

令和7年度 修士学位論文

光劣化したポリプロピレン片の水中攪拌による微細化と
サイズ分布の経時変化

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻
ナノ解析物質設計学講座 レオロジー物理工学研究グループ

282422198 晴枝和也

光劣化したポリプロピレン片の水中攪拌による微細化とサイズ分布の経時変化

レオロジー物理工学研究グループ 晴枝 和也

【緒言】 プラスチックは自然環境中で化学劣化と力学刺激により微細化される。特に海洋環境では太陽光の光劣化により硬く脆くなったプラスチックが、波などの力学刺激により破壊され微細化する[1]。5 mm以下のサイズのプラスチックをマイクロプラスチック (MP) と呼ぶ。近年、このMPが自然環境で拡散し、人体への健康被害が懸念されている。MPのサイズは環境中での拡散や、生物の体内での拡散と深く関連する。しかし、プラスチックがいつ、どのように、どのようなサイズと数に微細化するのかという、微細化過程は十分に理解されていない。

【実験】 本研究では自然界でのプラスチック微細化をモデル化した実験系を採用した。汎用プラスチックであるイソタクチックポリプロピレン (重量平均分子量 $\sim 3.4 \times 10^5$, Aldrich) を使用し、200 °C, 15 MPa で15分プレス成形した。自然冷却後の厚さ約0.8 mmシートを10 mm \times 10 mmに切り出し、これを試験片とした。続いて試験片からMPsを生成するため、光照射および水中攪拌を行った。光劣化にはキセノンランプ (USHIO, OPM2-502XQ) を用い、70 °Cの大気雰囲気下において、平均照度6.28 mW/cm²で100 h光を照射した。力学刺激印加にはボルテックススターラー (LMS, VTX-3000L) を用い、15 mLの脱イオン水と光劣化後の試験片1枚を入れた30 mLスクリー管を、回転速度500 rpmで最大400 h攪拌した。途中、攪拌時間が5 h, 10 h, 20 h, 50 h, 100 h, 200 h, 400 hの時刻でスクリー管内の脱イオン水を交換しMPsが分散したMPs分散液を回収した。MPs分散液のMPsを偏光顕微鏡 (OLYMPUS, BX-53) で観察し、得られた画像からMPsのサイズを求めた。ImageJ 2 (2.14.0) を用いて2値化した色相像から抽出したMP領域のフェレ径 (最大直径相当長さ) をMPサイズとした。1000個以上のMPsからサイズ分布を得た。

【結果および考察】 Figure 1 にMPサイズ分布関数を攪拌時間毎に示す。なお、攪拌時間20 h未満についてはMPを判別することが難しかったため示していない。攪拌時間50 hと100 hのサイズ分布はどちらも指数分布となった一方、攪拌時間200 hと400 hではべき分布となった。

サイズ分布の関数形の違いは破壊様式の違いを反映している。具体的には、指数分布は破壊様式に破壊を特徴付ける何らかの特徴的サイズが存在することを示している。一方で、べき分布は破壊様式に特徴的スケールを持たないフラクタル過程が存在することを示している。

サイズ分布の遷移について劣化表面形状が影響していると考察する。微細化初期の劣化表面は比較的平滑であり、場所によらずランダムに破壊が進行する。また、光劣化後の試験片は表面ほど劣化が進行しており、深さ方向に劣化分布が存在する。この劣化分布のスケールが指数分布の特徴的サイズに影響していると考えている。一方で、微細化が進行するとMPが取れていくことで、平滑だった劣化表面に凹凸が形成される。その形状がフラクタル性を有していると、その構造物の破壊にはフラクタルな過程が影響すると考えられ、これがべき分布が示すフラクタル性の起源であると考察する。

【参考文献】 [1] Corcoran *et al.*, Mar. Pollut. Bull., **58** (2009) 80-84

【謝辞】 本研究の推進にあたって滋賀県立大学木田拓充先生にご協力いただきました。

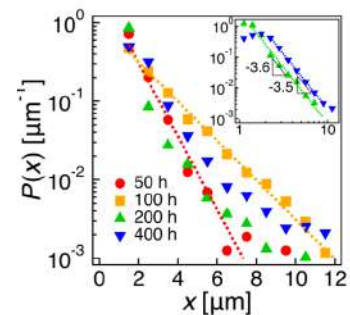


Figure 1 MP size distributions with different stirring times. Inset shows the same data in logarithmic scales. Dotted lines show fittings to exponential and power-law distributions.

要旨

本研究の目的はプラスチック微細化過程を追跡し、微細化の物理的理解を得ることである。特に、マイクロプラスチックのサイズ分布の微細化による経時変化に着目する。

プラスチックは自然環境中で化学劣化と力学刺激により微細化される。特に海洋環境では太陽光の光劣化により硬く脆くなったプラスチックが、波などの力学刺激により破壊され微細化する。微細化等により、5 mm 以下のサイズになったプラスチックをマイクロプラスチックと呼ぶ。近年、この MP が自然環境で拡散し、人体への健康被害が懸念されている。MP のサイズは環境中での拡散や、生物の体内での拡散と深く関連する。しかし、プラスチックがいつ、どのように、どのようなサイズと数に微細化するのかという、微細化過程は十分に理解されていない。

本研究では自然界でのプラスチック微細化をモデル化した実験系を構築した。具体的には汎用プラスチックであるポリプロピレンを試験片とし、制御された実験室環境下で光劣化と水中攪拌処理を段階的に与え微細化した。微細化してできた MP を攪拌時間毎に分けて回収し、それぞれの MP サイズ分布を解析し、攪拌時間との関係を調べた。

1 ~ 30 μm の MP が観測され、そのサイズ分布は微細化初期には指数分布に従ったが、微細化が進行するとべき分布に遷移した。サイズ分布の関数形の違いは破壊様式の違いを反映している。具体的には、指数分布は破壊様式に破壊を特徴付ける何らかの特徴的サイズが存在することを示している。一方で、べき分布は破壊様式に特徴的スケールを持たないフラクタル過程が存在することを示している。

サイズ分布の遷移について劣化表面形状が影響していると考察する。微細化初期の劣化表面は比較的平滑であり、場所によらずランダムに破壊が進行する。また、光劣化後の試験片は表面ほど劣化が進行しており、深さ方向に劣化分布が存在する。この劣化分布のスケールが指数分布の特徴的サイズに影響していると考えている。一方で、微細化が進行すると、MP が取れていくことで、平滑だった劣化表面に凹凸が形成される。その形状がフラクタル性を有していると、その構造物の破壊にはフラクタルな過程が影響すると考えられ、これがべき分布が示すフラクタル性の起源であると考察する。

目次

要旨	1
第 1 章 序論	4
1.1 マイクロプラスチックと環境汚染	4
1.2 マイクロプラスチックとは	4
1.3 微細化とサイズ分布	5
1.4 プラスチックの内部構造	6
1.5 プラスチック微細化の原因と詳細	8
1.6 プラスチック微細化過程のモデル化の必要性	10
1.7 本研究の目的	10
第 2 章 実験方法	12
2.1 試料と試験片の準備	12
2.2 光劣化と力学刺激の印加と MP の回収	12
2.3 サイズ分布測定	13
2.4 生成 MP・NP 質量測定	13
2.5 ポリプロピレン試験片の特性評価	14
第 3 章 実験結果	15
3.1 MP の偏光顕微鏡観察	15
3.2 MP サイズ分布の時間遷移	16
3.3 MPs と NPs の生成速度	18
3.4 試験片表面の観察	19
3.5 MP 生成過程の物理化学特性評価	21
第 4 章 考察	25
4.1 光劣化によるポリマーの切断とその密度	25
4.2 水中攪拌時間と生成 MP・NP	28
4.3 MP サイズ分布と指数分布と微細化機構の対応	29
4.4 MP サイズ分布のべき分布への遷移と機構	29
結言	31
謝辞	32

目次	3
----	---

参考文献	33
------	----

第1章

序論

1.1 マイクロプラスチックと環境汚染

マイクロプラスチックによる環境汚染の拡大は深刻である。プラスチックは軽量性、加工のしやすさ、耐久性、機能性に優れ、安価で大量生産できることから、ペットボトルやポリ袋から、自動車部品、医療器具に至る様々な用途で使用されており、私たちの生活に必要不可欠な材料となっている。一方で、問題となっているのはプラスチックの環境流出問題である。流出したプラスチックは、優れた耐久性が裏目に出て、自然に還ることなく長期間自然界で漂い続ける。さらに問題なのが自然環境中でのプラスチックの微細化である。この微細化されたプラスチックをマイクロプラスチックという。Carpenter らが 1972 年に海岸のプラスチックごみの存在を初めて報告した後 [1]、Thompson らが 2004 年にマイクロプラスチックと命名し、海洋汚染問題として取り上げた [2]。それから、現在までにマイクロプラスチックは大気中や極地や深海 [3-8]、イワシや人間等の生体内からも発見されおり [9-11]、汚染の拡大は地球規模で着実に進行している。マイクロプラスチックは飲食物を通して生物体内へ入り込み健康被害を引き起こすことが懸念されている。すでに、アメリカでの鮭の大量死との関連、ガン化のリスクとの関連も報告されている [12,13]。

1.2 マイクロプラスチックとは

プラスチックのサイズによる分類を示す。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。そこで本研究では、Frias らによって提案されたマイクロプラスチックの分類 [14] を参考に、1 μm 以下をナノプラスチック (NP)、1 μm ~ 5 mm をマイクロプラスチック (MP)、5 mm 以上をマクロプラスチック (MSP) と呼称する。

MP は大きく分けて 1 次 MP と 2 次 MP に分類される。1 次 MP とは生産段階ですでに 5 mm 以下のサイズ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、ペレット等である [15,16]。2 次 MP は MSP が微細化することで 5 mm 以下となったプラスチックである。自然環境中に流失したプラスチックが微細化して生成したマイクロプラスチックが該当し、この微細化が本研究の対象である。他には、タイヤの摩耗や、衣類の洗濯から生成するマイクロファイバーなど、使用過程で微細化するマイクロプラスチックも 2 次 MP である [17,18]。

プラスチックはそのサイズによって環境に与える影響が変化する。特にサイズはプラスチックの環境中での拡散や生物体内での拡散の挙動と密接に関わっている。Isobe らは海岸のプラスチックが沖合へ流れ出た際のプラスチックの拡散に、サイズが与える影響をシミュレーションにより調べ、小さいプラス

チックほどより沖合へ拡散することを報告した [19]. Reineke らは生物体内では、プラスチックのサイズが小さくなると、体内への吸収性が向上し、血管を通して肝臓や腎臓などへ拡散することを報告している [20]. つまり、サイズとその数が地球の生態系への危険性を計る上で重要な情報の一つである.

1.3 微細化とサイズ分布

物体のサイズと数はサイズ分布によって整理される. 具体的には横軸に大きさ (長さ, 体積, 質量), 縦軸にサイズ分布関数 (数と同等な物理量) をとったものがサイズ分布である. これまで, フィールド調査により自然環境中でのマイクロプラスチックのサイズが調査されてきた. 図 1.1 は海に浮いているプラスチックを網で回収し, その網の中のプラスチックのサイズ分布を調べた研究である [21]. 両対数グラフでサイズ分布が直線的によくフィットできることから, プラスチックのサイズ分布はべき分布に従うことがわかる. つまり, プラスチックの数はサイズが小さくなるにつれてべき関数的に急激に増加していく. この報告と同様に自然界の MP のサイズ分布がべき分布に従うことが多くの研究で報告されている [22–28]. べき分布については, 定常状態を仮定した単純な 3D 破壊モデルが提案されており, その場合べき指数は 3 になると提案されている [25].

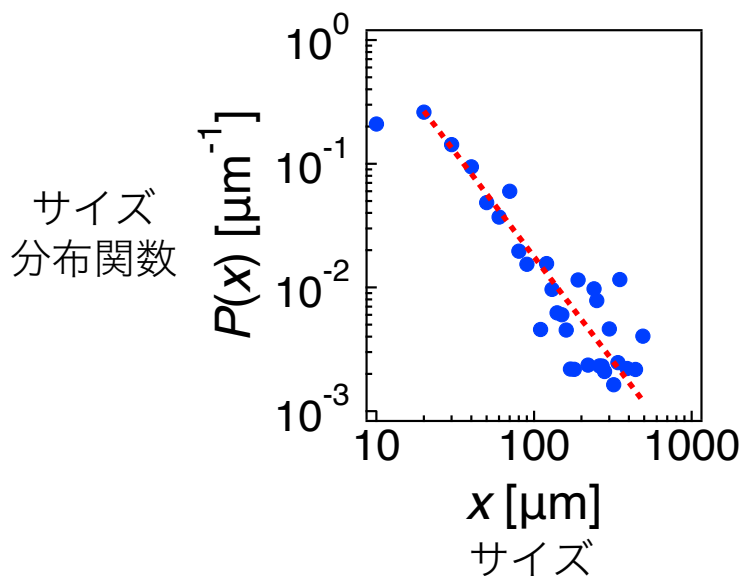


図 1.1 海洋のプラスチックのサイズ分布 [21].

他分野にも微細化研究は存在する. プラスチックの微細化に関わらず, 物が壊れることは日常的事であり, 皿やガラスが落ちて割れることや, 岩が石になり石が砂になることも微細化である. 破壊現象の起きる過程は複雑であり解明されていない部分が多いものの, 微細化してできた破片の統計性には破壊過程が反映されるはずである. 特に地学の分野で破壊過程の研究が進んでおり, 破壊現象とサイズ分布について実験や [29–32], 実験結果を再現するシミュレーションなど多数存在する [33–35]. 図 1.2 に示したのは, Ishii らが報告した細長いガラスの棒を落として壊れた破片のサイズ分布を, 落下高さを変えて測定した結果である [29]. 100 mg 以上の破片のサイズ分布について, 落下高さが低い時は指数分布になり, 落

下高さが高くなるとべき分布になることがわかる。物理的機構ははっきりしないが、一度に与えるエネルギーが大きくなったことによりサイズ分布の遷移が起きている。

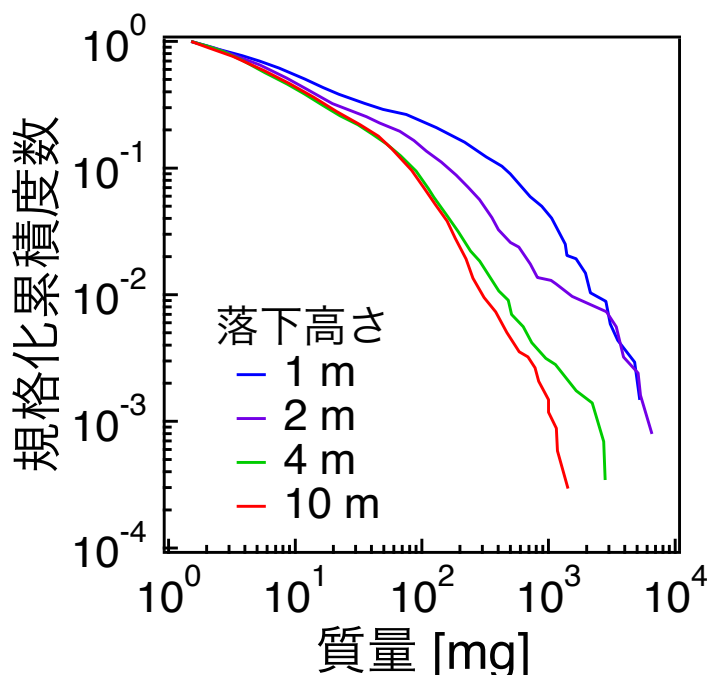


図 1.2 落下高さを変えて細長いガラス棒を落とした時の破片のサイズ分布 [29].

1.4 プラスチックの内部構造

プラスチックの環境汚染問題の解決や、汚染の現状を正しい理解には、まずプラスチックが「いつ」、「どのように」微細化するのかの理解が重要である。しかし、これら微細化メカニズムは理解はほとんど進んでいない。

生産量の多い汎用プラスチックにはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル等が挙げられる [36]。ポリプロピレン、ポリエチレンは結晶性高分子であり内部に規則的な配列のない非晶と規則的に主鎖が配列した結晶から構成される。ポリスチレンは非晶性高分子であり、内部に規則的な構造を持たない。ポリプロピレンは食品包装、ポリエチレンはレジ袋、ポリスチレンは食品トレーなどに使用される。

本研究では汎用プラスチックの中でも結晶性高分子のポリプロピレンを対象とした。以下では結晶性高分子内部にできる階層構造について説明する。

図 1.3 に結晶性高分子の階層構造を示した。ポリプロピレン、ポリエチレン等の結晶性高分子は1次構造と高次構造からなる階層構造を形成する [37, 38]。1次構造は分子構造であり、モノマーの種類や分岐や分子量を変えることで多種多様な構造を有する。基本的な化学構造は CH_2 が連続して繋がった主鎖を持つ構造であり、これがポリエチレンの構造である。側鎖の化学構造によって種類が変わり、ポリプロピレンは側鎖に CH_3 、ポリスチレンは側鎖にベンゼン環を持つ。ポリエチレンは側鎖に H を持つとも言える。高次構造は結晶格子 ($\sim 1 \text{ nm}$)、結晶ラメラ ($\sim 10 \text{ nm}$)、球晶 ($100 \text{ nm} \sim$) があり、数 nm から数 μm の広いスケールで階層的に構造を形成する [38]。ラメラとは分子鎖が折れ畳まって構成された、厚

さ～10nmの板状の結晶である。積層ラメラはラメラが積み重なって構成される。ラメラとラメラの間は、分子鎖が規則的配列を持たない非晶となる。非晶を構成する分子鎖には、隣合うラメラをまたぐタイ鎖、1つのラメラに両端が繋がりループを形成するループ鎖、片方の末端がラメラに固定されたシリア鎖、分子鎖全体が非晶に存在する浮遊鎖が存在する。球晶はラメラが放射状に成長して形成された、数100nm～数 μm の構造である。核を起点に形成し、隣の球晶にぶつかるまで成長するため、形成される球晶は球状ではなく、ポリノイ図形のような多角形になる。球晶と球晶の界面の構造や物性の詳細は未だ不明であり、球晶界面が特別強度が低いということはない [39,40].

