SPECIAL ISSUE

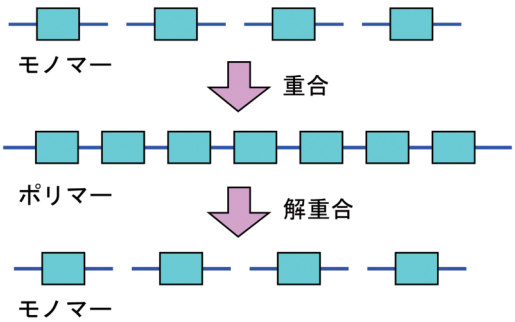
光でばらばらに分解するプラスチック

東京理科大学 理学部第二部 化学科 教授 佐々木 健夫（ささき たけお）

1 はじめに

プラスチックと聞くと，どんな印象を受けますか？つるつるでカラフルで軽くて丈夫で安く，いろいろな用途に使えて便利だが，環境に悪い．そんなイメージがあるかもしれません．私たちの身の回りにはプラスチック製品があふれています．プラスチック製品が大量生産されるようになってからまだ120年くらいしか経っていませんが，プラスチック製品無しの生活など考えられません．しかし，プラスチックは木や紙と違って分解されにくいので，ゴミになった場合いつまでも残り続けます．風雨や太陽の光では完全には分解せず，細かなマイクロプラスチックとして海中を漂い，魚の体内に取り込まれたりすることが指摘されています．プラスチックは高分子（ポリマー）を主成分とする材料です．ポリマーは単量体（モノマー）が化学結合で連なってできる紐のように長い分子です【図1】．

ポリマーについては高校化学でもかなり詳しく取り扱われています．モノマーは反応できる部分を複数持っています．モノマーが次々に結合してポリマーになるために様々な化学結合が用いられます．エステル結合，アミド結合，ウレタン結合，共有結合などです．モノマーがポリマーになる重合反応は基本的に可逆的な反応で，ポリマーがモノマーに戻る解重合反応も起こります．普通の条件ではモノマーがポリマーになる重合反応が優先しておこるので，ポリマーが生成していきますが，温度が高くなるとポリマーがモノマーへ戻る解重合反応も顕著になります．重合反応（成長）の速度と解重合反応（分解）の速度が等しくなる温度のことを天井温度と呼びます．天井温度より高い温度では解重合反応が優先的に起こります．プラスチックとして使われるポリマーの天井温度は室温よりずっと高いので，室温では分解せずに安定して使用することができます．この天井温度はポリマーの分子構造によって決まります．もし，ポリマーの分子構造が化学反応によって変化すれば，天井温度も変化します．もともと天井温度が高いポリマーが化学反応をすることで，その天井温度がぐっと低くなるのであれば，その高分子はその化学反応と少しの加熱によって分解させることができます．化学反応をするような仕掛けをポリマー中に入れておいて，そのポリマーに光や熱などの刺激を与えて反応させれば，その後少し加熱することで解重合してモノマーに戻ってしまうポリマーが作れます．ポリマーがモノマーに戻れば，さまざまな性質が変化します．例えば固いポリマーがぐにゃぐにゃになったり，水や有機溶媒に溶けないポリマーが溶けるようになったり，ポリマーが揮発して消えてしまったり，いろいろな変化を生じさせることができます．

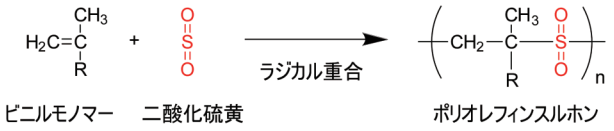


【図1】 モノマーの重合とポリマーの解重合

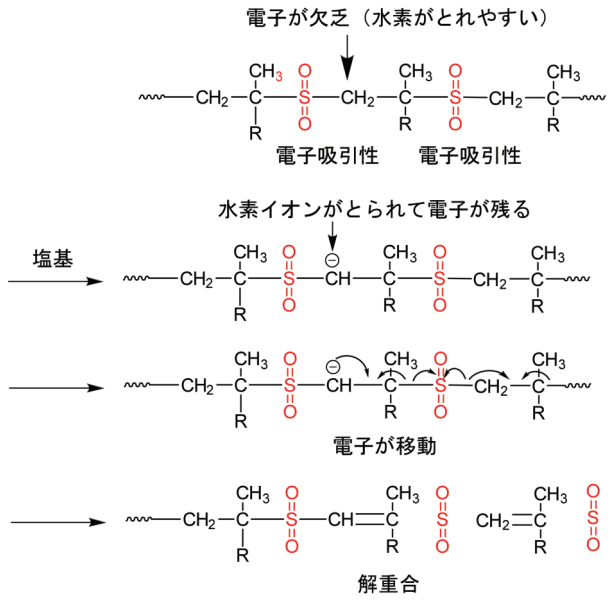
2 解重合性ポリマー

筆者らの研究グループは，ポリオレフィンスルホンというポリマーを用い，紫外線の照射と加熱によってモノマーに解重合するプラスチックの開発を行っています．ポリオレフィンスルホンはビニル基（>C=C<）を持つモノマーと二酸化硫黄（SO_2）の共重合体です．【図2】のように，ビニルモノマーと二酸化硫黄が交互に結合した構造になっています．

