

令和5年度 卒業論文

紫外線照射と力学刺激印加されたポリプロピレンの  
マイクロプラスチックのサイズ分布

名古屋大学 工学部 物理工学科  
増淵研究室  
082020442 晴枝和也

# 要旨

海洋環境に流れ出たポリプロピレンをはじめとする樹脂材料は、海上で微細化しマイクロプラスチック（MP）となる。その微細化は紫外線による劣化作用を受けて脆化した表面を削り取るような海洋力学刺激によって引き起こされる。しかし、生成する MP の特徴（サイズ、形状、生成量など）は材料特性や生成環境といった条件に左右され学術的にもその知見は未だ十分に整理されていない。そこで本研究ではアイソタクチックポリプロピレンを対象に、紫外線照射時間と力学刺激印加時間が生成する MP の形状・サイズ分布に与える影響を調べることを目的とした。

ポリプロピレンフィルムに紫外線照射した後、水中攪拌により力学刺激を印加することにより MP を生成した。生成 MP を光学顕微鏡で観察し画像解析することにより形状・サイズ分布を調べた。その結果、紫外線照射時間が 10h と 20h 以上で生成する MP の形状やサイズ分布に変化が見られ、光学顕微鏡観察よりフィルム表面の亀裂の有無が大きな影響を与えていることがわかった。また、MP サイズ分布は力学刺激印加時間が 24h ではべき的分布になり、168h では指数的分布になった。この結果はフィルムから剥離して生成したマイクロプラスチックが力学刺激により再微細化することを表しており、べき的分布はフィルムからの剥離、指数的分布は再微細化の物理が関係していると考えられた。

# 目次

要旨	1
第 1 章 序論	4
1.1 マイクロプラスチックと地球環境	4
1.2 マイクロプラスチックの分類	4
1.3 マイクロプラスチックの生成過程	5
1.4 マイクロプラスチック生成と影響因子	8
1.5 本研究の目的	8
第 2 章 実験方法	9
2.1 マイクロプラスチック生成実験	9
2.1.1 試料作成	9
2.1.2 光化学劣化	10
2.1.3 力学刺激	11
2.1.4 乾燥	12
2.1.5 光学顕微鏡による MP のサイズ・数測定	12
2.2 紫外線照射による物理化学的特性変化	13
2.2.1 吸収スペクトル測定	13
測定用試料準備	13
FTIR 測定	14
UV-Vis 測定	14
2.2.2 ポリプロピレンの融点測定	15
測定用試料準備	15
DSC 測定	16
第 3 章 マイクロプラスチックの形状とサイズ分布	17
3.1 紫外線照射時間とマイクロプラスチックの関係	17
3.2 力学刺激とマイクロプラスチックの関係	19
3.2.1 攪拌時間領域とサイズ分布	19
3.2.2 攪拌時間とサイズ分布	20
第 4 章 物理化学的特性変化と考察	22
4.1 吸収スペクトル変化	22

目次	3
4.2 融点変化 . . . . .	23
4.3 紫外線の積算エネルギーの計算 . . . . .	24
4.4 マイクロプラスチック起源と形状変化の考察 . . . . .	26
MP 起源 . . . . .	26
MP サイズ分布 . . . . .	27
MP 剥離過程 . . . . .	27
4.5 物理化学特性変化の考察 . . . . .	27
結言	29
謝辞	30
参考文献	31

# 第1章

## 序論

### 1.1 マイクロプラスチックと地球環境

マイクロプラスチックとは5mm以下のプラスチックと定義されており、近年このマイクロプラスチックが地球環境に与える悪影響について注目が集まっている。マイクロプラスチックの多くはペットボトルや食品の包装など、私たちが生活で当たり前のよう使用するものから生み出される。現在使用されるプラスチックのうち約30%が適切に処分されずに自然界に放出されており [1]、河川を通り海に出たプラスチックは、紫外線による劣化や波に揉まれることによりマイクロプラスチックとなる。マイクロプラスチックはその大きさが重要である。例えば、海洋生物はマイクロプラスチックを体内に取り込んでしまう事例が報告されている [2]。そのマイクロプラスチックの起源である樹脂は親油性であることが多く、有害な化学物質を吸着しやすい [3]。吸着量は表面積が大きいほど多いことから、サイズが小さくなるほど体内に取り込んだ時の悪影響が大きい。さらに、海洋清掃においては技術的にmm以下のプラスチックは回収困難であり、近年はマイクロプラスチックよりさらに小さいナノプラスチックの存在が確認されている [4, 5]。このように海に多く存在すると考えられていたマイクロプラスチックは、近年大気や極地、淡水、陸など世界中の至る所で発見されており [5, 6, 7, 8, 9, 10]、さらなる危機感が持たれている [4]。以上のことから世界中でマイクロプラスチックをこれ以上増やさないための対応が急がれている。

### 1.2 マイクロプラスチックの分類

マイクロプラスチックには2008年開催のアメリカ海洋大気庁の国際ワークショップで定められた”5mm以下のプラスチック”という定義が存在するが、研究が進むにつれてその分類のみでは不正確な部分が出てきている。現在のところサイズによる明確な分類基準は存在していない。そのため本研究では以下のように定める。1 $\mu\text{m}$ 以下をナノプラスチック (NP)、1 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ をマイクロプラスチック (MP)、100 $\mu\text{m}$ ~5mmをサブミリプラスチック (mmMP)、5mm以上をメソプラスチック (MSP) とする。図1.1にプラスチックのサイズ区分を示す。MPとmmMPは以下に示す起源に従って分類している。

マイクロプラスチックは起源により2つの種類に分けられる [3]。1つ目は1次マイクロプラスチックで生産段階でマイクロプラスチックに分類される大きさのプラスチックである。例えば化粧品の角質除去材、工業用研磨剤、ペレットなどが挙げられる [11, 12]。2つ目は2次マイクロプラスチックで、ペットボトルなどメソプラスチックが破片化してマイクロプラスチックに分類される大きさになったプラスチックである。

2次マイクロプラスチックはさらに2種類に分類できる。1つ目はメソプラスチックが割れるなどして

生成する mmMP、2つ目はプラスチックの表面が摩擦などによって剥離して生成する MP・NP である。MP・NP は1次マイクロプラスチック、2次マイクロプラスチックの mmMP の両方から生成される可能性がある。

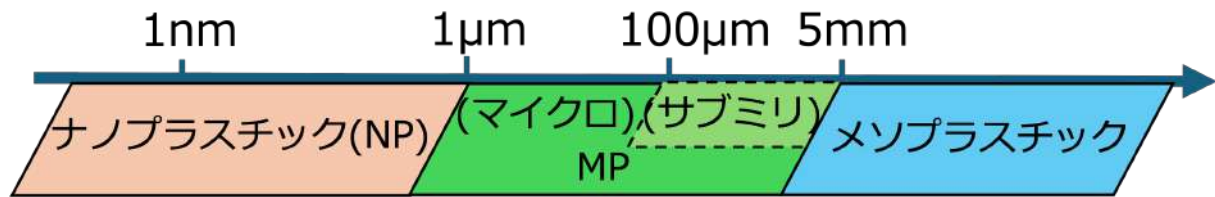


図 1.1: プラスチックのサイズ区分

### 1.3 マイクロプラスチックの生成過程

マイクロプラスチックの主な生成場所は海岸やその周辺の海である。その海では、プラスチックの化学分解から始まり、亀裂の発生、力学刺激による亀裂の成長と破壊と進行しマイクロプラスチックが生成する [13]。この生成過程で重要な要素は2つあり、紫外線照射による光化学分解と、波や海流の剪断力による力学刺激である。

プラスチックは自然環境下で様々な分解反応が進行する。例えば、太陽光に含まれる紫外線による光化学分解、微生物による生分解、熱酸分解、高温環境下での熱分解、加水分解などである [3]。これら分解の中でもマイクロプラスチック生成において支配的な分解は紫外線照射による光化学分解である [3]。この分解は自然環境で主に海岸に打ち上げられたプラスチックで進行する。太陽光に含まれる紫外線によるエネルギー投入により自動酸化反応が進行する [14, 15]。図 1.2 に自動酸化反応の図を示す。自動酸化反応とは、紫外線照射などが起因となって化学反応が起きやすい不安定な状態な分子であるラジカルを生成し、ラジカルを介して連鎖的に酸化反応が進行する反応である。自動酸化反応の起点は紫外線照射などによるアルキルラジカル ( $R\cdot$ ) の生成である。 $R\cdot$  は酸素と反応してペルオキシラジカル ( $POO\cdot$ ) となった後、主鎖から水素を奪いヒドロペルオキシド ( $ROOH$ ) を生成する。 $ROOH$  はアルコキシラジカル ( $RO\cdot$ ) に分解し、主鎖切断 ( $\beta$  切断) によりカルボニル基 ( $C=O$ ) をもつ分子と  $R\cdot$  を生成する。以降はこの反応が繰り返し進行する [16]。以上のように紫外線を照射するとプラスチックの主鎖切断が起きる。また、カルボニル基  $C=O$ 、ヒドロキシ基  $OH$  が形成され、疎水性のプラスチックの親水性が向上することにより、MP の凝集状態を変化させるなどの影響を与える [17, 18]。

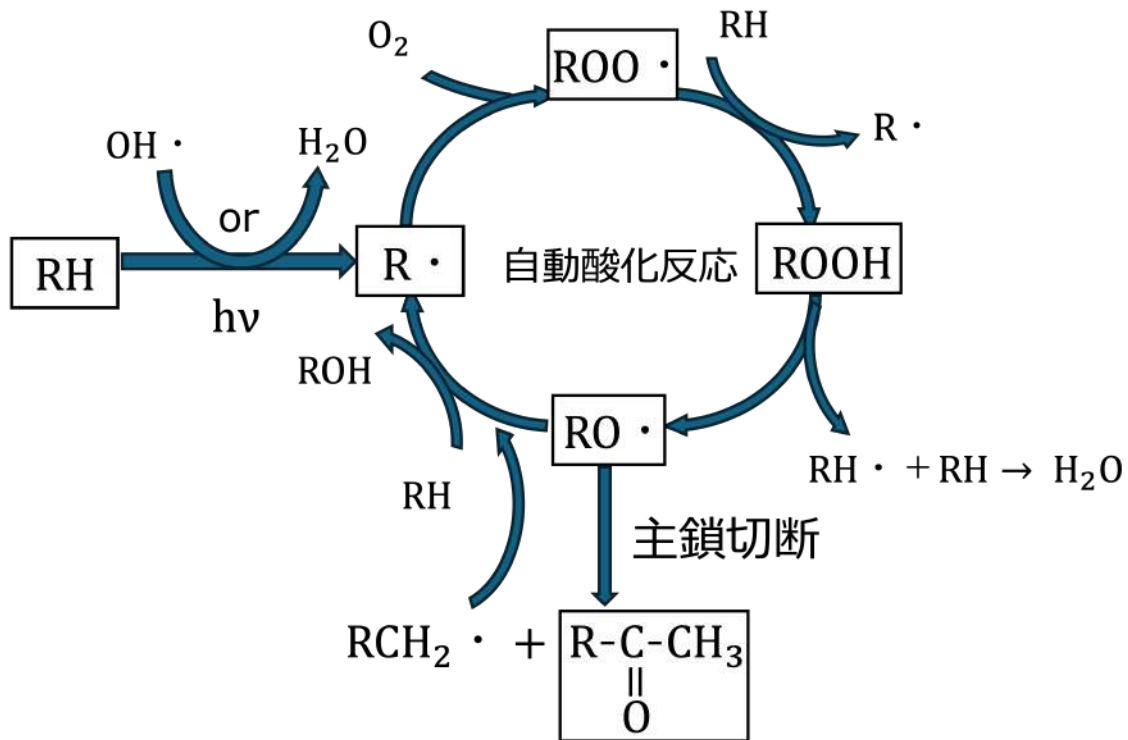


図 1.2: 自動酸化反応 (R は炭化水素基, · はラジカル)

