# <sup>シリーズ マイクロプラスチック(3)</sup> 浮遊するPE・PPマイクロ プラスチックの生成と行方

海洋で浮遊するPE・PPマイクロプラスチック(MPs)の生 成と行方についてはよくわかっていない。PE・PPの紫外線 による崩壊・細片化はPE・PPの分子量変化と深く関係して いると考え、分子量を軸にMPsの生成と行方を経時的に解 析した。一方、世界の浮遊MPsの全体量は、毎年排出され るプラスチックごみから予想される量よりはるかに少ない こと、また定点観測で浮遊MPs密度が増加していないこと が報告された。これは、上記の浮遊MPsの行方と関連する。

2018年7月



## 株式会社 旭リサーチセンター

シニアリサーチャー 府川 伊三郎

#### まとめ

- ◆ポリエチレン(PE)は紫外線による光酸化反応により低分子量化する。市販の重量平 均分子量(Mw)11万のPEを500時間紫外線照射(自然環境下での8~10ヵ月に相当) すると、Mwは2万に急速に低下する。また、シミュレーションにより、Mwが3000にな るのに自然環境下で5.5~7.5年、Mwが500になるのに33~45年かかることを明らかに した。なお、Mw 2万は機械的強度・伸びが急激に低下する臨界分子量であり、Mw 3000は生分解する可能性のある分子量、Mw 500は生分解することが確認されている 分子量である。臨界分子量に達する時間は1年以内と意外に短い。半面、極低分子量 化するためには長時間を要するので、PEが生分解する可能性はない。(3~19頁)
- ◆光酸化されたPE・PPは、分子量低下(GPC)、カルボニル基の生成と増加(FTIRによる カルボニルインデックス(CI))、結晶化度の上昇と結晶融点の低下(DSC)、サンプ ル表面の多数のクラック(割れ)やピット(孔)の発生(顕微鏡やSEM)などが観察 される。厚いシートは表面から光酸化し、内部に行くほど光酸化していない傾斜構 造になる。表面からの酸素供給が律速になるためである。劣化すると表面にクラッ クが発生し、また表面の粉化あるいは薄片状はがれを生じ、内部の光酸化が進む。 また、水や海水はサンプルに浸透し、劣化を促進する。(19~21頁、39~53頁)
- ◆海洋に浮遊するMPs(PE・PP)は藻の付着や劣化から解析が難しいが、材質の同定、 分子量やカルボニルインデックス(CI)などの測定が開始された。粒径の小さいMPs ほど分子量が低く、CI値が高いことが報告された。 (21~23頁)
- ◆臨界分子量以下のPE・PPに物理的な力が加わると崩壊・細分化する。どれくらいの力が加わったら、どれくらいの粒径(例:数10nm~数100µm)にまで微粒子化するかは
   MPsの行方を考える上で非常に重要であるが、わかっていない。また、その微粒子を
   海洋生物が摂食したときにどんな影響を与えるかの実験は行われていない。(23~27頁)
- ◆世界各地の実測値を基に浮遊MPsの世界の全体量をシミュレーションしたところ、海洋に排出されたプラスチックの1%などとはるかに少ないことがわかった。また、世界数カ所で定点測定した結果、浮遊MPsの海洋密度が増加していないことが明らかになった。これらの予想外の事実は、浮遊MPsを消失させるメカニズムがあることを示唆していて、5つの説が考えられる。 (28~36頁)

## 目 次

用語・略語集
はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
<ol> <li>PE・PPの紫外線による崩壊(光酸化)と細片化 ······ 5</li> </ol>
1.1 PE の光酸化反応のメカニズム ・・・・・ 5
1.2 PE の光酸化と分子量の関係 ······ 5
1.3 サンシャインウェザーメーターによる PE の光酸化実験(耐候性試験)・・・・・ 9
1.4 PE の光酸化反応による分子切断のコンピューターシミュレーション・・・・・ 12
1.5 PEの自然環境下での光酸化(光酸化触媒の効果) ・・・・・・・・・・・ 17
<ol> <li>PE・PPの光酸化(耐候性試験)による構造と物性の変化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</li></ol>
1.7 海洋中の PE フィルムや浮遊 MPs (PE・PP) の特性解析
1.8 臨界分子量以下の PE の未知の挙動今後の研究課題・・・・・・・・・ 23
2 消えた浮遊マイクロプラスチック(MPs)とその行方・・・・・・・・・・・・ 28
2.1 世界の海洋に浮遊するマイクロプラスチック(MPs)の全体量・・・・・ 28
2.2 海洋中の浮遊マイクロプラスチック(MPs)密度の定点観測・・・・・・・ 30
2.3 消えた浮遊マクロプラスチック(MPs)の行方・・・・・・・・・・・・・・・・ 34
おわりに・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
謝辞 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Appendix PE・PPの光酸化(耐候性試験)による構造と物性の変化・・・・・・・ 39
<ol> <li>PE・PPの種類と光酸化(耐候性試験) ····································</li></ol>
2 耐候性試験:屋外暴露試験と屋内加速試験の関係(加速係数)・・・・・・・ 41
3 耐候性試験サンプルの解析:解析方法と典型的データ・・・・・・・・・ 44
4 照射サンプルの厚み方向の不均一性・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
5 プラスチックのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性・・・・・ 52
参考文献
引用文献

## 用語・略語集

- (1) マイクロプラスチック (MPs と略す)
  - ・マクロプラスチック:通常、直径5mm以下のプラスチック。ただし、断面積の径が5mm以下で長さが5mm以上のものも含む。
  - ・浮遊マイクロプラスチック:比重が軽く海洋中で浮く PE・PP・EPS の MPs。
  - 一次的マイクロプラスチック:海洋に排出されたペレットやビーズ。
  - ・二次的マイクロプラスチック:プラスチック加工品(マクロプラスチック)が紫
     外線と波動などの力により崩壊・細片化してできたマイクロプラスチック。
  - ・ナノプラスチック:マイクロプラスチックのうちのナノオーダーのもの。
- ・マイクロビーズ:スクラブ剤用などの1mm以下の粒子(球状ポリエチレンなど)。 (2) プラスチックの名称:
  - ・PE(ポリエチレン) ・HDPE(高密度ポリエチレン)
  - ・LDPE(低密度ポリエチレン) ・LLDPE(線状低密度ポリエチレン)
  - ・PP(ポリプロピレン) ・EPS(発泡ポリスチレン)
- (3) 生分解性プラスチック:微生物の力で、最終的に二酸化炭素と水に分解するもの。
  - ・酸化型生分解性プラスチック(OBP:Oxo-biodegradable plastics):光酸化触媒を 用いて短期間に PE を光酸化で低分子量化した後、土壌中で生分解するもの。
- (4) 光酸化(反応): PE・PP の紫外線による崩壊(degradation)は、酸素の存在下で初めて起こる反応なので光酸化(反応)と呼ばれる。
- (5) プラスチックやマイクロプラスチック(MPs)の特性評価 (Characterization)。
  - ・プラスチックの種類:FTIR(フーリエ変換赤外線スペクトル)などで同定。
  - ・分子量(MW):高温 GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)で測定。

分子量 Mi のポリマー鎖がni 個あるとすると、

数平均分子量(Mn) =  $\sum_{i=1}^{i=n} niMi / \sum_{i=1}^{i=n} ni$ 、 重量平均分子量(Mw) =  $\sum_{i=1}^{i=n} ni(Mi \cdot Mi) / \sum_{i=1}^{i=n} ni Mi$ 、 分子量分布(MWD) = Mw/Mn (注: Mi・Miは Miの2 乗を意味する)

- ・カルボニルインデックス (CI): PE・PP 中のカルボニル基/メチレン基の比率で、
   FTIR(フーリエ変換赤外線スペクトル)で測定。
- ・結晶融点(Tm)と結晶化度(結晶部と非晶部のうちの結晶部の比率)は、DSC
   (Differential Scanning Calorimeter)で測定。
- ・引張強度(強度と略す)と破断伸び(伸びと略す):引張試験機で測定。
- ・クラック(割れ)、ピット:顕微鏡や SEM(走査型電子顕微鏡)で劣化表面を測定。
- (6) 耐候性試験(Weathering test): 屋外暴露試験と室内加速試験がある。
  - ・屋外暴露試験:自然環境下での暴露試験、試験場所の環境(温度など)の影響が 大きい。
  - ・サンシャインウェザーメーター試験(加速試験の一種):日光に近いカーボン
     アーク光源で照射する。
  - ・UV 照射試験(加速試験の一種):キセノンランプでUV(紫外線)を照射する。
  - ・加速係数:加速試験で、屋外暴露試験をどれくらい加速できるかを示す係数。
     サンシャインウェザーメーター試験の加速係数は次の式で求められる。
     加速係数=屋外暴露試験である同じ光酸化(劣化)状態になるまでの時間/サンシャインウェザーメーター試験である同じ光酸化(劣化)状態になるまでの時間
     (注:屋外暴露試験とサンシャインウェザーメーター試験では同じサンプルを
     使用する。)

- 2 -

## はじめに

本リポートは、「マイクロプラスチック」シリーズの第3報である(第1報(上)、第2 報(下)については、参考文献(1)を参照)。

プラスチック袋、ペットボトル、食品包装用トレー・容器などが、管理不十分や不 法投棄により、川を通じて海へ流れ込みあるいは直接海に捨てられる。これら海洋プラ スチックごみの約60%はポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、発泡ポリスチレン (EPS)と推定される<sup>1</sup>。これら3種のプラスチックは海水より密度が低いので海洋で浮遊 し、一部は海流に乗って大洋を漂流して拡散し、一部は海岸に打ち上げられて漂着する。 この浮遊性のプラスチックは日光中の紫外線により崩壊(degradation)し、これに波 などの物理的な力が加わると細片化(fragmentation)して、マイクロプラスチック (MPsと略す:通常、直径5mm以下のものと定義される)を生成する。海洋中の浮遊MPsを 海洋生物が摂食することから、生態系への影響が懸念されている。

世界的に、PE・PP・EPSは用途的にシングルユースの使い捨てが多く、安易にごみと して捨てられるため海洋漂流ごみと海岸漂着ごみの多くを占め、また紫外線で浮遊MPs になりやすいので海洋生物が摂食するMPsの多くを占めている。このため、PE・PP・EPS の海洋ごみとMPsは、海洋環境にとって最重要な問題である。

ところが、このPE、PP、EPSなどの浮遊MPsの生成と行方については十分わかってい ない。PE・PP・EPSの自然環境下での崩壊と細分化に関係しているはずであるが、定量 的にどれくらいの時間(スピード)でどう劣化が進むかは解明されていない。本リポート では、分子量を劣化の最も重要な指標として考え、紫外線照射時間による分子量低下を 定量的に明らかにすることを試みた。

まずイントロダクションとして、紫外線と酸素によって起こる光酸化反応と、分子

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 世界のプラスチック全生産量のうち、PE・PPが占める割合は約55%である。また、合成繊維、合成 ゴム、塗料・接着剤・シーラントを含めた全ポリマー製品の約46%を占める。

海洋に排出されるプラスチックは800万トン/年といわれるので、少なくともその約46%の約370万トン はこれら海洋で浮遊するPE・PPであろう。PE・PPは、食品など物品の包装・容器などの使い捨て用途(シ ングルユース)が多く不適切に廃棄される可能性が高いので、実際には海洋プラスチックごみ中のPE・PP の量は約500万トン(比率は約60%)程度になっていると推定される。

量について説明した。次いで、市販PEの紫外線照射試験結果とそれを基にしたコンピュ ーターシミュレーション結果について述べた。これらの結果から、短時間から非常に長 期間にわたる自然環境下でのPEの分子量低下を定量的に明らかにした。ポイントとなる のは、PEの強度や伸びなどの機械的強度が失われる臨界分子量(Mw 2万と仮定)、土壌 中で生分解性の可能性があるといわれる分子量3000、土壌中で生分解性が確認されてい る分子量500になるのにどれくらいの時間がかかるかである。

また、文献データを集約し、PE・PPが紫外線照射や屋外暴露により光酸化したときのポリマー構造と物性の変化をまとめた。これは、MPsの特性を推定するのに役立つ。

一方、PE・PP などの浮遊 MPs が「最終的に海洋中でどんな形態でどこに存在するか」 もよくわかっていない。臨界分子量以下で機械的強度をもたない粒子が、海洋環境下で 微粒子化して、MPs 捕集用のニューストンネット(網目 350 µm)を通過しているのでは ないかと推定した。この微粒子の存在と挙動や海洋生物に対する安全性については、ほ とんど研究されていない。

これに関連する話として、世界の浮遊 MPs の全体量をシミュレーションする研究や浮 遊 MPs 密度を定点観測した研究が発表された。ところが、排出量に比べ浮遊 MPs のシミ ュレーション値がはるかに小さいこと、浮遊 MPs 密度が経年的に増加しないという予想 外の結果で、「消えたマイクロプラスチック」として注目されている。研究結果を紹介 し、その原因を考察した。