スルホニル基（−SO_2−）は電子を引き付ける性質（電子求引性）が強いので，結合している炭素の電子を



【図 2】 ポリオレフィンスルホン



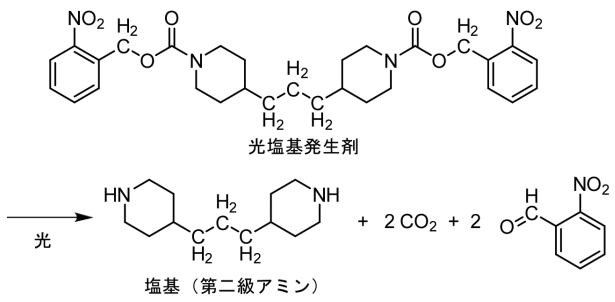
【図 3】 ポリオレフィンスルホンの解重合

スルホニル基に引き寄せます．そうすると，メチレン基（−CH_2−）の電子密度が低下し，炭素と水素の結合が弱くなります．そのため，この水素はアミンなどの塩基によって簡単に引き抜かれます．水素イオンとして引き抜かれるので，ポリマーには電子が残ります．この電子がスルホニル基に引かれて移動することで，【図 3】に示すようにポリマーはモノマーに解重合していきます．

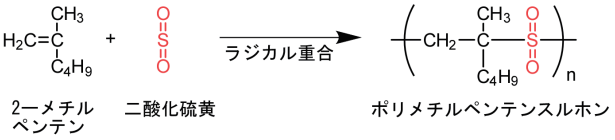
解重合の結果，ポリマーはビニルモノマーと二酸化硫黄になるのですが，二酸化硫黄の沸点は−10℃ なので，気体として蒸発してしまい，ビニルモノマーだけが残ります．重合反応と解重合反応は平衡反応ですが，モノマー成分である二酸化硫黄が系から抜けてしまうので，この反応は分解反応のほうに一方的に進みます．その結果，ポリマーはばらばらのモノマーに変化してしまうのです．

❸ 光解重合性ポリマー

ポリオレフィンスルホンは塩基と反応すればモノマーに戻ってしまいますが，この解重合反応を光の照射で引き起こすにはどうしたらいいでしょう？光塩基発



【図 4】 光塩基発生剤



【図 5】 ポリメチルペンテンスルホン

生剤と呼ばれる化合物があります．これは紫外線を吸収すると塩基を発生する化合物です【図 4】．

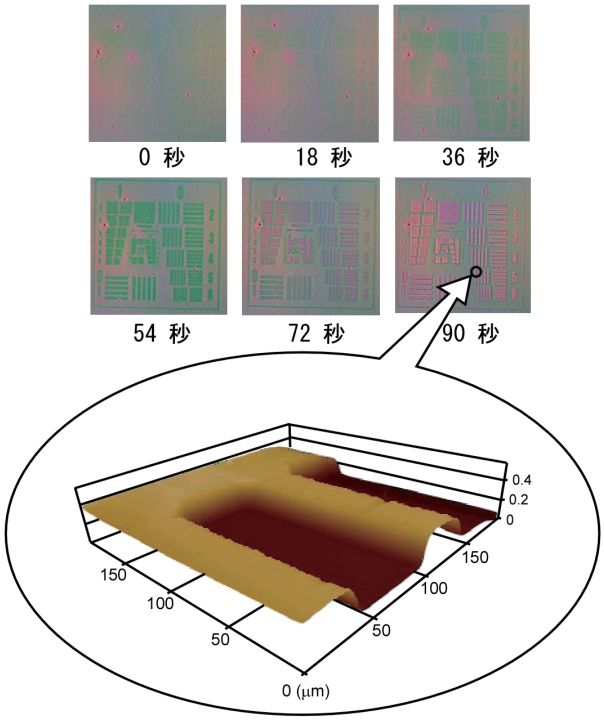
この光塩基発生剤をポリオレフィンスルホンに混ぜ込んでフィルムにします．このフィルムに紫外線を照射して 100℃ に加熱するとポリマーが解重合を起こし，紫外線を当てた部分だけが分解します．沸点の低いビニルモノマーと二硫化炭素を重合させたポリオレフィンスルホンに光塩基発生剤を混合したものを用いると面白いことができます．例えば沸点が 61℃ の 2-メチルペンテンをビニルモノマーに用いてみましょう【図 5】．

