

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25740040

研究課題名(和文)可視光酸化-生分解化プラスチックの作製

研究課題名(英文)Oxo-biodegradation of plastic under visible light

研究代表者

宮崎 健輔 (Miyazaki, Kensuke)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：50636610

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：塗布型酸化促進剤で問題であった材料内部への拡散効果をリノール酸メチル(ML)の添加により改善した。また、増感色素である銅フタロシアニン(CuPc)と光触媒と組み合わせることで可視光照射下での酸化力の向上に成功した。これらの組み合わせたCuPc修飾光触媒/ポリエチレンオキシド/ML塗布型酸化促進剤によって、可視光酸化-生分解性のプラスチックの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：The poor diffusion of the pro-oxidant paint system is improved by the addition of methyl linoleate (ML). In addition, the oxidizability of the pro-oxidant under visible light is improved by copper phthalocyanine (CuPc) modification of the photocatalyst. It has been achieved that the development of oxo-biodegradation of plastic under irradiation of visible light by CuPc modified photocatalyst/polyethylene oxide/ML pro-oxidant paint.

研究分野：高分子化学

キーワード：可視光酸化 酸化生分解 光触媒 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

1. 研究開始当初の背景

高分子材料、とくに汎用プラスチックは近年大量に生産され、私たちの身の回りの至る所に使用されている。それに伴い廃棄物も大量に排出され、社会問題になっている。製品に使用されているプラスチックの多くは大きな分子量を持ち、微生物の細胞内に入り込むことができない。そのため、生分解性に乏しい。そこで注目されているのが、プラスチックに酸化促進剤を添加することで微生物が分解可能な低分子まで酸化分解し、生分解性を付与する酸化生分解法である。しかし、一般的に使用されている酸化促進剤は熱酸化を利用する促進剤であり、自然環境下では実用性が低くなってしまふ。そこで、先の研究で自然環境下において実用性の高い光酸化分解を利用することを考え、二酸化チタン(TiO₂)/ポリエチレンオキシド(PEO)酸化促進剤を代表的な汎用プラスチックの1つであるポリプロピレン(PP)に混練することで、紫外光での酸化生分解に成功した。しかし、混練による酸化促進剤の添加は製品作製前に添加する必要があり、作製すると同時に分解が開始するため、製品寿命の設計が煩雑であるという問題がある。そこで、製品使用後に添加可能な高い浸透力をもった塗布型の酸化促進剤が求められている。また、自然環境下での主な光源は太陽光であり、そのエネルギーの半分以上を占める可視光の有効利用は効率的な酸化分解を行う上で必要不可欠である。そのため、可視光応答型の酸化促進剤も求められている。

2. 研究の目的

- (1) 高浸透・拡散性の塗布型酸化促進剤の開発およびその応用
- (2) (1)と増感色素である銅フタロシアニン(CuPc)を組み合わせることによる塗布型可視光酸化促進剤によるプラスチックの酸化生分解

以上の手法で実用的なプラスチックの塗布型可視光酸化-生分解化を目的とする。

3. 研究の方法

- (1) ①ポリスチレン(PS)およびポリプロピレン(PP)の可視光分解

試料はシグマ・アルドリッチ社製 PS(Mw=3.6×10⁵)、日本ポリプロピレン製 PP(メソペンタット分率=98%、M_n=4.6×10⁴、M_w/M_n=5.7)、和光純薬製ポリエチレンオキシド(PEO)(平均分子量=5.0×10⁵)、シグマ・アルドリッチ社製二酸化チタン(TiO₂)(平均粒径25nm)および和光純薬製リノール酸メチル(ML)を使用した。PSおよびPPは50×50×0.05mmに熱プレスにより成型し使用した。50mlの水またはエタノールにTiO₂200mgを懸濁させ、50℃~60℃に加熱した後、PEO500mgを入れ、TiO₂/PEO溶液を作製した。TiO₂/PEO溶液とMLを25mlずつ混合し、上記のフィルムに塗布し、光分解を行った。光分解装置はRIKOロータリー