本リポートは、実験データと約40の文献を引用したため分量が多くなり、煩雑になってしまった。このため、わかりやすいように、1.4~1.7章では(1)要旨と(2)詳細の2 本立てで記述して、要旨だけ読めば次に進むことができるようにした。特に、1.7章の 「PE・PPの光酸化(耐候性試験)による構造と物性の変化」は、要旨のみを本文に記載し、 詳細は末尾のAppendixにまとめた。

なお、本リポートでは PE を中心に述べるが、同じポリオレフィンである PP の挙動 は類似していて、結論は PE も PP も大筋同じと考えている (Appendix 参照)。また、 EPS はもともと強度が低く、PE・PP よりも容易に崩壊・細分化すると考えられる。

- 4 -

## 1 PE・PPの紫外線による崩壊(光酸化)と細片化

#### 1.1 PEの光酸化反応のメカニズム

PE・PP は空気中(酸素の存在下)で紫外線に当たると崩壊(degradation)するが、これ は光酸化反応が起こるためである。この光酸化反応のメカニズムはいくつか提案されて いる。PE の一例を図 1 に示す。第1段階で紫外線によりラジカルが生成し、これに酸 素が付加してパーオキサイドを生成する。これが分解してケトンと OH ラジカルになる ルートと、アルデヒドと末端メチレンラジカルに分子切断するルートがある。第2段階 でケトン基含有 PE は分子切断して、末端にカルボン酸基、ケトン基、二重結合などが 生成する。さらに反応が進むと、水酸基、エステル基、ラクトン基が生成する。

以上のように、光酸化劣化が起こると、分子鎖の切断による分子量低下とともに、 PE 鎖に各種官能基(カルボニル基、水酸基など)が導入される。カルボニル基にはカ ルボン酸基、ケトン基、エステル基、ラクトン基が含まれる。



#### 図1 PEの光酸化反応のメカニズムの一例

出典: Scott, G. (1989), Polymer News 14, 169-176および角岡 正弘(1995), 日本ゴム協会誌 68, 274-283。

#### 1.2 PEの光酸化と分子量の関係

#### PE の分子量

- 5 -

PEやPPの特性を決める重要なポリマー構造は分子量である<sup>2</sup>。

モノマーであるエチレンを重合して高分子量(平均分子量 10 万~30 万)の市販 PE がつくられる(図 2)。特殊なものとして、平均分子量 100~1000 の低分子量ポリエチレ ンも製造され、プラスチック添加剤として販売されている。それよりも分子量の小さい ものが PE ワックスである。天然のろうそくに類似したものであり、平均分子量が 500 ~1000 である。高分子量 PE と低分子量 PE の中間の中分子量 PE と呼ぶべきものは市販 されていない。特別の用途がないからであろう。



#### 図 2 PE の光酸化と分子量の関係および市販 PE の分子量

出典:各種資料より旭リサーチセンター作成。

一方、市販 PE の光酸化はその逆の方向になる。光酸化により分子量が低下し、臨界 分子量(8 頁参照)以下に低下すると機械的強度(引張強度、引張伸度など)を失い、 ついには形状を維持できず崩壊・細分化する。細分化した後も光が当たり続ける限り、 分子量は低下し微粒子化するはずだが、実用的意味がないため、それを追跡した実験例 は見当たらない。上記の重合で合成した低分子量 PE や PE ワックスが参考になる。

なお、同じ分子量の PE でも重合 PE と光酸化 PE では、分子量分布、カルボニル基の 有無、結晶融点・結晶化度などが違うので同じ物質とはいえない。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>分子量はプラスチックの最も重要な指標である。しかし、PE の分子量測定に使用される高温 GPC は、高度な技術と管理を必要とする。このため、簡便には使用されていない。

(2) 機械的強度に関する臨界分子量

通常の市販 PE は分子量が 10 万~30 万くらいで、熱プレスすればフィルムができる。 フィルムは強度があり、高い伸びを示す。機械的強度を高くするためには分子量は高い ほうがよいが、射出成形、押出成形などの熱可塑加工するためには、溶融流動性に優れ る分子量が低いものがよい。一般には、機械的強度と加工性のバランスから、最適な分 子量が選択される。

例外的に、加工性が優先された例がある。かつて、光ディスク基板用に各種のプラ スチックが検討されたが、総合的に性能が優れるポリカーボネート(PC)が選択された。 光ディスク用基板はスタンパー(原版)の微細な溝パターンをうまく熱転写する必要が あるので、特別に高い溶融流動性が求められた。このため機械的強度が出るギリギリの 低い分子量のPCが選択された。このPCの光ディスクグレード(例:メルトインデック ス(MI~40)は、既存グレード(MI~5)より分子量がかなり低いもので、加工性(溶 融流動性)が優先された特殊な例である。このときに、分子量と機械的強度の関係が調 べられ、ある分子量以下になると急激に強度、伸び、衝撃強度が低下することが明らか になった。図3に三菱エンジニアリングプラスチック(株)のカタログ資料を転載した。



図3 ポリカーボネートの引張特性の分子量依存性

このように、ポリマーの分子量(重合度)を上げていくと、ある分子量で高分子鎖 の絡み合いが発生して機械的強度が発現する。これを「機械的強度に関する臨界分子量」

注: Mv は粘度平均分子量、Mn<Mv<Mwの関係にあり、Mv は、Mn よりも Ww に近い。 出典: 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社 ユーピロン® ノバレックス 技術資料 物性編。 (https://www.m-ep.co.jp/pdf/product/iupi\_nova/physicality.pdf#page=5)

(以下、臨界分子量)と呼ぶことにする。また、高分子量の市販 PE を光酸化していくと 分子切断が進み、機械的強度が急激に低下する分子量がある。これも臨界分子量と呼ぶ。

ここで注意すべきは、重合 PE サンプルはどの分子量でも均一であるが、光酸化 PE サンプルは表面に近いところほど光酸化の程度が大きい不均一サンプルであることが多いことである(20 頁、図 14)。

海老沢ら(1979、日本)は、フィリップス法(クロム触媒)の中低圧法ポリエチレン の厚さ1mmのサンプルをサンシャインウェザーメーターで光照射した。照射サンプルの 破断伸びと GPC の重量平均分子量(Mw)の関係を調べ、破断伸びは Mw 2 万を境に急激に 下がることを明らかにした(図 4)。

このデータを基に、本リポートでは光酸化 PE の臨界分子量は Mw 2 万とする。

また、海老沢ら(1979、日本)は、フィリップス法で重合した各種 Mw の PE の破断伸 びを測定したところ、Mw が 0.6 万から 1.2 万に増加する間において、破断伸びが急激 に大きくなることを示した (図 5)。なお、この場合の Mw は MI から換算式を使って求 めたもので、GPC による Mw とは厳密な比較はできない。



# 図4UV 照射 PE の Mw と伸びの関係図5フィリップス PE の Mw と伸びの関係出典:海老沢 文博、星野 光利、佐藤 行彦(1979)、高分子論文集 36(12)、791~795。

Luら(1996、米国)は PE(コモノマーにヘキセン-1 を使用したもの)を 5 区画に分子量分別し、それぞれのサンプルの分子量とスロークラック成長速度を測定したところ、

Mw1.5 万以下の3 区画のスロークラック成長抵抗はほとんどなかった。次の4番目の区 画は、スロークラック成長抵抗が急激に大きくなった(文献のタイトルは、The critical molecular weight for resisting slow crack growth in a polyethylene)。

Wiles (カナダ) と Scott (イギリス) (2006)は PE の自然環境下での光酸化について の研究論文のなかで、「著しい光酸化により分子量が低下すると、破断伸度が劇的に低 下する。元のフィルムの破断伸度の 5%以下になると、フィルムは非常にもろくなり、 やさしく扱ってもバラバラになってしまう」と述べている。

#### 1.3 サンシャインウェザーメーターによるPEの光酸化実験(耐候性試験)

#### (1) 要旨

東ソー分析センター(株)より、低密度ポリエチレン(LDPE)のサンシャインウェ ザーメーター耐候性試験データを入手した(図6)。



#### 図6 サンシャインウェザーメーター加速試験による分子量分布の変化

出典:東ソー分析センターカタログ (http://www.tosoh-arc.co.jp/techrepo/files/tarc00328/t1107y.html)。

このデータより、機械的強度を失う臨界分子量(Mw 2万)に到達するのは、紫外線 照射500時間であると推定した。この紫外線照射500時間は、自然環境下の屋外暴露時間 に換算すると8~10ヵ月に相当する。1年以内という意外に短い時間で、ポリエチレンは

- 9 -

強度を失い、力が加われば細片化する(なお、これは薄いフィルムの場合であり、厚い フィルム・シートや成型品は表面から光酸化が進み、内部まで光酸化するには時間がか かるので注意が必要である)。

また、照射時間が長くなるほど、PEポリマー鎖に多くのカルボニル基(エステル基 やカルボン酸基)が多く導入されることが、FTIR(フーリエ変換赤外線スペクトル)の 測定からわかった。

(2) 詳細

東ソー分析センター(株)のカタログに記載されている低密度ポリエチレン(LDPE) の耐候性試験データと同社より提供されたその基礎データを使って、以下の資料を作成 した。

LDPE (東ソー(株)製、メルトインデックス 8.0g/10min.) をサンシャインウェザ ーメーターにかけたときの、LDPE の分子量分布変化を図 6、表 1 に示す。分子量分布は 高温 GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) で測定した。

照射前に重量平均分子量(Mw)が11万であった LDPE は、200時間照射で Mw 6.6万、400時間照射で Mw 4.7万、600時間照射で Mw 1.7万まで低下した。光照射により高分子鎖が切断したためである。

ウェザーメーター暴露時間		0hr	200hr	400hr	600hr
Mw(重量平均分子量)		11万	6.6万	4.7万	1.7万
	Mn(数平均分子量)	1.3万	0.85万	0.42万	2300
	Mw/Mn(分子量分布)	8.4	7.8	11.2	7.4
	ピーク分子量	4.2万	2.1万	1.04万	4876
累	分子量500以下(%)	0.2	0.3	0.4	2.5
積	分子量1000以下(%)	0.5	1	3	6.9
比	分子量3000以下(%)	3.1	6.2	14.5	28.9
率	分子量10000以下(%)	17.9	29.3	47.9	69

表1 サンシャインウェザーメーター照射時間と分子量の変化

出典 東ソー分析センターカタログと同社より提供されたGPCデータより旭リサーチセンター作成。

図7に光照射時間による Mw と Mn の変化、図8に光照射時間による分子量分布の累 積値の変化を示す。





表1に、Mw、Mn(数平均分子量)、Mw/Mn(分子量分布)、分布のピーク分子量、また低 分子量成分の比率を示す。低分子量成分としては、分子量500以下、1000以下、3000以 下、10000以下の比率を示す。確実に土壌中で生分解するといわれる分子量500以下の成 分の比率は600時間照射でも2.5%にしか過ぎない。一方、土壌中で生分解する可能性が ある分子量3000以下の成分は、照射600時間で28.9%も含まれることになる。

ポリエチレン(PE)を紫外線照射すると光酸化が起こり、ポリマー鎖中にカルボニ ル基が導入される(5頁、図1)。照射時間に比例してカルボニル基は増加するので、光酸 化の指標に使われる。通常、FTIRで測定されるカルボニル基とPE主鎖のメチレン基との 比率であるカルボニルインデックス(CI)で表される。図9にCIとMwとの関係を示す。

- 11 -



## 図9 〔カルボニル基の吸光度〕/〔メチレン基の吸光度〕と重量平均分子量(Mw)の関係 出典:東ソー分析センターカタログ (http://www.tosoh-arc.co.jp/techrepo/files/tarc00328/t1107y.html)。

### 1.4 PEの光酸化反応による分子切断のコンピューターシミュレーション

(1) 要旨

サンシャインウェザーメーターの照射時間は限られる。これをはるかに超える長時間 照射による分子量変化についてはシミュレーションすることになった。

ここで、旭化成の基盤技術研究所技術部・池端 久貴エキスパートは光酸化による分 子切断の計算モデルを創出し、1.3章のサンシャインウェザーメーターのデータを参考 にしてパラメーターの最適値を求め、これを使って光照射 26,000時間(36ヵ月)までの 重量平均分子量(Mw)の変化をコンピューターシミュレーションで求めることに成功した。

図10に示すように、照射時間が短いところではMwの低下は顕著であるが、照射時間が 長くなるにつれてMwの低下速度は遅くなる傾向がわかる。

- 12 -



図 10 照射期間(月)と重量平均分子量(Mw)の関係(シミュレーション) 図 10~12の出典: 旭化成基盤技術研究所作成。

図10より、土壌中で生分解性の可能性があるといわれる分子量3000と、土壌中で生分 解性があることが確認されている分子量500に到達する紫外線照射時間を求めた。また 換算係数を使って屋外暴露時間を求めた。その結果を、臨界分子量到達時間とともに表 2に示した。

PEの分子量	Mw	紫外線照射時間 (サンシャインウエザーメーター)	屋外暴露時間 (換算係数11~15使用)
臨界分子量 (Mc)	20000	500時間(0.68ヵ月)	8~10ヵ月
生分解の可能性のある分子量	3000	4,320時間(6ヵ月)	5.5~7.5年
生分解が確認されている分子量	500	25,920時間(36ヵ月)	33~45年