これらを共重合したものをフィルムにします．このフィルムに紫外線を当ててから 100℃ に加熱すると，紫外線を当てた部分だけが揮発して無くなってしまいます．室温で，フォトマスク（図形を描いた透明な板）を通した紫外線をフィルムに照射しても，見た目上は何も起こりません．しかし，フィルムの内部では紫外線が当たった部分だけ塩基が発生しています．このフィルムを加熱すると，塩基がある部分だけ解重合反応が起こって，フィルムがどんどん蒸発し，図形が浮かび上がってきます【図 6】．

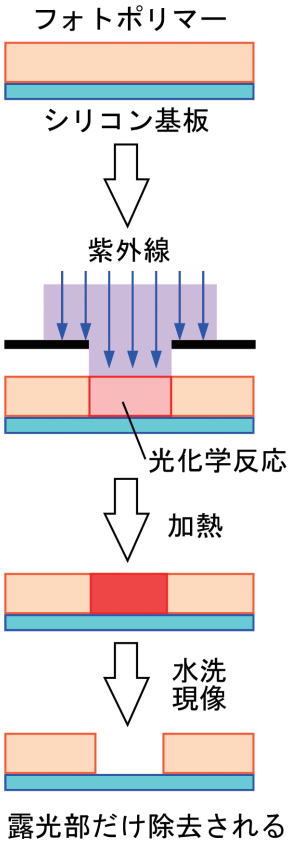
コンピューターの CPU やメモリーを製造するときにフォトポリマーが用いられます【図 7】が，これは紫外線が当たった部分が水に溶けるようになるポリマーです．このフォトポリマーをシリコン板の表面に塗っておきます．そして，電子回路を縮小して紫外線でフォトポリマーのフィルムに照射してから水で洗う

と，肉眼では見えないほど細かな電子回路のプリントパターンがシリコン板の表面に形成されます．これに様々な処理をすることでCPUやメモリーが作られています．沸点の低いビニルモノマーを用いたポリオレフィンスルホンでは，水で洗うことをしなくても，加熱するだけで紫外線が当たった部分が揮発して回路パターンを形成することができます．