光化学反応器(光源:400W 高圧水銀ランプ)を用いた。分析は、測色色差計、示差走査熱量計(DSC)、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)、引張試験機および核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)により行った。結晶化度はDSCにより求めたPPサンプルの融解エンタルピー(ΔH)を使い、以下の式で求めた。

$$\text{結晶化度 } \chi_c = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100$$

ΔH₀は100%結晶のPPの融解エンタルピー

②他のプラスチックへの応用

他のプラスチックへの応用としてポリ塩化ビニル(PVC)および不飽和ポリエステルについてもTiO₂/PEO/ML酸化促進剤による分解促進実験をおこなった。PVCについては30×30×0.2mmに熱プレス成型し、PSと同様にTiO₂/PEO/ML酸化促進剤を塗布しPSやPPと同様に光分解を行った。不飽和ポリエステルは和光純薬製無水マレイン酸、スチレン、プロピレングリコールを1:1:1で混合し、日本樹脂社製メチルエチルケトン1wt%とナカライテスク社製ナフテン酸コバルト0.5wt%を0℃で添加し、2時間反応させた。その後、1mm程度の粒径に粉碎し、TiO₂/PEO/ML酸化促進剤を塗布しPSやPPと同様に光分解を行った。光分解したサンプルについては紫外・可視分光光度計(UV-vis)により分析を行った

(2) 塗布型可視光酸化促進剤によるプラスチックの酸化生分解

試料はシグマ・アルドリッチ社製 PS(Mw=3.6×10⁵)、シグマ・アルドリッチ社製 CuPc、和光純薬製 PEO(平均分子量=5.0×10⁵)、シグマ・アルドリッチ社製酸化亜鉛(ZnO)(平均粒径100nm)、シグマ・アルドリッチ社製二酸化チタン(TiO₂)(平均粒径25nm)、和光純薬製リン酸水素二カリウム(K₂HPO₄)、和光純薬製リン酸二水素カリウム(KH₂PO₄)、和光純薬製リン酸水素二ナトリウム(Na₂HPO₄)、和光純薬製硫酸マグネシウム七水和物(MgSO₄·7H₂O)、和光純薬製塩化鉄(III)六水和物(FeCl₃·6H₂O)、和光純薬製塩化カルシウム二水和物(CaCl₂·2H₂O)、和光純薬製硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)、和光純薬製リノール酸メチル(ML)を使用した。PSは50×50×0.05mmに熱プレスにより成型し、使用した。

可視光応答型光触媒であるCuPc修飾TiO₂(CuPc-TiO₂)およびCuPc修飾ZnO(CuPc-ZnO)はTiO₂、ZnOそれぞれを50mlのエタノールで懸濁させ、2.4×10⁴mol/lのCuPcエタノール溶液100mlに入れ、60℃で3h含浸させた。その後、イオン交換水で洗浄後、真空乾燥させた[1]。CuPcの含有率はCuPc-TiO₂で1.2%、CuPc-ZnOで1.4%であった。CuPc-TiO₂またはCuPc-ZnO0.2gを50mlのエタノールに懸濁させ60℃に加熱した後、PEOを0.5g入れ溶解させCuPc-TiO₂/PEO溶液またはCuPc-ZnO/PEO溶液。その後、各溶液0.25mlとML0.125mlを混合し、塗布型可視光酸化促進剤CuPc-TiO₂/PEO/MLおよび

CuPc-ZnO/PEO/ML を作製し、PS フィルムへ塗布した。塗布したサンプルは 25W 蛍光灯から約 30 センチの距離(光量子束密度=89.6 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)で光分解させた。

可視光応答型光触媒の活性を調査するため、 $2.5 \times 10^{-4}\%$ の MB 水溶液 100 ml に CuPc-TiO₂ および CuPc-ZnO を 50mg 入れ、4h 蛍光灯にて光分解させた。その後、吸光度 (A_{662}) より分解率を求め、触媒活性を比較した。