表2 PEの分子量と紫外線照射時間・屋外暴露時間との関係

表 2~3の出典:旭化成基盤技術研究所作成。 注:換算係数は加速係数のことである。

分子量500に到達するためには、陸上で33~45年間照射される必要がある。海洋は温 度が低く、バイオフィル生成による光の遮断があるので分子量500に到達するためには さらに長い時間が必要になる。また、分子量3000に到達する時間は5.5~7.5年と比較的 短いが、分子量が高く、また海洋中はバクテリア濃度が土壌中よりはるかに低いので、 完全に生分解するのには長い時間がかかる。

以上のことから、海洋PEごみ問題を解決するような速さでは生分解は起こらないと 考えた<sup>3</sup>。

(2) 詳細

今回、旭化成の基盤技術研究所・技術部の池端 久貴エキスパートは光酸化による分 子切断の計算モデルを創出し、1.4章のサンシャインウェザーメーターのデータを参考 にしてパラメーターの最適値を求め、これを使って光照射26,000時間までの分子量分布 の変化をコンピューターシミュレーションで求めた。結果を図10~12と表3に示す。



#### 図 11 照射によるポリエチレンの分子量分布の変化

注:各分子量分布の内容は表 3 に示す。一番右の分布が照射前の PE で、照射時間が長く なるにつれて分布は左にシフトする。

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> 仮に、PE が木材に近いスピードで海洋中において生分解(二酸化炭素と水に分解)して、海洋環境中から消失すれば、海洋 PE ごみ問題の多くは解決する。

照射 期間		重量平均	分子量500以	分子量3000以	備考
月	時間	分子量(Mw)	下の比率(%)	下の比率(%)	
0	0	121885	0	2	
0.28	200	41921	3.2	12.4	
0.56	400	25658	4.7	21	(力学的強度を失う重量
0.83	600	17810	5.3	28.7	平均分子量は約2万)
2	1440	8874	11.4	51.2	
4	2880	4579	19.7	73.5	
6	4320	2996	27.4	86.7	(生分解する可能性のある
8	5760	2288	34.5	93.1	分子量は3000)
10	7200	1830	40.8	96.3	
12	8640	1536	47.1	98.2	
24	17, 280	778	72	100	
36	25, 920	515	85.2	100	(生分解する分子量は500)

表3 照射時間と重量平均分子量、分子量 500 以下と 3000 以下の比率

この計算結果を、照射時間を横軸に取り、重量平均分子量(Mw)を縦軸に取ったものを図12(照射時間6ヵ月まで)と前出の図10(36ヵ月までで、Mwは対数表示)に示す。



図 12 照射時間と重量平均分子量(Mw)の関係(シミュレーションと実測値)

薄い PE フィルムの強度が急激に低下する臨界分子量は Mw 2 万、生分解性の可能性のある分子量は Mw 3000、生分解することが確認されている分子量は Mw 500 である。

- 15 -

表 3 と図 10、12 より、それらの分子量になるのはサンシャインウェザーメーター加速 試験でそれぞれ、0.68ヵ月(500時間)、6ヵ月、36ヵ月である。

加速係数を 11~15 と仮定して(20 頁参照)、自然環境下での暴露試験時間に換算す ると、機械的強度を失うのが 7.5~10.2ヵ月と計算される。予想外に速く機械的強度を 失う。また、自然環境下で、Mw が 3000 になるのには 66ヵ月(5.5年)~90ヵ月(7.5年)、 Mw が 500 になるのに 396ヵ月(33年)~540ヵ月(45年)かかると計算される。いず れの場合も、それから生分解して、二酸化炭素と水になるためにはさらに時間が必要で ある。

Mw が 3000 になる時間は 5.5~7.5 年とそこそこの時間であるが、生分解するには長い時間を必要とするであろう。特に海洋中では微生物濃度が土壌中に比べはるかに少ないことから、より長い時間がかかると考えられる。以上のように、PE が機械的強度を失うのは1年以内と意外に速いが、半面、生分解される分子量になるには長期間が必要であり、MPs 問題を解決するようなスピードで生分解が進むとは考えられない。

下記に、コンピューターシミュレーションに使用したポリマー分解モデルについてのパワーポイント資料を示す。





#### 1.5 PEの自然環境下での光酸化(光酸化触媒の効果)

(1) 要旨

PE の自然環境下での光酸化(光酸化触媒の効果)の一例として、PE を被覆した緩効 性肥料のフィールド試験がある。PE 被覆緩効性肥料を土壌に散布後の3年間の被覆 PE の分子量変化が追跡された(図 13)。PE としては、一般の PE(記号:-SGS)と光酸化触 媒を添加した PE(記号:+SGS)の2つがあり、分子量(分布)の経時変化を比較して いる。定性的であるが、図 13より自然環境下で一般の PE(記号:-SGS)の分子量低下 が意外に速いことがわかる。また、光酸化触媒を添加した PE(記号:+SGS)の分子量 低下は顕著で、40ヵ月の日光暴露により、生分解性の可能性がある分子量 3000以下の 割合は 60%に達する。



図13(元図5)自然光暴露した光酸化触媒(促進

剤)添加被膜 PE の分子量分布の変化。

(元図6)ピーク分子量の変化。

(元図7)分子量3000以下の割合の変化。

注:比較サンプルは光酸化促進剤を含まない PE。 出典:柴田 勝、河合 富佐子、横山 茂雄、前田 正 太郎、多田 啓司、林 静恵(2001)、 土壌肥料学雑誌 第72巻、729-737。



(2) 詳細

旭化成肥料工場の柴田ら(2001)は17年前に、粒状肥料をPEで被覆した緩効性肥料(コ ーティング肥料)の研究を行った。土壌に散布された緩効性肥料は、まずPE被覆層を通 して外部から水分を吸収する。その後に、逆に被覆層を通して肥料を含む水を土壌に排 出する。このメカニズムで、肥料が徐々に放出されるので緩効性肥料と呼ばれる。

PE 被覆層は使用後に速やかに崩壊・細分化し、土壌中で生分解することが望ましい。 このため、PE に光酸化反応の触媒(促進剤)として、鉄のアセチルアセトナートを添 加した。 図 13 中の元図 5 は、緩効性肥料を実際の畑で自然光暴露したときの PE 被覆層の分 子量分布の変化を示す。また元図 6 によれば、触媒(促進剤)を入れた PE は、自然光 暴露 5 ヵ月でピーク分子量が 1 万以下になっている。一方触媒(促進剤)を入れていな い PE は 15 ヵ月でピーク分子量が 1.5 万に、25 ヵ月でピーク分子量が 1 万を切った。 このように自然光暴露された被覆層の強度は非常に弱くなっており、緩効性肥料を手で 軽く抑えるだけで崩れた。元図 7 は、照射により分子量 3000 以下の割合が増えていく ことを示している。

なお、使用した PE は LDPE と EVA (エチレン一酢ビ共重合体)のブレンド物である。

#### 1.6 PE・PPの光酸化(耐候性試験)による構造と物性の変化

光酸化(耐候性試験)によりPE・PPの構造や物性が経時的にどう変化するかは、MPs の特性を推定する上で重要である。数多くの文献データを使い、PE・PPが光酸化(耐候 性試験)によって構造と物性がどう変化するかを下記にまとめた(ただし、各文献はサ ンプルの種類(ポリマー種や添加剤)、形状(厚みなど)、照射条件や日光暴露条件、解 析方法が異なるため、それらの劣化データは比較が難しく、また統一的あるいはコンシ ステント(consistent)な結論を出すのが難しい)。

また、PE・PPの耐候性試験データはマテリアルリサイクルの際に重要な知見になる。 以下に要旨を記し、詳細は Appendix (39~53 頁)にまとめた。

(1) 要旨

(a) PE・PP のポリマーの種類、添加剤により、耐候性は異なる。サンプルの組成を把握しておくことが必要である。またサンプルの形状(特に厚み)も重要である。

(b) 酸化型生分解性プラスチック(PE 製)は光酸化分解が速くなることは検証されて いるが、分解してできた低分子量 PE が生分解性であるかどうかについては議論がある。 このため、EU やイギリスでは、使用を規制する動きがある。 (c) サンシャインウェザーメーターの加速試験と屋外暴露試験(自然環境試験)を同じ
 サンプルで行い、同じ光酸化(光劣化)状態に到達する時間の比から加速係数(換算係数)を求めることができる。千葉県銚子市での実験では、加速係数は11~15 である。加速係数は温度依存性が高く、気温が高い中国の海南島では加速係数は8.6 である。

(d) 紫外線照射により光酸化された PE は、分子量低下(GPC 測定)、カルボニル基の 生成と増加(FTIR によるカルボニルインデックス(CI)の測定)、結晶化度の上昇と結 晶融点の低下(DSC 測定)によるゆるい結晶の生成、サンプル表面の多数のクラックや ピットの発生(顕微鏡や SEM での観察)などの特性変化が観察される。光酸化の程度が 進むにつれて、その変化は顕著になる。

(e) 光酸化された PE はカルボニル基に由来する 1700cm<sup>-1</sup>付近のブロードな(重なった)吸収をもっている。ピーク分離して、カルボン酸基 1713 cm<sup>-1</sup>(モル吸光係数 680)、ケトン基 1720 cm<sup>-1</sup>(同 350)、エステル基 1735 cm<sup>-1</sup>(同 500)、ラクトン基 1785 cm<sup>-1</sup>
 (同 720)に同定された。照射時間に比例して各吸収は増加し、その勾配はエステル基>カルボン酸基>>ケトン基>ラクトン基の順になっている。

PE 中のカルボニル基が増加することにより、光酸化 PE は親水性の方向に変質し、水 や海水の攻撃を受けやすくなり、劣化が加速される。

(f) 厚み方向の光酸化の不均一性

厚いシートは表面から光酸化し、内部に行くほど光酸化していない厚み方向の傾斜 構造になる。表面からの酸素供給が光酸化反応の律速になるためである。劣化により、 表面にクラックが発生し内部に酸素が供給されると、内部の光酸化が進む。

3 mmシートを光照射したときの光酸化の状況をイメージ的に図 14 に示す。

- 20 -



**図 14 光照射後の 3 mm厚シートのカルボニルインデクス (CI) と Mw の分布 (イメージ)** 出典: Cunliffeら(1982)とRabelloら (1984) の資料を基に旭リサーチセンターが作成した。

(2) 詳細 Appendix 参照 (39~53頁)

#### 1.7 海洋中のPEフィルムや浮遊MPs(PE・PP)の特性解析

(1) PE フィルムの海中浸漬試験

Pegram ら (1989、米国) は、1987 年 1 月から 12 月にかけて、米国ノースカロライ ナ州の海岸で LDPE フィルム(厚さ 40 µ m)を大気中と海水中 (30~45cm の深さ) で自然 暴露した。大気の年間温度は-7.2~37.7℃で、海水の年間温度は 4.4~30.5℃であった が、大気温度と海水温度はほとんどの期間でほぼ同じであった。

大気中に置いた LDPE フィルムは 6 ヵ月で、強度の 19%と伸びの 95%が低下した。一方、海水中に置いた LDPE フィルムは 6 ヵ月で、強度の.2%と伸びの 2.0%が低下する に過ぎなかった。大気中のほうが海水中に比べはるかに光酸化しやすいことがわかった。

これは大気中のフィルムは日光に暴露されることにより熱が蓄積して温度が上がる が、一方海水中ではその熱が周りの海水で除去されて温度が上がらないためである。も う1つの理由は海水中ではバイオフィルムができ日光を遮るためと推定した。

(2) 海洋中に浮遊する MPs の特性解析

浮遊 MPs の特性解析を行うことは、技術的に難しい。表面にバイオフィルムや藻が 付着していてこれを除いて分析しなければならないこと、採取したサンプルの由来と変 遷がわからないからである。このような困難さを克服し、浮遊 MPs の解析が進んでいる。

Cooper ら (2010、カナダ) はハワイの Kauai (カウワイ) 島で、プラスチックの細片 を集め、FTIR による材質の同定、カルボニルインデックスの測定、SEM (走査型電顕) による表面観察を行った。採取した 6,000 個のうち、分析した 56 の細片は PE が 45 で、 PP が 11 であった。細片の表面は荒れており、fractures(破砕)、horizontal notches(水平方向の切り込み)、flakes (薄片)、pits (孔:穴やくぼみ)、grooves (溝)、vermiculate texture (虫食い肌) が SEM 写真で観察された。表面観察からする と、PE のほうが PP よりも崩壊しやすい。

Brandon ら(2016、米国)は乾燥条件/日光暴露、海水中/日光暴露、海水中/暗い状態の3条件で、LDPE、HDPE、PPのペレットについて3年間の耐候性試験を行い、FTIRで 解析して、水酸基、カルボニル基、炭素-酸素結合基を定量した。

また北太平洋亜熱帯還流 (North Pacific Subtropical Gyre)から採取したプラス チック片の FTIR(ATR 付き)を測定した。レファレンスの暴露ペレットの FTIR との比較 から、プラスチック片は18ヵ月以上(一部は30ヵ月以上)海洋で日光暴露されたもの と推定した。暴露時間の推定が一番容易であったのは、HDPE のペレットであった。

