

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 1日現在

機関番号：10106
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22510097
 研究課題名（和文） カーボンニュートラル化を目指した時限型易生分解性ポリプロピレンの
 作製
 研究課題名（英文） Preparation of short-time- periodical biodegradable polypropylene for
 the carbon neutralization
 研究代表者
 中谷 久之 (NAKATANI HISAYUKI)
 北見工業大学・工学部・教授
 研究者番号：70242568

研究成果の概要（和文）：ポリプロピレン(PP)の時限型生分解化用光酸化分解促進剤の開発を行った。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TiO₂表面を部分修飾してポリエチレンオキシド(PEO)に含有させた改良型促進剤を使用したPPでは、光分解後に生物浸食挙動が観測された。その理由として、OCPCが酸化時に溶解して微生物の活性化を促す成分が供給されるためと結論付けた。

研究成果の概要（英文）： Short-time- periodical biodegradation behavior of the the PP/PEO/TiO₂/octacalcium phosphate intercalated with succinic acid ion (OCPC) composites was studied. The photodegraded PP/PEO/TiO₂/OCPC sample was mineralized. As the PP matrix was biodegraded, the contained OCPC was released to the solvent surroundings. The dissolved succinic acid contaminated them and initiated the aerobic biodegradation leading to the increase of the mineralization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2012年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：グリーンケミストリー

1. 研究開始当初の背景

近年、力学物性など多数の優れた物性を有する汎用プラスチックであるポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)、いわゆるポリオレフィンをバイオエタノール原料から製造するプロセスが世界中で盛んに研究されている。加えて、ポリオレフィンへの酸化促進剤の添加により熱・光酸化劣化（非生物分解）を引き起こし低分子量化させることで細胞膜への透過を可能にして生分解性を発現さ

せる二段階の擬似的な生分解(Oxo-biodegradable)プロセスも世界中で盛んに研究されている。ポリオレフィンのカーボンニュートラル化を完成させるためには、Oxo-biodegradable プロセスにおける非生物分解での易生分解物質の生成速度を大幅に向上させる必要がある。申請者は、PPへの木粉の添加において木粉添加物をポリエチレンオキシド(PEO)に含有させ、マイクロカプセルの形で添加することでPPの脆性を防

ることができていることを見出した (J. Appl. Polym. Sci., 112, 3362(2009))。PEOは、木粉以外にも親水性のある様々な化合物を含有することが可能であった。申請者は、最近、アンサ型 TiO₂ を PEO マイクロカプセル化し、これを PP に添加して、紫外線照射試験を行ったところ、従来型の単純に TiO₂ を PP に添加した系に比べて約三十倍早い劣化 (分解) 速度を示すことを見出した。この際、分解進行時に PEO ドメインからクラックが生じていることが観察され、分解が PEO から開始していることが分かった。また、紫外線照射をした TiO₂ 含有 PEO を MALDI-TOF 型の質量分析装置で分析を行ったところ、アルデヒドと酸類の生成が確認された。アルデヒドと酸類は、自動酸化劣化と呼ばれる PP の酸化劣化サイクルで、その律速段階であるヒドロペルオキシド (ROOH) 分解を促進する作用がある。従って、分解速度の高速化はアルデヒドと酸類の発生による自動酸化劣化の促進によるものと結論付けた。申請者は、上記の研究結果を基に、PEO/TiO₂ マイクロカプセルの添加による革新的な PP の Oxo-biodegradable プロセスの改良を思い立った。

2. 研究の目的

本研究は、時限分解性および易生分解性を発現させる機構を付与させることで、ポリプロピレン (PP) をカーボンニュートラル可能なプラスチック材料に変えることを目的とする。

時限分解性は、結晶水を有する八リン酸カルシウム (OCPC) で表面を部分修飾した TiO₂ の周りをポリエチレンオキシド (PEO) で包み込むことで、初期の光触媒反応の抑制および後期の光触媒反応の加速を導く機構により発現を目指す。易生分解性は、これを PP にマイクロカプセルの形で添加して光触媒作用により PP の自動酸化劣化を促進する物質を放出させることで、微生物が代謝可能な低分子量体への持続的な分解反応を開始させる機構の発現を目指す。

3. 研究の方法

我々は、PP に TiO₂ 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 TiO₂ 触媒系比べ、約 30 倍の速度を示した。この TiO₂/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 PP の時限型易生分解法の開発を行った。その方法としては、時限性を発現させるために、図 1 に示すようにジカルボン酸イ