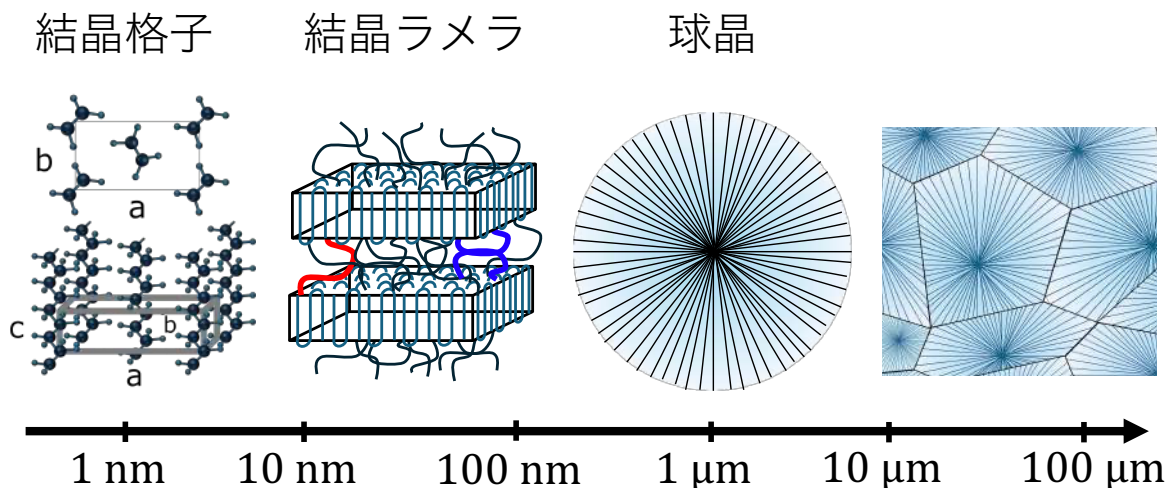


図 1.3 結晶性高分子の階層構造. 結晶格子はポリエチレンのものを示した. また, ラメラ間のタイ鎖とループ鎖をそれぞれ赤と青の線で示した. (同研究室の黒柳氏が作成した図を一部改変)

球晶の大きさはやラメラの厚さは制御が可能である [41,42]. 球晶サイズは、球晶の核形成速度（1次核形成速度）と核を中心として分子鎖が放射状にラメラが成長する速度（2次核形成速度）の兼ね合いにより決定する [37]. 1次核形成が2次核形成より優位に働く場合、球晶の数密度が大きくなるため、球晶サイズは小さくなる。一方、2次核形成が優位な場合は、球晶の数密度が小さくなり球晶サイズは大きくなる。1次核形成速度は球晶の核となる核剤を添加することにより、実効的な速度を上げることができる。ラメラの厚さは冷却後のアニール処理により制御可能である。アニール処理とは融点を超えないが比較的高い温度で保持する操作のことを言う。アニール処理を行うと、ラメラが成長し非晶が薄くなる。ここで重要な物性値は結晶度である。結晶度とは試料の結晶の量を表す物理量である。結晶度は、結晶と非晶の重量比から算出した値（重量結晶度）、体積比から算出する値（体積結晶度）があり、測定手法によって異なる。例えば、融解エンタルピーから算出する場合は重量結晶度、密度から算出する場合は体積結晶度となる。そのほか、赤外分光測定（FT-IR）、広角X線散乱測定（WAXD）やRaman分光測定のスpekトルから、結晶に帰属するピークと非晶に帰属するピークの積分吸光度の大きさの比から算出する方法などが存在する。異なる測定装置で測定した結晶度は絶対値では比較できず、比較する場合は較正方程式を経て結晶度を算出する必要がある。

融解エンタルピーによる重量結晶度 χ_w の算出式は

$$\chi_w = \frac{\Delta H_F}{\Delta H_{F,\text{perfect}}} \quad (1.1)$$

である。 ΔH_F は試料の融解エンタルピーである。 $\Delta H_{F,perfect}$ は完全結晶の融解エンタルピーであり、ポリプロピレンは 209 J/g (α 晶) である [43].

密度による体積結晶度 χ_v の算出式は

$$\rho = \chi_v \rho_{\text{crystalline}} + (1 - \chi_v) \rho_{\text{amorphous}} \quad (1.2)$$

である。 ρ は試料の密度である。 $\rho_{\text{crystalline}}$ は完全結晶の密度であり、ポリプロピレンは 936 kg/m³ (α 晶) である [44]. $\rho_{\text{amorphous}}$ は完全非晶の密度であり、ポリプロピレンは 854 kg/m³ である [45].

Raman スペクトルによる結晶度 χ_w 算出式は

$$\chi_w = \frac{A_{810}}{A_{810} + A_{830} + A_{841}} \quad (1.3)$$

である。ここで A_ν は波数 ν cm⁻¹ のピークの積分吸光度を表し、810 cm⁻¹ と 841 cm⁻¹ のピークは結晶に帰属し、830 cm⁻¹ のピークは非晶等に帰属し [46], 計算式は結晶の積分吸光度を結晶と非晶を合計した積分吸光度で割った形になっている。

重量結晶度と体積結晶度には

$$\chi_w = \frac{\chi_v \rho_{\text{crystalline}} + (1 - \chi_v) \rho_{\text{amorphous}}}{\chi_v \rho_{\text{crystalline}}} \quad (1.4)$$

の関係が成り立つ。

その他、ラメラの厚さは小角 X 線散乱測定 (SAXS)、球晶サイズは小角光散乱測定 (SALS) や偏光顕微鏡観察で測定が可能である。

1.5 プラスチック微細化の原因と詳細

自然界のプラスチックが「どうして」微細化するのか、必要な要素は判明している。それは化学劣化と力学刺激である [22]。特に特に海洋環境では太陽光の光劣化により硬く脆くなったプラスチックが、波などの力学刺激により破壊され微細化する [22]。図 1.4 にプラスチックが破壊される過程の模式図を示した。

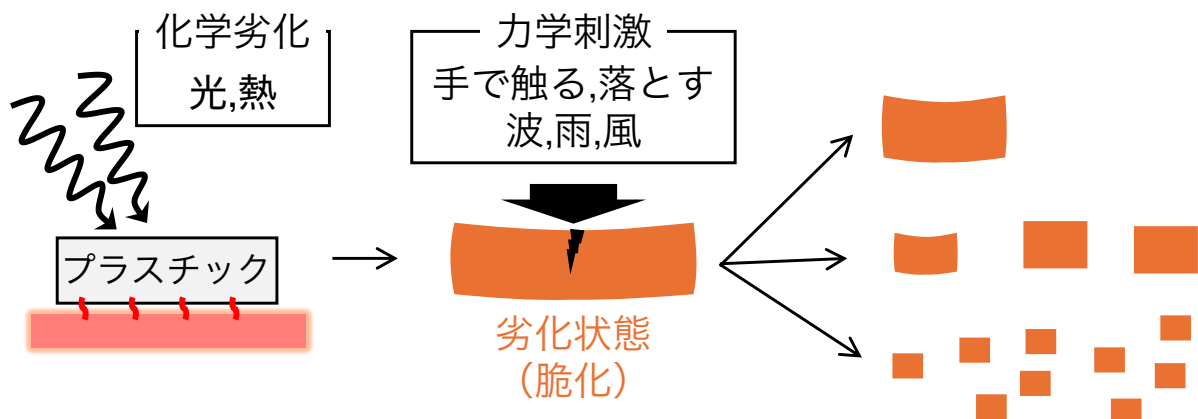


図 1.4 プラスチックが化学劣化と力学刺激により微細化する過程。

光劣化は紫外線照射により開始する主に酸化反応に伴う物性劣化現象のことを言う。この酸化反応はラジカルを介して進行する化学反応である [47]。紫外線のエネルギーやヒドロキシラジカルによりポリマー

内の水素が引き抜かれることで生成したアルキルラジカル (P·) を起点に反応が進行する。アルキルラジカルは酸素等との化学反応により、ペルオキシラジカル (POO·)、ヒドロペルオキシド (POOH)、アルコキシラジカル (P·) を経由し、紫外線のエネルギーによって主鎖切断 (β 切断) が起きる。切断された一方のポリマーにはカルボニル基 (C=O) が形成される。また、ラジカルは失活せず再度アルキルラジカル (P·) となる。図 1.5 に示すように、一連の化学反応による酸化や切断はループを描くように繋がっており、一度ラジカルが生成すると自動的に劣化が進行する自動酸化反応が起きる [48]。そして、ラジカルはポリマー内、ポリマー間で移動しながら酸化サイト、主鎖の切断サイトとなり拡散し試料全体へ劣化が拡散していく。ただし、実際には劣化反応はさらに複雑であり、紫外線照射によりカルボニル基を起点とした NorrishI, NorrishII 反応等が起きる。また、劣化により生成するカルボニル基の量は劣化を定量化する指標となる。

劣化については様々なプラスチックの種類について劣化モデルが提案されており [49–51]、劣化に伴う物理化学特性の変化について多くの研究が報告されている [52–56]。特にポリプロピレンは化学構造的に酸化されやすい三級炭素を有している。また、劣化の進行はラジカルの拡散に依存しており、ラジカルがポリマーの主鎖と共に拡散していくことから、劣化の進行はポリマーの拡散速度とおよそ一致する。そのため、温度が高いとポリマーの拡散速度は速くなり劣化の進行は加速する。

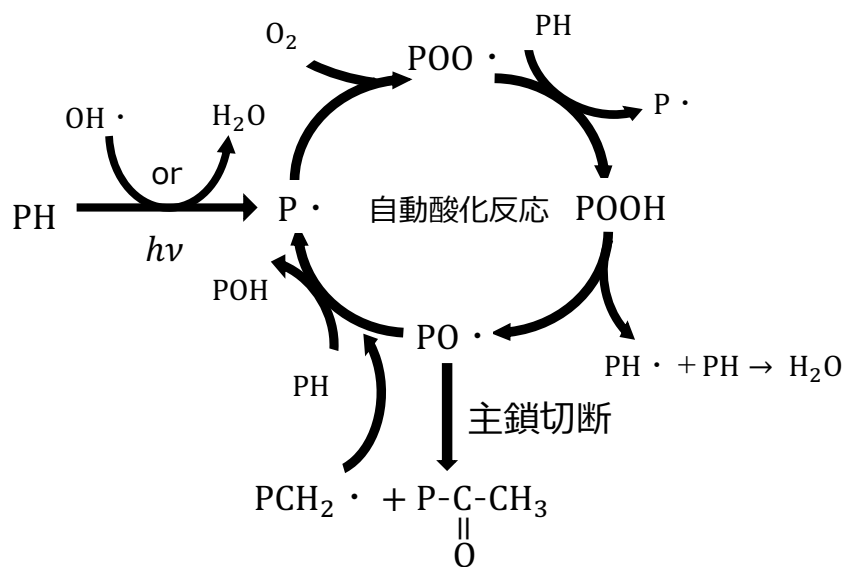


図 1.5 自動酸化反応 (文献 [57] を基に作成)。

劣化が進行すると材料の物性が変化する。劣化が進行することで結晶性高分子は (1) 強度低下, (2) 硬化という 2 つの効果により脆化する [54, 58, 59]。結晶性高分子では分子の運動性が高く (ラジカルの拡散性が大きい, 酸素の拡散性が高い飛翔領域で劣化が進行しやすい)。(1) 非晶領域は結晶と結晶をつなぐタイ分子やからんだループ鎖が存在しているが、劣化による主鎖の切断によりこれらの鎖の数が減少すると、応力が加わった時に力を支えられなくなるため、強度が低下する。(2) また、結晶性高分子では劣化で短くなった分子鎖が新たに結晶を組む化学結晶化という現象が進行する。化学結晶化とは、切断により短くなった分子鎖が再配列し、新たな結晶を形成する現象であり、切断により形成された末端の運動性が

切断前より向上したことに起因する。化学結晶化が進行すると結晶領域が増加するためプラスチックは硬化し、結晶度は増加する。

以上の2つの劣化の作用により、劣化した結晶性高分子には亀裂が形成される [60,61]。結晶は非晶よりも密度が大きいため、化学結晶化すると結晶になった分だけ体積が減少する [62]。体積減少は試験片内部に収縮応力を発生させるが、劣化により強度低下している結晶性高分子がこの応力に耐えきれず亀裂が形成される (図 1.4 中央左)。

力学刺激は自然界に様々存在する。海洋環境に限らなければ波や海流だけでなく雨や風、動物や構造物との接触、環境応力割れ (ESC) などが挙げられる [57,63,64]。ESC は溶媒が材料に侵入することによる膨潤で、亀裂が形成もしくは進展する現象である。Nakatani らは MP の生成に ESC が関わっており、亀裂への水の侵入と亀裂周辺部の膨潤が亀裂を進展させ、最終的に MP が生成するシナリオを提案している [57]。

1.6 プラスチック微細化過程のモデル化の必要性

プラスチック微細化過程を物理的に明らかにするためにはモデル化が必要である。プラスチックの微細化過程の主要素は 1.5 に述べたとおりである。しかし、実際の環境ではさらに様々な因子の影響を受け、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、pH (水素イオン濃度)、有機物 (バイオフィーム)、密度、結晶構造などが挙げられ、これらの因子が互いに影響し合う。 [65-68]

バイオフィームを例に挙げて説明する [69]。ポリプロピレンの密度は $0.83 \sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ であり、水の密度が 1.0 g/cm^3 であることから、ポリプロピレンは水に浮かぶ。しかし、海洋環境では海中の微生物等の有機物がポリプロピレン表面に付着しバイオフィームと呼ばれる膜で覆うことがある。このバイオフィームはポリプロピレンの見かけ密度を増加させるためポリプロピレンは水に沈むようになる。一方で、力学刺激はバイオフィームを剥がすように作用する。形成されたバイオフィームが剥がれることで見かけ密度が減少し、ポリプロピレンは海面へ浮上する。バイオフィームの形成と剥離によるプラスチックの沈降と浮上現象は周期的に繰り返され、この周期運動はボビング現象と呼ばれる。このボビング現象は副次的な効果も及ぼす、プラスチックに照射する太陽光の強度は水面からの深さで変化することで劣化の進行も周期的になることが予想される。さらに、バイオフィーム自体も太陽光を吸収するため、プラスチックの劣化の進行を妨げる。

以上のように自然界でのプラスチック微細化過程は様々な因子が複雑に絡み合うため、自然界を再現することは不可能であり、たとえ再現が可能となっても物理的な考察はほぼ不可能である。よって、物理的視点からプラスチック微細化過程を調べるには、自然界でのプラスチック微細化過程を単純化したモデル実験を行う必要がある。

1.7 本研究の目的

本研究の目的はプラスチック微細化過程を追跡し、微細化の物理的理解を得ることである。プラスチック微細化は環境問題と密接に関連した重要な問題である。これまでにプラスチック微細化について、自然界に存在するプラスチックや微細化の原因である劣化については多くのことがわかってきた。しかし、劣化したプラスチックが「いつ」、「どのように」微細化されていくのかというメカニズムについてはほとんど理解されていない。そこで、本研究では自然界でのプラスチック微細化をモデル化した実験系によりプ

プラスチックを微細化し、微細化したプラスチックのサイズ分布の経時変化を追跡する。具体的には、汎用プラスチックであるポリプロピレンを試験片とし、表面を光劣化させた試験片を、ビンの中で水中攪拌することでプラスチックを微細化する。水中攪拌時間と生成するプラスチック微細片のサイズ分布を調べその経時変化を調べる。得られたサイズ分布の形状や種々の熱・分光測定の結果を踏まえプラスチック微細化過程を考察する。 [70]

第 2 章

実験方法

力学刺激印加時間がプラスチック微細化に与える影響を調べた。水中攪拌による力学刺激印加時間をパラメータとした。

2.1 試料と試験片の準備

試料はペレット状のイソタクチックポリプロピレンを Aldrich (重量平均分子量 $M_w = 3.4 \times 10^5$ kg/mol, $M_w/M_n = 3.6$) から得た。ペレットを、表面にポリイミドフィルムを貼り付けた縦横 150 mm \times 150 mm で厚さ 100 μ m の 2 枚のアルミニウム板にスペーサーとともに挟んだ。スペーサーは縦横 150 mm \times 150 mm で厚さ 1 mm の大きさで、中央部を縦横 100 mm \times 100 mm の正方形に切り抜かれたアルミニウム板を用いた。テストプレス (MP-2FH, 東洋精機製作所) により 200 $^{\circ}$ C で 15 min, 15 Pa で成形した。そして、縦横 200 mm \times 200 mm で厚さ 5 mm のステンレスプレートで挟み、およそ 1 min かけて徐々に室温へ冷却し、縦横 100 mm \times 100 mm で厚さ約 0.8 mm の正方形のシートを得た。シートを縦横 10 mm \times 10 mm の正方形の形に切り出しこれを試験片とした。

2.2 光劣化と力学刺激の印加と MP の回収

作成した試験片を光劣化させた。光劣化には光源にキセノンランプ (OPM2-502XQ, USHIO) を使用し、試験片を自作ヒーターで 70 $^{\circ}$ C で加熱させながら、試験片の真上から垂直に光を照射した。光の波長 365 nm の平均照度は 6.54 mW/m² だった。照度の測定にはフォトセンサに (UVD-S365, USHIO) を装備した照度計 (UIT-250 USHIO) を用いた。光は 100 h 照射した。

光劣化後の試験片に力学刺激を印加した。試験片 1 枚を、15 mL の脱イオン水を入れた 15 mL スクリュー管瓶 (高さ 60 mm, 直径 30 mm) に入れ、ボルテックスターラー (VTX-3000L, LMS) 用いて攪拌した。攪拌速度は 500 rpm で、最大 400 h 攪拌した。

途中、攪拌時間が 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 h となる時に試験片をスクリー管瓶から取り出し、脱イオン水 15 mL を入れた新しいスクリー管瓶に移動させた。その後、スクリー管瓶に残っている攪拌時間領域毎の MPs を含む水 (0–5 h, 5–10 h, 10–20 h, 20–50 h, 50–100 h, 100–200 h, 200–400 h) を回収した。ここで i 番目の攪拌域の終端時間を t_i と表す (i.e., 5 h, 10 h, 20 h, 50 h, 100 h, 200 h, 400 h)。ただしここで、MP 生成量が攪拌に従って減少すると予想されたため、回収時間の間隔を攪拌時間に従って増やした。