土壌に埋没による生分解試験は光分解させたサンプルを北見工業大学周辺の土を採取し、地表から 1cm のところに埋め、20°C に保ち行なった。生分解による灰化率測定は北見工業大学周辺の土 400mg をイオン交換水 400ml に添加し、その後、K₂HPO₄ 34.0 mg、KH₂PO₄ 87.2 mg、Na₂HPO₄ 13.4 mg、MgSO₄·7H₂O 9.2 mg、FeCl₃·6H₂O 0.2 mg、CaCl₂·2H₂O 14.4 mg、NH₄NO₃ 4.0 mg を溶解させ、光分解させたサンプルを投入し、タイテック社製 BOD センサーを用いて 20°C にて生物化学的酸素要求量(BOD)測定した。BOD より求められるサンプルの CO₂ 変換量より以下の式で求めた。

灰化率 = { (光分解サンプルの CO₂ 変換量) - (未光分解サンプルの CO₂ 変換量) } / (サンプルの全炭素量)

それらの分析をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、GPC、走査型電子顕微鏡 (SEM)、熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析器 (Py-GC/MS)、¹H-NMR により分析を行った。

4. 研究成果

(1) ①ポリスチレン (PS) およびポリプロピレン (PP) の可視光分解

TiO₂/PEO を塗布し、紫外線照射を施したサンプルの黄変度 (ΔYI) の時間変化を調査した。 ΔYI は共役二重結合の形成に関係している。 ΔYI は 24 時間まで増加し、その後一定となっていた。PS において二重結合の形成は架橋反応に繋がる。架橋反応は PS 分解開始のきっかけとなるラジカル種の分散を妨げる。高分子量の PS 同士で再架橋した場合、目的とする分子量低下は起こらず、むしろ分子量が増加する可能性もある。また、そのような高分子量のラジカル種が発生したとしても運動性も悪く、分散も制限されてしまう。そこで、多くの汎用プラスチックと同様、親油性であり安定したラジカルを作る ML のような低分子物質を添加することで、PS 同士の再架橋を防ぎ、また ML 自身がラジカル種となり PS 内部への拡散を促進させことを狙った。

図 1 で示すように PS サンプルや TiO₂/PEO を塗布したサンプルでは光分解を行っても分子量は低下せず、むしろ再架橋により高分子量化している場合もある。また、PEO 分解で生まれるラジカルについては、PEO 自体が親水性であるため、疎水性である PS の内部への浸透が困難であり、十分な光酸化分解の促進効果が得られなかったことも考えられる。一方、TiO₂/PEO/ML を塗布したサンプル

では時間とともに分子量が低下していることが見て取れ、親油性の ML が PS 同士の再架橋とラジカル種の浸透・拡散を促進していることも見て取れる。

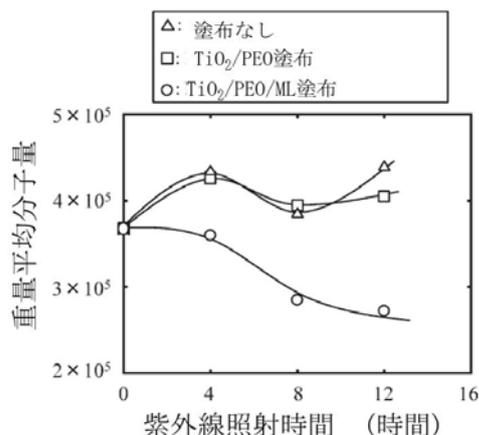


図 1 紫外線照射時間とPS分子量の関係

PS は非結晶性高分子材料であり、他の汎用プラスチックには PP やポリエチレン (PE) のように結晶性高分子材料もある。結晶性高分子においてその結晶構造と ML によるラジカル種の拡散の関係の知見を得ることは、ML を用いた酸化促進剤の使用の幅を広げるためには必要不可欠である。そこで代表的な結晶性高分子である PP について TiO₂/PEO/ML による光分解を行った。