ポリプロピレンを代表とする半結晶性高分子の酸化反応を考える。ポリプロピレン表面の結晶構造と亀裂についての模式図を図 1.3 に示す [19, 20, 21, 22]。放射状に伸びた結晶相とその間の非晶相からなる球晶を持ち、酸化反応は酸素がよく拡散する非晶相で進行する。この時、主鎖切断によって自由な末端が生成することにより分子の運動性が向上し、分子が再配列・結晶化する [23, 24]。この結晶化を化学結晶化と言い結晶度が増加する。この化学結晶化に起因して、紫外線照射表面に亀裂（クラック）や空隙（ポイド）が発生したり、プラスチックの局所弾性率が高まったり、脆化したりする [25, 26]。

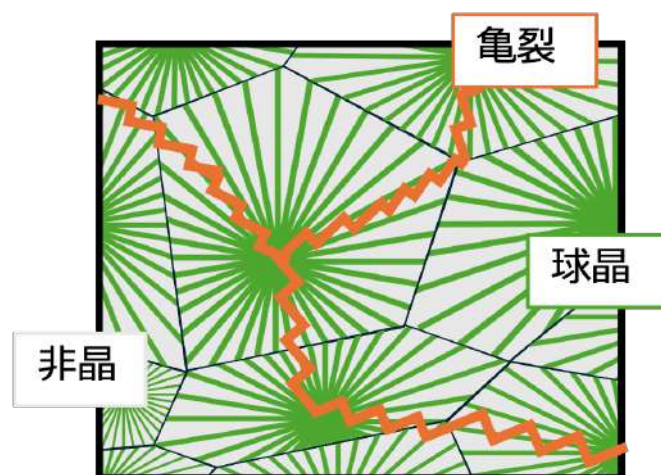


図 1.3: ポリプロピレン表面構造と亀裂 [27]

このように脆化したプラスチックは海上での力学刺激により微細化する。図 1.4 に環境応力割れ (ESC) に至るまでの図を示す。ESC とは環境中で発生する力学刺激により亀裂が成長し破壊することを言い、

マイクロプラスチックはこの ESC により生成する [13]。ESC は発生した微小な亀裂に環境中の力学刺激（海上での波や海流によるせん断力、水の浸透と膨潤、海岸での砂や岩との接触 [27, 28]）が印加されることによって亀裂が成長することによって発生する。

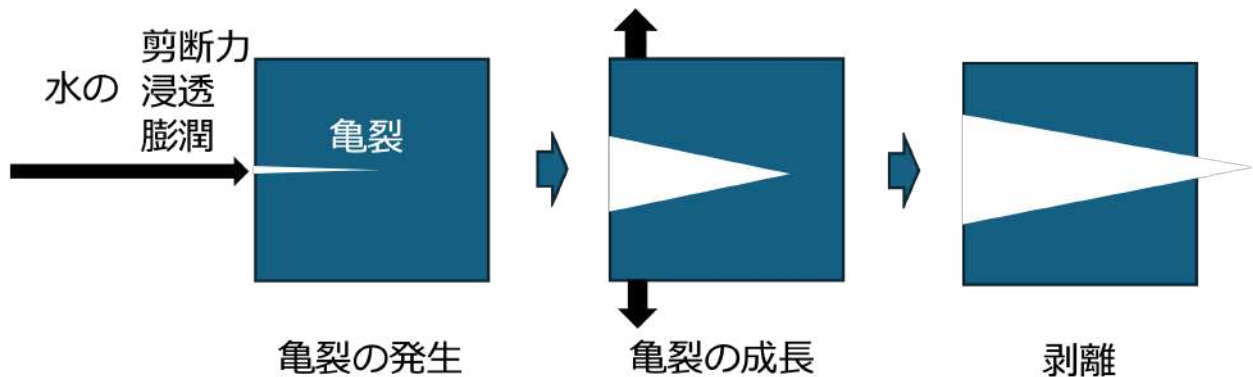


図 1.4: ESC メカニズム

図 1.5 にプラスチックが海中でどのように運動するかを示す。海面近傍では波・風に起因する海岸に向かう流れが生じており、この流れは海面に近いほど速い。この流れをストークス・ドリフトという。プラスチックは絶えず垂直攪拌されているが、浮力と抗力の関係から、サイズが大きなプラスチックほど海面近くに存在する時間が比較的長くなる。そのためストークス・ドリフトは大きなプラスチックほど海岸に集める働きがある。その働きにより、メソプラスチックは海岸での紫外線劣化と、力学刺激の過程を何度も繰り返し微細化する。その後、プラスチックはストークス・ドリフトの影響が小さくなるサイズまで微細化すると海洋へ分散していく [29]。このようにして生じるのがマイクロプラスチックである。

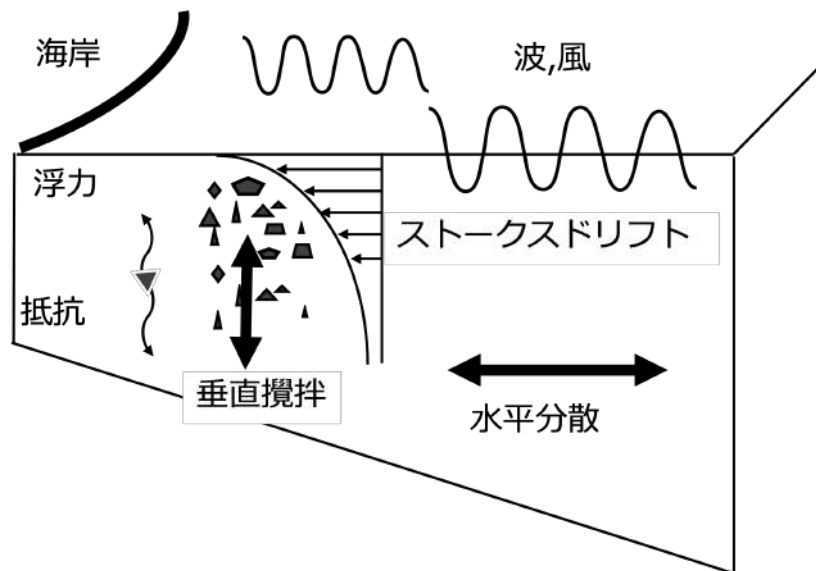


図 1.5: プラスチックの海中での運動



## 1.4 マイクロプラスチック生成と影響因子

マイクロプラスチックの生成過程は1.3に述べたとおりである。マイクロプラスチック生成は様々な因子の影響を受け、マイクロプラスチックの生成量、サイズ、形状、生成速度に影響を与える。生成に影響を与える因子としては、温度、水の有無、汚れの有無、密度、結晶構造などが挙げられ、これらの因子は複雑に絡み合っている。[4, 30, 31, 32]

例えば、海水の密度は $1.025\text{g/cm}^3$ であるのに対して、ポリプロピレンの密度は $0.83 \sim 0.85\text{g/cm}^3$ のため、ポリプロピレンは海水に浮くと考えられる[3]。しかし、実際は海水中の微生物などがプラスチック表面に付着することでバイオフィームが形成され見かけ密度が上昇することがある。これにより沈降したり、反対に力学刺激によりバイオフィームが取り除かれることで浮上したりする。このマイクロプラスチックの沈降、浮上の繰り返しはボビング現象と呼ばれる[3]。このバイオフィームは紫外線を透過させにくく、プラスチック表面に照射される紫外線を低下させるためプラスチックの劣化を遅らせる。また、ボビング現象によりプラスチックが存在する深さが変化するが、同時に紫外線が海水を通過する距離が変化する。バイオフィームの形成により比較的深い位置に存在するプラスチックは、海水を通過する距離が長いほど紫外線は減衰するため、さらに劣化の進行速度が遅くなる[3]。

他の例として、ポリプロピレンには結晶構造の違う晶が4つ存在し、その中でも $\alpha$ 晶、 $\beta$ 晶が一般的な晶である[20]。 $\alpha$ 晶は球晶を伴い紫外線の透過率が高いため劣化が速く進行する。また、 $\alpha$ 晶の結晶構造の特徴として細かな亀裂が試料全体に広がる。そのため、力学刺激による亀裂の結合・成長や破壊が比較的容易に起き、比較的小さいマイクロプラスチックを生成する。それに対して $\beta$ 晶の球晶はバンドル状構造により紫外線の反射率が高いため劣化の進行が比較的遅くなる。また、 $\alpha$ 晶の結晶構造に起因して亀裂が間隔を開けて形成される。そのため、亀裂の結合・成長や破壊が起きにくく、比較的大きなマイクロプラスチックを生成する[31]。

以上のように1つの因子がマイクロプラスチックの生成過程の様々な部分に影響を与えるため、マイクロプラスチックの生成は複雑である。

## 1.5 本研究の目的

マイクロプラスチックはサイズによって環境中に与える影響が異なっており、マイクロプラスチックのサイズ分布を調べることは重要である。既にマイクロプラスチックは紫外線照射と力学刺激により生成することは知られており、環境を模倣してマイクロプラスチックを生成する研究は存在する[13, 27, 30]。しかし、生成したマイクロプラスチックの特徴（サイズ、形状など）は材料特性や生成環境といった条件に左右され学術的にもその知見は未だ十分に整理されていない。そこで、本研究は半結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン (iPP) を対象に、紫外線照射時間と力学刺激印加時間が生成するマイクロプラスチックの形状・サイズ分布に与える影響を調べることを目的とした。また、各種分析手法（分光測定、熱分析等）によって紫外線照射による物理化学的特性変化を系統的に調べた。

## 第2章

# 実験方法

### 2.1 マイクロプラスチック生成実験

マイクロプラスチックを生成する手順は大きく分けて4つの段階に分けられる。4つの段階を手順の順に示すと2.1.1 試料作成、2.1.2 光化学劣化、2.1.3 力学的刺激、2.1.4 乾燥である。以下それぞれについて詳しい方法を述べる。

#### 2.1.1 試料作成

本研究の対象として、汎用プラスチックであるアイソタクチックポリプロピレンを選択した。ポリプロピレン (PP) はAldrich 社製 (427861-1KG) の重量平均分子量  $M_w \approx 340 \text{ kg/mol}$  のものを用いた。

成形では図 2.1 に示す縦横 100mm × 100mm のフィルムを成形できるスペーサーを2枚のアルミニウム板で挟んだ型を用いた。アルミニウム板には試料と触れる部分にポリイミドテープを貼った。図 2.2 に示すプレス機 (東洋製機製作所,MP-2FH) に型をセットし、ペレット状の試料を溶融させるため 200°C で 10min 加熱した。その後、15MPa で 15min 加圧成形し、自然冷却後フィルムを回収した。その後フィルムは 10mm × 10mm の大きさにカットした。