2.3 サイズ分布測定

攪拌時間領域毎に回収したスクリー管瓶内の MP 分散液を解析することで MP のサイズ分布を測定した。回収したスクリー管瓶内の MP 分散水の MP 濃度を上げるため、真空オーブン (AVO-310NB, AS ONE) を用いて水を約 1mL になるまで揮発させた。真空乾燥は温度 70 °C で、ケミカルポンプ (N820, KNF) を用いて減圧した。ただし、大量の水がポンプ内部に侵入するのを防ぐため、氷水で冷却したコールドトラップを使用した。濃縮後、表面にゴミ等がほとんどないことを確認したスライドガラス上にガラス棒を用いて MP 濃縮液を垂らし、水を揮発させた。

スライドガラスを直交ニコルと鋭敏色板を装備した偏光顕微鏡 (BX-53, OLMPUS) で透過法により観察し画像を撮影した。撮影には顕微鏡に装備したカメラ (CMEX-5PRO, Euromex) を使用し、空間分解能は 0.11 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ だった。撮影した画像を ImageJ2 (version 2.14.0) により解析した [71]。解析では Hue (色相) 画像をグレースケールに変換し、閾値を設け 2 値化することで MP を抽出し、MP のフェレー径を測定した。フェレー径を MP のサイズと定義し、1000 個以上の MP のサイズを測定した。そして、MP サイズ分布をヒストグラムとして整理した。ビン幅は線形および片対数グラフでは 1 μm とし、両対数グラフでは対数間隔とした。

2.4 生成 MP・NP 質量測定

濃縮した MP 分散液を解析することで、MP・NP の質量を測定した。スクリー管瓶内の濃縮された MP 分散液の水を 70 °C に設定した同じ真空オーブンをういて 24 h 以上行った。ただし、真空ポンプにはロータリーポンプ (G-50DA, ULVAC) を用いた。真空乾燥後、スクリー管瓶内に残った MP・NP を、約 3 mL のアセトン (nacalai tesque) に溶解させた。アセトン溶液をガラスシリンジ (5 mL, $\phi = 12.47$ mm) に移し、シリンジポンプ (MSP-1D, AS ONE) を用いて、2.00 mL の一定の割合でアルミニウム製の DSC パンに滴下した。アセトンを速やかに揮発させるため DSC パンは自作のヒーターで 50 °C に保持した。スクリー管瓶内の MP・NP の取り残しを極力減らすため、アセトンを再度スクリー管瓶に加え、同様の操作を少なくとも 3 回繰り返した。DSC パン内のアセトンを完全に揮発させるため、DSC パンを温度 60 °C に設定した同じ真空オーブンで 1 h 乾燥させた。

真空乾燥後 DSC パンの重量を測定し、初期の DSC パンからの重量変化を MP・NP の質量とみなした。重量測定には除振台 (VAM-II, 村上衡器製作所) に載せた分析天秤 (AUW220D, Shimadzu, 最小計量値 0.01 mg) を使用した。総 MP・NP 生成量は

$$W_{\text{frag},n} = \sum_{i=1}^n w_{\text{frag},i} \quad (2.1)$$

と定義した。ただし、 $w_{\text{frag},i}$ は i 番目の攪拌時間領域で生成した MP・NP の質量を表し、 $W_{\text{frag},i}$ は i 番目の攪拌時間領域までの質量の合計を表す。 i 番目の攪拌時間領域での MP・NP 平均生成速度を

$$R_{\text{frag},i} = \frac{w_{\text{frag},i}}{t_i - t_{i-1}} \quad (2.2)$$

と定義する。

2.5 ポリプロピレン試験片の特性評価

未劣化試験片の球晶サイズを調べるため偏光顕微鏡観察を行った。同じ偏光顕微鏡で透過法により観察し画像を得た。空間分解能は $0.11 \mu\text{m}/\text{pixel}$ だった。

試験片を別のスクリー管瓶に移し替える毎に、試験片表面を偏光顕微鏡で観察し、攪拌時間による試験片表面の状態変化を調べた。同じ偏光顕微鏡で落射法により観察し画像を得た。空間分解能は $0.22 \mu\text{m}/\text{pixel}$ だった。観察にあたって、濡れた試験片表面は一度乾燥させた。

未劣化、光劣化後、400 h 攪拌後の試験片に対して表面状態をフーリエ赤外分光測定 (FT-IR) の全反射測定法 (ATR) により評価した。赤外分光装置 (iS10, Thermo Fisher) と ATR アクセサリ (Smart iTX), クリスタルにダイヤモンド (ATR ID7/ITX noncoated diamond crystal, Specac) を用いた。波数領域 $4000 - 525 \text{ cm}^{-1}$ を分解能 1 cm^{-1} で 64 回積算した。

未劣化、光劣化後、400 h 攪拌後の試験片に対して熱的性質を評価するため、DSC 測定を行った。示差走査熱量計 (DSC25, TA Instruments) を用い、 $50 \text{ }^\circ\text{C} - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で昇温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で、窒素環境下で測定を行った。サンプルは試験片を薄くスライスし、揮発成分の損失を防ぐため密封容器で測定した。

未劣化、光劣化後、400 h 攪拌後の試験片と 200 - 400 h に生成した MP に対して顕微 Raman 測定により局所結晶度評価を行った。波長 532 nm 、強度 50 mW の緑レーザーを装備したラマン分光装置 (inVia Reflex, Renishaw) を用いた。入射光路に $1/4$ 波長フィルタを挿入した円偏光状態で露光時間 2 s の積算数 32 回で測定を行った。倍率 100 倍の対物レンズを用いて測定範囲は $1800 - 5 \text{ cm}^{-1}$ で分解能は 2 cm^{-1} とした。

未劣化試験片表面の球晶サイズを調べるため、Raman マッピングによる配向状態評価と偏光顕微鏡観察を行った。Raman マッピングによる配向状態評価では、同じラマン分光装置を使用し、 hh 偏光状態とした。ここで hh 偏光状態とは、入射光の偏向状態が散乱光と並行な状態である。倍率 100 倍の対物レンズを用いて測定波数範囲は $1800 - 5 \text{ cm}^{-1}$ で分解能は 2 cm^{-1} とし、露光時間は 0.2 s とした。測定領域は $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ で、ステップサイズは $3 \mu\text{m}$ とした。偏光顕微鏡観察では、試験片をマイクローム (THK, KENIS) を用いて薄く切り試料を作成した。試料を同じ偏光顕微鏡で透過法により観察し画像を得た。空間分解能は $0.22 \mu\text{m}/\text{pixel}$ だった。

第3章

実験結果

3.1 MP の偏光顕微鏡観察

図 3.1 に生成した MP の偏光顕微鏡画像を攪拌時間領域毎 (i.e., $t_4 = 50$ h, $t_5 = 100$ h, $t_6 = 200$ h, $t_7 = 400$ h) に示す. 攪拌時間領域 $t_1 = 5$ h, $t_2 = 10$ h, $t_3 = 20$ h は NP が多く, MP との判別が難しかったため示していない. 偏光顕微鏡画像において何も無い部分は紫色, 複屈折を持つ物体は青や黄色の色が付いた像になる. ポリプロピレンは複屈折を示す物質であり, 偏光顕微鏡画像で青や黄色に見える物体が MP である. $t_4 = 50$ h 以降は $1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の MP が観察された. MP のサイズは攪拌時間 $t_6 = 200$ h までは大きな変化はないが, 攪拌時間が $t_7 = 400$ h ではより大きい MP が観測された. また, 形状は角の取れた丸い MP が多い.

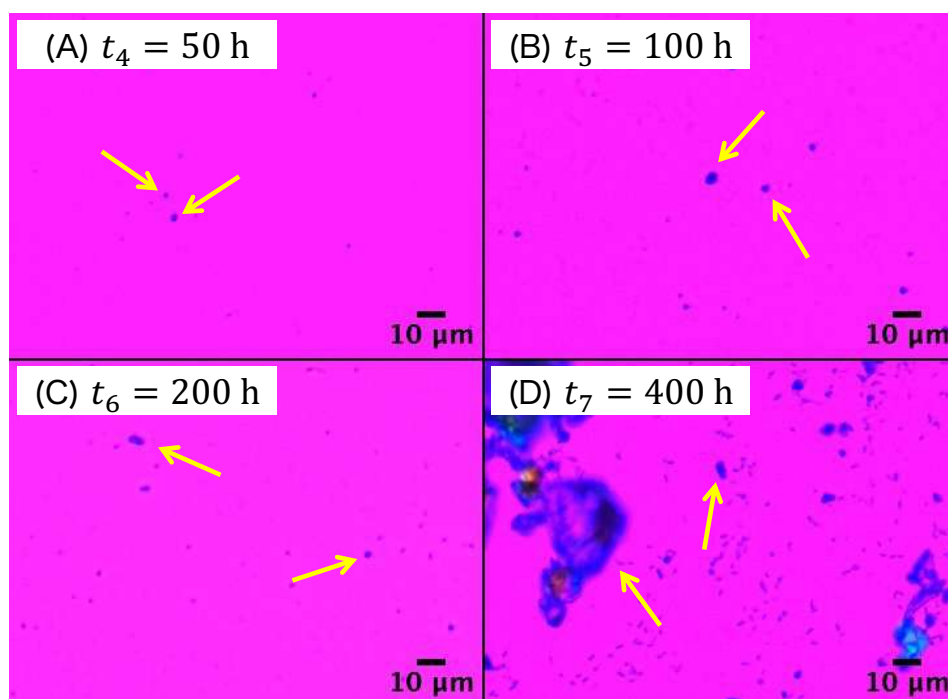


図 3.1 光劣化したポリプロピレンを水中攪拌して生成した MP の攪拌時間毎 ($t_4 = 50$ h, $t_5 = 100$ h, $t_6 = 200$ h, $t_7 = 400$ h) の偏光顕微鏡画像. MP を黄色い矢印で示した. t_i は i 番目の攪拌域の終端時間を表す.

3.2 MP サイズ分布の時間遷移

図 3.2 に攪拌時間毎 (i.e., $t_1 = 5$ h, $t_2 = 10$ h, $t_3 = 20$ h, $t_4 = 50$ h, $t_5 = 100$ h, $t_6 = 200$ h, $t_7 = 400$ h) の MP のサイズ分布を線形, 片対数, 両対数グラフに示す. 攪拌時間領域 $t_1 = 5$ h, $t_2 = 10$ h, $t_3 = 20$ h は NP が多く, MP との判別が難しかったため示していない. MPs が攪拌時間 20 h まではほとんど観察されなかったためグラフに示していない. 図 3.1 は限定された領域の偏光顕微鏡画像だが, サイズ分布算出にはさらに広い領域の偏光顕微鏡画像を解析し, 少なくとも 1000 個以上の MPs のサイズを用いた. サイズ分布は攪拌時間の増加に従って変化していることがわかる. 攪拌時間 $t_4 = 50$ h, $t_5 = 100$ h は片対数グラフで直線的であることから, 分布関数は指数関数

$$P(x) \propto \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right) \quad (3.1)$$

に従うことがわかる. ここで x は MP サイズ, $P(x)$ は分布関数で, x_0 は定数であり特徴的な MP サイズに対応する. 特徴的なサイズは攪拌時間 $t_4 = 50$ h, $t_5 = 100$ h でそれぞれ $0.93 \mu\text{m}$ と $1.73 \mu\text{m}$ だった. 一方で, $t_6 = 200$ h, $t_7 = 400$ h は両対数グラフで直線的であることから, 分布関数はべき関数

$$P(x) \propto x^{-\alpha} \quad (3.2)$$

に従うことがわかる. ここで, α はべき指数であり, 攪拌時間 $t_6 = 200$ h, $t_7 = 400$ h でそれぞれ 3.6 と 3.5 だった. べき分布は特徴的なサイズを持たない分布であり, 自然界で確認されるサイズ分布の関数系と一致する. ただし, 三次元ランダム破壊モデルで算出されるべき指数 3 よりも幾分大きな値である [25]. サイズ分布の時間遷移の誤差を調べるため, 異なる試験片を使用した独立した試験を行い, その結果を図 3.3 に示した. 比較のため図 3.2 に示したデータも同時に示している. 劣化と破壊はランダムなため, 定量的に比較することは難しい. しかし, 一貫してサイズ分布が指数分布からべき分布へ遷移していることが確認できる.

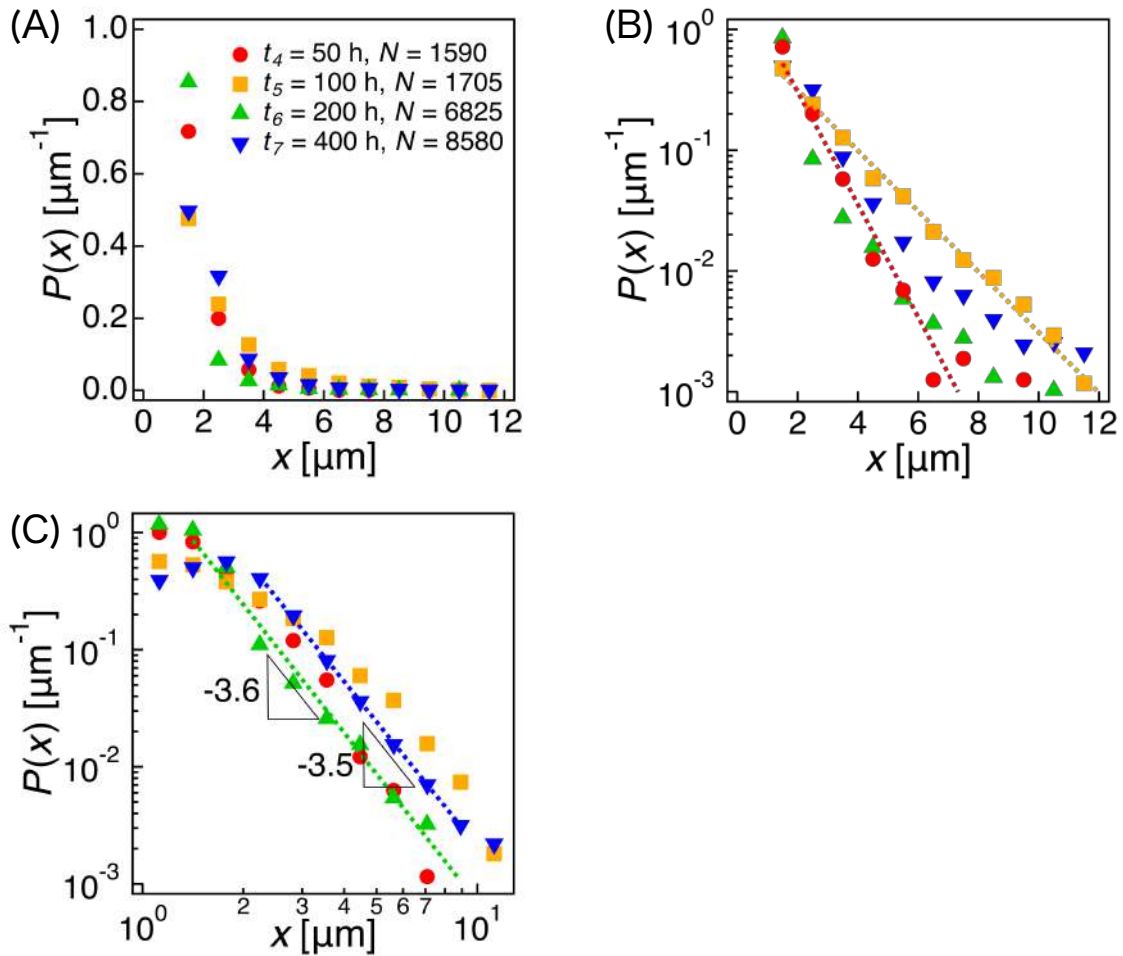


図 3.2 攪拌時間毎の MP のサイズ分布の (A) 線形 (B) 片対数 (C) 両対数グラフ. 攪拌時間 $t_4 = 50$ h, $t_5 = 100$ h の MP サイズ分布は, 指数分布 ($P(x) \propto \exp(-x/x_0)$) に依存し, (B) に破線で示した. 一方で, 攪拌時間 $t_6 = 200$ h, $t_7 = 400$ h の MP サイズ分布は, べき分布 ($P(x) \propto x^{-\alpha}$) に依存し, (C) に破線で示した. 攪拌時間 $t_4 = 50$ h, $t_5 = 100$ h の MP の特徴的サイズ x_0 はそれぞれ $0.93\mu\text{m}$ と $1.73\mu\text{m}$ だった. 攪拌時間 $t_6 = 200$ h, $t_7 = 400$ h のべき指数 α はそれぞれ 3.6 と 3.5 だった. ビン幅は線形, 片対数グラフでは $1\mu\text{m}$ とし, 両対数グラフでは対数間隔とした. t_i は i 番目の攪拌域の終端時間を表す.