ML と TiO₂/PEO/ML 塗布 PP の 96 時間光分解後サンプルの ¹H-NMR による構造解析を行ったところ、光分解後 PP のスペクトルは ML をのピークを含んでいるが、5.3ppm のビニル基のピーク、3.6ppm のメチルエステルのピークおよび 2.7ppm のアリル水素のピークが減少していた。これは、PP へのグラフトや ML 分解により起こったものと考えられる。一方で 2.15ppm にメチルケトンのピークが現れている。これは、PP の酸化分解の際の生成物である。このことより、PP の光分解が確かに起こっていることが見て取れる。DSC 測定の結果、融点は光分解により減少していた。これは ML のグラフトが結晶ラメラに影響をおよぼしていることを示している。また、結晶化度については 24、48 時間まで減少していた。これも、ラメラに ML がグラフトし、結晶構造が崩れたため引き起こされたと考えられる。一方、96 時間では結晶化度は増加していた。これは、PP の低分子量の分解物が再結晶化したためと考えられる。引っ張り試験の結果も DSC で得られた結果を裏付ける結果であった。24 時間光分解したサンプルでは ML の結晶ラメラへのグラフトのためヤング率は減少し、破壊伸びは増加しており、可塑化が起きていた。一方、96 時間光分解物では、低分子量の分解生成物による再結晶化のためヤング率の増加と破壊伸びの減少が起きていた。

以上のことより、ML は結晶性高分子材料でも浸透・拡散の効果を持っていることが判明し、適用できるプラスチックの幅を広げる結

果が得られた。

②他のプラスチックへの応用

PVC に $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ 酸化促進剤を塗布し、24 時間光分解したサンプルは可視光域において、未塗布のサンプルに比べ吸収の最大波長が長波長側にシフトしていた。これはポリエチレン連鎖長の増加を示している [2]。この結果より PVC の脱塩素反応は光照射によって誘発されるが、 $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ 酸化促進剤を添加はその反応をさらに促進していることが判明した。さらに、未分解 PVC と酸化促進剤未塗布および塗布後の 24h 光分解サンプルのクロロホルム抽出物について分子量分析を行った結果、未塗布のサンプルに比べ、塗布後のサンプルは大幅に分子量が減少しており、光分解の促進が見られた。

以上結果より PCV においても $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ 酸化促進剤は脱臭素化および光分解による低分子量化に有効であることが判明した。低分子量化の促進剤としては、五大汎用プラスチックに対して、適用可能であることが示唆された。

不飽和ポリエステルは繊維強化プラスチック (FRP) の原料として使われているが、熱硬化性樹脂であるため、繊維との分離・リサイクルが困難である。しかし、ポリエステル部分は低分子量化することで生分解性が現れることが期待できる。そのため、 $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ 酸化促進剤により、光分解を試みた。

未分解サンプル、 TiO_2/PEO 酸化促進剤塗布 24 時間光分解サンプルおよび $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ 酸化促進剤塗布 24 時間光分解サンプル光分解率について調査した。光分解率については、光分解により低分子量化しクロロホルムに可溶になった割合増減により判断した。 TiO_2/PEO 酸化促進剤添加サンプルについては酸化促進効果を示していなかった。PS の場合同様、PEO 由来の酸化促進物質は不飽和ポリエステル内への浸透および拡散が困難であるようであった。一方、 $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ 酸化促進剤添加のサンプルについては、大幅に分解率が上昇していた。このことから、FRP などの処理が困難な材料にも $\text{TiO}_2/\text{PEO}/\text{ML}$ 酸化促進剤は適用可能であることが示された。

(2) 塗布型可視光酸化促進剤によるプラスチックの酸化生分解

可視光での分解実験を行うプラスチックとしては、他の汎用プラスチックと比べ、分子量測定が容易かつ PP や PE と非常に似た分解機構をもつ PS を使用した。

図 2 には可視光酸化促進剤を塗布し 4 時間光分解させた PS の低分子量領域 ($M_w < 10,000$) の割合を縦軸に、4 時間蛍光灯照射の MB の分解割合を横軸にとったグラフを示した。可視光応答触媒の光活性と PS の可視光分解には相関があることが分かった。CuPc は 500nm 以上の可視光を吸収することは報告されてい