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 TiO₂ を使い (改良型擬似酵素システム)、紫外線劣化した PP フィルム (20×5×0.05 mm) の水中生分解特性を調べ、OCPC が生分解におよぼす機構を核磁気共鳴 (NMR) および質量分析測定を使って検討した。

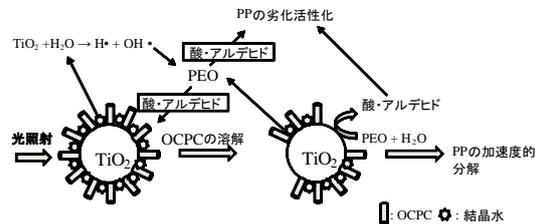


図1 時限分解性発現機構

なお、組成は従来型擬似酵素システム混練含有の場合、PP (91.5wt%)/PEO (8.0wt%)/TiO₂ (0.5wt%)、改良型混練含有の場合、PP (90.0wt%)/TiO₂ (0.5wt%)/OCPC (1.5wt%)/PEO (8.0wt%) を使用した。光劣化 (分解) は紫外線照射 24 時間行った。土中埋没試験による生分解試験は、本学敷地の土を使い、20°C で行った。生分解側速度は、サンプルの水中での生分解 (環境分解) により発生する CO₂ 発生量 (灰化率) を生物化学的酸素要求量 (BOD) 測定で調べることにより算出した。BOD 測定は 20°C で、菌元として本学敷地の土を加えて行った。

4. 研究成果

図 2 に示すように、リン酸および炭酸カルシウムを原料として TiO₂ 表面上で合成した場合、OCPC は dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) を経て形成される。そのため、OCPC の

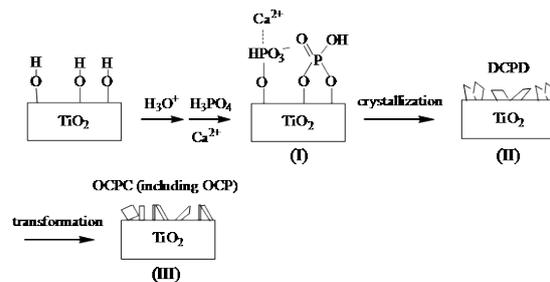


図 2 TiO₂ 表面での OCPC の成長模式図

存在は反応時間に依存する。

また、Ca/P 比も OCPC の合成に影響を与える要因である。以上の要因を踏まえ、合成時間および Ca/P 比を変えて合成した表修飾 TiO₂ を PEO マイクロカプセル化し、これを PP に添加して、紫外線照射試験を行い、時限分解性の発現の検討を試みた。図 3 に光劣化の時間依存性を示す。Ca/P=3.6 の場合、合成時間 8 時間までのサンプルでは、劣化の促進効果が顕著に見られ、抑制効果は見られなかった。合成時間 24 時間では、光劣化 3 時間まででは、劣化の抑制挙動が、3 時間以降では、

促進効果が見られ、狙い通りの時限分解性挙動を発現させることができた。

PP(90.0wt%)/TiO₂(0.5wt%)/OCPC(1.5wt%)/PEO(8.0wt%)を24時間紫外線劣化した改良型

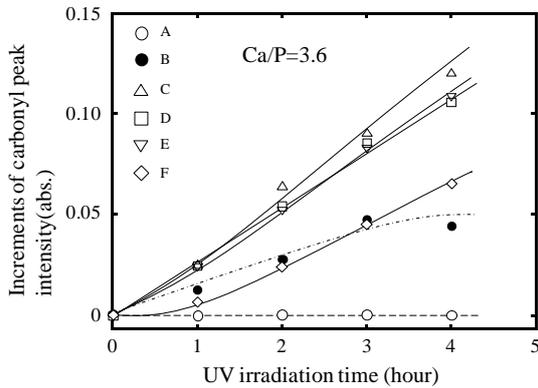


図3 光劣化の時間依存性(Ca/P=3.6). A: PP(99.5 wt%)/TiO₂(0.5 wt%). B: PP(91.5 wt%)/PEO(8.0 wt%)/TiO₂(0.5 wt%). C - F: PP(90.0 wt%)/PEO(8.0 wt%)/modified TiO₂(TiO₂ =0.5 wt%, calcium compounds =1.5 wt%). The synthesis time: C=4h, D=6h, E=8h, F=24h.