Halle ら(2017、フランス)は海洋中から採取した MPs(0.3~5 mm)、メゾプラスチック(5~20mm)、成形品、バージン品(比較用)を FTIR、DSC、GPC、顕微鏡、SEM(走査型電顕)で解析した。MPs とメゾプラスチックの表面は光酸化で劣化し、分子量が低下していることから、分子切断が起こっていることが示された。

メゾプラスチック(N=11)の平均の Mw は約 50000、Mn は約 12000 であった。MPs (N=22)の平均の Mw は約 25000、Mn は 7000 であった。なお、比較に用いたバージンの HDPE と LLDPE (N=6)の平均の Mw は約 100000、Mn は 21000 である。 MPs のほうがメゾプラスチックより分子量が低下していることがわかる。 また MPs のほうがメゾプラスチックよりも結晶化度が高かった。

Cincinelli ら(2017、イタリア)は南極の Ross Sea の sub-surface water (準表層 水)中の MPs を採取し、FTIR(2D イメージング)で解析した。MPs 粒子の海洋密度は、 0.0032~1.18 個/m<sup>3</sup>で、平均 0.17 個/m<sup>3</sup>であった。これは世界の平均海洋密度より 低い。MPs はプラスチック細片(fragment)が 72%、ファイバー13%、そのほか 15%で あった。材質としては PE と PP が多かった。FTIR による材質の同定では、付着してい る藻の吸収スペクトルをバックグラウンドとして差し引いて、プラスチックの吸収ピー クを際立たせる工夫をしている。

#### 1.8 臨界分子量以下のPEの未知の挙動----今後の研究課題

(1) 臨界分子量以下の低分子量PE(微)粒子の物理的挙動(どこまで微粒子化するか) PEやPPの製品の寿命を知るためや、その寿命を延ばすための研究に耐候性試験が行われる。しかし試験が行われるのは、製品が機械的強度を失う時点までである。機械的 強度を失った後の試験はモチベーションがないので行われない。また、サンプルの形状が崩れるので試験や解析が困難となる。したがって臨界分子量以下の低分子量のPE・PP の挙動についてほとんどわかっていない。

ところが、MPs の行方を考える上で最も知りたい点は、臨界分子量以下の低分子量 PE・PP に物理的な力が加わったときにどれくらいの粒径にまで微粒子化するかという ことである。物理的力の種類としては剪断、圧縮、引張などがあり、またそれぞれの強 度がある。微粒子化の程度(到達粒径)は物理的力の種類と強度に依存するであろう。

浮遊 MPs には波動による複雑な力がかかり、また砂浜や岩場に打ちつけられる。実際の海洋環境下ではどの程度の物理的力がかかり、どれくらいの粒径にまで粉砕される かが知りたいところである。

図15は重量平均分子量(Mw)と粒径の関係図である。Mwが臨界分子量(図中のMc

2万)以下で粒径が 350 $\mu$ m以下の領域が研究されていない空白地帯である。350 $\mu$ mは ニューストンネット(図中のNネット)<sup>4</sup>の網目である。

また、図中の 2 つの曲線は、強い力が加わったときと弱い力が加わったときを想定 したイメージ図である。

なお、図・右上の 5 つの赤点は Halle ら(2017)のデータである。海洋中から採取した MPs (0.3~5 mm) の Mw は 25000、メゾプラスチック (5~20mm) の Mw は 50000 であった。バージンの Mw は 100000 である。



図15 PEの光酸化による重量平均分子量 (Mw) と粒径 (µm)の変化の関係

出典:各種資料より旭リサーチセンター作成。

注:① Mc は機械的強度に関する臨界分子量(20000)、N ネットはニューストンネット(網目 350µm)。 ② 図右上の赤い◆印は、海洋中から採取した MPs(0.3~5 mm)の Mw は 25000、メゾプラスチック (5~20mm)の Mw は 50000 と、バージンの Mw は 100000 を示す。出典 Halle ら(2017)。③ 図の右 の青色の矢印と丸印(PS の 20nm のナノ粒子)は、海洋生物の摂食試験に使用されているプラスチ ックの Mw と粒径の範囲を示す。

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>浮遊 MPsの海水密度や量は、図中の網目 350μm のNネット(ニューストンネット:プランクトン採取 用ネット)で採取された MPsの量から計算される。

また、図 15 の右の青い棒線と丸は、現在海洋生物の摂食試験に供されているプラス チックの粒径と Mw を示す。粒径の幅は広いが分子量は市販品の 10~20 万前後である。

Wagner, M. と Lambert, S. の共著『Freshwater Microplastics』(2017)の7~8頁に、 細片化(微粒子化)の実験と理論についていくつかの文献が紹介されている。また、そ こには、プラスチックの細片化速度についてはあまり研究されていないこと、細片化は 続いて起こり、細片(粒子)はさらに二次細片(粒子)を生むこと、細片化(微粒子化) は複雑な現象で理論的には解明が難しいことなどが述べられている。

同じ、Lambert と Wagner (2016、ドイツ)は、各種プラスチックを水中において、 静止状態で紫外線照射したところプラスチック表面より、30nm~60µmの微粒子 MPs が 生成することを発表した。光酸化により、プラスチック表面から直接ナノオーダーの MPs が生成するという注目される実験である。

照射による微粒子生成(特にナノ粒子生成)が最も多かったのは、PLA(ポリ乳酸) とPSであった。そのほか、PPのフィルム、シート、ペレット、PEペレットがテストさ れ、微粒子生成が確認された。

また、粒径が小さい粒子ほど個数が多く、容量分率も高い粒径分布であることを示 した。粒径分布の測定は、nm(ナノ)オーダーは主に NTA(nanoparticle tracking analysis:レーザー光を使用して、液中のナノ粒子のブラウン運動の様子を観察する技 術)を、μmオーダーは主にコールターカウンターを使用した。

非常に注目される研究だが、現在のところ極微量のナノプラスチックの生成を確認 した段階であることは留意すべきである。

三井化学は特殊グレードとしてマレイン酸基を末端に付加した低分子量ポリエチレンを開発した。「この酸無水物体に対応するナトリウム塩(片末端コハク酸ジナトリウム塩)は水中120-130℃で剪断をかけると、親油性のPE部分をコアに、親水性のコハク酸ジナトリウム塩部分を表面にして自己組織化し、ナノサイズの微粒子(直径10 ~ 30

nm)と芋虫状のファイバー(直径約20nm、長さ50~300nm)を形成する」<sup>5</sup>。

この知見は、光酸化でできたカルボン酸基をもつ低分子量 PE の挙動を考える上で参 考になる。ただし、光酸化低分子量 PE のカルボン酸基の数は、三井化学のものに比べ て少ない。

筆者が考えた「PEマイクロプラスチックの生成と行方」を図 16 に示す。



図 16 PE マイクロプラスチックの生成と行方(想定ルート)

出典:旭リサーチセンター作成

(2) 臨界分子量より低分子量でかつ粒径350 μm以下のPE粒子の海洋生物への影響

臨界分子量より低分子量でかつ粒径 350 µm 以下の PE は、通常の高分子量 PE に比べ て次の特徴がある。

a. 高分子鎖の絡み合いが少ない。

- b. 結晶化度は高いが結晶の完全さは低く、また非晶部が少ないので硬くて、脆い。
- c. 微粒子化すると、比表面積が非常に高くなる。

d. カルボニル基(特にカルボン酸基)や水酸基が存在するので非極性から少し極性へ、 また疎水性から少し親水性の方向に変わっている。そして、海水との親和性が高ま

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> 三井化学の中井 一宙らは、「片末端官能基化ポリエチレン及びポリエチレン/極性ポリマー複合材料の創製と応用」 で産経新聞社賞を受賞した(http://www.fbi-award.jp/sentan/jusyou/2011/7.pdf)。

り、海水が浸透しやすくなり劣化が促進される。PE・PP 中の安定剤や紫外線防止剤 などの添加剤が海水中に流出し、分解しやすくなる。

このような特性をもつ臨界分子量以下の低分子量 PE(微) 粒子は、高分子量のµm オーダーの PE マイクロビーズとは、粒径が同じでも物性が大きく違うであろう。後者 は、a. 高分子量なので高分子鎖の絡み合いがあり機械的強度があり、b. かさ密度が高く、 表面積が小さい、c. 疎水性、親油性である。

これまで、PE・PP のペレット、マイクロビーズ、MPs が海洋中で PCBs(ポリ塩化ビフェニル)などの POPs(残留性有機汚染物質)を吸着することが問題にされている。 しかし、臨界分子量以下の低分子量 PE(微)粒子の POPs の吸着性能についてはわかっていない。

またこれまで実験室で海洋生物(プランクトンや魚など)に、ペレット(PE など)、 マイクロビーズ(PE など)、PS ナノ粒子<sup>6</sup>(最小粒径 20nm)などを高濃度に暴露して、 摂食の状況や海洋生物への影響が調べられている(図 15 の青色の棒線と丸印)。

しかし、光酸化でできた臨界分子量以下の低分子量でかつ 450 µm 以下の PE (微) 粒 子を暴露させた場合はどうであろうか。実験されていないので、まったくわかっていな い。海洋生物への影響は高分子量 PE とはだいぶ違うものと思われる。

より現実に近いと考えられる以下のような実験を早急に行うべきである。

まず、実験室的に PE を長時間紫外線照射し、臨界分子量以下の各種低分子量に変え たのち、種々の物理的力を加えて各種サンプルを作成し、それらの粒径分布やカルボニ ルインデックスなどの特性を調べる。そして、これらのサンプルをプランクトンや魚に 摂食させて生体への影響を調べる。

- 27 -

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> PS(ポリスチレン)は乳化重合法でナノ粒子をつくることが可能である。

## 2 消えた浮遊マイクロプラスチック(MPs)とその行方

海洋表層の浮遊MPs密度は海流や気候などによって変動するので、3次元的にまた経時的に信頼できる定量値を出すことは難しい。また世界的に測定法の統一ができていないので、データの相互利用が難しい。

そういう困難な状況ではあるが、世界各地の浮遊MPs密度の実測値を基に、世界の浮遊MPsの全体量をシミュレーションした結果がいくつか発表された。また、同じ海洋で 経年的にMPsを定点観測した結果も発表された。

ところが、シミュレーション値が海洋に排出されるプラスチック量に比べはるかに 少ないことや、定点観測で浮遊MPs密度が増加していないという予想外の結果が明らか となった。

現在、浮遊MPsがどこに消えたかに関心が集まっている。この問題は、第1章のPE・ PPの光酸化・微粒子化と深くかかわっていると考えられる。最近の研究を紹介する。

### 2.1 世界の海洋に浮遊するマイクロプラスチック(MPs)の全体量

(1) Eriksen (米国・Five Gyres Institute) らの研究

Eriksen ら(2014、米国、ニュージーランド、フランス、チリ、オーストラリア、南 アの共同研究)は 2007~2013 年にかけて、5 つのすべての亜熱帯還流(subtropical gyre)、オーストラリア沿岸、ベンガル湾、地中海にまたがる 24 回の調査(表層のネッ ト捕集(N=680)と目視観察(N=891))を行い、海洋学モデルと風による海洋の垂直 混合モデルを駆使して世界の海洋に浮遊するプラスチックの量を推定した。その結果は、 最低値として個数は 5.25 兆個で、重量は 268,940 トンであった<sup>7</sup>。

浮遊プラスチックを、サイズ別に2種の MPs (0.33~1.00 mm、1.01~4.74 mm)、メゾ マイクロプラスチック (4.75~200 mm)、マクロプラスチック (200 mm以上) の4つに分

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> PE・PP・EPS は年間約 500 万トンが海洋に排出されると予想される。

類している。サイズ別の浮遊プラスチック量を比較すると、メゾプラスチックやマクロ プラスチックの崩壊速度から予想される MPs 量に比べ、実際の MPs 量ははるかに少ない ことがわかった。このことは 4.74 mm以下の MPs を海面から消失させる何らかのメカニ ズムが働いていると指摘し、考えられる理由をリストアップした。

(2) Cózar らの研究

Cózar ら (2014、スペイン・Universidad de Cádiz)はスペイン政府ファンドの支援を 受けて、世界の Open ocean(外洋)の表層から採取された 3,070 サンプルのデータを解 析した。世界の外洋の 88%に海洋プラスチックが存在し、その密度は場所により数万 倍違うことがわかった。また、世界の浮遊プラスチックの推定量は少なく見積もって 7,000 トンで多く見積もって 35,000 トンであった。多く見積もった場合の地域別内訳 は、北太平洋 12,400 トン、南太平洋 5,600 トン、北大西洋 6,700 トン、南大西洋 5,400 トン、インド洋 5,100 トンで、合計 35,200 トンである。これはプラスチックの 海洋排出量の 100 分の 1 以下であった。

また、浮遊プラスチックの粒径分布を解析し、2 mmがピークの分布を得た。1 mm以下 は計算からの予想値よりはるかに少なく、粒径選択的に浮遊 MPs が消失していることを 指摘した。

浮遊プラスチックの推定量が排出量の 1%以下であったことと、1 mm以下の粒子(浮遊 MPs)が選択的に消失していることから、浮遊 MPs が消失するプロセスがあると結論 している。そして、4つの原因を上げている。