る [3]。CuPc での TiO_2 修飾は可視光下での活性を上昇させていることが見て取れる。また、ZnO の場合も同様で CuPc 修飾により可視光下での活性が上昇していた。CuPc-ZnO の活性および PS の低分子量化率が最も高い結果となった。

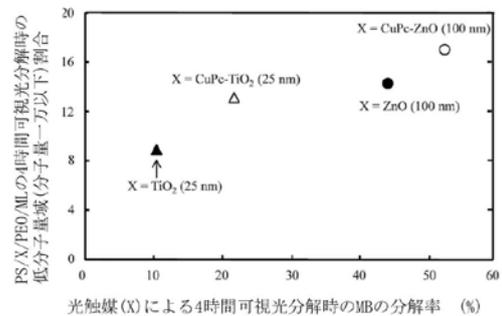


図 2 可視光における光触媒の活性と PS の低分子量化の関係

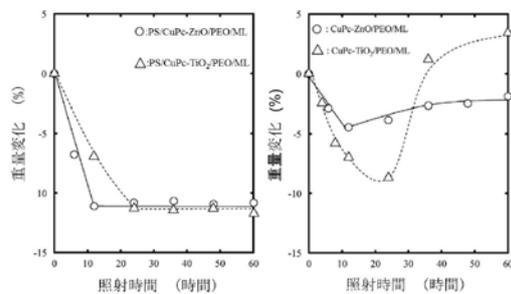


図 3 重量変化と可視光照射時間の関係。

図 3 には可視光酸化促進剤を塗布し光分解させた PS の重量変化を示した。CuPc-ZnO/PEO/ML を用いたものは 12 時間まで急速に減少し、その後一定となる。一方で、CuPc-TiO₂/PEO/ML は比較的遅く 24 時間まで減少し、その後一定になる。この結果は CuPc-ZnO/PEO/ML の方が初期の光分解速度が速いことを示している。一方で、可視光酸化促進剤のみで光分解を行った結果では、両サンプルとも初期の重量減少後に、重量の増加が起こっている。これは、触媒の活性が高い劣化初期では、酸化促進剤の激しい分解により生じた低分子生成物が蒸発するために起きたものである。その後、活性が落ち始め、酸素と結びつく反応が支配的になっていき重量増加をもたらしたと考えられる。このことから CuPc-ZnO は非活性化も速いことが見て取れる。これは ZnO 系光触媒の欠点でもある、(光)溶解反応が起因していると考えられる [4]。一方で、CuPc-TiO₂ は 24 時間まで減少が続いており、比較的分解反応が長く続いていることが分かる。

可視光酸化促進剤を塗布し光分解させた PS の時間別 IR スペクトルによる構造解析を行ったところ、グラフトした ML のエステル部分起因するピークが 1745cm^{-1} に見て取れた。一方で劣化時間を経ることに、それらのピークが幅広く成長していることが見て取れる。これは、PS や ML のカルボニル基を含む分解生成物の生成に関係していることが、

考えられる。さらに可視光酸化促進剤を塗布し180時間光分解させたPSを¹H NMRによる構造解析を行ったところ、双方ともに似たスペクトルであり、PSおよび分解生成物であるアルデヒド化合物のピークを含んでいる。MLに相当する部分のピークも見て取れるが、ビニル基(5.2~5.5ppm)、アリル基(2.6~2.8ppm、1.9~2.1ppm)にあたるピークは消失していた。これはPSへのグラフト反応または光分解のため消失したものと考えられる。Py-GC/MSの結果、180時間光分解させたサンプルにおいてヘキサナールが生成していることが見て取れた。ヘキサナールはML等の油脂の代用的な酸化機構であるの”自動酸化劣化”により光照射のみでも生成可能性がある物質である。また、ヘキサナールのようなアルデヒドはPSのようなプラスチックの”自動酸化劣化”を促進する働きがある。

