないと考えられる。一方、LDPE/starchにおける遷移金属化合物の影響を見ると、両者の照射前の伸びはほとんど同じであるが、約350%の伸び以上の領域での照射時間に対する伸びの減少の割合は、特に照射初期において遷移金属化合物を含むものが大きく、より短時間で100%以下の伸びにまで脆化しており、遷移金属化合物の添加によって伸びの低下が加速されたと言える。

これらの引張特性からみると、紫外線照射下での脆化にLDPE/starchとLDPEにはほとんど差がなく。遷移金属化合物は特に照射初期においてLDPE/starchの脆化を促進した。これはポリエチレン分子鎖における酸化生成物の測定結果と一致するものである。またSEMでの表面観察でデンブンプン粒の形状及びLDPEマトリックスとの界面に変化はほとんど見られなかったこと、デンブンプン自体の化学的变化も観測されなかったことを考え合わせると、紫外線照射下での脆化はポリエチレンの自動酸化反応による分子鎖の切断、重量平均分子量の低下のために起こったと考えられ、デンブンプンの添加はこれにほとんど影響を与えず、遷移金属化合物はこれを促進していると考えられる。

4. おわりに

LDPE/starchフィルムの紫外線照射を行い、デンブンプン及び遷移金属系分解促進剤の添加による光劣化挙動への影響を調べた。表面観察、酸化生成物の分析、引張特性の測定から得られた結果は次のように要約できる。

- ①デンブンプン粒及びそのLDPEマトリックスとの界面には紫外線照射下での顕微鏡レベルの構造変化はほとんど見られない。
- ②デンブンプンの添加は酸化生成物からみたLDPEの光酸化及び引張特性からみた脆化にほとんど影響を与えない。
- ③LDPE/starchに添加された遷移金属化合物は光照射初期における光酸化を促進し、脆化を加速する。

なお、本研究は中小企業事業団の中小企業技術指導員養成過程において実施したものであり、謝意を表します。また、実習にあたり懇切なる助言、指導をいただきました繊維高分子材料研究所 材料工学部成形工学研究室 中山和郎室長、応用技術部材料プロセス研究室 吉川喜治主任研究官、試料を提供していただきましたRoyal Institute

of Technology Dr. A.-C. Albertsson に深く
感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) L. Jen-hao : *kunstatoffe*, **51**, 317 (1961)
- 2) A.-C. Albertsson, et al. : *J. Appl. Polymer Sci.*, **35**, 1289 (1988)
- 3) 常盤 豊 : 繊維学会ウェザリング研究会特別講演要旨集 (1990), p.76
- 4) W. J. Maddever, et al. : *Making Plastics Biodegradable using Modified Starch Additions*, *Proceed. Symp. Deg. Plast.* (1989), p.14
- 5) 生分解性プラスチック海外動向調査報告書, バイオインダストリー協会編 (1989), p.14
- 6) S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **25**, 549 (1956)
- 7) S. A. Barker, et al. : *J. Chem. Soc.*, **1954**, 171 (1954)
- 8) 松田種光 : *高分子*, **11**, 455 (1962)
- 9) G. Geuskens : *Degradation and Stabilisation of Polymer*, *Appl. Sci. Publishers LTD, LONDON* (1975), p.95
- 10) J. p. Luongo : *J. Polymer Sci.*, **42**, 139 (1960)
- 11) L. Reich, S. S. Stivala : *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins Kinetics and Mechanisms*, *Marcel Dekker Inc.*, NY (1969)