(3) Sebille (イギリス・Imperial College) らの研究

Sebille ら(2015、イギリス・オーストラリア・ニュージーランド・オランダ・米 国・フランスの共同研究)はプランクトン採取用ネットを使って測定したプラスチック 粒子密度の膨大なデータを使い、数値モデルを使ってデータを標準化し、そこに海洋循 環モデルを組み込んで、世界の海洋プラスチック粒子(MPs とそれより少し大きいサイ ズのものを含む)の全体量を推定した。 その結果は、個数が15~51 兆個、重量で9万3千トン~23万6千トンであった。こ れは、2010年に海洋に排出されたと推定されるプラスチックごみの1%にしかならない。 このような乖離の原因は、世界の(マイクロ)プラスチック粒子密度のデータが圧倒的 に不足していることや、MPs の発生、移動、行方についての知見が不足しているためだ ろうと述べている。また、モデルの妥当性も影響する可能性があると示唆している。

#### 2.2 海洋中の浮遊マイクロプラスチック (MPs) 密度の定点観測

#### (1) Thompson らの研究

MPs の定点観測は、Thompson ら(2004、イギリス・Plymouth 大)の研究が最初であろう。論文のタイトルは"Lost at sea:Where is all the plastic?"である。1960 年代と 1970 年代のイギリス沿岸の沈積物 (subtidal sediments) 中のファイバーの量は約0.01 個/m<sup>3</sup>とほぼ同じであったが、1980 年代に約4 倍の約0.04 個/m<sup>3</sup>になった。ところが、1990 年代は1980 年代より少し減少し、約0.03 個/m<sup>3</sup>量であった。

一方、1960年から1990年代末にかけて、合成繊維の生産量は6倍になった。

#### (2) Lawらの北大西洋とカリブ海の研究

Law ら(2010、米国・ウッズホールにある Sea Education Association)は、1986 年か ら 2008 年の 22 年間にわたり北大西洋とカリブ海の 6,136 地点で、プランクトンネット (ニューストンネット)による浮遊プラスチック密度の測定を実施した(図 17)。その 濃度は、図中の色で表される。最も濃度の高いところ(>50,000 個/km<sup>2</sup>)は濃赤色で 示されており、濃赤色の地点が多い地域が海洋プラスチックの集積地(ホットスポット) になっている。海洋プラスチックの 60%以上がミリメートル(mm)オーダーであった。

特筆すべきは、調査期間中にプラスチックの生産量と廃棄量は年々増加したが、集 積地での海洋プラスチック密度は増加しなかった。

- 30 -



図 17 西北大西洋におけるマイクロプラスチック (MPs)の 1986-2008 年の分布

出典: Sea Education Centre, Woods Hole, MA。 (http://onesharedocean.org/open\_ocean/pollution/floating\_plastics よりダウンロード)

(3) Law らの東太平洋での研究

また、Law ら(2014、米国・ウッズホールにある Sea Education Association)は、 2001 年から 2012 年の 11 年間にわたり北太平洋と南太平洋の 2,500 地点で、プランク トンネットによる浮遊プラスチック密度の測定を実施した(図 18)。その濃度は、図中 の色で表される。最も濃度の高いところ (>50,000 個/km<sup>2</sup>) は濃赤色で示されている。 濃赤色の地点の解析により、北太平洋亜熱帯還流 (North Pacific Subtropical Gyre) におけるプラスチックごみの集積地(ホットスポット)は、北緯 25~41° で西経 130~ 180° の地域であると特定した。集積地の最高密度は 10<sup>6</sup> 個/km<sup>2</sup>であった。集積地の中 心から離れるにつれて、プラスチック密度は低くなった。北太平洋亜熱帯還流の外側で はプラスチック密度は平均 0 個/km<sup>2</sup>であった。

特筆すべきは、上記集積地の 2002 年から 2012 年にかけての平均プラスチック密度 は、変動はあるものの増加傾向はみられなかったことである。 1999 年以来のプランクトンネットによる測定データから、南緯 17.4°~北緯 61°と 西経 85.0°~西経 180.0°で規定される東部太平洋地域には最低 21,290 トンのプラス チックが浮遊していると推定した。



図 18 太平洋におけるマイクロプラスチック (MPs) の 2001-2012 年の分布

出典:Sea Education Centre,Woods Hole,MA。 (http://onesharedocean.org/open\_ocean/pollution/floating\_plastics よりダウンロード)

以上のように、大西洋と太平洋の海洋プラスチック集積場所(ホットスポット)のい ずれにおいても、海洋プラスチックの増加傾向が見られなかったことが注目されている。

(4) Beer らの研究

Beer ら(2017、デンマーク・National Institute of Aquatic Resources)は、1985 年から 2015 年の 30 年間にバルチック海で定点観測を行い、海の MPs 密度と魚の MPs 摂 食量が増加していないことを発表した。

1991~2015 年の MPs の平均密度は 0.21 個/m<sup>3</sup>で、ほぼ一定で顕著な変化はなかった。

また、魚には、価格的・生態学的に重要でかつプランクトンを摂食する Atlantic herring (大西洋ニシン) と European sprat (ヨーロピアンスプラット:ニシンの一種)

を選んだ。両方の魚ともに、30年間にわたり摂食 MPs の数は増加しなかった。814 匹の 魚の MPs 摂食比率は約 20%、魚1 匹当たりの MPs 粒子数は約 0.2 個、MPs を摂取した魚 の MPs 粒子数は 1.0~1.3 個であった。30 年間にわたり、MPs のタイプや粒径に変化が 認められなかった。

海水中および消化管から採取された MPs の個数は 93%がファイバーで、プラスチック細片は 7%と少ない。ファイバーやプラスチック細片の材料同定は行われていない。

粒径は 0.1~2 mmのものが多い。海柱(water column) から採取したプランクトンの なかから MPs は採取されたものであり、通常の表層水(surface water)より少し深いと ころである。また、魚も同じ深さの海柱から採取したものである。

表4にこれまでの世界のMPs全体量推定とMPs密度の定点観測に関する研究をまとめた。

分類	論文	観測地 年代	観測結果(使用データ)	シミュレーション	結果	考察(仮説等)
世界の MPs全 体量	Eriksenら (2014、米 国)	5亜熱帯還流、オース トラリア沿岸、ベンガル 湾、地中海 2007~2013年	a.24回の表層調査 b.サイ ズ別に2種のMPs、メゾマイ クロプラスチック、マクロ プラスチックに分類	①海洋学モデルと海洋の垂直 混合モデルを駆使し、全体量 計算 ②粒径分布のシミュ レーション	<ol> <li>①個数は5.25兆個で、重量 は27万トン②メゾやマクロ プラスチックから予想され る量に比べ、実際のMPs量は はるかに少ない</li> </ol>	MPsを海面から消失させ る何らかのメカニズム が働いている。考えら れる原因をリストアッ プ。
	Cozarら (2014、ス ペイン)	なし	(世界の外洋の表層から採 取された3070サンプルの データを利用)	①MPs全体量の計算 ②粒径 分布のシミュレーション	<ol> <li>①世界多くて35,000トン(排 出量の1%以下)②2mmが ピーク、1mm以下が選択的に 消失</li> </ol>	1mm以下を消失させるプ ロセスがある。4つの原 因をリストアップ
	Sebilleら (2015、イ ギリスな ど7カ国)	なし	(世界の海洋プラスチック 密度の膨大なデータを利 用)	①数値モデルを使ってデータ の標準化し、海洋循環モデル を組み込む	①個数 15~51兆個、重量9 万3千トン~23万6千トン (2010年排出量の1%)	原因は世界のMPs密度の データ不足、モデルの 適切さ、MPsの運命の知 見不足にある。
定点 観測 (MPs 密度)	Thompson ら(2004、 イギリ ス)	イギリス沿岸の沈 積物中のMPs	1960年代(0.01個/m3) 1970年代(0.01個/m3)、 1980年代(0.04個/m3)、 1990年代(0.03個/m3)	(MPsはファイバー)	80~90年代は増加しなかっ た。	Where is all the plastic?(論文の題名)
	Lawら (2010、米 国)	北大西洋とカリブ 海の6136地点 (1986~2008)	海洋プラスチックの集積地(ホットスポット)での海洋密度 は増加しなかった。	(プランクトンネット採取物)	MPsは増加しなかった。	なし
	Lawら (2014、米 国)	東太平洋の2500地 点(2001~2012)	海洋プラスチックの集積地(ホッ トスポット)での海洋密度 は増加しなかった。	(プランクトンネット採取物)	MPsは増加しなかった。	なし
	Beerら (2017、デ ンマー ク)	バルチック海 (1985~2015)	海のMPs密度と魚のMP s 摂取 量が増加していない(表層 より少し深い海からから採 取)	(MPsの93%がファイバー、 プラスチック細片7% 粒径 0.1~2mm中心)	MPs密度、魚のMP s 摂取量と もに増加しなかった。	世界のプラスチック生 産量や廃棄量より、地 域の経済活動の方がMPs への影響が大きい

表4 世界の MPs 全体量推定と MPs 密度の定点観測に関する研究

出典: 文献より旭リサーチセンター作成

#### 2.3 消えた浮遊マクロプラスチック(MPs)の行方

前述のように、浮遊 MPsの量が毎年排出されるプラスチックごみに比べてはるかに 少ないこと、10~30年の定点観測されたプラスチック密度が増加しないことが明らか になった。プラスチックの生産と海洋プラスチックごみは年々増加し、蓄積しているは ずなのに、つじつまの合わないことである。いくつかの理由が考えられる。

まず、疑ってみるのは、海洋に排出されるプラスチックごみの推定量が過大ではな いかということである。現在の推定量は、かなりおおざっぱである。

また、海洋プラスチックの約 80%が陸上経由といわれる。陸上あるいは河川・湖沼 に長く滞留し、光酸化による崩壊・細分化や微粒子化がすでに進んでいるため、ニュー ストンネット(プランクトンネット)で捕集される浮遊 MPs の量が少なくなっている可 能性も考えられる。

海洋プラスチックについては多くの調査が実施されてきたが、陸上や河川・湖沼で の淡水系 MPs の発生・挙動・行方についてはあまり調査されてこなかった。その反省か ら、現在、淡水系の MPs の調査が盛んである。いくつかの参考になる総説 (Eerkes-Medrano ら(2015、イギリス)、Wagner ら(2017、ドイツ)、Horton ら(2017、イギリス) などが発表された。

また、シミュレーションに使用できる海洋の MPs 密度の世界のデータは限られていること、特に排出量の多いアジアのデータが不足していることが理由の1つかもしれない。

それにしても海洋 MPs の世界の全体量が少なく、また経時的に増えていないという予 想外の事実は注目される。

ここで、海洋にプラスチックごみが連続的に投入されるなかで浮遊 MPs 密度が増加 しないのは、浮遊 MPs を連続的に消失させるプロセスがあり、しかもそのキャパシティ が十分に大きいという仮説が出されている。そして、消失プロセスとして、以下のよう な 5 つの説 (原因)が考えられる (Eriksen (2014、米国)、Cozar (2014、スペイン)、 Andrady (2017、米国) などを参考に筆者が推定したもの)。 このうち、筆者は①の微粒子化がまず起こり、そのあとに②~④のいくつかが同時 に起こるとみるのが妥当と考えている。

① MPs の微粒子化(ナノ粒子化)説

MPs は低分子量化するとあるところで急激に微粒子化(ナノ粒子化)して、ニュース トンネット(網目 350μm)では捕集されなくなるし、目視でもわからなくなる(目視で きるのは、状況によるが、粒径が10~100μm以上の粒子である)という説である。

ナノ粒子化に海洋バクテリアが介在しているのではないかという説もある。

微粒子・ナノ粒子は、2~5の各ステップに移行する可能性が高い。

② バイオファウリング説(図19)

Ye と Andrady (1991、米国) は、比表面積の大きい MPs (PE・PP) の表面にバイオフ ィルムが形成したり、藻やヒドロ虫が付着して、比重が高くなり海底に沈むことを明ら かにした。また、脱バイオファウリングがしばしば起こり、再び表層に浮くことも明ら かにしている。また、珪藻やシリカなどの無機物が付着して、比重が高くなり沈むこと も報告されている。粒径によらず MPs は、すべてバイオファウリングにより海底に沈む 可能性がある。



図19 海洋の構造と浮遊(漂流)ポリエチレンの挙動

出典:GESAMP 資料(参考文献(2))とUNEP 資料(参考文献(4))を参考に旭リサーチセンター作成

③ 捕食説

プランクトンやプランクトンを捕食する魚が MPs を摂食するので MPs は減少するという説である。摂食した MPs は糞になって排出され、糞は比重が重いので海底に沈む<sup>8</sup>。

④ 生分解説

低分子量の MPs はナノ粒子化(微粒子化)して比表面積が各段に大きくなり、また極性 や親水性が出てくるので MPs は予想以上に生分解されやすくなるという説がある。また 糞の中は、微生物が高濃度に生成する環境である。

5 海岸への堆積(deposition)説(図19)