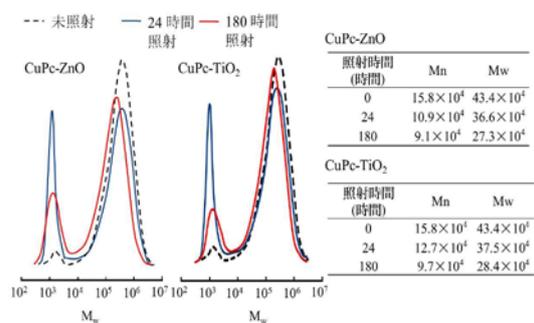


図4 可視光酸化促進剤を塗布したPSの可視光照射時間と分子量の関係

図4には可視光酸化促進剤を塗布したPSサンプルの分解時間別のGPCカーブおよび高分子量領域(M_w>10,000)分子量表を示した。両サンプルともに24時間までで低分子量域が急激な増加をもたらした。180時間になると低分子量ピークは減少していることが見て取れた。これはGPCの下限の検出限界よりも分子量が減少したためと考えられる。また、高分子量域の分子量に注目すると、触媒が高い活性を失ったと考えられる24h以降も分子量の減少が続いていることを示しており、光分解が継続的に起こっていることを示唆している。これはMLによるヘキサナールのようなアルデヒドの生成による劣化促進も寄与していると考えられる。

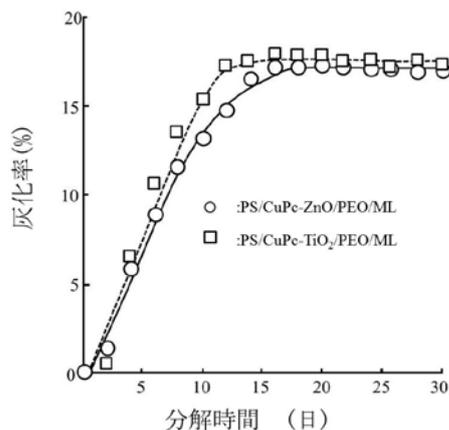


図5 分解時間と灰化率の関係

図5には可視光酸化促進剤を塗布し144時間光分解させたPSサンプルの生分解による灰化率を示した。両サンプルとも17%程度最終的には生分解されている。しかし、CuPc-ZnO/PEO/MLを用いたサンプルの方が僅かに初期の生分解が遅い。ZnOはTiO₂に比べ、地中の線虫にとって毒性が高いことが報告されている[5]。今回PSの生分解に働いた微生物にとってもその毒性の影響が出たため、生物劣化初期での分解が抑制されたことが考えられる。

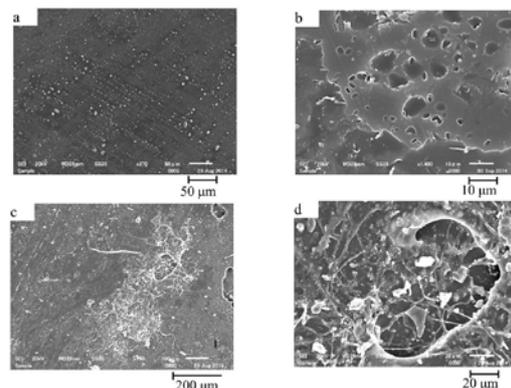


図6 PS/CuPc-TiO₂/PEO/MLサンプルの光分解前後および生分解前後のSEM写真
a: 光分解前 b: 144時間光分解後 c,d: 30日生分解後(土中)

未分解PSサンプルおよび土壌での生分解前後のCuPc-ZnO/PEO/ML塗布144時間光分解PSサンプルについてのSEM写真を図6に示す。未分解PSは比較的平らな表面であるが、光分解後には低分子量化したPSの蒸発によりクレーターが存在する。30日生分解後には、低分子量PSが豊富と思われるクレーター付近に微生物の繁殖が見られる。また、GPCによる分子量測定の結果でも生分解後(灰化試験)に低分子量領域の減少が両サンプルとも見られ、可視光分解により低分子量化したPSが優先的に分解されていることが判明した。