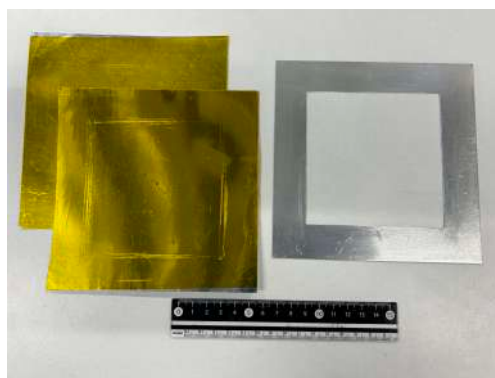


図 2.1: フィルム成形用アルミニウム型



図 2.2: プレス機 (東洋製機製作所:MP-2FH)

### 2.1.2 光化学劣化

70°C に加熱したホットプレートに 2.1.1 試料作成で示すように作成した試料を並べた。その後、図 2.3 で示すように紫外線ランプ (ASONE HandyLamp SLUV-6) を試料表面に光が垂直にあたるようにセットした。紫外線のピーク波長は 254nm で、ランプと試料の距離は 15mm、照射時間  $t_{UV}$  は最大 100h とした。ただし、紫外線ランプは照射前に光源を安定化させるため 30 分以上点灯させておいた。また、1 日毎に自作した照度計 (センサー:AE-S-5420) を用いて紫外線照度を計測した。図 2.4 に自作照度計の外観を示し、丸く穴が空いている部分にセンサーがある。



図 2.3: 紫外線照射装置セットアップ



図 2.4: 自作照度計

### 2.1.3 力学刺激

30ml の空のスクリー管を用意し、中に 15ml の脱イオン水と紫外線を照射後の試料を 1 枚入れ、図 2.5 のボルテックススターラー (LMS:VTX-3000L) を用いて回転速度 500rpm で攪拌した。回転速度は動画を 10 秒間撮影し 83~84 回転するようにつまみを調節することで設定した。攪拌時間  $t_{MS}$  は最大 7 日間 (168h) 攪拌した。

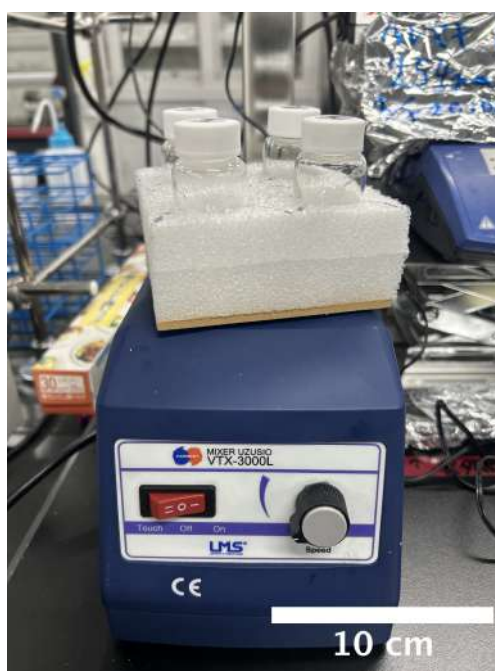


図 2.5: ボルテックススターラー

### 2.1.4 乾燥

攪拌後のスクリー管からフィルムのみをスパチュラを使用して取り出した。フィルムの表面を脱イオン水で洗浄後、フィルムはシャーレに移し、洗浄液は攪拌後のスクリー管に戻した。その際、劣化表面の向きに気をつけ出来るだけ触れないようにした。その後エバポレーター（EYELA N-1300V-W）を用いて液体のみを蒸発させ MP のみをスクリー管内に残した。エバポレーターは冷却部は $-20^{\circ}\text{C}$  に設定し、スクリー管を $70^{\circ}\text{C}$  の温浴につけ、140rpm で回転させながら使用した。

MP が入ったスクリー管とフィルムを移したシャーレを真空ポンプ（ULVAC G-50DA）に繋がれた真空乾燥機（ETTAS AVO-250V）に入れて、 $60^{\circ}\text{C}$  の環境下で 24 時間以上真空乾燥させた。ただし、真空乾燥開始から 30min は液体窒素につけたトラップをポンプに繋いで、水のポンプ内部への侵入を防いだ。



図 2.6: エバポレーター



図 2.7: 真空乾燥機

### 2.1.5 光学顕微鏡による MP のサイズ・数測定

2.1 マイクロプラスチック生成実験の手順に従い生成させたマイクロメートルオーダーのプラスチック（MP）のサイズ・個数の測定を行なった。

真空乾燥後のスクリー管に 15ml の脱イオン水を入れ、 $80^{\circ}\text{C}$  のホットプレート上で 1 時間以上加熱し、MP が再度分散したことを確認した。MP を濃縮させるため約 1mL になるまでエバポレーターを用いて水を蒸発させた。濃縮後スクリー管を図 2.8 に示す超音波洗浄器（ASONE MCD-2）で 40Hz の超音波振動を 5 分間加え凝集した MP を均一に分散させた。表面を綺麗に洗浄したスライドガラス上にピペットを用いて分散液を垂らし  $80^{\circ}\text{C}$  に加熱したホットプレート上にのせ水を完全に蒸発させた。その後スライドガラスをカメラ（Euromex CMEX-5PRO）を搭載した顕微鏡（OLMPUS BX-53）で観察し MP の透過法による撮影を行なった。ただし、手動でランダムにステージを動かして 100 枚程度の画像を

撮影した。撮影した画像を Fiji を用いて解析した。解析では 2 値化によって MP の領域を定め、領域の最大直径相当の長さを MP のサイズとした。



図 2.8: 超音波振動洗浄機



図 2.9: 光学顕微鏡

## 2.2 紫外線照射による物理化学的特性変化

2.1 マイクロプラスチック生成実験に示す手順の 4 つの段階 (2.1.1 試料作成、2.1.2 光化学劣化、2.1.3 力学刺激、2.1.4 乾燥) のうち、2.1.2 光化学劣化での物理化学的特性変化を調べた。具体的には FTIR 測定により官能基の変化、UV-Vis 測定により紫外・可視光透過率の変化、DSC 測定により融点の変化を調べた。

### 2.2.1 吸収スペクトル測定

#### 測定用試料準備

2.1.1 試料作成で示す手法に基づいてフィルムを作成した。ただし、スパーサーなし、加熱時間 5min、加圧成形時間 10min と変更した。結果、縦 × 横が 30mm × 30mm 以上、厚さ 20 $\mu$ m のフィルムを得た。次に図 2.10 に示すように、両面テープを貼ったアルミホイルから直径 26mm の円を切り抜き、切り抜いた部分にフィルムを貼り付けた。中央に 25mm × 10mm の穴の空いた 30mm × 30mm のアルミニウム板を用意し、穴が全てフィルムで覆われるよう注意してテープで固定した。また、アルミニウム板の長方形の穴の長辺から 2.5mm 離れた位置に 10mm の切れ込みを 2 本入れた。完成後の試験片の表と裏を図 2.11, 2.12 に示す。

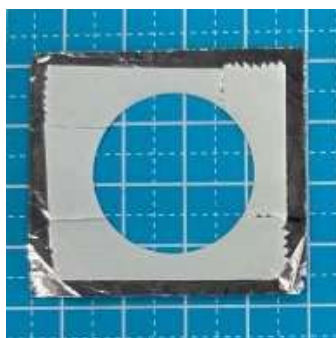


図 2.10: 円切り抜き後の  
アルミホイル



図 2.11: UV-Vis, FTIR 用  
サンプル表

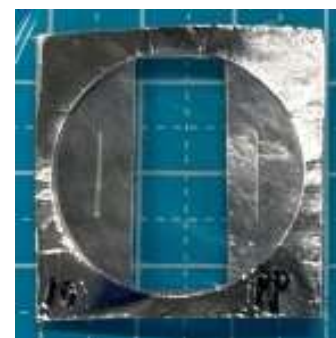


図 2.12: UV-Vis, FTIR 用  
サンプル裏

2.1.2 光化学劣化に示した方法で紫外線を照射した。紫外線照射は PP フィルムが破れるまで行い、紫外線照射時間  $t_{UV}$  が 99h までの結果を得た。その間、定期的にフーリエ変換赤外分光測定 (FTIR 測定) と紫外・可視透過率測定 (UV-Vis 測定) を行った。

### FTIR 測定

FTIR 測定では図 2.13 に示した分光光度計 iS10 (Thermo Fisher Scientific 社) を使用した。測定の際は試験片を専用ケースに入れて図 2.14 のように装置にセットした。測定は透過法で積算回数 128 回、分解能  $4\text{cm}^{-1}$ 、波数範囲  $4000\text{cm}^{-1} \sim 500\text{cm}^{-1}$  で行なった。



図 2.13: FTIR

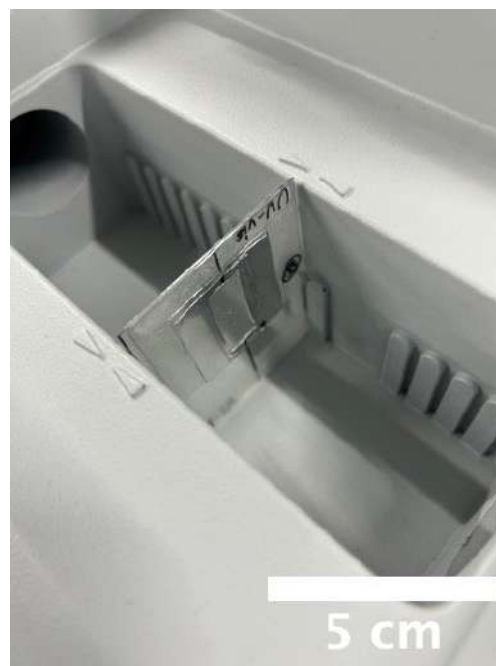


図 2.14: FTIR 試験片セット位置

### UV-Vis 測定

UV-Vis 測定装置には図 4.2 に示した紫外可視分光光度計 UV-1900i (島津製作所) を使用した。測定の際は試験片を専用ケースに入れて図 2.15 のように装置にセットした。測定は  $200\text{nm} \sim 800\text{nm}$  の波長範囲で行なった。



図 2.15: UV-Vis



図 2.16: UV-Vis 試験片セット位置

## 2.2.2 ポリプロピレンの融点測定

### 測定用試料準備

2.1.1 試料作成で示す手法に基づいてフィルムを作成した。ただし、スペーサー厚さ 0.1mm、加熱時間 5min、加圧成形時間 10min と変更した。フィルムは 10mm × 5mm の大きさにカットした。2.1.2 光化学劣化に示した方法で紫外線を照射し、紫外線照射時間  $t_{UV}$  が最大 100h まで定期的に劣化した試料を回収した。回収した試料は細かく切り、0.2 ~ 0.3mg を Tzero pan(TA Instruments) に入れ Tzero lid (TA Instruments) を中蓋として蓋をした後、Tzero Hermetic lid (TA Instruments) で密封した。このサンプルの DSC 測定を行なった。





図 2.17: 左:pan に詰めた DSC 用試料片と  
右:lid(中蓋)