海岸の砂浜は日光照射により熱が蓄積されるので温度が非常に高く、光酸化反応速度 が速い。オゾンがあることや間歇的に海水に接することも加速要因となる。砂と接触し ているので物理的力もかかる。また海岸の岩場は大きな物理的力がかかる場所である。 したがって、海岸が MPs 化(微粒子化)の最適場所であることは間違いない。

活発な研究がなされており、浮遊 MPs の量的バランスやメカニズム(行方)が解明されるのはそう遠くないのではないかと期待される。

0

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>海底を撮影した映像でよく雪のような白いものが降っているように見えるものが、海洋生物の糞である。 雪のようなのでマリンスノーと呼ばれる。日本人の命名である。

## おわりに

本リポートでは、PE・PP・EPS(発泡ポリスチレン)などの浮遊 MPs の生成と行方について検討し、光酸化反応による分子切断と官能基導入→臨界分子量以下の低分子量化→ 崩壊・細分化→微粒子化(ナノ粒子化)の基本ステップとその進行速度を明かにした。

しかし、微粒子化のステップ(力が加わったときにどれくらい微粒子化するか)が よくわかっていない。

また、臨界分子量以下の低分子量の微粒子 MPs の生物化学的影響(海洋生物が摂食 した時の影響)や生態系への影響についてはほとんどデータがないことがわかった。研 究による早急な解明が必要である。

本リポートでは取り上げなかったが、海水中で沈む比重の大きいポリ塩化ビニル、ポ リスチレン、PET、熱硬化性樹脂などのプラスチックやポリエステル、ポリアミド、ア クリルなどの合成繊維についての行方は、海底にあるためデータ量が少なく定量的にま だ分析が進んでおらず、浮遊MPsよりもよくわかっていない。海底に沈積した後、海流 でより深い深海や海溝(日本海溝<sup>9</sup>など)に移動している可能性もある。このため、深 海や海溝の沈積物採取を目的とした探査が活発化している。

Woodall ら(2014、イギリス)の先駆的深海探査が有名であるが、採取されたものは ほとんどが合成繊維である。Andrady(2017、米国)によれば、海底沈積物中には MPs が高濃度に存在するが、その中に PE・PP は見つかっていないという事実も報告されてい る。

これから、日本を含めて各国の深海探査の結果が期待される。

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> 日本海溝の深さは 8,020m、世界最深のマリアナ海溝は 10,911m (参考:エベレストは 8,848m)。日本は 海洋研究開発機構 (JAMSTEC)所有の「しんかい 6500」を使って探査を行っている (6,500m まで潜水可能 な調査船)。

## 謝辞

資料の提供と有益なアドバイスをいただいた兼広 春之東京海洋大学名誉教授に感謝 いたします。

資料の転載を許可していただいた東京農工大学高田 秀重教授に感謝いたします。

GPCデータとマテリアルリサイクル材に関する参考資料を提供いただいた(株)東ソ ー分析センターの安藤 和政氏に感謝いたします。

また、今回、分子量分布のコンピューターシミュレーションを引き受けていただき、 また有益なアドバイスをいただいた旭化成 研究・開発本部 基盤技術研究所 中林 亮所 長、基盤技術研究所 技術部・(兼) 技術政策室 MI推進部 内 幸彦プリンシパルエキ スパート、基盤技術研究所 技術部・(兼) 技術政策室 MI推進部 池端 久貴エキスパ ートに感謝いたします。

## Appendix PE・PPの光酸化(耐候性試験)による構造と物性の変化

光酸化(耐候性試験)によりPE・PPの構造や物性が経時的にどう変化するかは、MPs の特性を推定する上で重要である。数多くの文献データを使い、PE・PPが光酸化(耐候 性試験)によって構造と物性がどう変化するかを下記にまとめた(ただし、各文献はサ ンプルの種類(ポリマー種や添加剤)、形状(厚みなど)、照射条件や日光暴露条件、解 析方法が異なるため、それらの劣化データは比較が難しく、また統一的あるいはコンシ ステント(consistent)な結論を出すのが難しい)。

また、現在海洋プラスチックごみを減らすために、マテリアルリサイクル比率を向 上させる取り組みが世界的に始まっている。物性が劣る場合が多いリサイクル材を使い こなすためには、そのポリマー構造と物性を理解することが必要で、耐候性試験データ は重要な知見となる。Appendixの最後に、「プラスチックのマテリアルリサイクルと再 生プラスチックの物性」に関する文献を紹介する。

#### 1 PE・PPの種類と光酸化(耐候性試験)

耐候性試験により、PE・PP の光酸化の進行を調べることができる。ここで注意すべ きことは、耐候性試験に使用されている PE・PP の種類と配合と、サンプルの形状(特 に、フィルムやシートの厚み)である。これらによって、耐候性データは変わってくる (厚みについては、49 頁参照)。

- (1) PE・PP サンプルの種類
- ① まず、どんな種類の PE・PP を使用しているか。

PE は高密度ポリエチレン (HDPE: 0.94~0.965g/cc)、低密度ポリエチレン (LDPE: 0.91~0.93 g/cc)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE: 0.91~0.93 g/cc) に分類される。HDPE にはチーグラー触媒型とフィリップスのクロム触媒型がある。 LLDPE にはチーグラー触媒型とメタロセン触媒型があり、コモノマーの種類 (ブテン -1、ヘキセン-1、オクテン-1 など)によっても分類される。また、ポリプロピレン (PP:0.90~0.92 g/cc) はホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーに分類される。

② 酸化防止剤、UV 吸収剤(耐候性改良剤)などの添加剤を使用しているかどうか。

添加剤とその使用量は耐候性に大きく影響する。耐候性試験用において、添加剤を 使用していないニートポリマー(レファレンス)、酸化防止剤を含む標準グレード、酸 化防止剤とUV吸収剤の両方を含む耐候性グレードなどが比較評価される。

プラスチック成形品中の酸化防止剤や UV 吸収剤は使用中に徐々に消費され効果が小 さくなる。また、酸化防止剤や UV 吸収剤は有機化合物であり、雨などの水分に微量溶 けだすことがある。この場合も効果が小さくなる。

プラスチックメーカーにとって PE・PP でつくった成形品が自然環境下で何年もつか (寿命)を知ることは、品質保証の観点から重要である。特に工業用途の PP や電線被 覆用途の PE の耐候性試験研究や耐候性を改善するための添加剤配合研究は重要である。

半面、PEの半分以上、PPの3分の1以上を占める使い捨て用途は、耐久性があまり 必要でない。ただし、今後リサイクルが求められる場合はある程度の耐久性が必要とな る。

Khraishi ら (1991、ヨルダン) は紫外線安定剤 (Ni クエンチャー:チバガイギー製 の Chimassorb705) を添加すると LDPE 製マルチフィルムの耐候性が改善されるデータ を発表している。自然環境下で安定剤 0.1%添加 LDPE は 9 ヵ月で破断伸びがゼロに、 12 ヵ月で引張強度がゼロになったが、1%、2.5%添加 LDPE は 12 ヵ月になっても引張 強度が維持され、破断伸びは元の 90%を維持した。1 年間は使用できることが明らかに なった。

③ フィラー、顔料などの添加剤を使用しているか。

高比重のフィラーを添加した PE・PP のコンパウンドは海水より重く、海洋中で沈む。 フィラーや顔料の添加により、耐候性は変わる。

(2) 酸化型生分解性プラスチック (OBP:Oxo-biodegradable plastics)

酸化防止剤や紫外線吸収剤を添加して耐久性を上げるのとは反対に、マンガンや鉄 のカルボン酸塩などの光酸化触媒(促進剤)を添加して PE の光酸化反応を加速する方法 がある。このことは、既に 17 頁の PE 被覆緩効性肥料の項で説明した。

現在、このタイプのプラスチックが「Oxo-biodegradable plastics (OBP)」の名称 で欧米や中東で販売されている。素材は PE が多い。中東の UAE では PE には OBP (PE) の使用を義務づけている。なお、日本ではほとんど使用されていない。

OBP(触媒含有 PE)をまず光酸化させて低分子量化(例えば分子量約 3000 以下)さ せ、次にこれを土壌中で微生物の力を借りて生分解させるという2段階方式の生分解性 プラスチックである。触媒添加により PE の光酸化が加速する実験事実は多くの専門家 が認めているが、光酸化でできた低分子量 PE が土壌中で生分解するかについては激し い論争が長年続いている。EU やイギリスでは規制の方向で準備が進められている。

#### 2 耐候性試験:屋外暴露試験と屋内加速試験の関係(加速係数)

耐候性試験としては、自然環境下の試験(屋外暴露試験)と屋内加速試験(サンシ ャインウェザーメーター試験とUV照射試験(キセノンランプ))がある。

屋外暴露試験サンプルは空中に固定される。そして、サンプルは年間にわたって変 動する気象条件(特に温度)にさらされる。一方、加速試験では、光源エネルギー、測定 温度、間歇的な水スプレーの有無などの試験条件に依存する。

一般財団法人日本ウエザリングテストセンター(JWTC)は、千葉県の銚子と沖縄県 の宮古島で屋外暴露試験を行っている。図1に示すように赤外線スペクトルの1715cm<sup>-1</sup> 付近のカルボニル基の吸収と 2020cm<sup>-1</sup>付近のメチレン基の吸収比からカルボニルイン デックス(CI)を求めている。図2は銚子と宮古島で、PEリファレンス試験片<sup>10</sup>を1年 間暴露した時のCI値の月別増分と累積値を示す。CI値の月別増分に季節変化があるこ とがわかる。宮古島のCI値の増加スピードは銚子より速い。

- 41 -

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> ポリエチレンリファレンス試験片 (JWTCS 4001 (2009)):分子鎖中にトランスビニレン基を含む HDPE で、厚さ 0.2 mm、長さ 45 mm、幅 15mm のシート (http://www.jwtc.or.jp/kikaku.html)。なお、JWTCS が これまでポリエチレンリファレンス試験片を販売していたが、平成 27 年 3 月 31 日で販売を終了した。



#### 図1 赤外線スペクトルの例



インデックスの季節変化

出典:JWTC 促進暴露試験ハンドブック (2009.4.1)、候-16(頁)。

出典:JWTC 大気暴露試験ハンドブック (2017.1)、高-8(頁)。

一方、引張試験の破断伸びの保持率を使って、銚子での屋外暴露試験結果と屋内 キセノン加速試験の関係が図3に示されている<sup>11</sup>。



図3 屋外暴露時間、キセノン照射時間による低

密度ポリエチレン(LDPE)の破断伸びの変化

出典:JWTC 促進暴露試験ハンドブック 候-15(頁)。

<sup>11</sup> JWTC 促進暴露試験ハンドブック 候-16 (頁)。

これによれば、PE レファレンス試験片の銚子での 1 年間の屋外暴露は、キセノンラ ンプ(UV 照射)の 900~1,100 時間照射に相当する。また、別実験で、1 年間の屋外 暴露は、カーボンアーク(サンシャインウェザーメーター)の 600~800 時間照射に 相当することがわかっている。

したがって、キセノンランプ(UV 照射)の加速係数は、8,760 時間(1 年)/900~ 1100 時間=8~10 となる。同様に、サンシャインウェザーメーターの加速係数は、 8,760/600~800=11~15 となる。

この加速係数を使えば、加速試験の結果から屋外暴露試験データを推定することができるので、試験時間が短縮できるので便利である。

森北 浩通ら(2010、日本)は、HDPE の加速試験(デューパネルウェザーメーター)と屋 外暴露試験(大阪)を行なった。両試験において、サンプル(厚み4mm)の表面から0.5mm の深さまでの部分のカルボニル基発生の深度(CI 値)が引張強度と相関することを見出 した。この相関関係を使って、屋外暴露試験に対する促進試験の加速係数は 16 と推定 した。カルボニル基発生の深度(CI 値)は、1714cm<sup>-1</sup>(カルボニル基) と 1450cm<sup>-1</sup>(メチ レン基)の吸光度の比を使用した。

Lvら(2015、中国)はPPのダンベル(厚み4mm)を使い屋外暴露試験と加速試験の 両方の試験を行い、カルボニルインデックスを使って加速係数を求めた。屋外暴露試験 は中国の東西南北の6カ所で行い、加速試験は「ウェザーメーター+キセノンランプ、 水スプレーあり」の条件で行った。それによれば、暑い中国南部・海南島の Qionghai (瓊海市、平均気温 25.4℃)の加速係数が最小で 8.2、寒冷な北部 Hailar (ハイラル 区、平均気温-3.45℃)の加速係数が最高で 30 となっている。日本と気象条件が近い Qingdao (青島、平均気温 13.5℃、多湿)の加速係数は 16.4 であった。気温が高くな ると光酸化速度がかなり大きくなることがわかる。

- 43 -

飯塚ら(2016、日本)は、水分がポリプロピレンの光酸化を加速することを見出し た。PP サンプル(厚み 4 mm)をキセノンアークで照射し、間歇的に水スプレーをかけた。 スプレーありの場合は、なしの場合に比べ、カルボニルインデックス(CI)の増加速度 が約 2 倍で、吸水率も 40%増加した。分子鎖に侵入した水分がわずかな膨潤現象を生 み、分子間力が低下するためと推定している。