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(BOD試験)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TiO₂/PEO擬似酵素システム(灰化率10%)より高いものであった(図4)。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 μm角ほどの小片まで分解された。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

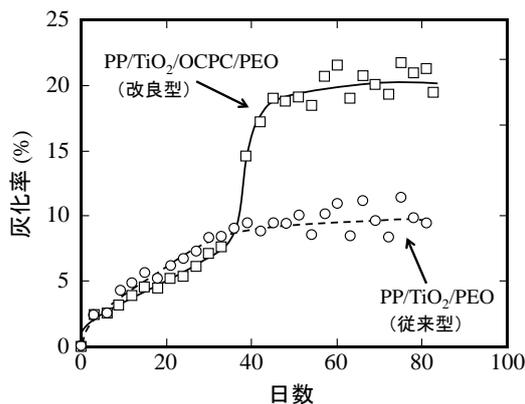


図4 擬似酵素システムにより生分解性が活性化されたPPの生分解挙動(BOD試験)

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。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。

図5に従来型擬似酵素システムを用いた、

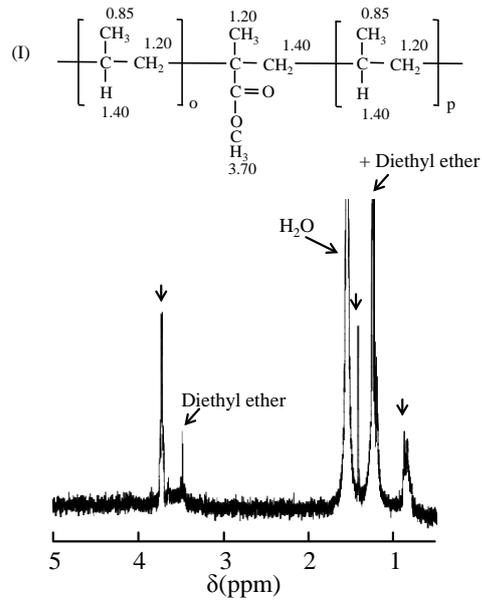


図5 PP/PEO/TiO₂サンプルの生分解80日後の水溶液抽出部の¹H-NMRスペクトル

PP/TiO₂/PEOサンプルの生分解80日後の溶液

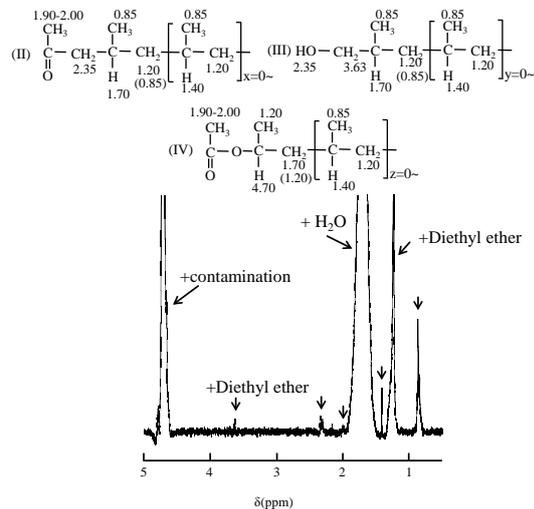


図6 ¹H-NMR spectrum of the biodegraded PP(90.0%)/PEO(8.0%)/TiO₂(0.5%)/OCPC(1.5%) ether fraction after the respirometric biodegradation for 80 days.

抽出部の¹H-NMRスペクトルを示す。また比較のために、改良型のPP/TiO₂/OCPC/PEOサンプルの80日後の溶液抽出部スペクトルも図6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、図6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、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。

改良型擬似酵素システムで生分解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、生体活動に必須な ATP を生み出す反応回路であり、また CO₂ 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。

我々は、改良型による生分解性の向上は、図 7 に示すように OCPC 中のコハク酸の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。

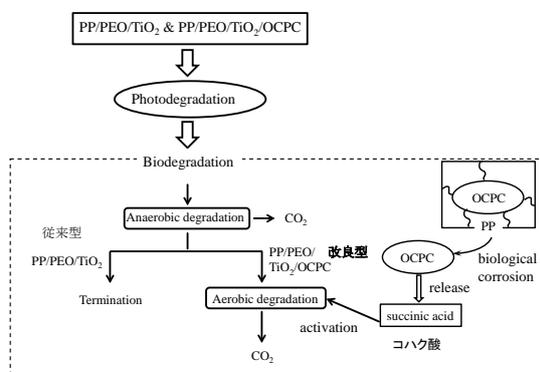


図7 改良型擬似酵素システムによるPPの生分解の促進機構

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① K. Miyazaki, K. Shibata, H. Nakatani, Preparation of isotactic polypropylene/fibrous cellulose composite oxo-biodegradation induced by poly(ethylene oxide)/TiO₂ initiator and accelerator system, J. Appl. Polym. Sci., 査読あり, 127, 2013, 854-861 DOI: 10.1002/app.37808