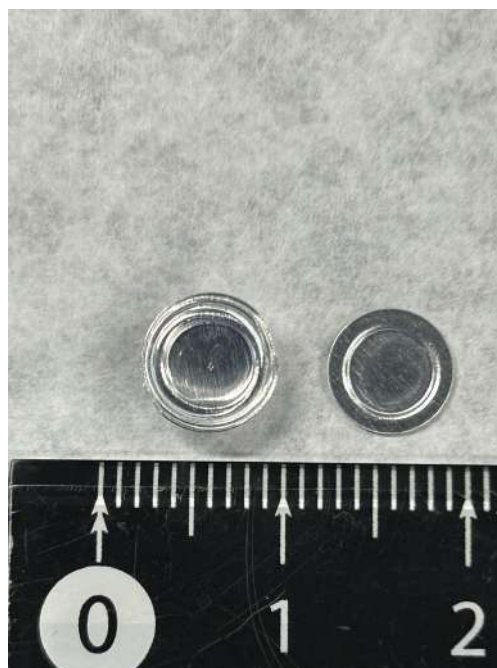


図 2.18: 左: 密封後 DSC 用試料と  
右: Hermetic lid (密封用蓋)

### DSC 測定

DSC 測定装置には図 2.19 に示す DSC25(TA Instrumens) を用いた。PP の測定は  $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で、1 度昇温したのち降温し再度昇温した。昇温・降温は  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で測定を行なった。昇温から降温への切り替え、降温から昇温への切り替えの際はその温度で 5min 保持した。



図 2.19: DSC 装置

## 第3章

# マイクロプラスチックの形状とサイズ分布

### 3.1 紫外線照射時間とマイクロプラスチックの関係

紫外線照射時間  $t_{UV}$  をパラメーターとして、0h,10h,20h,50h,100h とした試料を作成し MP を生成した。攪拌時間  $t_{MS}$  はいずれも7日間である。

真空乾燥後、スクリー管の底に MP が目視で観測された。スクリー管の底の写真は図 3.1 に示す。白い跡が MP である。紫外線照射時間が増加するにつれて MP が増加していることがわかる。また、紫外線照射時間が 0h であっても MP が生成していることがわかる。

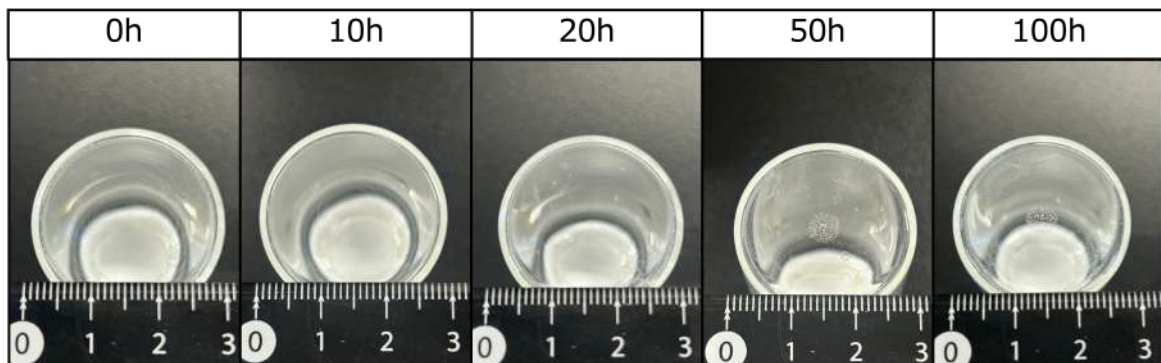


図 3.1: 紫外線照射時間違いのスクリー管の底に残った MP

MP の光学顕微鏡観察画像の一部を図 3.2 に示す。照射時間  $t_{UV}$  が 0h の場合  $1\mu\text{m}$  以下の NP が多く観測されたが、光学顕微鏡の分解能を超えていたため、形状などの観察は行えなかった。照射時間が 10h の場合は薄片形状の MP が多く観察された。照射時間  $t_{UV}$  が 20h 以上はいずれも立体的な MP が観察された。

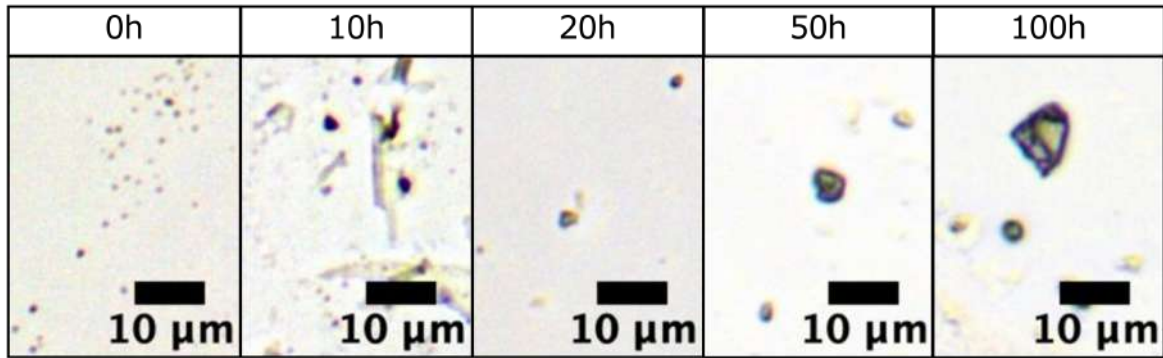


図 3.2: 紫外線照射時間違い MP 形状

図 3.2 のような光学顕微鏡画像を解析して紫外線照射時間ごとに MP のサイズ分布を測定した。いずれの照射時間  $t_{UV}$  においても 1000 個以上の MP のサイズを測定して  $1\mu\text{m}$  毎に集計した。測定結果を図 3.3 に片対数で示す。全ての紫外線照射時間  $t_{UV}$  において分布関数が指数関数的である。さらに分布関数には 2 つの領域があり、 $6\mu\text{m}$  を境に分布関数の変化の割合が変化している。また、照射時間  $t_{UV}$  が 10h と 20h 以上で分布関数が大きく異なる。

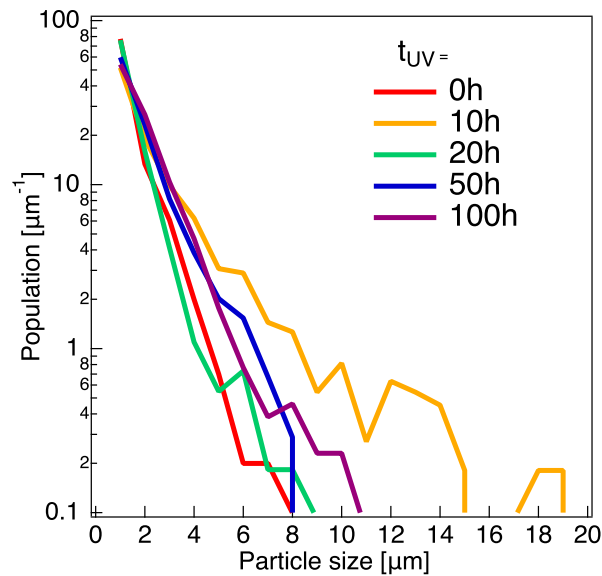


図 3.3: 紫外線照射時間  $t_{UV}$  違い MP サイズ分布。攪拌時間  $t_{MS}$  は 7 日間

追加で紫外線照射後と力学刺激印加後のフィルム表面の光学顕微鏡観察を行った。光学顕微鏡の条件はクロスニコルで鋭敏色板を入れて撮影した。また、照射時間  $t_{UV}$  が 0h, 10h, 20h は透過法で撮影したが、50h, 100h については劣化による透過率変化のために透過法が使えなかったため落射法を用いて撮影を行った。紫外線照射後のフィルム表面の光学顕微鏡画像を図 3.4 に、紫外線照射後に力学刺激印加した後のフィルム表面の光学顕微鏡画像を図 3.5 に示す。照射時間  $t_{UV}$  が 0h, 10h は紫外線照射後と力学刺激印加後でフィルム表面がわずかに荒れた。照射時間  $t_{UV}$  が 20h, 50h, 100h のフィルム表面には亀裂が発生し、照射時間が長くなるにつれて亀裂が大きくなっている。さらに、力学刺激を印加することにより亀裂が成長し、印加前に角ばっていた亀裂は印加後には亀裂の周囲が欠けている。同時にフィルム表面の凹凸は大きくなったと観察された。

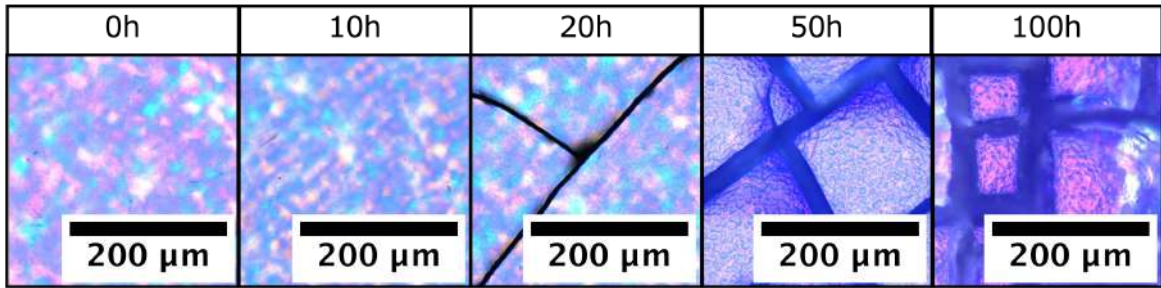


図 3.4: 紫外線照射後のフィルム表面の光学顕微鏡画像

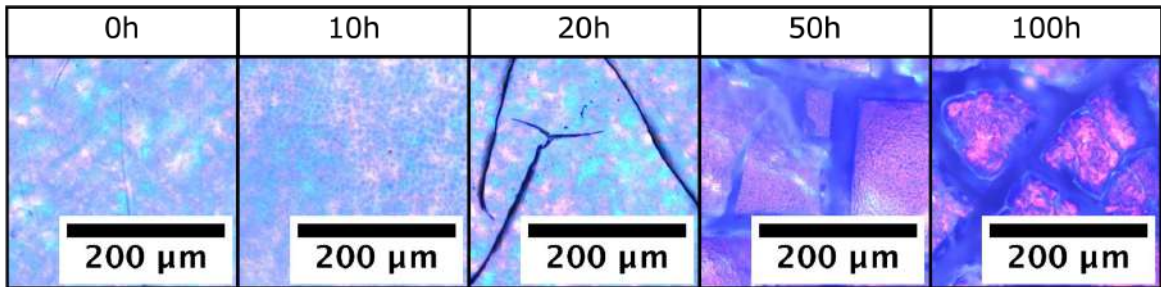


図 3.5: 力学刺激後のフィルム表面の光学顕微鏡画像

### 3.2 力学刺激とマイクロプラスチックの関係

#### 3.2.1 攪拌時間領域とサイズ分布

力学刺激印加を始めた時刻を 0 とするとき、ある時刻にどのようなサイズの MP が生成しているのかを調べるため、攪拌時間  $t_{MS}$  を 24h 毎の領域で分割し (0h~24h, 24h~48h, 48h~72h, 72h~96h) それぞれ MP を回収した。ただし用いたフィルムの紫外線照射時間  $t_{UV}$  は 100h である。