照射 500 時間のサンプルの熱分解温度 (Td)は 446℃であったものが 420℃に低下した。照射サンプルのシャルピー衝撃強度、破断伸びの低下は、水スプレーありのほうがなしに比べて大きかった。

以上のように温度が高いほうが、また水スプレーがあるほうが光酸化は進みやすい。

#### 3 耐候性試験サンプルの解析:解析方法と典型的データ

下記のような解析により、照射サンプルの特性データが得られる。

(1) 高温 GPC による分子量(分布)の測定

分子切断により分子量は低下する。高温 GPC により重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、分子量分布 (Mw/Mn)を求めることができる。

(2) FTIR によるカルボニルインデックス(CI)の測定

光酸化により PE ポリマー鎖に官能基(カルボニル基や水酸基など)が導入される。

カルボニル基のメチレン基に対する比率はカルボニルインデックス(CI)として光 酸化の指標によく使用される。カルボニル基には、ケトン基、カルボン酸基、エステル 基、ラクトン基が含まれる。

FTIR による CI の測定は簡便であり、また CI は分子量との相関が高いことから、高度な技術を必要とする高温 GPC による分子量測定の代わりに使用されることがある。

ここで注意すべきは CI の測定方法が統一されておらず、文献の数値を単純に比較で きないことである。方法の主な違いは、使用するメチレン基とカルボニル基の吸収波長、 吸収ピークの高さを使うか面積を使うか、吸収ピークのベースラインの取り方などである。

Gardette ら (2013、フランス) は、PE について、カルボニル基の 1700cm<sup>-1</sup>付近のブ ロードな (重なった) 吸収をピーク分離して、共役ケトン基 1695cm<sup>-1</sup>、カルボン酸基 1713 cm<sup>-1</sup> (モル吸光係数 680)、ケトン基 1720 cm<sup>-1</sup> (同 350)、エステル基 1735 cm<sup>-1</sup> (同 500)、過酸基 1765 cm<sup>-1</sup>、ラクトン基 1785 cm<sup>-1</sup> (同 720)と同定した。照射時間に比 例して各吸収は増加し、その勾配はエステル基>カルボン酸基>>ケトン基>ラクトン 基の順になっている。PE フィルム (厚み 約 100  $\mu$  m) を 300 時間 UV 照射したところ、 それぞれの濃度はエステル基 (0.025mol/1)、カルボン酸基(0.02 mol/1)、ケトン基 (0.008 mol/1)、ラクトン基(0.002 mol/1)であった。

熱分解 PE についても同様な官能基濃度の解析をしている。

Xiong ら(2017、中国)は、PP について気象条件の違う 4 カ所で自然環境下の暴露 試験を 4 年間行った。暴露サンプルを PALS<sup>12</sup>、FTIR、DSC、WAXD(広角 X 線回折)を用 いて経時的に解析した。FTIR ではカルボニル基、水酸基、ビニル基を解析した。カル ボニル基は 1000 時間までは暴露時間に比例して増加した。

カルボニル基については、ピーク分離によりカルボン酸基 1713 cm<sup>-1</sup>、ケトン基 1720 cm<sup>-1</sup>、エステル基 1735 cm<sup>-1</sup>、ラクトン基 1780 cm<sup>-1</sup>と同定した。PP 中の濃度はエステル 基>ケトン基>カルボン酸基>ラクトン基の順であった。

海南島の Qionghai (瓊海市:平均気温 25.4℃) で 1000 時間暴露すると、PP の結晶 融点は元の 167℃が 140℃まで低下し、一方、結晶化度は 46%から 59%まで増加した。

Satoto と渡辺 寧ら(1997、インドネシアと日本)は、異なる緯度の 2 地点で HDPE の 屋外暴露試験を行った。インドネシアの Bandung(北緯 7°、東経 108°)と日本のつく

- 45 -

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> positron annihilation lifetime spectroscopy (陽電子消滅寿命分光学)

ば(北緯 36°、東経 140°)の2カ所である。サンプルはトランスビニル基を有する日本 石油化学製 HDPEを使って作成した厚み 0.2 mmの縦横 40 x 15 mmのシートである。暴露サ ンプルのカルボニルインデックス (CI) は温度とよく相関し、太陽光エネルギーとは相 関が認められなかった。Bandung は年間を通して約 23℃であったが、つくばは月間平均 気温が冬は約 3℃、夏は約 25℃と大きく変化した。つくばの場合、CI 値の増分が気温 の変動に依存する(図 4、5)。



#### 図 4 1991 年 1 月~1994 年 12 月までの HDPE の

#### ルボニルインデックスの月間増分

○印:Bandung、□印:つくば

#### 図 5 異なる緯度での HDPE の暴露日カ

#### 数とカルボニルインデックスの関係

□印:つくば 夏、■印:つくば 冬 ○印:Bandung 乾季、●印:Bandung 雨季

図4、5の出典:Satoto,R,, Subowo,W., Yusiasih,R., Takane,Y., Watanabe,Y.(1997), Polymer Degradation Stability 56, 275-279。

Tocháček ら (2014、チェコ)は PP のホモポリマー、コポリマー、ブロックコポリマ ー (酸化防止剤 (BHT) と UV 吸収剤入り) について、UV (キセノン)照射加速試験と自然 暴露試験 (ブルノ (Brno) 試験場) を行った。サンプル形状は 0.5 mm厚の 10 x 40 mmの フィルムである。加速試験は 40、50、60、70℃の各温度で行い、カルボニルインデッ クス (CI) で追跡した。注目すべきは、この試験で CI 値が変化しない誘導期間が観察 されたことである。試験温度が高いと誘導期間は短くなる。

(3) DSC や X線回折による結晶融点と結晶化度の測定

PE や PP は光酸化すると、結晶融点は下がりブロードになり、結晶化度は上がるという共通の傾向を示す。光照射により、非晶部(特に結晶と結晶をつなぐタイ分子)が選択的に切断されるため、非晶部の分子移動が容易になり結晶化しやすくなるといわれる(図 6)。半面、結晶部分の完全性は低下し、凝集力は低下するため、結晶融点は下がりブロード化する。



図 6 分子切断による PE のモルフォロジー(結晶部と非晶部)の変化(イメージ) 出典:各種資料より旭リサーチセンター作成。

(4) 顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面の観察

光酸化によりクラック(割れ)やピット(孔)の発生、表面の粉化や表層のはがれ (delamination)が起こる。光酸化表面のモルフォロジーの一例を図7に示す。



図7 光酸化による表面モルフォロジー(イメージ) 左:クラック 右:ピット 出典:各種資料より旭リサーチセンター作成。

(5) 引張試験機による引張強度と破断伸度の測定

Naddeo ら (2004、イタリア) は、LLDPE の新製品 (Montel 社製 Spherilene®) を使った 130 $\mu$ m のフィルムを自然暴露し、FTIR と引張強度を測定した。5,000 時間までは カルボニルインデックス (CI) の増加はなく、光酸化に誘導期間があることがわかった

(Tocháčekら (2014、チェコ)は PP に光酸化の誘導期間があることを示した(46 頁)。

誘導期間を過ぎると、CI 値は増加する。7,300 時間(10 ヵ月)までは暴露前の引張 強度と破断伸度を維持していたが、8,800 時間(1 年)で破断伸度はゼロになった。

Ojeda ら (2011、ブラジル)は LLDPE (ブテンコポリマー、酸化防止剤入りの 80 $\mu$ m フィルム)、HDPE (酸化防止剤入りの 25 $\mu$ m フィルム)、PP (ホモポリマー、酸化防止剤 と UV 吸収剤入りの 70 $\mu$ m フィルム)と市販酸化型生分解性プラスチック (ブレンド物 (HDPE/LLDPE))の各フィルムについて、赤道直下で屋外暴露試験を実施した。

暴露によりカルボニルインデックス(CI)の上昇、分子量低下(表 1)、破断伸度の低下が認められた。PPが最も光酸化速度が大きかった。PPは3級炭素をもっているために化学構造的に不安定と彼らは解釈している。次に光酸化が速いのが HDPE で、LLDPEが最も光酸化速度が遅く、破断伸度の保持率が高かった。PPと HDPE は約50 日で破断伸度がゼロになったが、LLDPE は約280 日でゼロになった。

なお、高温多湿の赤道直下の暴露試験であり、光酸化速度は日本より速いと筆者は 推定する。

サンプルの種類/屋外暴露日数	0日	48日	161日	280日
LLDPE(酸化防止剤1%)	150, 000	109,000	na	47, 200
HDPE(酸化防止剤1%)	323, 000	77, 000	44, 600	31, 600
PP (酸化防止剤0.3%、UV吸収剤0.7%)	409,000	40, 500	21, 300	9880
酸化型生分解性プラスチック〔HDPE/LLDPE(ブレンド)〕	183,000	112,000	14,000	8300

表1 PE・PPの屋外暴露による重量平均分子量(Mw)の変化

出典: Ojeda, T., Freitas, A., Birck, K., Dalmolin, E., Jacques, R., Bento, F., Camargo, F. (2011), Polymer Degradation and Stability 96, 703–707。

#### 4 照射サンプルの厚み方向の不均一性

- 48 -

薄い PE フィルムに紫外線を照射すると光が透過し、フィルムの裏にも十分に紫外線 が届く。また光酸化反応に必要な酸素がフィルムの表裏から内部に十分に供給される。 その結果、フィルムの表面だけでなく、厚み方向も均一に光酸化される。そして、臨界 分子量以下に分子量が低下すると、フィルムはちょっと触るだけで全体が粉々になる。

一方、1 mm以上の厚いフィルム、シート、測定用のダンベル(試験片:厚み~4 mm)、 分厚い成形品になると、表面と内部の光酸化の進行度に差が出てくる。照射サンプルの 表面から厚さ(深さ)方向にカルボニルインデックス(CI)や重量平均分子量(Mw)を測 定すると、図8(イメージ)のような傾斜構造になる。

例えば、ダンベルの表面層がひどく光酸化していても、内部は光酸化していないこ とがある。この場合、引張強度や破断伸度はある程度維持される。表面層を切り出して 分子量を測定して、ダンベルの機械的強度を測って両者の相関を求めるのはあまり意味 がない。相関を求めるのならば、均一に光酸化する薄いフィルムで測定すべきであろう。

光酸化が進むと表面が白化し、一部ははがれて粉末や薄片になる。はがれると、新 たに露出した表面の光酸化が始まる。劣化で表面にクラックが入ると、内部にまで酸素 が供給されるので酸化が進む。



図 8 光照射時の 3 mm厚シートのカルボニルインデクス (CI) と Mw の分布 (イメージ) 出典: Cunliffeら(1982)とRabelloら (1984) の資料を基に旭リサーチセンターが作成した。

Cunliffe ら(1982 年、イギリス)は、3 mm厚の LDPE(安定剤なし)を加速試験 (CLIMATEST)で 310 時間照射したサンプルが両表面から深くなるにつれて CI 値が傾斜 的に減少し、中心部は CI 値が低く光酸化していないことを示した(図8(イメージ))。 このような厚み方向の CI 値のプロファイルが発現するのは、内部になるほど酸素の表 面からの拡散が律速になり光酸化反応の進行しにくいためと彼らは考えた。そして、酸 素の拡散速度理論を基にシミュレーションすることにより、理論値が実験値に一致する ことを示した。

Rabello ら (1984、イギリス) は、PP の射出成形サンプル(厚み 3 mm)を UV 照射した。
18 週間 UV 照射したサンプルの表面は重量平均分子量 (Mw) 1.25 万であったが、深さ
0.7 mm~2.3mm の中央部の Mw は 19~21 万であった(図 8 イメージ)。

表2に、UV 照射時間によるCIとMwの変化を示す。UV 照射しても分解が始まるまで に誘導期間があるため3週間目のCI 値とMwの変化が小さい。

UV照射時間		カルボニルインデックス	重量平均分子量
	週(日)	(CI)	Mw
	0 (0)	1.04	270000
	3(21)	1.9	223000
	6 (42)	5.5	71200
	9(63)	9.3	25500
	12 (84)	10. 9	20800
	18(126)	17.9	12500

表2 UV 照射時間による PP 照射物の CI と Mw の変化

注:カルボニルインデックス=1700-1800cm<sup>-1</sup>のカルボニルピークと2720 cm<sup>-1</sup>のメチレンピークの比 出典:Rabello, M. S., White, J. R. (1997), Polymer Degradation and Stability 56, 55-73。

渡辺 寧ら(1981、日本) はサンシャインウェザーメーター促進試験により PE シート(3mm)の厚さ方向の光酸化の状態を、表面から 0.05 ないし 0.1 mm間隔で深さ 0.5 mmまで調べた(図 9、10)。照射時間は、500、1,000、1,500, 2,000 時間である。解析項目は、 カルボニルインデックス (CI)、融点、比重、ビッカー硬度である。PE シートの極表面 (0~0.1 mm)が照射により大きく影響を受けていること、中央部は未照射サンプルと同じで光酸化していないことを示した。CIは 1715cm<sup>-1</sup>(カルボニル基)と 1475cm<sup>-1</sup>(メチレン基)の吸光度比を使用している。



Fig. 3. Change in carbonyl index at various depths in exposed polyethylene sheet as a function of exposure time. Depth:  $\bigcirc$ , 0–0.1;  $\triangle$ , 0.1–0.2;  $\Box$ , 0.2–0.3;  $\bigtriangledown$ , 0.3–0.4;  $\diamond$ . 0.4–0.5 mm.