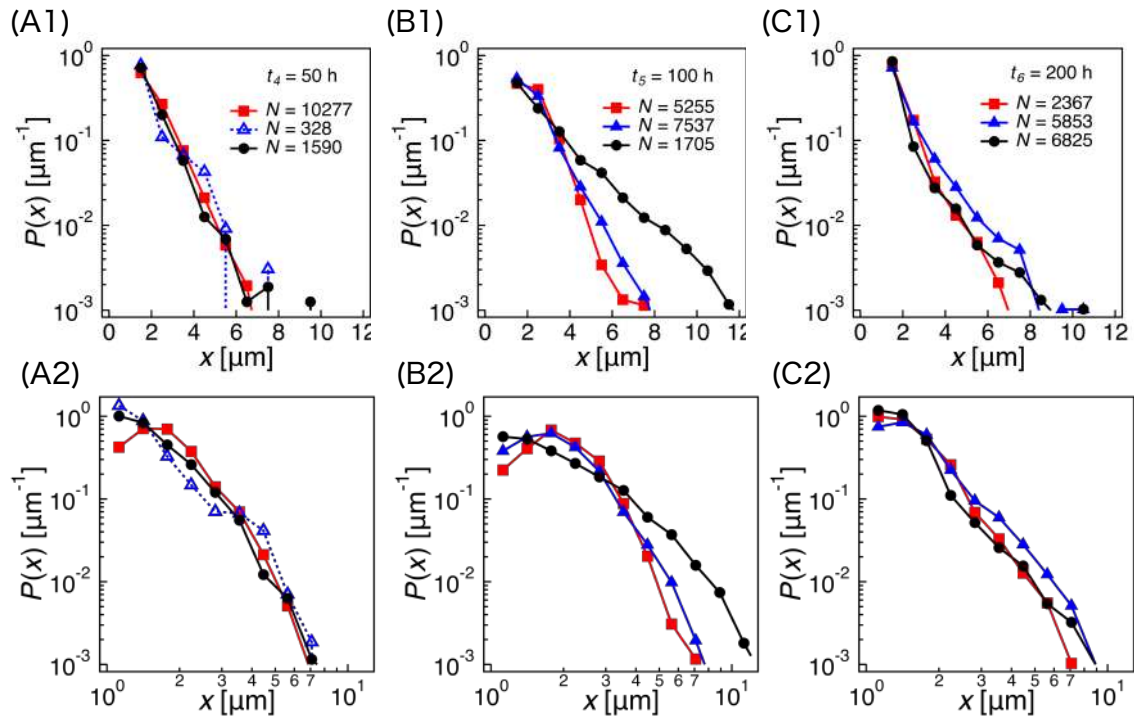


図 3.3 独立した 3 回の試験の MP のサイズ分布の攪拌時間毎のグラフ。グラフはそれぞれ攪拌時間領域 $t_4 = 50$ h の (A1) 片対数 (A2) 両対数グラフ、攪拌時間領域 $t_5 = 100$ h の (B1) 片対数 (B2) 両対数グラフ、攪拌時間領域 $t_6 = 200$ h の (C1) 片対数 (C2) 両対数グラフである。独立した試験でシンボルを分けて表示している。ただし、黒丸のシンボルが図 3.2 にも使用した結果である。また、攪拌時間領域 $t_4 = 50$ h で三角白抜きシンボルは 1000 個以上の MP のサイズを計測できなかったため、他の結果よりも統計的な信頼性は低い。ビン幅は線形、片対数グラフでは $1 \mu\text{m}$ とし、両対数グラフでは対数間隔とした。 t_i は i 番目の攪拌域の終端時間を表す。

3.3 MPs と NPs の生成速度

図 3.4 に MP・NP 平均生成速度 $R_{\text{frag},i}$ と総 MP・NP 生成量 $W_{\text{frag},n}$ を攪拌時間毎に示した。平均生成速度は攪拌初期の攪拌時間 20 h までに急激に減少し、極小値をとったのち少し増加することがわかる。攪拌時間 20 h 以降は再度減少するが、その減少はゆるやかである。誤差を評価するため独立した試験の結果を図 3.5 に示した。平均生成速度の減少が 2 段階に分かれている傾向があることがわかる。また、攪拌時間 20 h 付近で極小値を持つかどうかは再現性を考えると確実なものではない。3.3 で言及したように攪拌時間 20 h 以前は MP はほとんど観測されていない。しかし、攪拌時間 20 h 以前でも何かしらの生成していることが確認できる。実際、初期の減少段階では、ワックス状の物質が観測されており、この物質はマイクロトル以下の NP に分類されると考えられる。

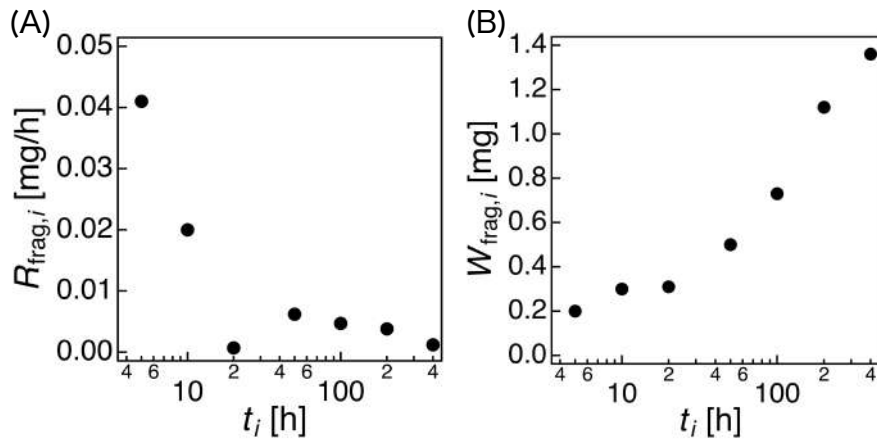


図 3.4 (A) MP・NP 平均生成速度と (B) 総 MP・NP 生成量の攪拌時間による変化. t_i は i 番目の攪拌時間領域の終端時間である.

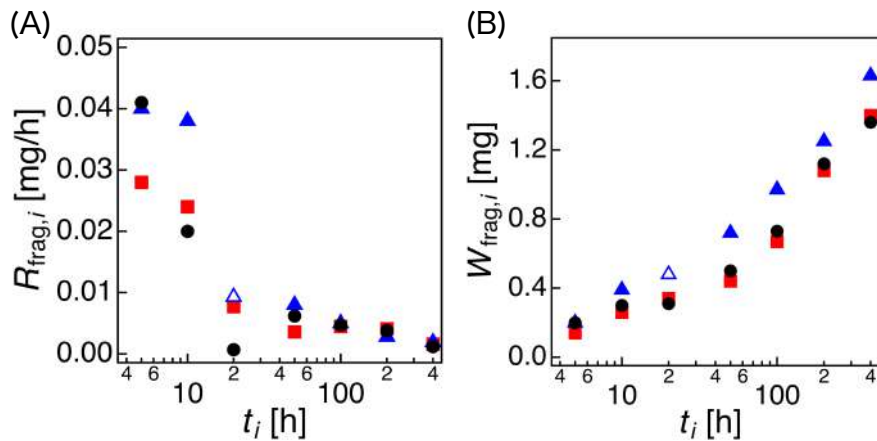


図 3.5 独立した 3 回の試験における (A) MP・NP 平均生成速度と (B) 総 MP・NP 生成量の攪拌時間による変化. 独立した試験でシンボルを分けて表示している. ただし, 黒丸のシンボルが図 3.2 にも使用した結果である. t_i は i 番目の攪拌時間領域の終端時間である.

3.4 試験片表面の観察

図 3.6 に未劣化試験片, 光劣化後試験片ならびに 5 h から 400 h 攪拌させた試験片の表面の偏光顕微鏡画像を示した. 試験片表面には攪拌する前の時点で, 光劣化に起因する亀裂が確認できる. 亀裂と亀裂の間隔は $100 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$ であり比較的等間隔で亀裂が形成している. 亀裂と亀裂の接合部はアルファベットの T に似た形になっている. これは T-junction として知られており, 接合の向きは順序を反映し, 第 1 亀裂に直交するように第 2 亀裂が形成する. このように接合した亀裂はパターンを形成しており, 亀裂に囲まれた島状の領域が形成されている. 攪拌時間が $t_1 = 5 \text{ h}$ から $t_6 = 200 \text{ h}$ までの試験片表面には島状の領域の内部に, 新たな細い亀裂が形成していることがわかる. この細い亀裂は攪拌による力学刺激によって形成されたと考えられる. 図 3.4 の結果から, 偏光顕微鏡画像からも MP の剥離部分が観察されることが期待される. 実際, 光劣化で形成された亀裂を攪拌前の図 3.4B と比較すると, 亀裂の

エッジが不鮮明になっており、MP の剥離部分と考えられる．図 3.4I の攪拌時間が $t_7 = 400$ h の試験片表面には、メッシュ状の亀裂が島状の領域の内部に確認でき、メッシュ部分の一部は MP が剥離した箇所が複数確認できる．図 3.4C–3.4I から、亀裂の周囲が紙面上方向に反った様子も確認できる

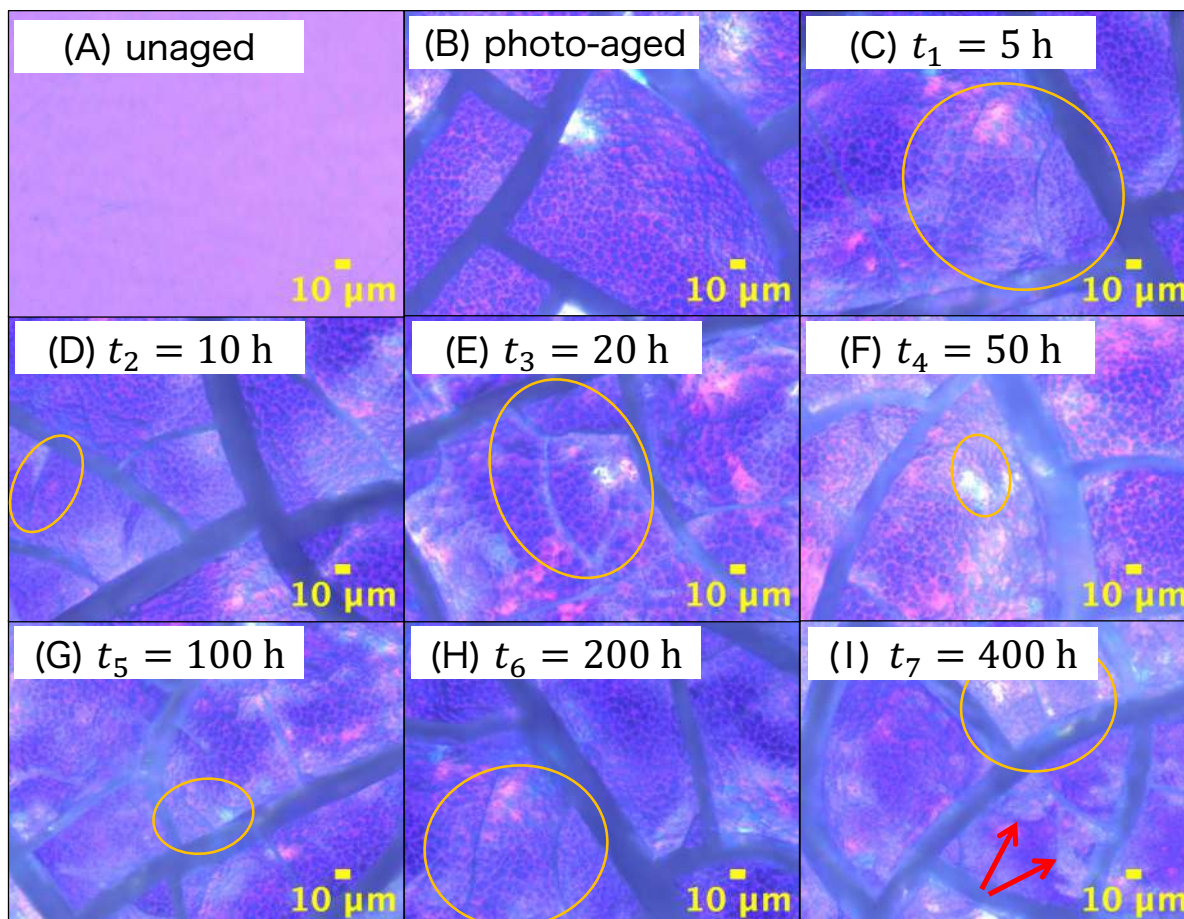


図 3.6 (A) 未劣化試験片，(B) 光劣化後試験片ならびに (C-I) 5 h から 400 h 攪拌させた試験片の表面の偏光顕微鏡画像．図 (I) で MP が剥離した部分を赤色の矢印で示した．黄色の円は島状の内部にできた亀裂を示す． t_i は i 番目の攪拌域の終端時間を表す．

図 3.7 に (A) 未劣化試験片の Raman 分光法による配向マッピング画像と (B) 未劣化試験片の偏光顕微鏡画像を示す．偏光顕微鏡画像は薄くスライスした試験片を透過法で観察することで配向方向に依存した色のパターンが確認できる．配向パラメータ R の算出式は

$$R = \frac{A_{973}}{A_{998}} \quad (3.3)$$

である．ここで A_ν は波数 ν cm^{-1} のピークの積分吸光度を表し、ピークは 973 cm^{-1} と 998 cm^{-1} を使用する． 973 cm^{-1} と 998 cm^{-1} のピークはそれぞれ主鎖の非対称 C-C 伸長振動と側鎖の CH_3 アルキル基のロッキング振動に帰属する [72]．配向パラメータの値が大きいほど結晶の高分子鎖が偏光方向に配向していることを示す．配向マッピングも配向に依存した配向パラメータの変化が確認できる．図 3.7A と 3.7B いずれも、パターンの周期性から球晶サイズがおよそ 30 μm と見積もることができる．

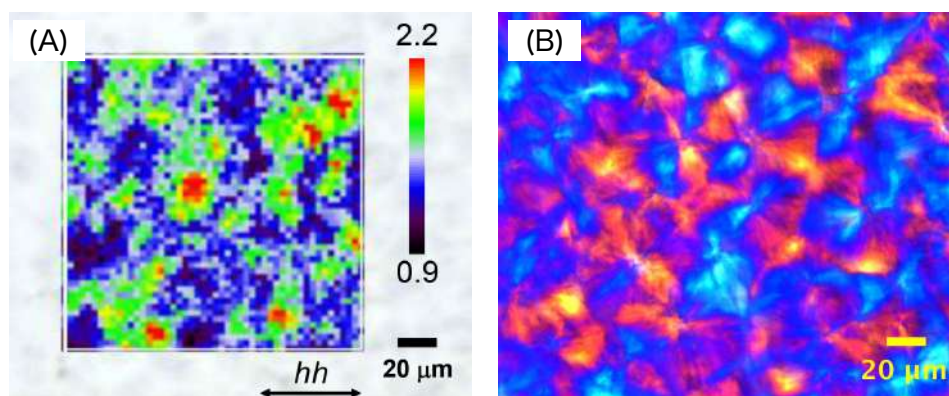


図 3.7 (A) 未劣化試験片の Raman 分光法による配向マッピング画像と (B) 未劣化試験片の偏光顕微鏡画像。

3.5 MP 生成過程の物理化学特性評価

図 3.8 に未劣化試験片，光劣化後試験片，400 h 攪拌後の光劣化試験片における表面の FT-IR 測定の結果を示す。IR スペクトルは CH_3 非対称偏角振動に帰属する 1458 cm^{-1} の面積吸光度で規格化した。光劣化によって $1800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ の領域の吸光度の増加が確認できる。 $1800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ の領域は $\text{C}=\text{O}$ 振動に関係する複数のピークが重なっている領域であり，吸光度の増加は末端カルボン酸の形成 (1712 cm^{-1}) およびエステル構造の形成 (1735 cm^{-1}) に関連しており，これらは酸素を含む成分である。400 h 攪拌した試験片からえられた IR スペクトルでは， $\text{C}=\text{O}$ ピークの減少が確認でき，これは劣化生成物が水中へ溶解したことを反映していると考えられる。

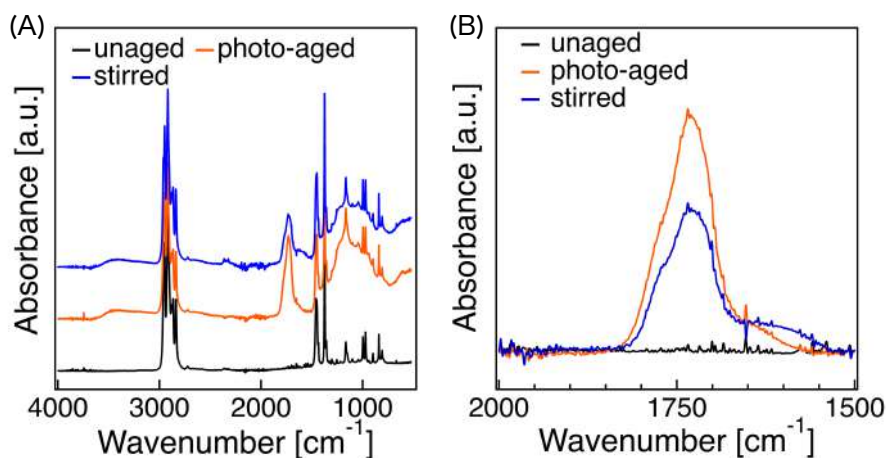


図 3.8 未劣化，光劣化後，400 h 攪拌後の試験片表面における (A) $4000 - 525 \text{ cm}^{-1}$ と (B) $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ の領域の IR スペクトル。IR スペクトルは 1458 cm^{-1} の面積吸光度で規格化した。図 (B) の IR スペクトルはベースライン補正を行った。

図 3.9 に未劣化試験片，光劣化後試験片，400 h 攪拌後の光劣化試験片における DSC 測定の結果を示す。未劣化試験片のブロードの融解ピークが確認できる。ポリプロピレン等の結晶性高分子は融点の異なる様々な大きさの結晶が存在するため，融解ピークはブロードになる傾向がある。光劣化により融解ピーク

クの低温へのシフトが確認できる。また、融解ピークの形状も変化しており、未劣化試験片は単一ピークだが、光劣化後は複数ピークが重なった形状となっている。これらの融解ピークの変化は光劣化でよく観察される。これらの融解ピークの形状の変化は、光劣化に伴う結晶構造の変化に起因し、融点の低い結晶（小さな結晶）が形成したことを示している。融解エンタルピーは融解ピークのベースラインからの差分を積分することで計算できる。融解エンタルピーは未劣化試験片、光劣化後試験片、400 h 攪拌後の光劣化試験片それぞれで 79 J/g, 86 J/g, 84 J/g である。未劣化試験片の結晶度を算出すると 38 wt% であり、この結晶度は典型的な値（約 50 wt%）よりも有意に低いことから、絶対値は不正確な可能性がある。よって、相対値に着目した議論を行う。光劣化により融解エンタルピーの増加が確認できる。これは光劣化により化学結晶化が進行したことで、結晶が増加したことに起因する。一方で、攪拌による融解ピークの形状や融解エンタルピーの優位な変化は確認できなかった。