回収したスクリー管を真空乾燥させた後、スクリー管の底に MP が観察された。スクリー管の底の写真は図 3.6 に示す。攪拌時間領域が遅くなるにつれて 24h 毎に生成される MP は少なくなっていることが分かる。

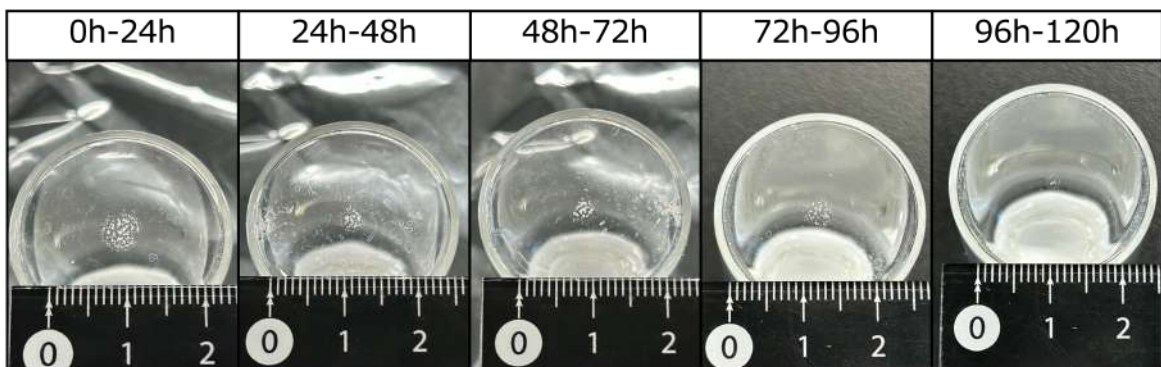


図 3.6: 攪拌時刻違いのスクリー管の底に残った MP

攪拌時間領域毎にサイズ分布を測定した結果を図 3.7 に示す。攪拌時間  $t_{MS}$  が 0h~24h の領域はべき乗的分布になることがわかる。また、時間が経過するにつれて生成する MP は小さくなる事が分かる。

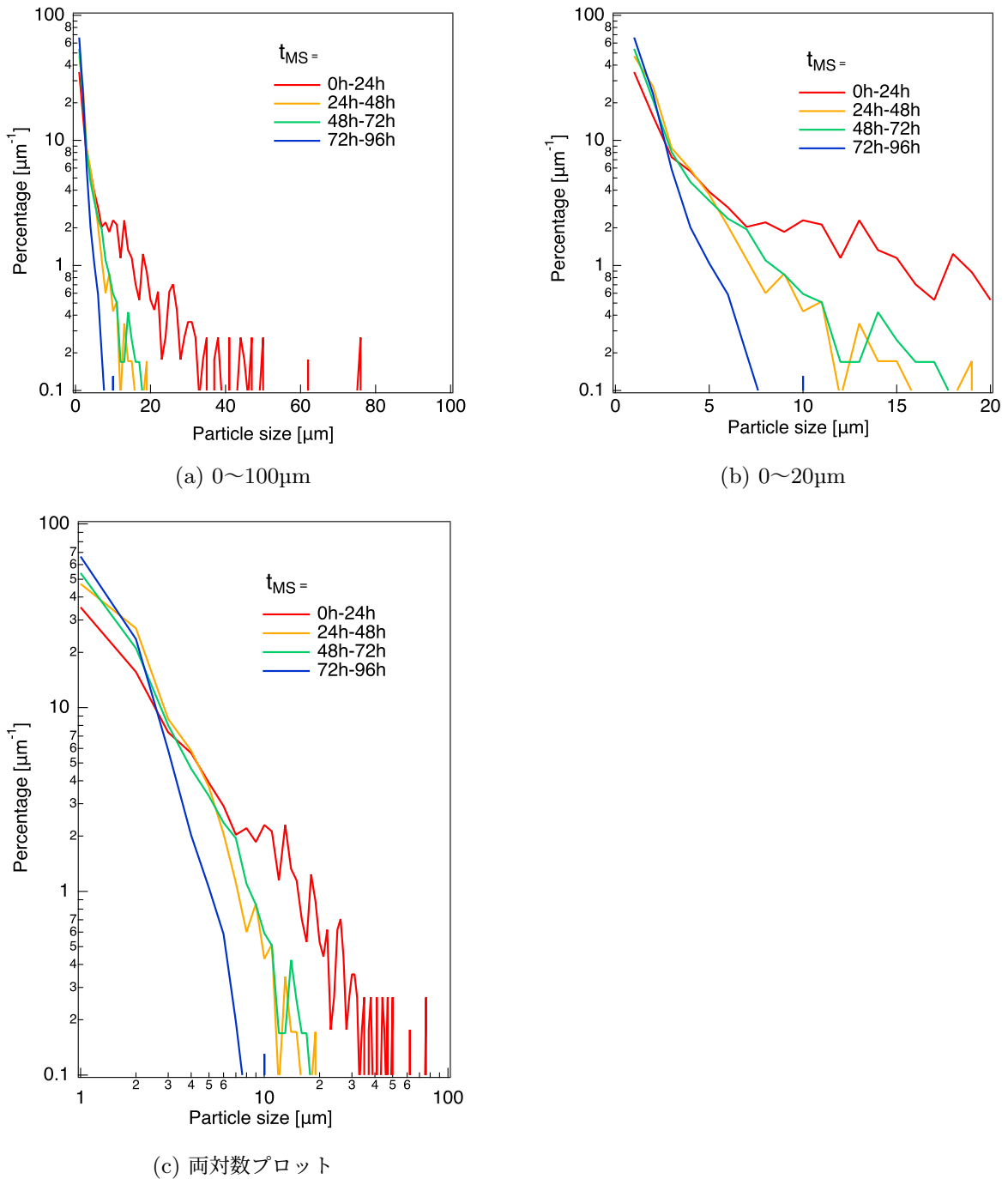


図 3.7: 攪拌時間領域に分割した MP サイズ分布。紫外線照射時間  $t_{UV}$  は 100h

(a) 0~100 $\mu\text{m}$  (b) 0~20 $\mu\text{m}$  (c) 両対数プロット

### 3.2.2 攪拌時間とサイズ分布

攪拌時間  $t_{MS}$  の長さが異なるときのサイズ分布の変化を調べた。攪拌時間  $t_{MS}$  は 24h (1 日間) と 168h (7 日間) で、紫外線照射時間  $t_{UV}$  はいずれも 100h である。ただし、比較するデータは図 3.3 の紫外線照射時間  $t_{UV}$  が 100h、攪拌時間  $t_{MS}$  が 168h のデータと、図 3.7a の紫外線照射時間  $t_{UV}$  が 100h、攪拌時間  $t_{MS}$  が 24h のデータである。

図 3.8 に攪拌時間  $t_{MS}$  が 24h、168h の時に生成される MP のサイズ分布を  $1\mu\text{m}$  毎に集計し示す。攪拌時間が長くなるとサイズの大きな MP の割合が少なくなっていることがわかる。また、攪拌時間  $t_{MS}$  が 24h の分布はべき的分布であるのに対して、168h の分布は指数的分布に近い。

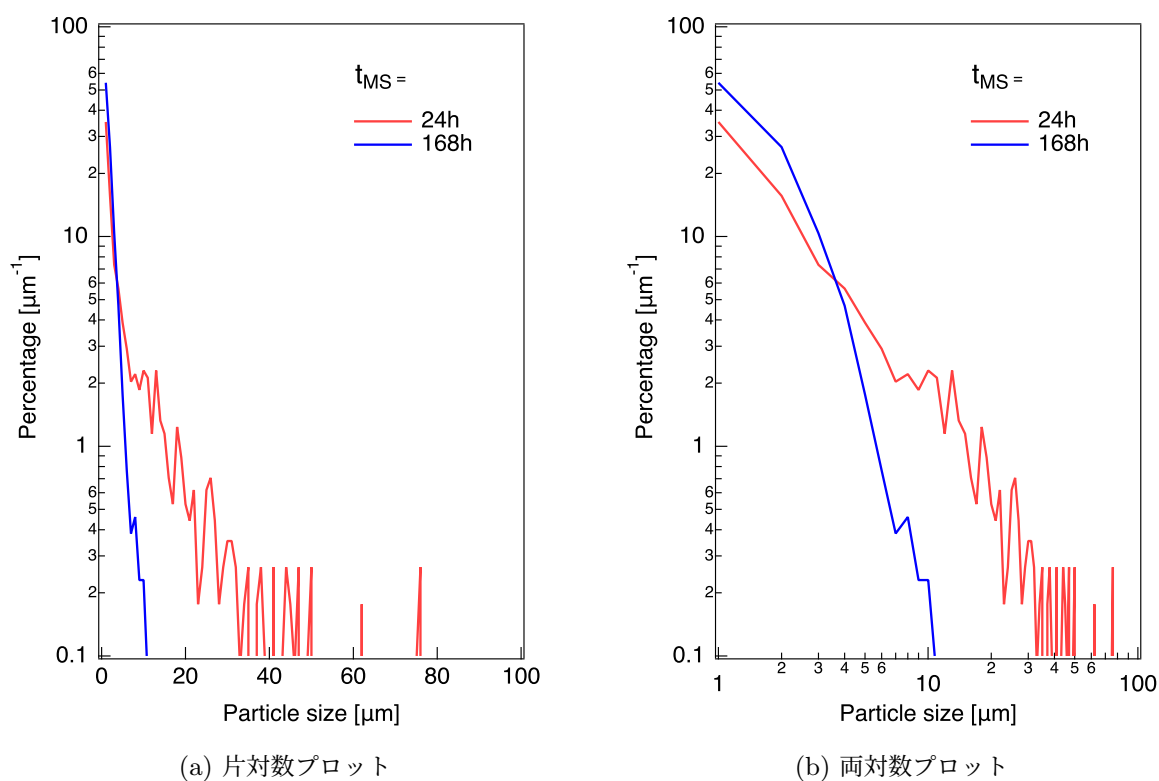


図 3.8: 攪拌時間  $t_{MS}$  違いの MP サイズ分布。紫外線照射時間  $t_{UV}$  は 100h。

## 第 4 章

# 物理化学的特性変化と考察

### 4.1 吸収スペクトル変化

FTIR 測定の結果を図 4.1 に示す。紫外線照射時間  $t_{UV}$  とともに吸収スペクトルが変化していることがわかる。特に、 $\text{CH}_3$  屈曲ピーク、カルボニルピーク、ヒドロキシピークである、 $1450\text{cm}^{-1}$  付近、 $1700\text{cm}^{-1}$  付近、 $3500\text{cm}^{-1}$  付近のスペクトルが変化が顕著である [4, 30, 32]。この変化は先行研究と同様の変化である [30, 31]。