② K. Miyazaki, T. Arai, K. Shibata, M. Terano, H. Nakatani, Study on biodegradation mechanism of novel oxo-biodegradable polypropylenes in an aqueous medium, Polym. Deg. Stab., 査読あり, 97, 2012, 2177-2184 <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.010>

③ K. Miyazaki, K. Shibata, H. Nakatani, Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂ Part III.

Effect of existence of calcium phosphate on biodegradation behavior, Polym. Deg. Stab., 査読あり, 96, 2011, 1039-1046 DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.017

④ K. Miyazaki, H. Nakatani, Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂ Part II. Modification of calcium phosphate on the TiO₂ surface and its effect, Polym. Deg. Stab., 査読あり, 95, 2010, 1557-1567 DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.009

[学会発表] (計15件)

① 柴田和人、荒井孝行、宮崎健輔、中谷久之、擬似酵素システム誘起によるポリプロピレンの生分解化とその挙動、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

② 宮崎健輔、柴田和人、寺野稔、中谷久之、ポリエチレンオキシド/TiO₂ 酸化促進剤を用いた酸化生分解性ポリプロピレンの生分解挙動、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 柴田和人、宮崎健輔、中谷久之、酸化チタン(TiO₂)/ポリエチレンオキシド(PEO)酸化劣化促進剤を用いたポリプロピレン/セルロース複合材料の生分解化、第46回高分子学会北海道支部研究発表会、2012年1月31日、北海道

④ H. Nakatani, Preparation of photo-degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule, 2nd International Workshop on Polymer Degradation and Stability, 2011年11月8日、石川

⑤ 中谷久之、プラスチックポリマーの劣化に関する科学、第10回日本機能水学会学術大会、2011年10月22日、東京

⑥ 宮崎健輔、柴田和人、中谷久之、擬似酵素システムを用いた生分解性ポリプロピレン/セルロース複合材料の作製、第60回高分子学会討論会、2011年9月29日、岡山

⑦ 中谷久之、光酸化分解触媒によるポリプロピレンの生分解化、第108回触媒討論会、2011年9月22日、北海道

⑧ 中谷久之、生分解性ポリプロピレンの作製、プラスチック成形加工学会第22回年次大会、2011年6月23日、東京

⑨ 宮崎健輔、柴田和人、中谷久之、易生分解性ポリプロピレンの開発、第60回高分子学会年次会、2011年5月26日、大阪

⑩ 中谷久之、生分解化を目指したポリプロピレン劣化の基礎研究、日本分析化学会 高分子分析研究懇談会 第355回例会、2011年1月18日、東京

⑪ H. Nakatani, K. Miyazaki, Preparation

of photo-degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂, 2010 年 11 月 9 日, China

⑫ H. Nakatani, K. Miyazaki, Study on photo-degradable polypropylene, 8th International Symposium on Weatherability, 2010 年 10 月 15 日, 東京

⑬ 宮崎健輔、中谷久之、表面修飾 TiO₂ を用いた時限分解性ポリプロピレン (PP) の作製、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 16 日、北海道

⑭ 中谷久之、カーボンニュートラル化を目指したポリプロピレン劣化の基礎研究、マテリアルライフ学会第 21 回研究発表会、招待・特別講演会、2010 年 7 月 9 日、東京

⑮ 宮崎健輔、中谷久之、ポリエチレンオキシドマイクロカプセルを用いた環境分解性ポリプロピレンの開発、第 59 回高分子年次大会、2010 年 5 月 27 日、神奈川

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：樹脂組成物、成形体、樹脂組成物の製造方法、及びポリオレフィン系樹脂を光酸化劣化させる方法

発明者：中谷久之、宮崎健輔

権利者：同上

種類：特許

番号：特開 2013-18894

出願年月日：2011 年 7 月 12 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中谷 久之 (NAKATANI HISAYUKI)

北見工業大学・工学部・教授

研究者番号：70242568