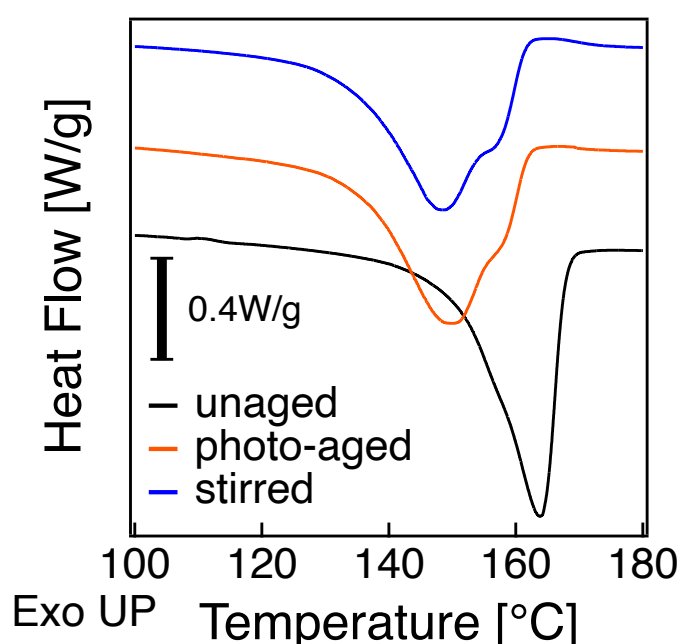


図 3.9 未劣化、光劣化後、400 h 攪拌後の試験片における DSC カーブ。

図 3.10 に未劣化試験片表面、光劣化後試験片表面、400 h 攪拌後の試験片表面の 2 つの地点ならびに攪拌時間領域 $t_7 = 400$ h で生成した MP における Raman 分光測定の結果を示す。Raman スペクトルは劣化に鈍感な 1440 cm^{-1} の面積吸光度で規格化した。Raman スペクトルによる結晶度 χ_w は 3 つのピークの積分吸光度 (A_{810} , A_{830} , A_{841}) から、1.3 の算出式を使用し導出した。 810 cm^{-1} のピークは 12 連鎖以上で末端が CH_3 で終端するらせん状の C-C 主鎖に帰属する。 830 cm^{-1} と 841 cm^{-1} のピークはそれぞれ非晶の主鎖と短いらせん状の主鎖に帰属する。計算式では、 810 cm^{-1} が結晶に帰属するピーク、 830 cm^{-1} と 841 cm^{-1} が非晶等に帰属するピークと想定し、結晶の積分吸光度を非晶と結晶の合計（試料全体）の積分吸光度で割ることで結晶度を算出した。結晶度算出にあたって、 $900 - 750\text{ cm}^{-1}$ のラマンスペクトルを Voigt 関数によるフィッティングにより 3 つのピークに分離した。ピーク分離した結果を図 3.11 に示した。結晶度の計算結果は図 3.10B に示した。光劣化後の試験片は未劣化試験片よりも高い結晶度を示し、これは図 3.9 に示した DSC 測定の結果と一致する結果であり、化学結晶化に由来した結晶度の増加と考えられる。また、MP の結晶度は光劣化後の試験片と同程度に高く、光劣化後に 400 h

攪拌した試験片よりも高い。これは結晶度の高い部分が優先的に剥離し MP となっている可能性を示唆している。さらに 400 h 攪拌した試験片では測定する地点によって結晶度が大きく変化し、MP が未剥離の部分に比べて剥離した部分の結晶度は低く測定された。これは化学結晶化の進行が試験片内部で分布を持っていることを示唆している。

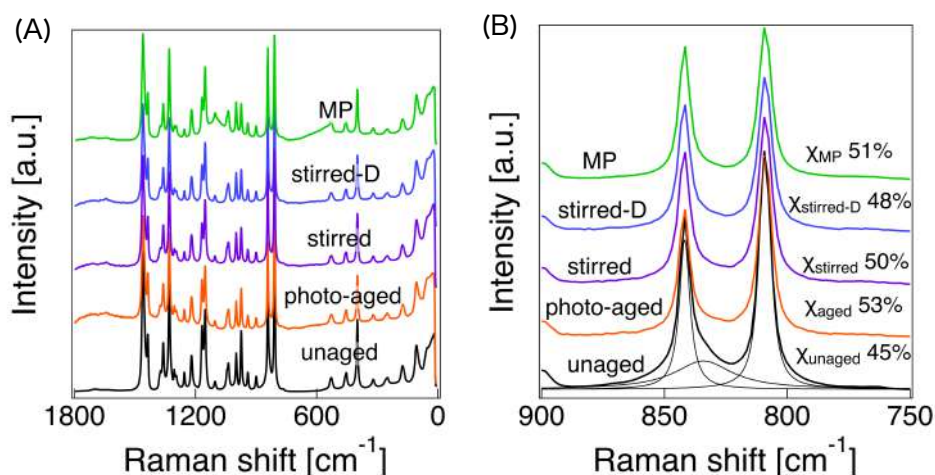


図 3.10 未劣化試験片表面，光劣化後試験片表面，400 h 攪拌後の試験片表面の 2 つの地点ならびに攪拌時間領域 $t_T = 400$ h で生成した MP における Raman スペクトル。(A) $1800 - 0$ cm^{-1} と (B) $900 - 750$ cm^{-1} の領域を示した。Raman スペクトルは 1440 cm^{-1} の面積吸光度で規格化した。400 h 攪拌後の光劣化試験片において MP が剥離した部分を “stirred-D”，未剥離の部分を “stirred” と凡例をつけた。結晶度を図 (B) に示した。未劣化試験片については $900 - 750$ cm^{-1} のラマンスペクトルを 3 つにピーク分離した結果を示した。

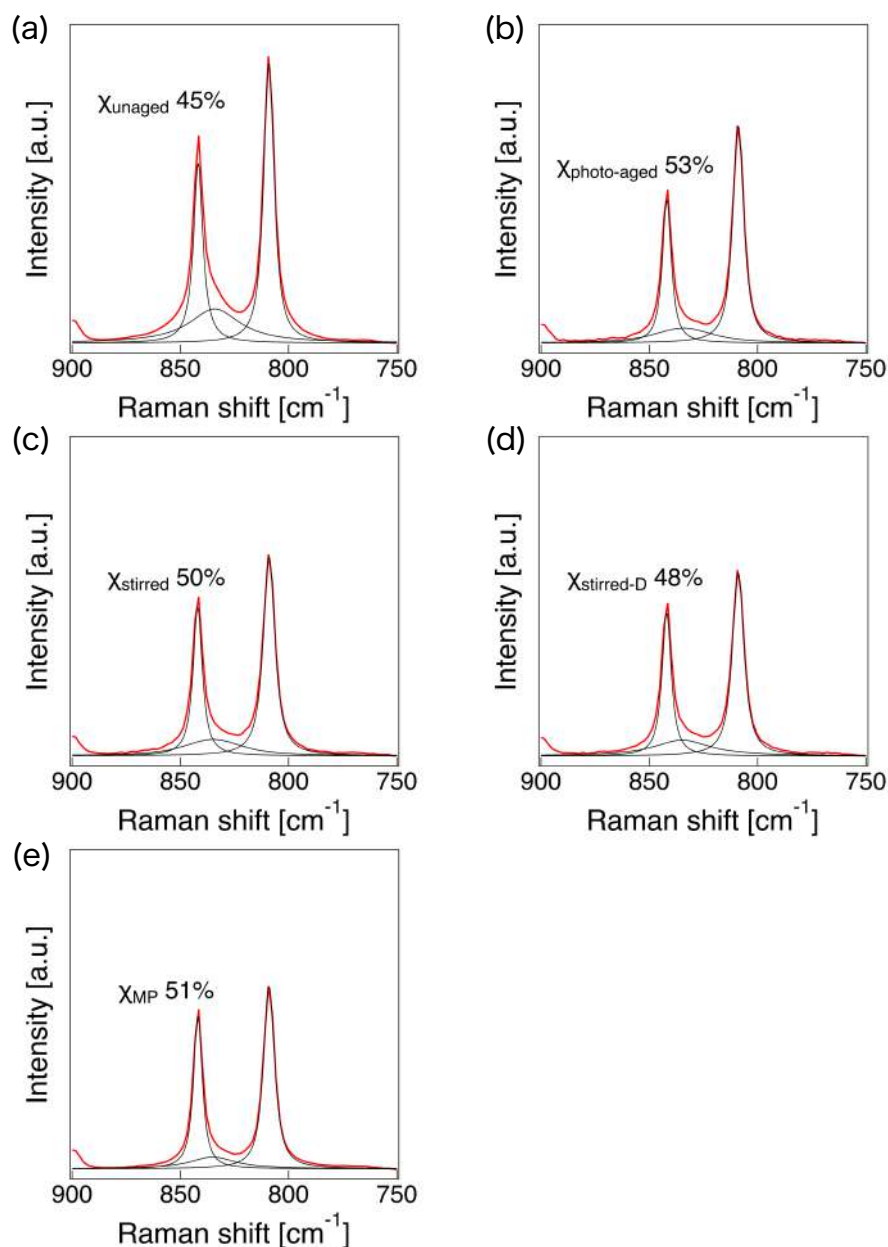


図 3.11 未劣化試験片表面，光劣化後試験片表面，400 h 攪拌後の試験片表面の 2 つの地点ならびに攪拌時間領域 $t_7 = 400$ h で生成した MP における $900 - 750 \text{ cm}^{-1}$ の領域の Raman スペクトルのフィッティング結果. (A) $1800 - 0 \text{ cm}^{-1}$ と (B) $900 - 750 \text{ cm}^{-1}$ の領域を示した. Raman スペクトルは 1440 cm^{-1} の面積吸光度で規格化した. 400 h 攪拌後の光劣化試験片において MP が剥離した部分を “stirred-D”，未剥離の部分を “stirred” とそれぞれ凡例をつけた. 黒のカーブが Voigt 関数でフィッティングした結果である.

第4章

考察

4.1 光劣化によるポリマーの切断とその密度

光劣化後（水中攪拌前）の試験片について、試験片の状態を考察する。まず、主鎖の C-C 結合の密度（結合点密度）を導出する。ポリプロピレンの繰り返し単位（モノマー）のモル質量は

$$M_0 \simeq 42 \text{ g mol}^{-1}$$

である。また、本試験で使用したポリプロピレンの密度は、重量結晶度を考慮して

$$\rho \simeq 0.88 \text{ g cm}^{-3}$$

である。このとき、単位体積当たりの結合点のモル濃度 [bond] を求める。繰り返し単位の中に C-C 結合が 2 個あることを考慮し

$$\begin{aligned} [\text{bond}] &= 2 \frac{\rho}{M_0} \\ &\simeq 4.2 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned} \quad (4.1)$$

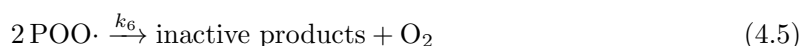
となる。

次に、光劣化による単位体積当たりの切断点のモル濃度（切断点密度）について考える。切断反応ではヒドロペルオキシド（POOH）の濃度と、その光分解による主鎖切断が重要であり、以下それぞれについて順番に考える。文献 [47, 73] を参考に議論する。

まず、ヒドロペルオキシド濃度を以下を仮定した単純な状態で導出する：

1. ラジカル生成速度一定 ($r_i = \text{const}$)
2. ラジカル濃度は定常状態
3. 酸素濃度は十分大きく一定
4. 基質濃度 [PH] は一定

反応式は



となり、律速段階は式 (4.4) の水素引き抜き反応である。

濃度変化式は

$$\frac{d[\text{P}\cdot]}{dt} = r_i - k_2[\text{O}_2][\text{P}\cdot] + k_3[\text{PH}][\text{POO}\cdot] \quad (4.6)$$

$$\frac{d[\text{POO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{P}\cdot] - k_3[\text{PH}][\text{POO}\cdot] - 2k_6[\text{POO}\cdot]^2 \quad (4.7)$$

となる。ここで、POOH, POO·, PH, P· はそれぞれヒドロペルオキシド (POOH), ペルオキシラジカル (POO·), 第3級炭素 CH (メチン基), アルキルラジカル (P·) を表す。 r_i, k_2, k_3, k_6 は反応速度定数である。

定常状態近似より

$$\frac{d[\text{P}\cdot]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{POO}\cdot]}{dt} = 0 \quad (4.8)$$

が成り立ち、両式を加えると

$$r_i - 2k_6[\text{POO}\cdot]^2 = 0 \quad (4.9)$$

となる。したがって

$$[\text{POO}\cdot] = \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \quad (4.10)$$

が成り立つ。

ヒドロペルオキシド生成速度は

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = k_3[\text{PH}][\text{POO}\cdot] = k_3[\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \quad (4.11)$$

であるため、

$$[\text{POOH}] = k_3[\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} t \quad (4.12)$$

となる。

次にヒドロペルオキシドの光分解で生成したアルコキシラジカル (PO·)



が全て、 β 切断されるとする (Norrish 切断は考慮しない)。

切断点濃度 [end] は

$$\frac{d[\text{end}]}{dt} = \phi_{\text{POOH}} \left(-\frac{dI(z)}{dz} \right) \quad (4.14)$$

となる。ここで ϕ_{POOH} は量子収率、ここで、 z は光が試料内部を進行した距離 (試料の光照射面からの深さ) とし、 $I(z)$ は深さ z での単位面積あたりの光強度である。 $-\frac{dI(z)}{dz}$ は深さ方向への光強度の変化率を表し、これは深さ z で吸収した単位体積あたりの吸収光強度に対応する。

光強度はランベルト・ベールの法則より

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (4.15)$$

となり、透過距離 z に対して指数関数的に減少する。 I_0 は入射光強度（試料表面での光強度）である。また、吸収係数は

$$\alpha = \ln(10) \epsilon c \quad (4.16)$$

であり、 c は光を吸収する物質のモル濃度である。 ϵ はモル吸光係数で光を吸収する物質ごとに異なる値を持つ。

ここで、光の吸収がヒドロペルオキシドによって吸収されるとすると

$$\alpha = \ln(10) \epsilon_{\text{POOH}} [\text{POOH}] \quad (4.17)$$

となる。 ϵ_{POOH} はヒドロペルオキシドのモル吸光係数である。

吸収光強度は

$$-\frac{dI(z)}{dz} = \alpha I_0 \exp(-\alpha z) \quad (4.18)$$

である。よって、

$$-\frac{dI(z)}{dz} = \ln(10) \epsilon [\text{POOH}] I_0 \exp(-\ln(10) \epsilon [\text{POOH}] z) \quad (4.19)$$

となる。式 4.19 は、光の吸収量が試料表面 ($z = 0$) でヒドロペルオキシドの濃度に比例し、試料表面から深くなるのに従って指数関数的に減少した後、試料の深部 ($z \rightarrow \infty$) で 0 になるということを示している。

以上の式をまとめると

$$\frac{d[\text{end}]}{dt} = \phi_{\text{POOH}} \ln(10) \epsilon k_3 [\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} t I_0 \quad (4.20)$$

$$\times \exp \left(-\ln(10) \epsilon k_3 [\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} t z \right) \quad (4.21)$$

$$= k_{\text{eff},0} t \exp \left(-\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi} t z \right) \quad (4.22)$$

となる。ただし、

$$k_{\text{eff},0} = \phi_{\text{POOH}} \ln(10) \epsilon k_3 [\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} I_0 \quad (4.23)$$

$$\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi} = \ln(10) \epsilon k_3 [\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \quad (4.24)$$

とおいた。 $k_{\text{eff},0}$ は試料表面での実効的な反応速度定数を表す。 k'_{eff} と ξ はそれぞれ時間と長さの特徴スケールに対応し、特徴反応速度と特徴深さを表している。

つまり、切断点濃度は時間 t と深さ z の関数として与えられ、

$$[\text{end}] = \frac{k_{\text{eff},0}}{\left(\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi} z \right)^2} \left\{ -\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi} t z \exp \left(-\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi} t z \right) - \exp \left(-\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi} t z \right) + 1 \right\} \quad (4.25)$$

となる (図 4.1)。

時間が十分短い時 ($\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}tz \ll 1$)

$$[\text{end}] \approx \frac{k_{\text{eff},0}}{\left(\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}z\right)^2} \left[-\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}tz \left(1 - \frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}tz\right) - \left\{ 1 - \frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}tz + \frac{1}{2} \left(\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}tz\right)^2 \right\} + 1 \right] \quad (4.26)$$

$$= \frac{k_{\text{eff},0}}{2} t^2 \quad (4.27)$$

となり、初期では切断点密度が二次関数的に増加する。

時間が十分長い時 ($\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}tz \gg 1$)

$$[\text{end}] \approx \frac{k_{\text{eff},0}}{\left(\frac{k'_{\text{eff}}}{\xi}z\right)^2} \quad (4.28)$$

となり、後期では切断点密度は一定値に漸近する。漸近値は深さ z が大きくなるにつれて小さくなり、これは光照射によるヒドロペルオキシラジカルの増加によって、表層での光の吸収量が増加することで、試料深部へ光が届かなくなることによる。

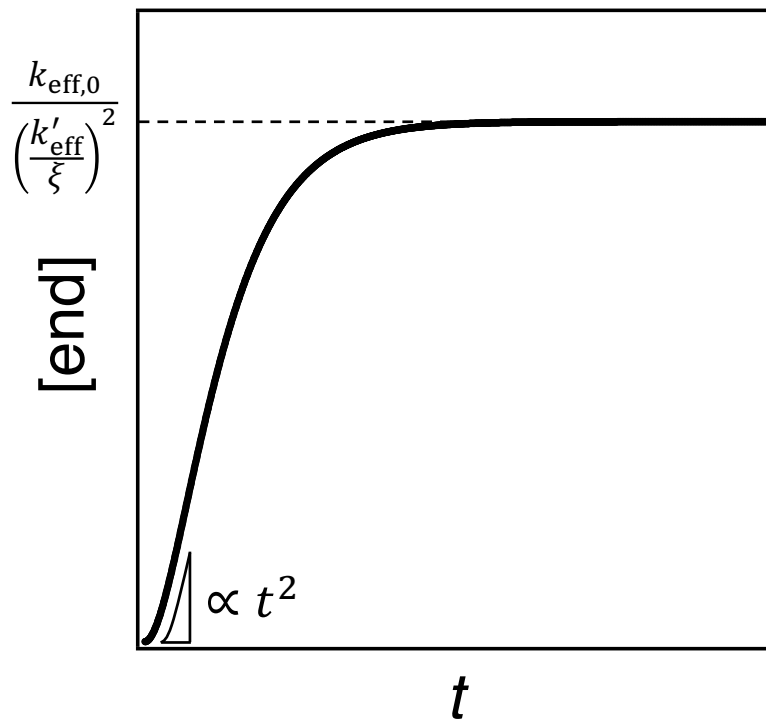


図 4.1 試料深さ z での切断点密度 $[\text{end}]$ の時間変化。初期は時間に対して二次関数的に増加し、十分時間が経つと一定値に漸近する

4.2 水中攪拌時間と生成 MP・NP

本節では、上記の実験結果から、光劣化したポリプロピレンを水中攪拌することで生成する MP・NP の形成過程について水中攪拌時間に沿ってまとめる。

攪拌時間 0 ~ 20 h では MP はほとんど観察されなかったが、MP と NP の生成が質量で確認される (図 3.4) と同時にワックス状の物質が確認された。この結果から、NP ($< 1 \mu\text{m}$) が初期に生成されたことが示唆される。ワックス状の物質の成分は未だ不明であるが、ポリプロピレンが劣化することで生成した劣化低分子量成分や酸化防止剤等の添加剤の可能性がある。劣化により生成する低分子量成分にはカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) 等の親水基が存在することで、水への溶解性が増すことが予想される。また、低分子量成分が溶出した表面には空隙が形成されるはずである。この空隙に応力が集中することで亀裂の進展の起点となり、攪拌時間 20 h 以降の MP ($> 1 \mu\text{m}$) の生成を促す可能性がある。