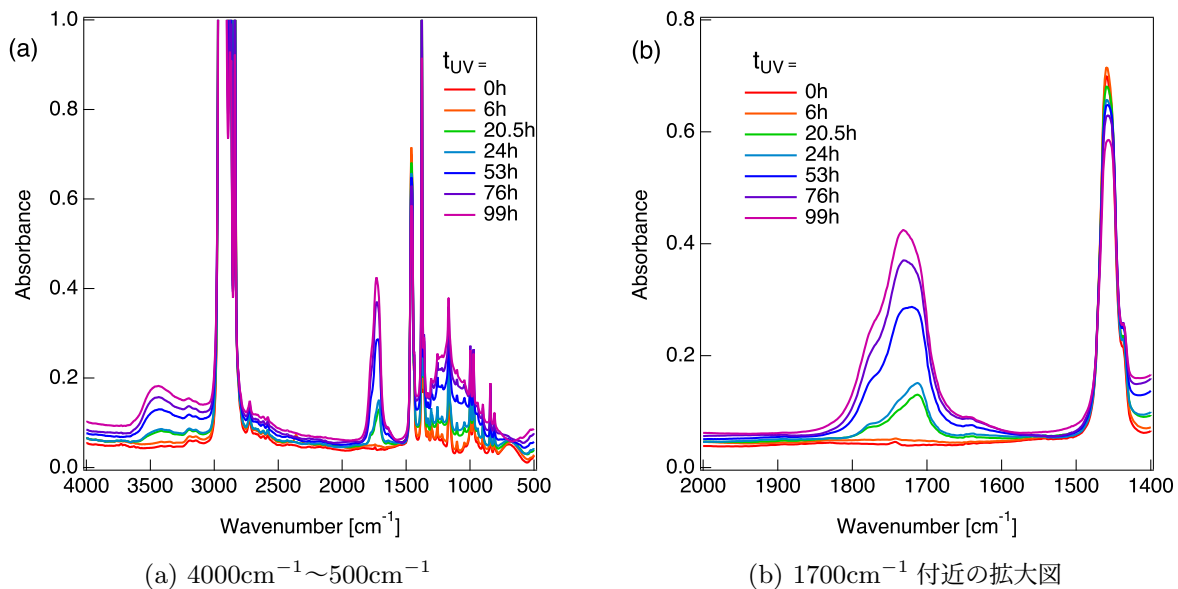


図 4.1: 紫外線照射による赤外光吸収スペクトルの変化

UV-Vis 測定の結果を図 4.2 に示す。照射時間  $t_{UV}$  が 6h 以下では特徴的な透過率の変化は確認されない。6h 以上 20.5h 以下で波長 280nm 付近の光の透過率が顕著に低下する。さらに、照射時間が 20h を超えると、透過率が全波長で低下し始めることがわかる。

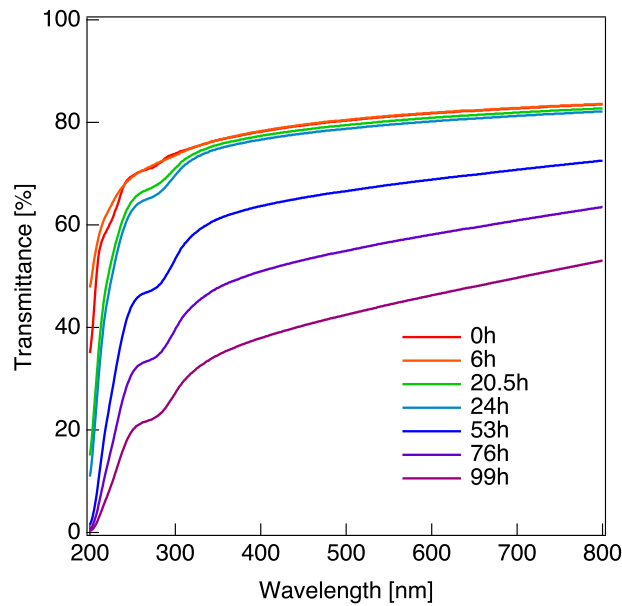


図 4.2: 紫外線照射による紫外・可視光透過率の変化

## 4.2 融点変化

DSC 測定の結果を図 4.3 に示す。紫外線照射時間  $t_{UV}$  が長くなるにつれて融解ピークが低温側に移動している。また紫外線照射時間  $t_{UV}$  が長くなるにつれて融解ピークの幅が広がっている。

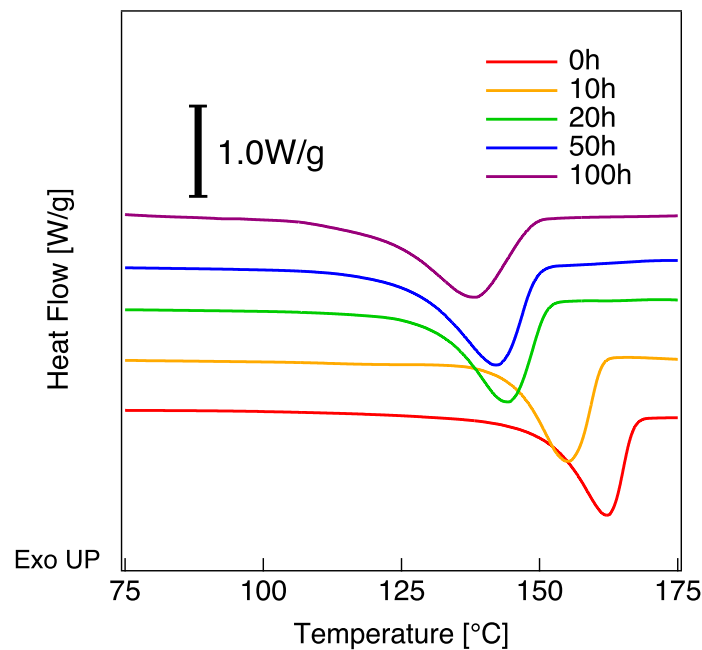


図 4.3: 紫外線照射時間違いフィルムの 1 回目昇温時の DSC 曲線

1 回目の昇温の DSC 測定結果から、融解エンタルピー、融解ピーク温度（融解温度）を求め、図 4.4 に示す。照射時間  $t_{UV}$  が長くなると融解エンタルピーは大きくなり、融解温度は低くなった。また、融解エ



ンタルピーは照射時間  $t_{UV}$  が 50h まで増加し、それ以降ほぼ一定値をとる。融解温度は照射時間  $t_{UV}$  が 20h まで急激に変化し、そのあとは変化が鈍化する。

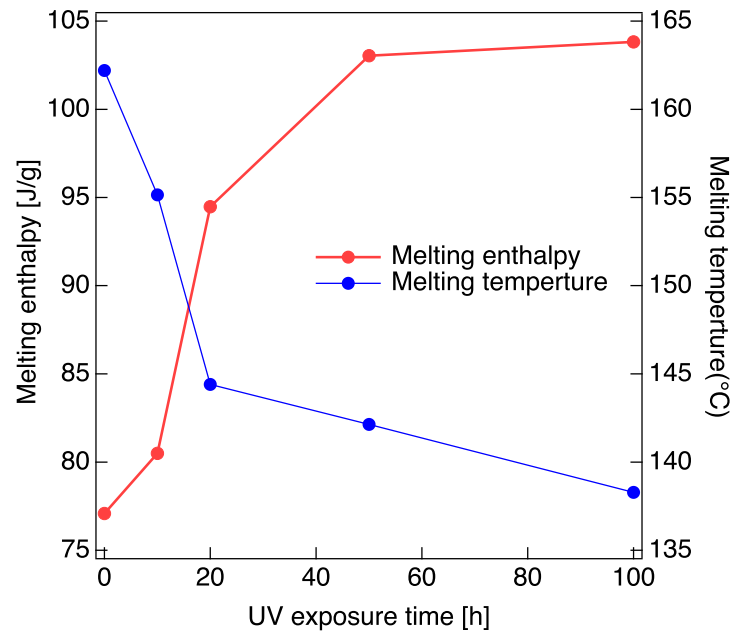


図 4.4: 紫外線照射による融解エンタルピー, 融点変化

### 4.3 紫外線の積算エネルギーの計算

紫外線照射時間は劣化と単純な関係にあるものではない。それは、劣化の進行により透過率が変化したり、紫外線光源の劣化したりするためである。そこで、ポリプロピレンの劣化と紫外線照射をより関係づける指標として積算エネルギーを計算した。式 4.1 に積算エネルギーの計算式を示す [33, 34]。

$$D = \int_0^{t_{UV}} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} [1 - T(\lambda, t'_{UV})] I(\lambda, t'_{UV}) d\lambda dt'_{UV} \quad (4.1)$$

ここで  $D$  は積算エネルギー、 $T(\lambda, t'_{UV})$ 、 $I(\lambda, t'_{UV})$  はそれぞれ時刻  $t'_{UV}$  の時の波長  $\lambda$  の透過率と分光放射照度である。今回の計算においては波長は分布を持っておらず、254nm の波長のみが照射されていると仮定し、時間方向に台形則を用いて求めた。その時の計算式を式 4.2 に示す。

$$D \approx \sum_i [1 - T(\lambda, t^i_{UV})] I_0(254\text{nm}, t^i_{UV}) (t^i_{UV} - t^{i-1}_{UV}) \quad (4.2)$$

$I_0(\lambda, t')$  は紫外線強度である。

図 4.5 に 254nm の紫外線強度と透過率の時間変化の測定結果を示す。この強度、透過率を積算エネルギーの計算に用いる。

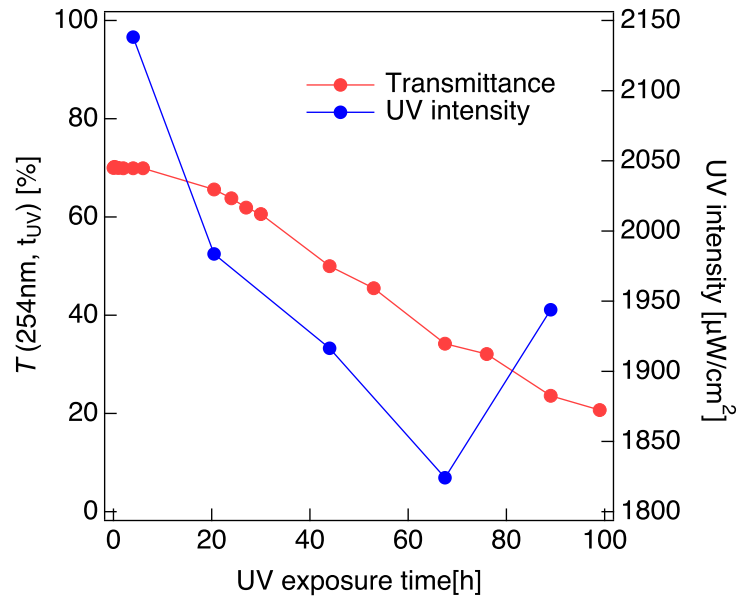


図 4.5: 波長 254nm の透過率と紫外線強度の時間変化

各紫外線照射時間での単位面積あたりのエネルギー吸収率は図 4.6 となった。また、図 4.6 の時間に対する積分値である積算エネルギーを計算すると図 4.7 となった。エネルギー吸収率は時間と共に増加していることが分かる。エネルギー吸収率の増加に伴い積算エネルギーはべき乗に比例して増加する。また、積算エネルギーは紫外線照射時間  $t_{UV}$  が 20h 付近でその増加率が変化する。