以上の結果より、塗布型酸化促進剤の開発で問題であった材料内部への浸透・拡散効果の向上をMLの添加により改善した。また、自然環境下での主な光源である太陽光の半分以上を占める可視光を有効に利用するため、増感色素であるCuPcと光触媒と組み合わせることで可視光照射下での酸化力の向上に成功した。これらの組み合わせることで、塗布による可視光酸化-生分解性のプラスチックの開発に成功した。この手法は、PSのみではなく紫外光型で実験を行ったPPやPVC、不飽和ポリエステルへの適応も可能であると考えられる。そして、この技術は現在問題とされている、プラスチックの処理問題の解決の一助となる技術である。

参考文献

- [1] J. Shang et al. *Environ. Sci. Technol.* 37, 19, 4494-4499. 2003
- [2] M. Rogstedt et al. *Macromolecules*, 26, 1, 60-64, 1993,
- [3] F. Oesch, et al. *Arch. Toxicol.* 86, 7, 985-994, 2012

- [4] F. A. Catano et al. *Lat. Am. Appl. Res.* 42, 1, 33-38, 2012
[5] P. Khare et al. *J. Biomed Nanotechnol.* 7, 1, 116-117, 2011

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 5 件)

- (1) H. Nakatani, S. Motokucho, K. Miyazaki, “Difference in polystyrene oxo-biodegradation behavior between copper phthalocyanine modified TiO₂ and ZnO paint photocatalyst systems” *Polym. Degrad. Stab.* 120, 1-9, 2015 査読有 DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.002
- (2) K. Miyazaki, H. Sato, T. Watanabe, H. Nakatani, “Photodegradation of herbaceous lignin and unsaturated polyester with a novel TiO₂ photocatalyst system” *J. Polym. Environ.*, 22, 4, 494-500, 2014 査読有 DOI: 10.1007/s10924-014-0657-8
- (3) K. Miyazaki, H. Sato, S. Kikuchi H. Nakatani, “Dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) modified with titanium dioxide/poly(ethylene oxide) based paint photocatalysts” *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 18, 40760(1-7), 2014, 査読有 DOI: 10.1002/app.40760
- (4) K. Miyazaki, T. Arai, H. Nakatani, “Polypropylene plasticization and photodegradation with a TiO₂/poly(ethylene oxide)/methyl linoleate paint photocatalyst system” *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 4, 39909(1-8), 2013, 査読有 DOI: 10.1002/app.39909
- (5) H. Nakatani, K. Miyazaki, “Polystyrene photodegradation with a novel titanium dioxide/poly(ethylene oxide)/methyl linoleate paint photocatalyst system”, *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 6, 3490-3496, 2013, 査読有 DOI: 10.1002/app.39101

[学会発表] (計 9 件)

- (1) 宮崎健輔, 中谷久之, “可視光応答触媒/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酸化生分解” 第 64 回高分子学会年次大会, 2015/5/27 ~ 2015/5/29, 札幌
- (2) 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), 2014/12/2 ~ 2014/12/5, Tsukuba, Japan

- (3) 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, 2014/9/15 ~ 2014/9/17, 長崎
- (4) 宮崎健輔, 中谷久之, “TiO₂/銅フタロシアン/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, 2014/7/3 ~ 2014/7/4, 東京
- (5) 宮崎健輔, 中谷久之, “TiO₂/銅フタロシアン/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, 2014/5/28 ~ 2014/5/30, 名古屋
- (6) H. Nakatani, T. Arai, K. Miyazaki, “photo- and bio-degradation behavior of polypropylene with a quasi-enzyme system” Asian Polyolefin Workshop APO 2013 2013/10/15 ~ 2013/10/19, Beijing, China
- (7) 宮崎健輔, 中谷久之, 荒井孝行, 寺野稔, “TiO₂/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” 第 62 回高分子討論会, 2013/9/11 ~ 2013/9/13, 金沢
- (8) 宮崎健輔, 中谷久之, 荒井孝行, 寺野稔, “塗布型疑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, 2013/7/5 ~ 2013/7/6, 京都
- (9) 宮崎健輔, 中谷久之 “TiO₂/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” 2013/5/29 ~ 2013/5/31 第 62 回高分子年次大会, 京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 健輔 (MIYAZAKI Kensuke)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号 : 50636610