攪拌時間 20 ~ 100 h では、MP ($> 1 \mu\text{m}$) が生成し、MP のサイズ分布は指数分布となった。図 3.6A と比較すると、図 3.6D-F では劣化により形成された亀裂のエッジが不明瞭になり、試験片表面には粗い凹凸が観察される。これは、MP が亀裂のエッジが削られる、もしくは試験片表面全体から剥離する過程を通じて生成されることを示唆している。亀裂周辺で酸化が促進されるという報告もあり [74]、亀裂のエッジ部分は比較的破壊されやすい可能性がある。

攪拌時間 100 ~ 400 h では、より大きな MP ($> 10 \mu\text{m}$) の生成も確認され、MP のサイズ分布はべき分布へと遷移した (図 3.2)。試験片サイズ自体が課すカットオフを考慮すると、べき分布は限定された長さスケール (数 μm 付近) でのみ顕著に現れている可能性がある。しかし、このべき分布はマイクロからマクロの幅広いスケールで報告されている分布である [22-28, 75, 76]。MP サイズ分布の統計的性を確定するには、より多くのデータと、様々な MP 生成条件にわたる広範な調査が必要である。ただし、本研究で観察された、攪拌が進むにつれて MP サイズ分布が指数分布からべき分布へ遷移する現象は一貫して観察された (図 3.3)。この攪拌時間の増加に伴い MP サイズ分布が遷移することを報告した先行研究は存在しない。

4.3 MP サイズ分布と指数分布と微細化機構の対応

攪拌時間 20 ~ 100 h では、MP のサイズ分布は指数分布に従った (図 3.2)。このような挙動を報告した先行報告は存在しない。この指数分布が現れる理由は依然不明であるが、MP の生成を支配する特徴的な長さが存在することを示唆している。この特徴的サイズは攪拌時間 20 - 50 h, 50 - 100 h でそれぞれ $0.93 \mu\text{m}$ と $1.73 \mu\text{m}$ だった。まず、この特徴的サイズとポリプロピレンの高次構造との関連を考える。マイクロメートルオーダーの高次構造は球晶構造であるが、Raman マッピングによる配向状態評価および偏光顕微鏡画像から推定した球晶サイズは約 $30 \mu\text{m}$ であり (図 3.7)、観察された特徴的サイズとの乖離が存在する。現在考えている最も可能性の高い特徴的サイズの起源は、試験片内部に生じる劣化分布である。光劣化の際、光は試験片表面から内部へ透過していく過程で、試料に吸収され、光の強度が指数関数的に減少する (ランベルト・ベールの法則)。つまり、試験片表面ほど劣化が進行しやすい。この劣化分布のスケールは $\sim \mu\text{m}$ と報告する先行研究もあり [77]、今回確認された特徴的サイズのスケールとも一致する。さらに、劣化分布があることで材料の強度も分布ができ、その強度は表面ほど弱くなる。破壊は表面から進行するため、攪拌初期ほど生成する MP のサイズは小さくなりやすくなる。この影響が特徴的サイズが攪拌時間の増加とともに増加する現象に現れていると考えられる。

4.4 MP サイズ分布のべき分布への遷移と機構

べき分布はスケールフリーなフラクタル過程において生じることが知られている。MP 形成過程におけるべき分布発現の詳細なメカニズムは未だ明らかではないが、MP 形成過程には何らかのフラクタル的性

質が内在しているものと予想される。フラクタル的性質を示す破壊過程の一つとして、カスケード型破壊が挙げられる。カスケード破壊とは、物体に外部からエネルギーが投入されることで破壊が連鎖的に進行する過程である。破壊に伴いエネルギーが分配され、分離したエネルギーによってさらに微細な破壊が誘起される。このとき、分配されたエネルギーと生成される破片の大きさとの間には一定の相関が存在するため、カスケード破壊によって生じる破片のサイズ分布はべき分布を示すことが知られている。例えば、ガラス棒を高所から落下させて生じる破片のサイズ分布が、カスケード破壊に起因するべき分布となることが報告されている [29]。一方で、フラクタル的性質を示す別の破壊過程として、フラクタル性を有する構造物そのものが破壊される場合も考えられる。

本研究では、観測された MP サイズ分布におけるべき分布の起源は、フラクタル構造の破壊に起因する可能性が高いと考えている。破壊の起源となるエネルギーは攪拌によって注入されるが、攪拌速度が一定であることから、短時間に局所的に作用する衝撃力は本系では支配的ではないと考えられる。注入されたエネルギーは主として MP の剥離に消費され、余剰エネルギーによるさらなる破壊、すなわちカスケード破壊は生じにくいと考えられる。フラクタル構造は、劣化した試験片表面に形成されると予想される。べき指数の起源となるフラクタル構造は、MP の生成に伴って劣化試験片表面に形成されるものと考えている。

本研究において、MP サイズ分布のべき指数は、先行研究の 3D 破壊モデルで主張されてきた値である 3 を僅かに上回っている。この差は、本系が MP サイズ分布の過渡状態を追跡している一方で、3D 破壊モデルでは定常状態を仮定していることに起因すると考えられる。そのため、本研究の系においてべき指数が 3 となる必然性はない。ただし、べき分布の指数が 3 を超えることに関して重要なのは、三次元空間において 3 を超えるフラクタル次元を持つ図形は存在しないという点である。すなわち、これは構造物のフラクタル次元がそのままべき分布の指数に反映されるわけではないことを示唆している。したがって、べき指数の値については、フラクタル構造物がどのように破壊されるのかを踏まえて、さらに検討する必要がある。

結言

本研究は光劣化したポリプロピレン片の水中攪拌による微細化の過程を追跡し、水中攪拌と微細片のサイズ分布の関係を調べた。その結果、サイズ分布は攪拌初期には指数分布に従ったが、攪拌が進行するとべき分布に遷移した。サイズ分布の遷移はプラスチック微細化におけるプラスチックの破壊様式の変化を反映している。具体的には、指数分布は破壊様式に破壊を特徴付ける何らかの特徴的サイズが存在することを示している。一方で、べき分布は破壊様式に特徴的スケールを持たないフラクタル過程が存在することを示している。サイズ分布の関数系とその遷移は劣化試験片内部の劣化分布と水中攪拌による表面形状の変化が影響していると考察される。微細化初期の劣化表面は比較的平滑であため、場所によらずランダムに破壊が進行する。一方で、試験片には深さ方向に劣化分布が存在し、この劣化分布のスケールが指数分布の特徴的サイズに影響していると考えられる。一方で、微細化が進行すると、平滑だった劣化表面に凹凸が形成される。その形状がフラクタル性を有している場合、その構造物の破壊にフラクタルな過程が影響すると考えられ、これがべき分布が示すフラクタル性の起源であると考察された。

謝辞

本修士論文の執筆にあたり、研究の推進に際して多くの研究者の皆様より多大なるご協力を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。指導教員である増淵先生には、日々の研究環境を整えていただくとともに、3年間で国際学会を含む9つの学会に参加する機会を与えていただきました。特に、論文執筆や研究発表の方法について多くのご指導をいただき、研究者としての基礎を学ぶことができました。畝山先生には、実験手法や考察についてご相談させていただき、研究に対する基本的な姿勢や考え方をご教示いただきました。石田先生には、研究の細部に至るまで幅広くご助言をいただき、研究全体について多くのご指導を賜りました。特に論文執筆にあたっては、多大なるご協力をいただきました。小井手先生には、学会予稿などの文章作成に際して丁寧な添削をしていただくとともに、内容に関する鋭いご質問をいただき、本研究の質をさらに高めていただきました。滋賀県立大学の木田先生には、主にラマン測定において大変お世話になり、プラスチックの固体物性について多くの知見をご教示いただきました。森山研究室の飯浜先生には、副査をご担当いただき、多くの貴重なご質問を通じて本研究の内容を深めることができました。

参考文献

- [1] Edward J. Carpenter and K. L. Smith. Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science*, Vol. 175, No. 4027, pp. 1240–1241, 1972.
- [2] Richard C. Thompson, Ylva Olsen, Richard P. Mitchell, Anthony Davis, Steven J. Rowland, Anthony W. G. John, Daniel McGonigle, and Andrea E. Russell. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science*, Vol. 304, No. 5672, pp. 838–838, 2004.
- [3] 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.
- [4] Kara Lavender Law and Richard C. Thompson. Microplastics in the seas. *Science*, Vol. 345, No. 6193, pp. 144–145, 2014.
- [5] Amy L. Lusher, Valentina Tirelli, Ian O'Connor, and Rick Officer. Microplastics in Arctic polar waters: The first reported values of particles in surface and sub-surface samples. *Scientific Reports*, Vol. 5, No. 1, p. 14947, 2015.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Matthias C. Rillig and Anika Lehmann. Microplastic in terrestrial ecosystems. *Science*, Vol. 368, No. 6498, pp. 1430–1431, 2020.
- [9] Kosuke Tanaka and Hideshige Takada. Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 1, p. 34351, 2016.
- [10] Yunxiao Yang, Enzehua Xie, Zhiyong Du, Zhan Peng, Zhongyi Han, Linyi Li, Rui Zhao, Yanwen Qin, Mianqi Xue, Fengwang Li, Kun Hua, and Xiubin Yang. Detection of Various Microplastics in Patients Undergoing Cardiac Surgery. *Environmental Science & Technology*, Vol. 57, No. 30, pp. 10911–10918, 2023.
- [11] Heather A. Leslie, Martin J.M. Van Velzen, Sicco H. Brandsma, A. Dick Vethaak, Juan J. Garcia-Vallejo, and Marja H. Lamoree. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, Vol. 163, p. 107199, 2022.
- [12] Zhenyu Tian, Haoqi Zhao, Katherine T. Peter, Melissa Gonzalez, Jill Wetzel, Christopher Wu,

- Ximin Hu, Jasmine Prat, Emma Mudrock, Rachel Hettinger, Allan E. Cortina, Rajshree Ghosh Biswas, Flávio Vinicius Crizóstomo Kock, Ronald Soong, Amy Jenne, Bowen Du, Fan Hou, Huan He, Rachel Lundeen, Alicia Gilbreath, Rebecca Sutton, Nathaniel L. Scholz, Jay W. Davis, Michael C. Dodd, Andre Simpson, Jenifer K. McIntyre, and Edward P. Kolodziej. A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon. *Science*, Vol. 371, No. 6525, pp. 185–189, 2021.
- [13] Jun Hyung Park, Seungwoo Hong, Ok-Hyeon Kim, Chul-Hong Kim, Jinho Kim, Jung-Woong Kim, Sungguan Hong, and Hyun Jung Lee. Polypropylene microplastics promote metastatic features in human breast cancer. *Scientific Reports*, Vol. 13, No. 1, p. 6252, 2023.
- [14] J.P.G.L. Frias and Roisin Nash. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 138, pp. 145–147, 2019.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Marisa L. Kreider, Julie M. Panko, Britt L. McAtee, Leonard I. Sweet, and Brent L. Finley. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Science of The Total Environment*, Vol. 408, No. 3, pp. 652–659, 2010.
- [18] Mark Anthony Browne, Phillip Crump, Stewart J. Niven, Emma Teuten, Andrew Tonkin, Tamara Galloway, and Richard Thompson. Accumulation of Microplastic on Shorelines Worldwide: Sources and Sinks. *Environmental Science & Technology*, Vol. 45, No. 21, pp. 9175–9179, 2011.
- [19] 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. 1-2, pp. 324–330, 2014.
- [20] Joshua J. Reineke, Daniel Y. Cho, Yu-Ting Dingle, A. Peter Morello, Jules Jacob, Christopher G. Thanos, and Edith Mathiowitz. Unique insights into the intestinal absorption, transit, and subsequent biodistribution of polymer-derived microspheres. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 110, No. 34, pp. 13803–13808, 2013.
- [21] Marie Poulain, Matthieu J. Mercier, Laurent Brach, Marion Martignac, Corinne Routaboul, Emile Perez, Marie Christine Desjean, and Alexandra Ter Halle. Small Microplastics As a Main Contributor to Plastic Mass Balance in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology*, Vol. 53, No. 3, pp. 1157–1164, 2019.
- [22] Alexandra Ter Halle, Lucie Ladirat, Xavier Gendre, Dominique Goudouneche, Claire Pusineri, Corinne Routaboul, Christophe Tenailleau, Benjamin Duployer, and Emile Perez. Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. *Environmental Science & Technology*, Vol. 50, No. 11, pp. 5668–5675, 2016.
- [23] Young Kyoung Song, Sang Hee Hong, Soeun Eo, and Won Joon Shim. Fragmentation of nano- and microplastics from virgin- and additive-containing polypropylene by accelerated photooxidation. *Environmental Pollution*, Vol. 327, p. 121590, 2023.

- [24] Merel Kooi, Sebastian Primpke, Svenja M. Mintenig, Claudia Lorenz, Gunnar Gerdts, and Albert A. Koelmans. Characterizing the multidimensionality of microplastics across environmental compartments. *Water Research*, Vol. 202, p. 117429, 2021.
- [25] 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. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 111, No. 28, pp. 10239–10244, 2014.
- [26] Andrés Cózar, Marina Sanz-Martín, Elisa Martí, J. Ignacio González-Gordillo, Bárbara Ubeda, José Á. Gálvez, Xabier Irigoien, and Carlos M. Duarte. Plastic Accumulation in the Mediterranean Sea. *PLOS ONE*, Vol. 10, No. 4, p. e0121762, 2015.
- [27] Carmen Sorasan, Carlos Edo, Miguel González-Pleiter, Francisca Fernández-Piñas, Francisco Leganés, Antonio Rodríguez, and Roberto Rosal. Ageing and fragmentation of marine microplastics. *Science of The Total Environment*, Vol. 827, p. 154438, 2022.
- [28] Kunihiro Aoki and Ryo Furue. A model for the size distribution of marine microplastics: A statistical mechanics approach. *PLOS ONE*, Vol. 16, No. 11, p. e0259781, 2021.
- [29] Tsukasa Ishii and Mitsugu Matsushita. Fragmentation of Long Thin Glass Rods. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 61, No. 10, pp. 3474–3477, 1992.
- [30] Toshihiko Kadono and Masahiko Arakawa. Crack propagation in thin glass plates caused by high velocity impact. *Physical Review E*, Vol. 65, No. 3, p. 035107, 2002.
- [31] Akira Fujiwara, Goro Kamimoto, and Akimasa Tsukamoto. Destruction of basaltic bodies by high-velocity impact. *Icarus*, Vol. 31, No. 2, pp. 277–288, 1977.
- [32] Lene Oddershede, Peter Dimon, and Jakob Bohr. Self-organized criticality in fragmenting. *Physical Review Letters*, Vol. 71, No. 19, pp. 3107–3110, 1993.
- [33] Shin-ichi Ito and Satoshi Yukawa. Stochastic Modeling on Fragmentation Process over Lifetime and Its Dynamical Scaling Law of Fragment Distribution. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 83, No. 12, p. 124005, 2014.
- [34] Gonzalo Hernández and Hans J. Herrmann. Discrete models for two- and three-dimensional fragmentation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 215, No. 4, pp. 420–430, 1995.
- [35] Gonzalo Hernández. Discrete model for fragmentation with random stopping. *Physica A*, 2001.
- [36] OECD. *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*. OECD Publishing, 2022.
- [37] 基礎高分子科学. 東京化学同人, 第2版, 2020.
- [38] 裕秀松下 (編). 高分子の構造と物性. 講談社, 2013年5月30日.
- [39] J. Van Schooten. Spherulite cracking during oxidative aging of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 4, No. 10, pp. 122–122, 1960.
- [40] 直一高島. ポリプロピレン球晶の破壊. *Kobunshi*, Vol. 12, No. 9, pp. 663–669, 1963.
- [41] N. Alberola, M. Fugier, D. Petit, and B. Fillon. Microstructure of quenched and annealed films of isotactic polypropylene: Part I. *Journal of Materials Science*, Vol. 30, No. 5, pp. 1187–1195,

- 1995.
- [42] K.-H. Nitta and M. Takayanagi. Direct observation of the deformation of isolated huge spherulites in isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*, Vol. 38, No. 24, pp. 4889–4894, 2003.
- [43] James E. Mark, editor. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer New York, New York, NY, 2007.
- [44] Nello Pasquini and Antonio Addeo, editors. *Polypropylene Handbook*. Hanser, Munich, 2. ed edition, 2005.
- [45] Johannes Brandrup, editor. *Polymer Handbook*. Wiley, Hoboken, N. J, 4. ed edition, 1999.
- [46] Rasha M. Khafagy. *In Situ* FT-Raman spectroscopic study of the conformational changes occurring in isotactic polypropylene during its melting and crystallization processes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 44, No. 15, pp. 2173–2182, 2006.
- [47] J. F. Rabek. *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications*. Springer, Berlin ; New York, 1996.
- [48] Bollandnd Geoffrey. KINETIC STUDIES IN THE CHEMISTRY OF RUBBER AND RELATED MATERIALS. 111. THERMOCHEMISTRY AND MECHANISMS OF OLEFIN OXIDATION.
- [49] Takato Ishida, Emmanuel Richaud, Hideaki Hagihara, and Ryoma Kitagaki. Estimating Network Lifetime of AUN in Photo-Aging by Kinetic Modeling and “Degelation” Model. *Macromolecular Symposia*, Vol. 413, No. 4, p. 2300247, 2024.
- [50] 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.
- [51] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, and X. Colin. A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 296, pp. 48–65, 2015.
- [52] X Colin and J Verdu. Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 3-4, pp. 411–419, 2005.
- [53] J.R. White and A.V. Shyichuk. Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, No. 7, pp. 1161–1168, 2007.
- [54] B Fayolle, L Audouin, and J Verdu. A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene. *Polymer*, Vol. 45, No. 12, pp. 4323–4330, 2004.
- [55] Takato Ishida, Ryoma Kitagaki, Shogo Yamane, and Hideaki Hagihara. Temperature dependence of structural alteration by ultraviolet irradiation in acrylic-urethane coatings studied by positron annihilation spectroscopy and solvent swelling behavior. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 162, pp. 85–93, 2019.
- [56] Jean-Luc Gardette, Pierre-Olivier Bussière, and Sandrine Therias. Recent progress in the field of polymer photodegradation. In *9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON “TIMES OF POLYMERS AND COMPOSITES”*: From Aerospace to Nanotechnology, p. 020051, Ischia,