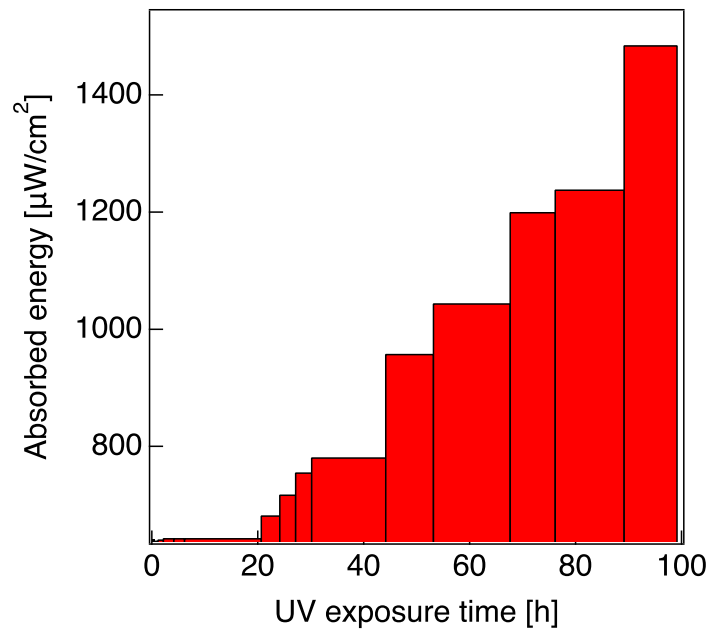


図 4.6: 紫外線照射時間と単位面積あたりのエネルギー吸収率

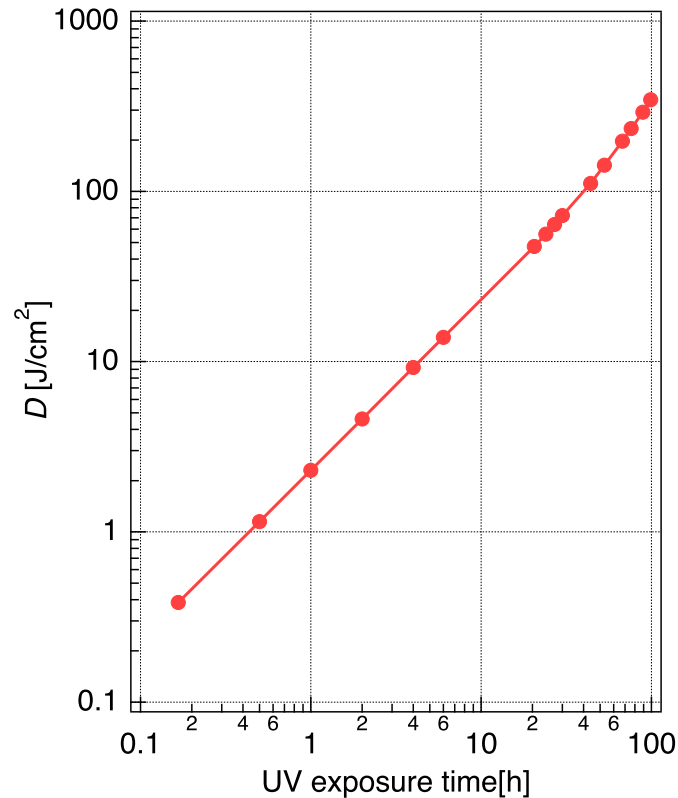


図 4.7: 単位面積あたりの積算エネルギーと照射時間の関係

#### 4.4 マイクロプラスチック起源と形状変化の考察

##### MP 起源

マイクロプラスチックの起源について考察する。マイクロプラスチックは図 3.2 より MP は紫外線照射時間が 0h の未劣化の PP から生成されることがわかる。しかし、その大きさは  $1\mu\text{m}$  以下の NP が多く、光学顕微鏡では分解能の限界のため形状の判別はつかなかった。照射時間が 10h の場合は薄片形状の MP が生成された一方で、20h 以上 (20h, 50h, 100h) はいづれの MP も立体的な形状の MP が生成しており、10h と 20h 以上で形状が大きく異なっている。図 3.3 のサイズ分布のグラフからも、照射時間が 10h と 20h 以上で存在する MP のサイズ範囲が異なることが読み取れる。以上の通り形状・サイズ範囲が照射時間 10h と 20h 以上で大きく異なっていることから、生成した MP の起源が異なる可能性があると考えた。そこで、図 3.4, 3.5 を見ると、紫外線照射時間が 10h のフィルムは亀裂が発生していないのに対して、20h 以上のフィルムには亀裂が発生していることがわかる。また、その亀裂は力学刺激印加により成長し、亀裂周辺が破壊されている。よって、紫外線照射時間 10h と 20h の形状・サイズ範囲の違いは亀裂の有無が大きな影響を与えており、20h 以上の MP に関してはその多くが亀裂周辺が破壊されることにより生成していると考えられる。照射時間 0h, 10h については力学刺激印加により表面が荒れた様子が観察された。これはフィルム表面の凹凸が大きくなったことを表しており、力学刺激によりフィルム表面から剥離が起きた可能性がある。そのため、図 3.2 で観測された MP はフィルム表面からの剥離したものと考えられる。以上のフィルム表面の凹凸の変化は力学刺激印加後の照射時間 20h 以上のフィルムでも同様に見られる変化であり、20h 以上で観測される MP は亀裂とフィルム表面の 2 つの起源が存在すると思われる。

### MP サイズ分布

紫外線照射時間と MP のサイズ分布について考察する。図 3.3 から紫外線照射時間に関わらずグラフが直線的であることがわかり、これはサイズ分布が指数的分布であることを示している。先行研究において理論的にプラスチックはべき乗のサイズ分布を持ち [35]、べき指数は 0~3 の値となるとされている [36]。傾きが 3 の時は質量が保存される時の 3 次元の断片化を表しているように、べき指数と次元が対応している [36]。また、実験的にも MP のサイズがマイクロメートル領域でべき的分布となることを示した先行研究が存在する [29, 37]。先行研究で報告されたべき指数は 1.6 程度であり、プラスチックの断片化が 2 次元であるためと考察している [38]。よって、指数分布的になったこの結果は興味深いものである。ここで、力学刺激印加時間とサイズ分布に着目する。図 3.8b から攪拌時間が 24h (1 日間) のとき、両対数グラフが直線的であることから MP のサイズ分布は先行研究と同様にべき的分布であることがわかり、べき指数は 1~2 程度である。また、そのサイズ範囲は最大 80 $\mu\text{m}$  程度と広い。つまり、攪拌時間が 168h と (7 日間) 長くなるとサイズが小さくなるとともにべき的分布が指数的分布に変化している。サイズ範囲の変化はフィルムから剥離した MP が再度微細化していることを表しており、その原因として攪拌の剪断流またはフィルムやスクリー管への衝突が考えられる。つまり、べき的分布はフィルムから MP が剥がれる物理に関係しており、指数的分布は剥離後の衝突による再微細化の物理に関係している可能性がある。また、指数的分布は 6 $\mu\text{m}$  を境に変化する。この変化は、先に示したように MP の生成起源が亀裂とフィルム表面の 2 つあり、生成機構が異なることに起因している可能性がある。紫外線照射時間 10h において比較的大きな MP が多く確認されたのは、脆化の程度が小さかったために破壊されにくく、再微細化するのに必要な剪断や衝突による力学刺激が十分に印加されなかったためだと考えられる。

ここで、実験の妥当性について考える。紫外線照射時間違いフィルムから生成する MP サイズ分布の測定実験の目的は、紫外線照射時間を変化させることによってフィルムの劣化状態を変化させ、劣化状態と生成 MP のサイズ分布の因果関係を調べることにあった。しかし、攪拌時間が長すぎたために紫外線照射よりも力学刺激が強調された結果が得られたと考えられる。よって、より適切に紫外線照射時間と MP のサイズ分布依存性を調べるには攪拌時間を 1day より短くする必要がある。

### MP 剥離過程

図 3.7a, 3.7b からフィルムから剥がれる際の MP のサイズ分布がわかる。攪拌時刻が遅くなるにつれて MP のサイズが小さくなっていることから、大きな単位なほど剥がれやすいことがわかる。これは表面積が大きいほど攪拌によるせん断力がかかるため、吸収エネルギーが大きく短い時間で剥離すると考えられる。継続的に MP が生成されるのは、MP となり易い部分も MP となり難い部分両方存在しフィルムからの剥離に必要な吸収エネルギーが異なるためである。また、MP が剥がれることによって、亀裂の奥が剪断の影響を受けやすくなり新たに剥がれ易い箇所ができるためだと考えられる。

## 4.5 物理化学特性変化の考察

図 4.1 より紫外線照射による赤外光吸収スペクトル変化の中でも、特に 1450 $\text{cm}^{-1}$  付近、1700 $\text{cm}^{-1}$  付近、3500 $\text{cm}^{-1}$  付近のスペクトルが変化が特徴的である。それぞれ  $\text{CH}_3$  屈曲ピーク、カルボニルピーク、ヒドロキシピークである [4, 30, 32]。カルボニルピークの値は劣化の進行度を示すカルボニルインデックスという指標として使われる。カルボニルピーク、ヒドロキシピークは紫外線照射時間が長くなると高くなった一方で、 $\text{CH}_3$  屈曲ピークは低くなっている。これは紫外線照射により  $\text{CH}_3$  が酸化されて減少し、

カルボニル基やヒドロキシ基へと変化したことを表していると考えられ、このようなピークの変化は先行研究でも確認されている [30, 31]。また、ピーク変化の仕方は紫外線照射時間が 6h までは大きく変化せず、その後 20.5h までにピークの上昇（カルボニル、ヒドロキシ）または降下（CH<sub>3</sub> 屈曲）が始まるのがわかる。これは酸化反応が加速したことを表していると考えた。酸化反応の加速は図 4.6 から分かるように、紫外線劣化の進行に伴いポリプロピレンフィルムが単位時間あたりに吸収する紫外線エネルギーが増加することが 1 つの要因であると考えられる。ただし、今回積算エネルギー計算において散乱光の存在を無視した計算を行なっている（散乱光については次段落の UV-Vis 測定結果の考察で詳しく述べる）。そのため、吸収エネルギーが過大評価されている可能性があり、散乱光を考慮するとより精度が良くなると考えられる。

次に紫外・可視光の透過率変化について考察する。紫外・可視光の透過率変化は劣化とともに観察されるフィルムの黄化と関係している。図 4.2 より紫外線照射初期にまず波長 280nm 付近の光の透過率が顕著に低下したが、これは紫外線照射による分子の構造変化に起因するものだと考えられる。一方で、20h 以上はスペクトル形状は変化せず並行移動するように全波長で透過率が低下したため、分子構造に起因する変化ではないと考えられる。図 3.4 から分かるように 20h 以上はフィルム表面に大きな亀裂が形成され、この亀裂が紫外線照射時間が長くなるにしたがって成長し散乱光を増加させたために透過率が減少したと考えられる。ただし、UV-Vis 測定のフィルムは薄いため大きな亀裂はフィルムの破れにつながる。そこで、サンプル作成方法を工夫することで大きな亀裂が形成されるのを防いだため、図 3.4 で見た亀裂は UV-Vis 測定用フィルムには形成されない。しかし、亀裂は小さな亀裂が合体することによって大きくなる [31]。よって、20h 以上の UV-Vis 測定用フィルムは小さな亀裂がフィルム全体に広がっており、その亀裂の成長が散乱光の増加に寄与したと考える。