ただし，ポリオレフィンスルホンの解重合を使った場合，解重合がどんどん進行してしまうため，あまり細かなパターンを形成することはできません．



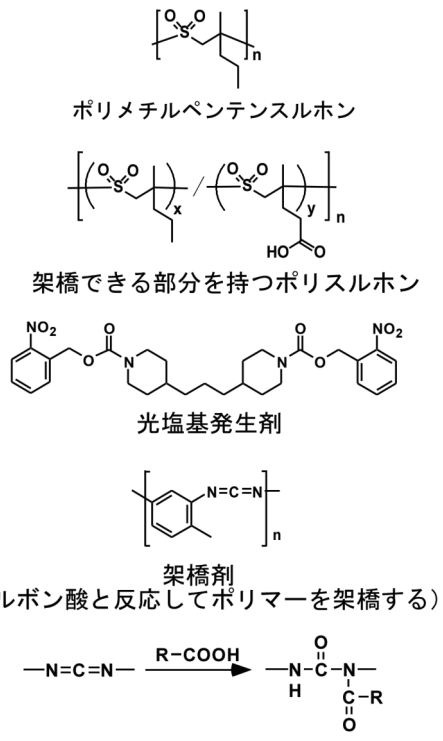
【図 6】 ポリメチルペンテンスルホンに紫外線を照射してから加熱



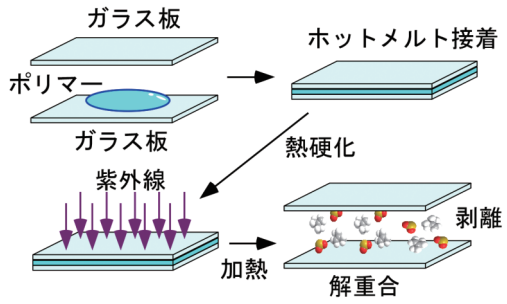
【図 7】 フォトポリマー

4 光解体性接着剤

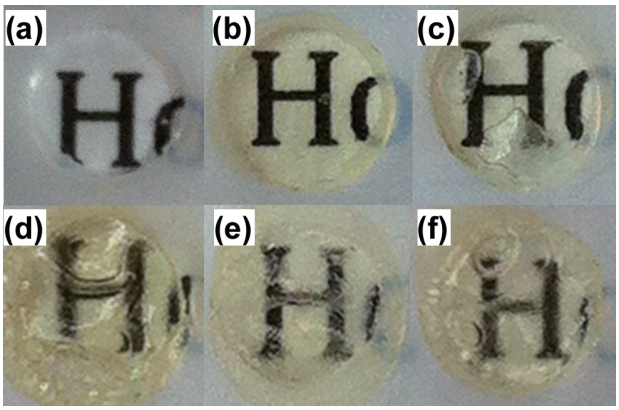
このポリオレフィンスルホンを接着剤に用いたらどうなるでしょう？ポリオレフィンスルホンはスルホニル基を持っているために高い極性を持ち，ガラスとよく馴染みます．そのため，ガラス板をくっつけるための接着剤に向いています．2-メチルペンテンと二酸化硫黄を共重合したポリオレフィンスルホンを架橋反応できるようにしたものに，光塩基発生剤と架橋剤を混合したものを用いて2枚のガラス板を接着します【図 8】．架橋反応とは，ポリマーどうしを結合させることです．これによってポリマーは不溶不融の丈夫な網目状の構造になり，加熱したり有機溶剤をかけたりしても溶けたりしなくなります．このような接着剤を熱硬化性接着剤といいます．まずポリオレフィンスルホン混合物を120℃に加熱して溶融し，それをガラス



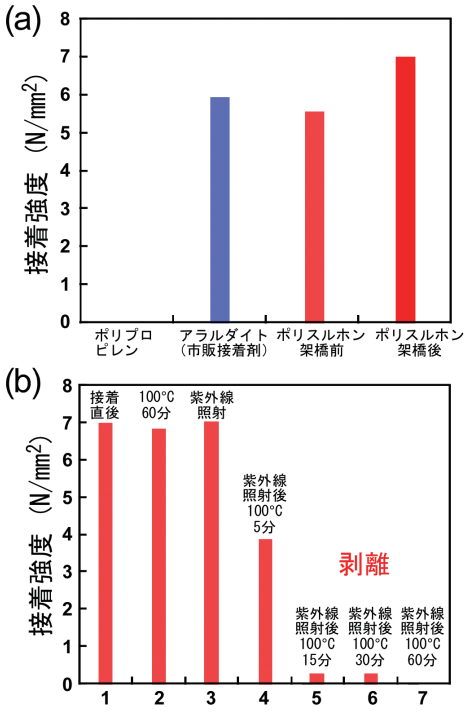
【図 8】 ポリスルホン熱硬化性接着剤



【図 9】 光解体性接着剤



【図 10】 接着したガラス板に光を照射して加熱
(a)光照射前 (b)光照射後 (c)光照射後に 100℃ に加熱して 5 分 (d)100℃ で 15 分 (e)100℃ で 30 分 (f)100℃ で 30 分



【図 11】 光照射と加熱による接着力の変化
(a)ポリプロピレン，アラルダイト，ポリスルホン熱硬化性接着剤での接着力の比較．(b)ガラス板を接着後の光照射と加熱に伴う接着力の変化．

板ではさんでしばらく加熱を続けて架橋反応を起こさせてから室温まで冷却して接着します（ホットメルト接着）．架橋体は丈夫なので，強力に接着することができます．市販の熱硬化性接着剤であるエポキシ接着剤と比較しても非常に強力にガラス板を接着できます．紫外線を照射しないままで 100℃ に加熱しても接着力は低下しません．しかし，紫外線を照射してから 100℃に加熱すると接着力はどんどん低下し，2 枚のガラス板は剥離してしまいます【図 9】．

接着した部分を観察してみると，まず，紫外線照射によって黄色く色づきます【図 10】．これは光塩基発生剤が光化学反応を起こして塩基を発生したためです．そして温度を上げると泡が発生します．

解重合反応によって沸点−10℃ の二酸化硫黄と沸点 61℃ の 2-メチルペンテンが発生するためです．ガラス板を接着していたポリマーがばらばらになってしまうため，もはや接着力を維持することができません．しかもガスが発生するため，接着力は急速に低下し，ガラス板は剥離します【図 11】．

このように，強力に接着した後で何らかの刺激によって剥離させることができる接着剤を解体性接着剤といいます．製品の加工や組み立てをする時の一時的な仮止めなどに用いれば便利でしょう．

5 おわりに

以上，本稿では，光照射によってばらばらになるポリマーを紹介しました．光で分解するポリマーは近年盛んに研究されており，ポリオレフィンスルホン以外に様々なポリマーが報告されています．光分解性ポリマー，特に光解重合性ポリマーは分解生成物がポリマーの原料であるモノマーですので，再利用が可能です．強力な接着剤はこれまでに多数開発されていますが，解体性接着剤はまだそれほど多くありません．つけたいときには強力にくっつき，とりたいときにはぱっととれる，そんな便利な接着剤がこれから生まれてくることでしょう．

参考文献

佐々木健夫著：「ゼロからの最速理解 プラスチック材料化学」（コロナ社），2021 年