- Italy, 2018.
- [57] Hisayuki Nakatani, Takuya Muraoka, Yuina Ohshima, and Suguru Motokucho. Difference in polypropylene fragmentation mechanism between marine and terrestrial regions. *SN Applied Sciences*, Vol. 3, No. 9, p. 773, 2021.
- [58] B Fayolle, L Audouin, and J Verdu. Oxidation induced embrittlement in polypropylene — a tensile testing study. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 70, No. 3, pp. 333–340, 2000.
- [59] C. Rouillon, P.-O. Bussiere, E. Desnoux, S. Collin, C. Vial, S. Therias, and J.-L. Gardette. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 128, pp. 200–208, 2016.
- [60] Iryna Yakimets, Dawei Lai, and Michèle Guigon. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 86, No. 1, pp. 59–67, 2004.
- [61] G. E. Schoolenberg. A fracture mechanics approach to the effects of UV-degradation on polypropylene. *Journal of Materials Science*, Vol. 23, No. 5, pp. 1580–1590, 1988.
- [62] M S Rabello and J R White. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene.
- [63] 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.
- [64] Nicolas Kalogerakis, Katerina Karkanorachaki, G. Calypso Kalogerakis, Elisavet I. Triantafyllidi, Alexandros D. Gotsis, Panagiotis Partsinevelos, and Fabio Fava. Microplastics Generation: Onset of Fragmentation of Polyethylene Films in Marine Environment Mesocosms. *Frontiers in Marine Science*, Vol. 4, , 2017.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] Scott Lambert and Martin Wagner. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere*, Vol. 161, pp. 510–517, 2016.
- [69] Anthony L. Andrady. Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 62, No. 8, pp. 1596–1605, 2011.
- [70] D. J. Carlsson and D. M. Wiles. Photooxidation of Polypropylene Films. V. Origin of Preferential Surface Oxidation. *Macromolecules*, Vol. 4, No. 2, pp. 179–184, 1971.
- [71] Johannes Schindelin, Ignacio Arganda-Carreras, Erwin Frise, Verena Kaynig, Mark Longair, Tobias Pietzsch, Stephan Preibisch, Curtis Rueden, Stephan Saalfeld, Benjamin Schmid, Jean-Yves Tinevez, Daniel James White, Volker Hartenstein, Kevin Eliceiri, Pavel Tomancak, and Albert Cardona. Fiji: An open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods*,

- Vol. 9, No. 7, pp. 676–682, 2012.
- [72] J. Martin, P. Bourson, A. Dahoun, and J. M. Hiver. The β -Spherulite Morphology of Isotactic Polypropylene Investigated by Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Vol. 63, No. 12, pp. 1377–1381, 2009.
- [73] Jacques Verdu. *Oxidative Ageing of Polymers*. ISTE. ISTE, London, 2012.
- [74] María Luisa Castejón, Pilar Tiemblo, and José Manuel Gómez-Elvira. Photo-oxidation of thick isotactic polypropylene films I. Characterisation of the heterogeneous degradation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 70, No. 3, pp. 357–364, 2000.
- [75] Young Kyoung Song, Sang Hee Hong, Mi Jang, Gi Myung Han, Seung Won Jung, and Won Joon Shim. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Environmental Science & Technology*, Vol. 51, No. 8, pp. 4368–4376, 2017.
- [76] Robin Lenz, Kristina Enders, and Torkel Gissel Nielsen. Microplastic exposure studies should be environmentally realistic. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 113, No. 29, 2016.
- [77] D. J. Carlsson and D. M. Wiles. Photooxidation of Polypropylene Films. IV. Surface Changes Studied by Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Macromolecules*, Vol. 4, No. 2, pp. 174–179, 1971.

学会発表
予稿・ポスター

紫外線劣化した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サイズ分布

(¹名大院工,²名大高等研究院,³山形大院有機)○晴披和也¹,石田崇人²,土肥侑也³,畝山多加志¹,増渕雄一¹

Size Distribution of Microplastics Generated from UV-degraded Polypropylene

H. Kazuya¹, T. Ishida², Y. Doi³, T. Uneyama¹, and Y. Masubuchi¹

¹ Graduate School of Engineering, Nagoya University

² Institute for Advanced Research, Nagoya University

³ Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

ABSTRACT: Degradation of polymeric materials by UV irradiation and mechanical stress form microplastics (MPs). The sizes and shapes of MPs are considered to depend on various factors, and the detailed formation mechanism of MPs remain unclear. In this work, we focus on the effect of the UV irradiation time on the size distributions and shapes of MPs. We conducted microscope measurements to analyze the effect of the UV irradiation time. We discuss possible scenarios of MPs formation based on the experimental results.

1. 緒言

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[1, 2]。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知見は未だ十分に整理されていない[3, 4]。本研究ではMP化の端緒となる紫外線劣化に焦点を当て、紫外線照射時間がポリプロピレン試料から生成するMPの形状・サイズ分布に与える影響を光学顕微鏡画像解析により調査し、MPの起源について検討した。

2. 実験方法

試料としてイソタクチックポリプロピレン (重量平均分子量~340,000, Aldrich) を使用し、200°Cでプレス成形後自然冷却により10×10×1mmのフィルムを作成した。

MPの生成過程を模擬し、フィルムを紫外線照射

により劣化させたのち、水中で攪拌することにより力学刺激を印加してMPを生成した。紫外線照射には紫外線光源 (ASONE SLUV-6) を用い、波長254nmの光を70°Cの大気雰囲気下でフィルムに照射した。紫外線照射時間はパラメータとして0h、10h、20h、50h、100hと系統的に変化させた。力学刺激印加にはボルテックススターラー (LMS VTX-3000L) を用い、15mLの脱イオン水と劣化後のフィルムを入れた30mLスクリュウ管を、回転速度500rpmで7日間攪拌した。

MPが分散した水をスライドガラスに滴下し、乾燥後カメラ (Euromex CMEX-5PRO) を搭載した光学顕微鏡 (OLIMPAS BX-53) で観察・画像撮影を行った。画像は解析ソフトウェアのFijiを用いて2値化してMP領域を抽出し、MPの最大直径相当の長さを測定する解析を行なった。1000個以上のMPのサイズを計測しサイズ分布を得た。また、偏光顕微鏡を用いて紫外線照射後と力学刺激印加後のフィルム表面の観察を行った。

3. 結果

Fig. 1にMPのサイズ分布の結果を照射時間ごとに示す。紫外線照射時間に関わらず分布関数は指数関数的であり、6μm付近を境に分布関数が変化した2つの領域に分かれている。また、照射時間10hと20h以上で分布関数が異なっている。

Fig. 2に生成されたMPと紫外線照射後と力学刺激印加後のフィルム表面の顕微鏡画像を示した。MPについては照射時間が10hの時に薄片形状のMPが多く観察された一方で、20h以上は立体的なMPが多く観察された。フィルム表面については、照射時間10h以下のフィルムにはほとんど変化は見られないが、20h以上のフィルムには紫外線照射

により亀裂が生じていることがわかる。また、力学刺激による亀裂成長、亀裂周辺の破壊（最大50 μm 程度）、表面の凹凸変化が観察された。

4. 考察

MPの形状観察、MPのサイズ分布測定の結果から紫外線照射時間が10hのフィルムと20h以上のフィルムから生成されるMP起源が異なると考えられる。フィルム表面の顕微鏡観察から起源に大きく関わるのが亀裂の有無で、亀裂周辺からMPが多く生成していると考えられる。ただし、亀裂は約50 μm 程度欠けているが10 μm 以上のMPはほとんど観察されない。そこで、MPの形成過程として2つの可能性を考えた。1つ目は小さな単位の複数回の剥離によるMPの生成、2つ目は50 μm 程度の大きな単位での剥離後の乱流やフィルムとの接触が引き起こす再微細化によるMPの生成である。また、亀裂だけでなく表面からもMPは生成すると考えられ、亀裂と表面の生成機構の違いによりサイズ分布が2つの領域に分かれた可能性がある。

5. 結論

ポリプロピレンフィルムから生成するMPのサイズ分布と形状に対する紫外線照射時間の影響を、顕微鏡画像解析を用いて調べた。その結果、

生成するMPの形状・サイズ分布は紫外線照射により発生する亀裂の有無に大きく影響を受けることが分かった。

6. 参考文献

- [1] H.Nakatani *et al.*, SN Applied Sci.,**3** (2021) 773
- [2] A.Isobe *et al.*, Marin Pollution Bulletin **89** (2014) 324-330
- [3] K.Y.Song *et al.*, Environmental Pollution **311** (2022) 119847
- [4] Q.Cui, X.Yang, J.Li *et al.*, Polymer Degradation and Stability **199** (2022) 109916

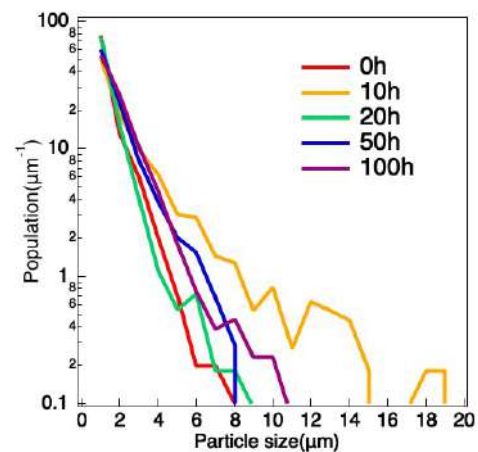


Fig.1 The size distribution of MPs with different UV irradiation times.

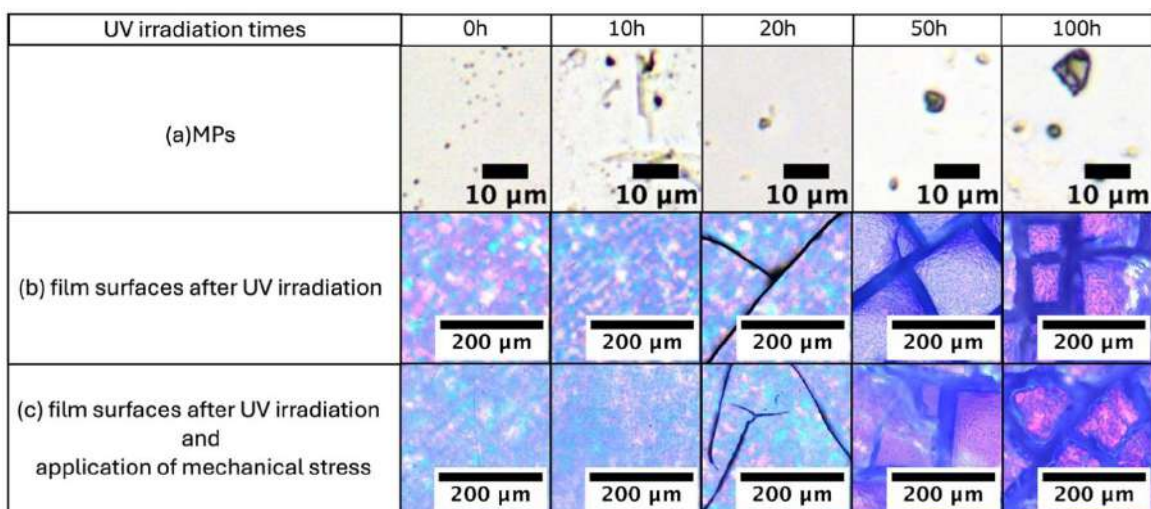
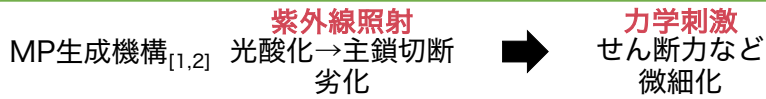


Fig.2 Microscope images of (a) MPs with different UV irradiation times. Polarized optical microscope images of films (b) after UV irradiation and (c) application of mechanical stress.

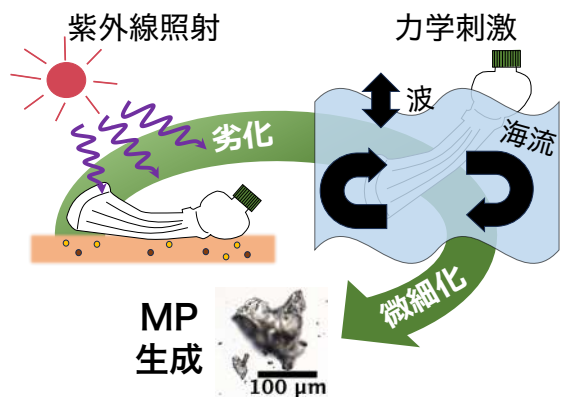
背景：海洋環境におけるマイクロプラスチック生成機構

マイクロプラスチック(MP) = 1 μ m~5mmのプラスチック片



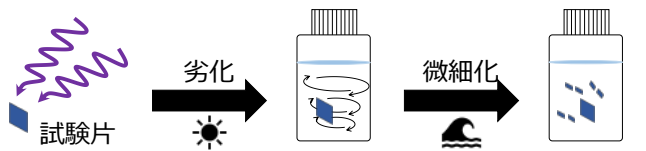
生成MPの形状・サイズ分布は生成環境や材料特性で変化^[3,4]
しかし、紫外線劣化度合いとMPの形状・サイズ分布の関係については十分に整理されていない

目的 紫外線照射時間が生成するMPの形状・サイズ分布に与える影響の調査と微細化様式の検討



マイクロプラスチックの生成方法

イソタクチックポリプロピレン (Aldrich, $M_w \sim 340 \times 10^3$)
プレス成形：200 $^{\circ}$ C (15min) → 自然冷却
試験片：10mm×10mm×1mm(縦×横×厚さ)



紫外線照射
装置：ASONE SLUV-6
波長：254nm
温度：70 $^{\circ}$ C
時間：0h, 10h, 20h, 50h, 100h

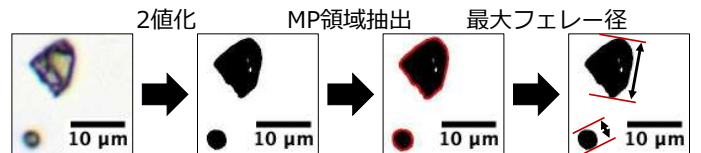
力学刺激 (攪拌)
装置：LMS VTX-3000L
時間：168h
回転速度：500rpm

評価方法

1. サイズ分布測定

光学顕微鏡：OLYMPUS BX53

顕微鏡画像解析 (ImageJ2 2.14.0)：最大フェレー径測定
対象を挟む2本の平行線の距離の最大値



2. 光学顕微鏡観察

装置：OLYMPUS BX53

対象：MP, 試験片 (紫外線照射後, 紫外線照射+力学刺激後)

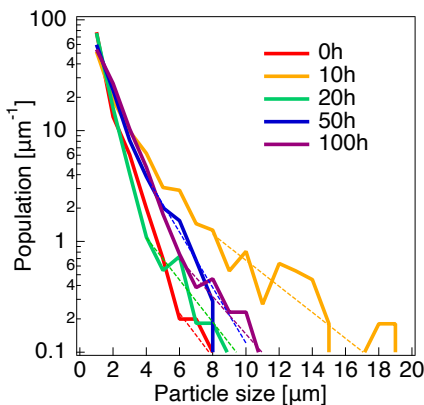
条件 - MP : 透過法

- 試験片 : 直交ニコル, 鋭敏色板

透過法 (0h, 10h, 20h) or 落射法 (50h, 100h)

結果と考察

1. サイズ分布測定



指数関数的減少

特徴的サイズ X_0 異なる

10h : 3.7 μ m

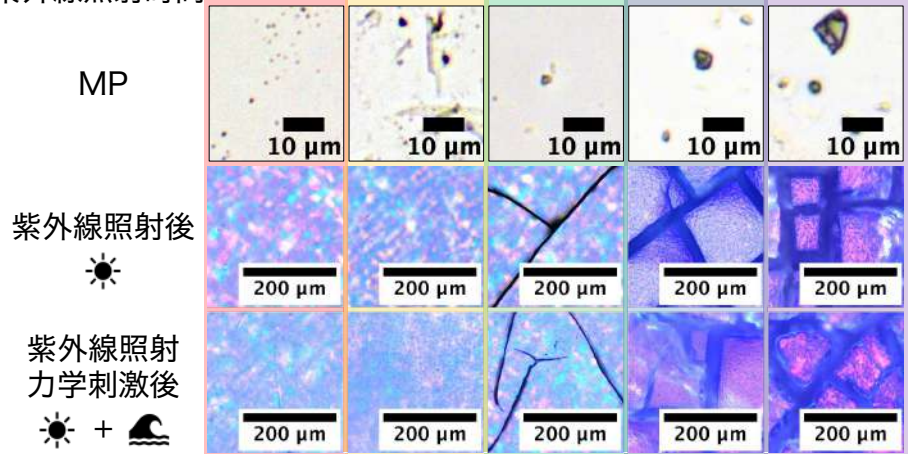
0h, 20h, 50h, 100h : 1.7~2.6 μ m

サイズ大領域を $\exp(-x/x_0)$ でフィッティング

→ 微細化様式を反映している

2. 光学顕微鏡観察

紫外線照射時間



MP形状 力学刺激による表面変化

10h : 薄片 凹凸
20h, 50h, 100h : 立体 凹凸 + 亀裂の成長, 周辺破壊

亀裂なし (0h, 10h)

微細化様式

表面剥離 → 薄片

0hと10hのサイズ分布違いは鎖切断ありなしの違い?