図 4.3, 図 4.4 から紫外線照射時間が長くなると融点が低温にシフトし、融解エンタルピーが増加した。融点の低下は結晶の表面自由エネルギーの増加に起因する [39, 40]。表面自由エネルギーの増加は紫外線照射による非晶相での主鎖切断により、結晶表面の高分子状態の変化に起因する。融解エンタルピー変化は結晶相の割合の変化と対応しており、融解エンタルピーの増加は結晶相の増加を表す [39]。つまり、紫外線照射時間が増加すると結晶相が増加していることがわかり、化学結晶化に起因している。

## 結言

本研究ではポリプロピレンから生成されるマイクロプラスチックの形状・サイズ分布に紫外線照射時間と力学刺激印加時間が与える影響を調査した。まず紫外線照射時間が10hと20h以上で生成するマイクロプラスチックの形状やサイズ分布が変化することがわかった。これは光学顕微鏡観察によりフィルム表面に形成される亀裂の有無に起因する変化であると考えられる。FTIR、UV-Vis 測定結果からも、亀裂の有無や大きさがフィルムの紫外線吸収エネルギー量を左右し、酸化反応の進行に影響を与えらる。DSC 測定結果からは亀裂の発生に寄与する化学結晶化が紫外線照射に伴い進行することがわかった。力学刺激印加時間はサイズ分布に影響を与え、短いとべき乗的分布、長いと指数分布になることがわかった。べき乗的分布はフィルムから剥離する物理に起因し、指数分布は剥離後の再微細化の物理に関係していると考えられる。

# 謝辞

本卒業論文の執筆にあたり、多くの方々にご協力いただきました。増渕雄一先生には研究方針についてのご指導だけでなく、研究活動しやすい環境を整えていただきました。畝山多加志先生には実験方法や実験結果について相談させていただき、より正確で信頼性のある研究を行うためのご指導を沢山いただきました。土肥侑也先生には実験だけでなく、日頃の予定の管理など手厚いサポートをしていただきました。石田崇人先生には研究方針について沢山のご意見をいただいただけでなく、装置の購入から文章の添削まであらゆる面でお世話になりました。

増渕研の学生は博士・修士課程の先輩や学部生に関わらず、教え合い助け合う一体感のある研究室で、そのような環境で研究活動に励めたのは幸せなことだと思いました。博士課程の仲井さん・大石さんからは的確なご意見をいただくだけでなく、研究との向き合い方について2人の姿勢から学ばせていただきました。修士2年の市川さん、鈴木さん、山脇さんからは研究全般についてそれまでの研究の経験を生かした信頼感のあるアドバイスをいただきました。修士1年の綾口さん、重倉さん、庄田さん、富田さん、には普段から研究の進捗状態を気にかけて話かけてくださり、その度に大事なことから些細なことまで様々な相談をさせていただきました。同期の油野さん、櫛田さん、柴田さん、福田さんとは研究の大変さを共有し合う仲間として、助け合い時には皆で遊びに出かけるなど、おかげさまで1年間会話の絶えない楽しい研究室生活を送ることができました。

最後に私をここまで支えてくださった家族みんなに心から感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Olubukola S. Alimi, Jeffrey Farner Budarz, Laura M. Hernandez, and Nathalie Tufenkji. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 52, No. 4, pp. 1704–1724, 2018.
- [2] Kosuke Tanaka and Hideshige Takada. Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. *Sci Rep*, Vol. 6, No. 1, p. 34351, 2016.
- [3] Anthony L. Andrady. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 62, No. 8, pp. 1596–1605, 2011.
- [4] Young Kyoung Song, Sang Hee Hong, Soeun Eo, and Won Joon Shim. The fragmentation of nano- and microplastic particles from thermoplastics accelerated by simulated-sunlight-mediated photooxidation. *Environmental Pollution*, Vol. 311, p. 119847, 2022.
- [5] Yulan Zhang, Shichang Kang, Steve Allen, Deonie Allen, Tanguang Gao, and Mika Sillanpää. Atmospheric microplastics: A review on current status and perspectives. *Earth-Science Reviews*, Vol. 203, p. 103118, 2020.
- [6] Microplastics in the seas | Science. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1254065>.
- [7] Microplastics in Arctic polar waters: The first reported values of particles in surface and subsurface samples | Scientific Reports. <https://www.nature.com/articles/srep14947>.
- [8] Jingyi Li, Huihui Liu, and J. Paul Chen. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research*, Vol. 137, pp. 362–374, 2018.
- [9] Soeun Eo, Sang Hee Hong, Young Kyoung Song, Gi Myung Han, Seongbong Seo, and Won Joon Shim. Prevalence of small high-density microplastics in the continental shelf and deep sea waters of East Asia. *Water Research*, Vol. 200, p. 117238, 2021.
- [10] Matthias C. Rillig and Anika Lehmann. Microplastic in terrestrial ecosystems. *Science*, Vol. 368, No. 6498, pp. 1430–1431, 2020.
- [11] Murray R. Gregory. Plastic ‘scrubbers’ in hand cleansers: A further (and minor) source for marine pollution identified. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 32, No. 12, pp. 867–871, 1996.
- [12] Lisa S. Fendall and Mary A. Sewell. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 58, No. 8, pp. 1225–1228, 2009.
- [13] Hisayuki Nakatani, Takuya Muraoka, Yuina Ohshima, and Suguru Motokucho. Difference in polypropylene fragmentation mechanism between marine and terrestrial regions. *SN Appl. Sci.*, Vol. 3, No. 9, p. 773, 2021.
- [14] Bunsho Ohtani, Shuji Adzuma, Hiroshi Miyadzu, Sei-ichi Nishimoto, and Tsutomu Kagiya. Pho-



- tocatalytic degradation of polypropylene film by dispersed titanium dioxide particles. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 23, No. 3, pp. 271–278, 1989.
- [15] Md. Forhad Mina, Sharmin Seema, Rummana Matin, Md. Jellur Rahaman, Rama Bijoy Sarker, Md. Abdul Gafur, and Md. Abu Hashan Bhuiyan. Improved performance of isotactic polypropylene/titanium dioxide composites: Effect of processing conditions and filler content. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, No. 2, pp. 183–188, 2009.
- [16] 久之中谷. 化学発光によるポリプロピレンの劣化評価. マテリアルライフ学会誌, Vol. 19, p. 163–166, 2007.
- [17] P. Beneš and M. Paulenová. Surface charge and adsorption properties of polyethylene in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Kolloid-Z.u.Z.Polymere*, Vol. 251, No. 10, pp. 766–771, 1973.
- [18] Kalliopi N. Fotopoulou and Hrisi K. Karapanagioti. Surface properties of beached plastic pellets. *Marine Environmental Research*, Vol. 81, pp. 70–77, 2012.
- [19] Masakazu Inoue. Spherulitic crystallization and cracking during heat aging of polypropylene. *J. Polym. Sci.*, Vol. 55, No. 162, pp. 443–450, 1961.
- [20] D.R. Norton and A. Keller. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer*, Vol. 26, No. 5, pp. 704–716, 1985.
- [21] Masakazu Inoue. Morphology of polypropylene spherulites. *Journal of Polymer Science*, Vol. 60, No. 170, pp. 81–89, 1962.
- [22] 裕秀松下 (編). 高分子の構造と物性. 講談社, 2013年5月30日.
- [23] I.h. Craig, J.r. White, A.v. Shyichuk, and I. Syrotynska. Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 45, No. 4, pp. 579–587, 2005.
- [24] I.h. Craig and J.r. White. Crystallization and chemi-crystallization of recycled photodegraded polyethylenes. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 45, No. 4, pp. 588–595, 2005.
- [25] Hisayuki Nakatani, Yuina Ohshima, Taishi Uchiyama, and Suguru Motokucho. Degradation and fragmentation behavior of polypropylene and polystyrene in water. *Sci Rep*, Vol. 12, No. 1, p. 18501, 2022.
- [26] Fanon Julienne, Nicolas Delorme, and Fabienne Lagarde. From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere*, Vol. 236, p. 124409, 2019.
- [27] Hisayuki Nakatani, Takuma Kyan, and Takuya Muraoka. An Effect of Water Presence on Surface Exfoliation of Polypropylene Film Initiated by Photodegradation. *J Polym Environ*, Vol. 28, No. 8, pp. 2219–2226, 2020.
- [28] A. L. Andrady, P. W. Barnes, J. F. Bornman, T. Gouin, S. Madronich, C. C. White, R. G. Zepp, and M. A. K. Jansen. Oxidation and fragmentation of plastics in a changing environment; from UV-radiation to biological degradation. *Science of The Total Environment*, Vol. 851, p. 158022, 2022.
- [29] Atsuhiko Isobe, Kenta Kubo, Yuka Tamura, Shin'ichio Kako, Etsuko Nakashima, and Naoki Fujii. Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 89, No. 1, pp. 324–330, 2014.
- [30] Samantha Phan, Jacqueline L. Padilla-Gamiño, and Christine K. Luscombe. The effect of weathering environments on microplastic chemical identification with Raman and IR spectroscopy:

- Part I. polyethylene and polypropylene. *Polymer Testing*, Vol. 116, p. 107752, 2022.
- [31] Qinke Cui, Xin Yang, Jin Li, Yinggang Miao, and Xinxing Zhang. Microplastics generation behavior of polypropylene films with different crystalline structures under UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 199, p. 109916, 2022.
- [32] Scott Lambert and Martin Wagner. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere*, Vol. 161, pp. 510–517, 2016.
- [33] Alexandre François-Heude, Emmanuel Richaud, Eric Desnoux, and Xavier Colin. Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 100, pp. 10–20, 2014.
- [34] J. F. Rabek. *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications*. Springer, Berlin ; New York, 1996.
- [35] Mikael L A Kaandorp, Henk A Dijkstra, and Erik Van Sebille. Modelling size distributions of marine plastics under the influence of continuous cascading fragmentation. *Environ. Res. Lett.*, Vol. 16, No. 5, p. 054075, 2021.
- [36] Andrés Cózar, Fidel Echevarría, J. Ignacio González-Gordillo, Xabier Irigoien, Bárbara Ubeda, Santiago Hernández-León, Alvaro T. Palma, Sandra Navarro, Juan García-de-Lomas, Andrea Ruiz, María L. Fernández-de-Puelles, and Carlos M. Duarte. Plastic debris in the open ocean. *Proc Natl Acad Sci U S A*, Vol. 111, No. 28, pp. 10239–10244, 2014.
- [37] Melanie Bergmann, Vanessa Wirzberger, Thomas Krumpfen, Claudia Lorenz, Sebastian Primpke, Mine B. Tekman, and Gunnar Gerdts. High Quantities of Microplastic in Arctic Deep-Sea Sediments from the HAUSGARTEN Observatory. *Environ Sci Technol*, Vol. 51, No. 19, pp. 11000–11010, 2017.
- [38] Merel Kooi and Albert A. Koelmans. Simplifying Microplastic via Continuous Probability Distributions for Size, Shape, and Density. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, Vol. 6, No. 9, pp. 551–557, 2019.
- [39] M. S Rabello and J. R White. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene — I. Chemi-crystallization. *Polymer*, Vol. 38, No. 26, pp. 6379–6387, 1997.
- [40] Hao Wu, Ying Zhao, Xia Dong, Lili Su, Kezhi Wang, and Dujin Wang. Probing into the microstructural evolution of isotactic polypropylene during photo-oxidation degradation. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 183, p. 109434, 2021.