Fig. 4. Plot of carbonyl index against depth in exposed polyethylene sheet. Exposure time:  $\bigcirc$ , 2000;  $\triangle$ , 1500;  $\Box$ , 1000;  $\bigtriangledown$ , 500 h.

図 9 照射された PE シートの各深さにおける 図 10 照射時間別の照射 PE の深さ方向の カルボニルインデックスの照射時間による変化 カルボニルインデックスの変化

出典:渡辺 寧、代田 忠、石博 芳直(1981)、高分子論文集 38、535-540。

Gulmine ら (2003 年、ブラジル)は、サンシャインウェザーメーター (WOM) で 400 時 間照射した LDPE サンプル (厚さ 100  $\mu$  m)の断面の分析を行った。表面はカルボニルイン デックス (CI) が 0.7 であったが、深さ 0.2  $\mu$  m では 0.4 に下がり、深さ 10  $\mu$  m では 0.12 まで下がって、深さ 50  $\mu$  m は 0.1 であった。また、カルボニル基のピーク分離を 行い、カルボン酸基 1700 (1713) cm<sup>-1</sup>. ケトン基 1714 (1720) cm<sup>-1</sup>、エステル基 1733 (1735) cm<sup>-1</sup>、ラクトン基 1780 (1785) cm<sup>-1</sup> と同定した。カッコ内は 45 頁の Gardette ら (2013) の同定であるが、同定波長が若干異なる。

また、HDPE、LDPE、LLDPE(いずれもフェノール系、リン系安定剤を含む 100μm のフ ィルム)の WOM 加速試験を行い、総合的な評価を行っている。照射による CI 値の増加の 傾向は LDPE>LLDPE>HDPE であった。照射により、3 種の PE の密度と硬度が増加した。 また、SEM(走査型電顕)で測定した光酸化による表面劣化(クラックなど)の写真が 掲載されている。この写真はよく引用される。

#### 5 プラスチックのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性

海洋プラスチックごみを減らす有力な手段として、マテリアルリサイクルが重要な手 段として注目されている。しかし、使用済みプラスチックは物性がバージンプラスチッ クに比べ劣ることが多くリサイク普及のネックの1つとなっている。

この問題を克服すべく、東ソー分析センターの高取 永一氏と福岡大学八尾 滋教授 らはプラスチックのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性についての研究に 取り組んでいる。東ソー分析センターより提供いただいた資料集の文献リストを次頁に 添付した。

## プラスチックスのマテリアルリサイクル資料集

## 総説

[1] 高取 永一; "プラスチックスのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性", 日本ゴム協会誌, 87, 441-446 (2014)

## リサイクル PP とバージン PP の比較分析

[2] S.Yao, A.Tominaga, Y.Fujikawa, H.Sekiguchi, E.Takatori;
"Inner Structure and Mechanical Properties of Recycled Polypropylene",
日本レオロジー学会誌, 41(3), 173 - 178 (2013)

[3] 八尾 滋, 冨永 亜矢, 関口 博史, 高取 永一; "リサイクルポリマーブレンド系の UV 劣化特性について", 日本レオロジー学会誌, **42**, 61-64 (2014)

 [4] 冨永 亜矢, 関口 博史, 中野 涼子, 八尾 滋, 高取 永一;
 "プレコンシューマーリサイクルポリプロピレンの高度再生技術", 高分子論文集, 70, 712-721 (2013)

## 市販リサイクルPP製品の検討

[5] 高取 永一, 八尾 滋, 志村 尚俊 "再生ポリプロピレン製品のUV劣化特性と分子量", 日本レオロジー学会誌, 44, 55-60 (2016)

## リサイクル高密度ポリエチレンの物性

## ~PETボトルキャップ用HDPE~

[6] 高取 永一, 志村 尚俊, 八尾 滋, 進藤 善夫; "リサイクル高密度ポリエチレンの材料特性の平均分子量依存性", 日本レオロジー学会誌, 42, 39-43 (2014)

[7] 高取 永一,志村 尚俊,安達 孝幸,八尾 滋,進藤 善夫;
"リサイクル高密度ポリエチレンの引張特性,モルフォロジー及びレオロジー特性", 日本レオロジー学会誌,42,45-49 (2014)

#### 参考資料

 [8] 高取 永一,志村 尚俊,山本 武志;
 "工業用ポリエチレンの材料物性の分子量分布依存性", 日本レオロジー学会誌,36,175-180 (2008)

## 参考文献

(1) 府川 伊三郎 ARCリポート:

「海洋プラスチックごみとマイクロプラスチック(上)」 2017 年 11 月 http://www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/1019.pdf 「マイクロプラスチック:海洋プラスチックごみとマイクロプラスチック(下)」 2017 年 12 月 http://www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/1020.pdf

- (2) 2015年版 GESAMP Reports and Studies No. 90, SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: A GLOBAL ASSESSMENT http://www.gesamp.org/data/gesamp/files/media/Publications/Reports\_and\_stud ies\_90/gallery\_2230/object\_2500\_large.pdf
- (3) 2016年版 GESAMP Reports and Studies No.93 SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: PART 2 OF A GLOBAL ASSESSMENT http://www.gesamp.org/data/gesamp/files/file\_element/0c50c023936f7ffd16506b e330b43c56/rs93e.pdf
- (4) UNEP (2016). Marine plastic debris and microplastics Global lessons and research to inspire action and guide policy change.
   https://wedocs.unep.org/rest/bitstreams/11700/retrieve

## 引用文献

・飯塚 智則、大武 義人、田中 敬二(2016)、水分がポリプロピレンの光劣化に及ぼす 影響、「材料」 65、812-817

・海老沢 文博、星野 光利、佐藤 行彦(1979)、 分子量および分子量分布からみたポリ エチレンの紫外線劣化、高分子論文集 36(12)、791~795

・角岡 正弘(1995)、高分子劣化のメカニズム、日本ゴム協会誌 68,274-283

・柴田 勝、河合 富佐子、横山 茂雄、前田 正太郎、多田 啓司、林 静恵(2001)、鉄錯 体添加による光酸化促進ポリオレフィン樹脂被覆肥料の溶出特性と皮膜の生分解性、日 本土壌肥料学雑誌 第72巻、729-737 ・森北 浩通、田中 伸幸、畑 千登、高木 光司(2010)、カルボニル基分布によるポリエ チレンの寿命予測、パナソニック電工技報 Vol.58、No.1、58-63

・渡辺 寧、代田 忠、石博 芳直(1981)、促進暴露によるポリエチレンシートの厚さ方
 向の劣化、高分子論文集 38、535-540

• Andrady, A. L. (2017), The plastic in microplastics: A review, Marine Pollution Bulletin 119, 12-22.

• Beer, S., Garm, A., Huwer, B., Dierking, J., Nielsen, T.G. (2017), No increase in marine microplastic concentration over the last three decades-A case study from the Baltic Sea, Science of the Total Environment in press

• Brandon J., Goldstein M., Ohman M.D. (2016), Long-term aging and degradation of microplastic particles:Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns, Marine Pollution Bulletin 110, 299-308.

• Cincinelli, A., Scopetani, C., Chelazzi, D., Lombardini, E., Martellini, T., Katsoyiannis, A., Fossi, M.C., Corsolini, S. (2017), Microplastic in surface waters of Ross Sea (Antarctia):Occurrence, distribution and characterization by FTIR, Chemosphere 175, 391-400

• Cooper, D. A., Corcoran P. L. (2010), Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii, Marine Pollution Bulletin 60, 650-654

Cózar, A., Echevarria, F., Gonzalez-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernandez-Leon, S., Palma, A. T., Navarro, S., Garcia-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernandez-de-Puelles, M. L., Duarte, C. M. (2014), Plastic debris in the open ocean, Proceedings of the National Academy of Sciences, 111, 10239-10244.
Cunliffe, A. V., Davis, A. (1982), Photo-oxidation of thick polymer samples— Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefines, Polymer Degradation and Stability 4, 17-37

• Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C. (2015), Microplastics in

fresh water systems, Water Research 75, 63-82

• Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Gaigani, F., Ryan, P. G., Reisser, J. (2014). Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. PLoS ONE, 9(12).

• Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J., Janecska, T., Foldes, E., Pukanszky, B., Therias, S. (2013), Photo-and thermal-oxidation of polyethylene:Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, Polymer Degradation and Stability 98, 2383-2390

• Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Hesie, H. M., Akeelrud, L. (2003), Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, Polymer degradation and Stability 79, 385-397

• Halle, A., Ladirat, L., Martignac, M., Mingotaud, A.F., Boyron, O., Perez, E. (2017), To what extent are microplastics from the open ocean weathered? Environmental Pollution 227, 167-174.

• Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., Svendsen, C. (2017), Microplastics in freshwater and terrestrial environments, Science of the Total Environment 586, 127-141

• Khraishi, N., Al-Robaidi. A. (1991), Effect of weathering on UV-Stabilized Low Density Polyethylene Films(LDPE) for a Multilayer Greenhouse Cover, Polymer degradation and Stability 32, 105-114

• Lambert, S., Wagner, M. (2016), Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers, Chemosphere 161, 510-517

• Law, K. L., Moret-Ferguson, S., Maximenko, N. A., Proskurowski, G., Peacock, E. E., Hafner, J., Reddy, C. M. (2010), Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre, Science, 329 (5996). 1185-1188.

· Law, K.L., Moret-Ferguson, S.E., Goodwin, D.S., Zettler, E.R., De Force, E.,

Kukulka, T., Proskurowski, G. (2014), Distribution of Surface Plastic Debris in the Eastern Pacific Ocean from an 11-Year Data Set,

Environmental Science & Technology, 48 (9). 4732-4738.

• Lu, X., Ishikawa, N., Brown, N. (1996), The critical molecular weight for resisting slow crack growth in a polyethylene, Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics 34, 19, 1809-1813

• Lv, Y., Huang, Y., Yang, J., Kong, M., Yang, H., Zhao. J., Li, G. (2015), Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study, Polymer Degradation and Stability 112, 145-159.

Naddeo, C., Guadagno, L., Vittoria, V. (2004), Photooxidation of spherilene
linear low-density polyethylene films subjected to environmental weathering. 1.
Changes in mechanical properties, Polymer Degradation and Stability 85, 10091013.

• Ojeda, T., Freitas, A., Birck, K., Dalmolin, E., Jacques, R., Bento, F., Camargo, F. (2011), Degradability of linear polyolefins under natural weathering, Polymer Degradation and Stability 96, 703-707.

• Pegram, J.E., Andrady A.L. (1989), Outdoor Weathering of selected Polymeric Materials under Marine Exposure Conditions, Polymer Degradation and Stability 26, 333-345.

• Rabello, M. S., White, J. R. (1997), The role of physical structure and morphology in the photodegradation behavior of polypropylene, Polymer Degradation and Stability 56, 55-73

• Satoto, R., Subowo, W., Yusiasih, R., Takane, Y., Watanabe, Y., Hatakeyama, T. (1997), Weathering of high-density polyethylene in different latitudes, Polymer Degradation Stability 56, 275-279

• Scott, G. (1989), Degradable plastics come of age, Polymer News 14, 169-176

• Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko. N., Hardesty. B.D.,

Fancker, J. A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F., Law, K. L. (2015), A global inventory of small floating plastic debris, Environmental Research Letters 10, 124006

• Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., Russell, A. E. (2004), Lost at sea: where is all the plastic? Science, 304 (5672). 838-838.

• Tocháček, J., Vrátníčková, Z. (2014), Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. Polymer Testing 36, 82-87.

• Wagner, M., Lambert, S. (2017,) Freshwater Microplastics, SpringerOpen

• Wiles, D. M., Scott, G. (2006), Polyolefins with controlled environmental

degradability, Polymer Degradation and Stability 9191, 1581-1592

• Woodall, L. C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G. L. J., Coppock, R.,

Sleight, V., Calafat, A., Rogers, A.D., Narayanaswamy, B.E., Thompson, R.C. (2014), The deep sea is a major sink for microplastic debris,

Royal Society Open Science, vol.1, issue 4, 140317.

• Xiong, J., Liao, X., Zhu, J., An. Z., Yang, Q., Huang, Y., Li, G. (2017), Natural weathering mechanism of isotatic polypropylene under different outdoor climates in China, Polymer Degradation and Stability 146, 212-222.

• Ye, S., Andrady, A.L. (1991), Fouling of Floating Plastic Debris Under Biscayne Bay Exposure Conditions, Marine Pollution Bulletin 22, 608-613

- 58 -

<本リポートのキーワード>

浮遊マイクロプラスチック、ナノプラスチック、海洋プラスチックごみ問題、生分 解性プラスチック、ポリエチレン、ポリプロピレン、光酸化と分子量、耐候性試験

(注)本リポートは、ARC のホームページ(<u>https://www.asahi-kasei.co.jp/arc/</u>)から 検索できます。

> このリポートの担当 シニアリサーチャー 府川 伊三郎 お問い合わせ先 03-3296-5056 E-mail <u>fukawa.if@om.asahi-kasei.co.jp</u>