亀裂あり (20h, 50h, 100h)

微細化様式

亀裂周辺破壊 → 立体

表面剥離



結論

亀裂の有無による支配的な微細化様式の変化が生成するマイクロプラスチックの形状やサイズ分布に影響を与えている

[1] H. Nakatani et al., SN Applied Sci., 3 (2021) 773

[2] A. Isobe et al., Marin Pollution Bulletin 89 (2014) 324-330

[3] K. Y. Song et al., Environmental Pollution 311 (2022) 119847

[4] Q. Cui, X. Yang J. Li et al., Polymer Degradation and Stability 199 (2022) 109916

紫外線劣化したポリプロピレンへの攪拌による力学刺激が
マイクロプラスチック生成挙動に与える影響

Effect of Stirring on Formation of Microplastics Generated from
Photodegraded Polypropylene

(¹名大院工,²名大高等研究院) ○ (学) 晴枝和也¹, (協) 小井手祐介¹,
(正) 石田崇人², (協) 畝山多加志¹, (正) 増淵雄一¹

In marine environments, photodegraded polymeric materials subjected to mechanical stress by waves form microplastics (MPs). The details of this MP formation process have not been clarified yet. In this work, we apply mechanical stress to photodegraded polypropylene samples and generate MPs. We measure the MP generation rate and MP size distributions, with different stirring times. Polarized optical microscope images of surfaces are also observed. The experimental data suggest that MPs are generated by different processes at short and long time regions.

Keywords: Microplastics, Stirring, Photodegradation, Generation rate, Size distribution

1. 緒言

ポリプロピレン等の樹脂材料表面は光劣化により脆化する。その脆化表面に海洋力学刺激が加わると、破壊により微細化しマイクロプラスチック (MP) を生成する[1, 2]。力学刺激印加に伴う試料の MP 化の進行過程は十分に理解されていない。本研究では光劣化処理を施したポリプロピレン試料に沿岸での乱流鉛直混合を模擬した水中攪拌による力学刺激を印加し MP を作成する。作成した MP の質量とサイズ分布の測定から、攪拌の進行に伴いどのように MP 化が進行するのかについて議論する。

2. 実験方法

試料としてイソタクチックポリプロピレン (重量平均分子量 ~340,000, Aldrich) を使用し、200°Cの 15MPa で 15min 加圧成形後自然冷却により、厚さ 1mm のシートを作成、10×10 mm に切り出し試験片とした。自然界での MP の生成過程を模擬し、試験片を光劣化後に水中攪拌して MP を作成した。光劣化には光源にキセノンラン

プ (USHIO OPM2-502XQ) を用い、ヒーターで 70°Cに加熱した試験片に大気雰囲気下、平均照度 6.54 mW/cm²、照射距離 100 mm で 100 時間照射した。力学刺激印加にはボルテックスターラー (LMS VTX-300L) を用い、15 mL の脱イオン水と光劣化後の試験片 1 枚を入れた 30 mL スクリュー管を、回転速度 500 rpm で最大 200h 攪拌した。途中、攪拌時間が 5h, 10h, 20h, 50h, 100h, 200h となる時刻でスクリュー管内の MP 分散液を回収し交換した。

MP 分散液から攪拌時間毎の MP 質量とサイズ分布を測定した。MP 質量は分散媒を揮発させ、MP のみを容器に集めることで測定し、MP 生成率 (単位時間あたりに 1 つの試験片から新たに生成される MP の質量) を算出した。サイズ分布はカメラを搭載した偏光顕微鏡 (OLYMPUS BX-53) で MP の画像撮影を行った。画像は解析ソフトウェア ImageJ 2 (2.14.0) を用いて 2 値化により MP 領域を抽出後に MP のフェレー径 (最大直径相当長さ) を測定し、1000 個以上の測定結果からサイズ分布を得た。

3. 結果

Figure1 に MP 生成率の結果を攪拌時間毎に示す。MP 生成率は攪拌時間に対して非単調な挙動を示す。Figure2 に MP のサイズ分布の結果を攪拌時間毎に示す。なお、攪拌時間 20h 未満につい

*Kazuya Haremakei, Yusuke Koide, Takato Ishida, Takashi Uneyama and Yuichi Masubuchi
Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.
Room 713, 7th floor, Engineering Building No.7
(EI-Bldg), Furo, Chikusa, Nagoya 464-8603
Tel: 052-788-6076
E-mail:haremakei.kazuya.w2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

てはMPのサイズが小さく、 $1\mu\text{m}$ 以上のMPはほぼ検出できなかった。攪拌時間 50h と 100h のサイズ分布はどちらも指数分布でよくフィットできる。一方、攪拌時間 200h ではベキ分布となった。Figure3 に試験片表面の偏光顕微鏡像を示す。光劣化直後の状態（攪拌時間 0h）で既に亀裂が確認できる。さらに、攪拌時間 20h を超えると亀裂周辺から剥がれる様子が確認できる。

4. 考察

Figure1 より、MP 生成率は時間に対して非単調な挙動を示す。この挙動は性質の異なる2種類のMPが生成すると考えることで整理できる。攪拌時間 20h までは $1\mu\text{m}$ 以上のMPがほぼ見られなかったことから、攪拌初期はナノスケールの大きさのナノプラスチック(NP)が生成したと

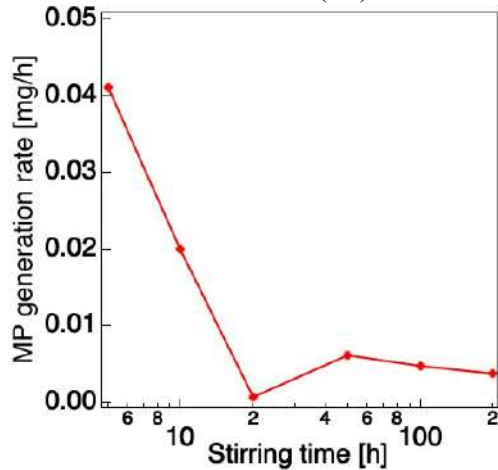


Figure1 Dependence of MP generation rate on stirring time.

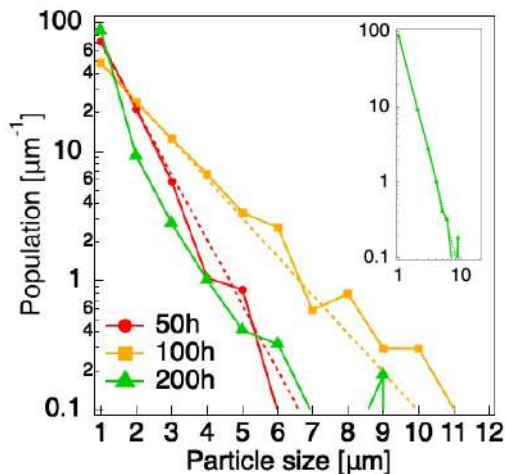


Figure2 The MP size distributions with different stirring times on semi-logarithmic and logarithmic scales. The dashed straight lines are fitted by exponential function.

考えられる。別途、赤外分光測定より光劣化後試験片表面にはカルボン酸等の親水性の官能基が付与されていることを確認しており、水中では表面近傍の親水性の高い部分のみが剥離しやすく、NPが生成されやすくなっていると考えられる。一方、攪拌が進むと試験片表面の亀裂が進展することによって破壊が生じる。この過程で生成するMPはNPより大きくなるため $1\mu\text{m}$ 以上のMPが観測されたと考えられる。NPとMPの生成機構に直接的な相関があるかは不明である。しかし、NPの生成に伴いナノスケールの亀裂や空隙が生成し、そこに水が入ることでMP生成につながるマイクロスケールの亀裂進展が促進される可能性が指摘されている[3]。

5. 結論

光劣化したポリプロピレンフィルムを水中攪拌した際のMP生成率とサイズ分布の測定から、攪拌によるMP化の進行を調べた。その結果、MP生成率の攪拌時間依存性は単調ではないとわかった。短時間領域ではNPが生成すると考えられ、長時間領域でのMP生成にNP生成過程での表面構造変化が関係している可能性がある。

6. 参考文献

- [1] H.Nakatani *et al.*, AN Applied Sci., **3** (2021) 773
- [2] A.Isobe *et al.*, Marin Pollution Bulletin **89** (2014) 324-330
- [3] H.Nakatani *et al.*, Journal of Polymers and the Environment **28**(2020) 2219-2226

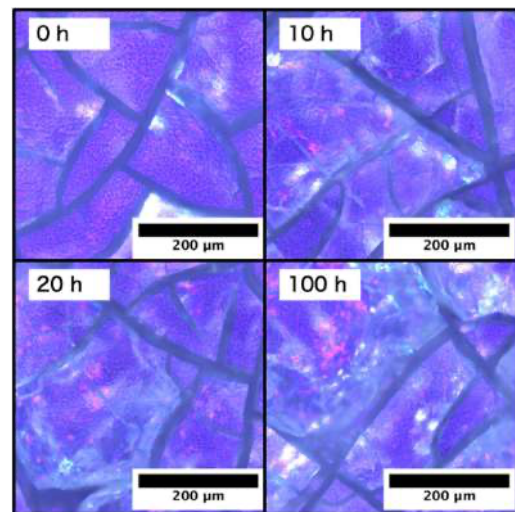


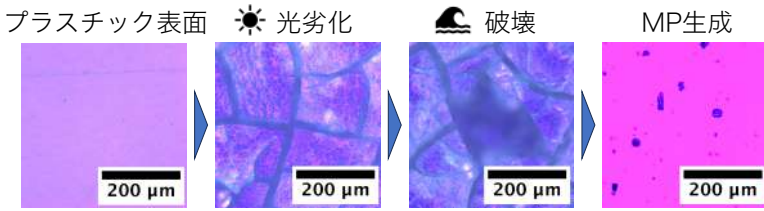
Figure3 Polarized optical microscope images of specimen surface with different stirring time.

紫外線劣化したポリプロピレンへの撹拌による力学刺激が マイクロプラスチック生成挙動に与える影響

プラスチック成形加工学会第32回秋季大会
成形加工シンポジウム, 2024年11月

(名大院工) ○晴枝和也, 小井手祐介, 石田崇人, 畝山多加志, 増淵雄一

海洋環境におけるマイクロプラスチック生成過程



- ・マイクロプラスチック(MP)は $1\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ のプラスチック片
- ・2つのStepによりMPは生成^[1,2]
- Step1 光劣化による脆化^[3]
- Step2 力学刺激による脆化部分の破壊・微細化
- ・海洋環境で光劣化は太陽光、力学刺激は波や海流が担う

劣化プラスチック問題点: 長期間にわたるMP放出リスク
→時間スケールを考慮したMP生成の理解が必要

目的 力学刺激印加時間が生成するMPのサイズ分布と生成速度に与える影響の調査

特に沖合での乱流による比較的弱い力学刺激(乱流鉛直混合)を想定^[2]

マイクロプラスチックの生成方法

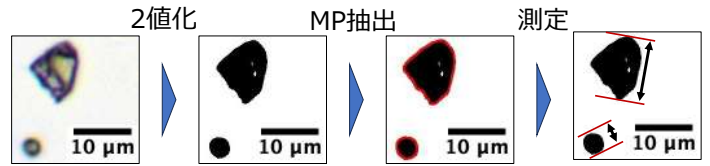
- ・試験片 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1\text{mm}$
イソタクチックポリプロピレン (Aldrich, $M_w\sim 340\times 10^3$)
プレス成形後切り出し (200°C , 15MPa , 15min , 自然冷却)
 - ・海洋環境を模擬した処理
-
- Step1 光劣化
大気雰囲気下
 70°C , 100h
(劣化装置 USHIO OPM2-502XQ, xenon lamp, $6.54\text{mW}/\text{cm}^2$)
力学刺激装置 LMS VTX-300L, 500rpm
- Step2 力学刺激
水中撹拌(脱イオン水)
最大400h
- 撹拌時間
0~5h, 5~10h, 10~20h, 20~50h, 50~100h, 100~200h, 200~400h

評価方法

1. MP生成速度 (単位時間に試験片から新たに生成するMP質量)
MP分散液から分散媒を揮発 → MP質量測定
MP生成速度 = MP質量 / 撹拌時間 を算出

2. サイズ分布測定

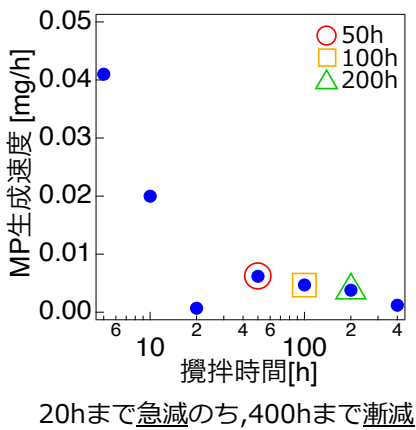
偏光顕微鏡 (OLYMPUS BX53)
画像解析 (ImageJ2 (2.14.0))
測定: 最大フェレー径 (対象を挟む平行線の最長距離)
 $1\mu\text{m}$ 以上のMPを1000個以上



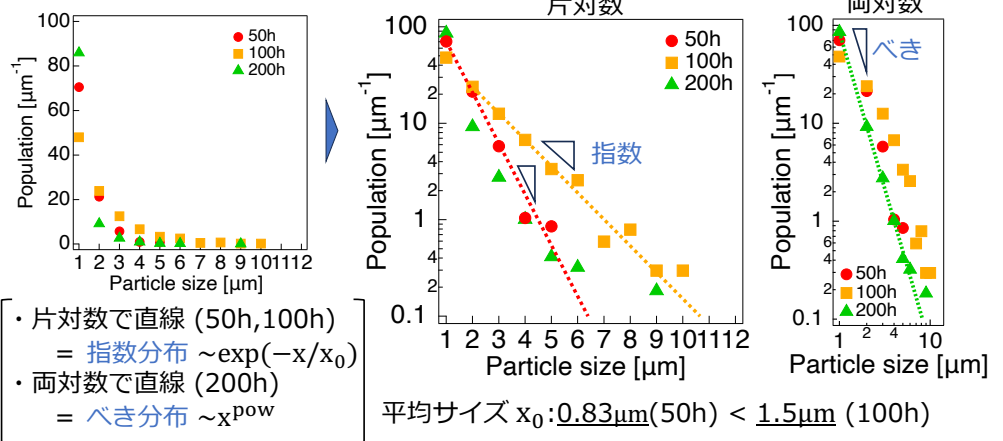
MP分散液を撹拌時間毎に回収しMPを評価

結果及び考察

1. MP生成速度



2. 撹拌時間毎のサイズ分布 (5h, 10h, 20hはMPを十分な数サンプリングできず示していない)

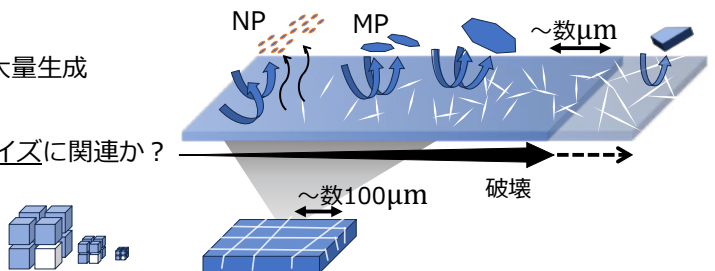


考察: 破壊の進行に伴い指数分布からベキ分布へ変化 → 破壊様式の変化を示唆

撹拌初期 (0h~20h) 生成多い, 一方 $1\mu\text{m}$ 以上のMP少ない
 $1\mu\text{m}$ 以下のナノプラスチック (NP) 大量生成

撹拌中期 (50h~100h) 指数分布
特徴的長さ依存した破壊 → 球晶サイズに関連か?

撹拌後期 (200h) ベキ分布
フラクタル的(スケール依存無)破壊



結論: 破壊の進行に伴いマイクロプラスチック生成は減速, サイズは指数分布からベキ分布へ変化

結晶度と球晶サイズの異なる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サイズ分布

(¹名大院工, ²滋賀県立大工) ○ 晴枝和也¹, 木田拓充², 小井手祐介¹, 石田崇人¹, 畝山多加志¹, 増渕雄一¹

Effects of Crystallinity and Spherulite Size on Size Distribution of Microplastics Generated from Polypropylene

H. Kazuya¹, T. Kida², Y. Koide¹, T. Ishida¹, T. Uneyama¹, and Y. Masubuchi¹

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University

²Department of Materials Chemistry, The University of Shiga Prefecture

ABSTRACT : Microplastics (MPs) are formed from polymeric materials in marine environments. Polymeric materials are photodegraded and then subjected to mechanical stimuli and broken into MPs. In this study, we investigated the effect of hierarchical structures to the MP formation process. We prepared series of polypropylene samples with different spherulite sizes and crystallinities and conducted MP formation tests. We found that the spherulite size affects the MP size distribution, whereas the crystallinity does not.

1. 緒言

環境問題として取り上げられるマイクロプラスチック(MPs)の多くは、海洋環境下にてプラスチックの紫外線による劣化と力学刺激による破壊により生成される[1]。結晶性高分子は成形時の熱・流動履歴に依存して球晶サイズや結晶度が変わり、光劣化の様相を変化させる[2,3]。そのため、MP生成過程において光劣化後の破壊過程にも影響を与えると予想されるが詳細は明らかではない。本研究ではポリプロピレン(PP)の結晶度と球晶サイズを調整した試験片から光劣化と力学刺激によりMPsを作成する。生成したMPsのサイズ分布を調べ、階層構造と破壊過程の関係を考察する。

2. 実験方法

イソタクチックポリプロピレン(重量平均分子量 $\sim 3.4 \times 10^5$; Aldrich)を、ポリイミドフィルムを表面に付着したアルミニウム板2枚にスペーサ(厚さ1 mm)とともに挟み、200 °C, 15 MPaで15分プレス成形した。その後0~90 °Cの水浴で急冷し、

厚さ1 mmのシートを得た。10 mm × 10 mmの試験片に切り出し、真空オーブンにて140 °Cで最大12 hアニールを行った。以上の操作により結晶度42.3~45.7 %、球晶サイズ30~42 μmの試験片を得た(Table 1)。結晶度はDSC測定、球晶サイズは偏光顕微鏡画像のフーリエ変換解析により求めた。

Table 1: Spherulite sizes and crystallinities of PP samples with different quench temperatures and annealing times.

急冷温度 [°C]	アニール 時間 [h]	球晶サイズ [μm]	結晶度 [wt%]
0	3	30	42.3
0	12	30	45.7
30	3	35	42.4
90	3	42	42.3

続いて各試験片からMPsを生成するため、光照射および水中での攪拌を行った。光劣化には光源にキセノンランプ(USHIO OPM2-502XQ)を用い、ヒーターで70 °Cに加熱した試験片に大気雰囲気下、平均照度6.28 mW/cm²で100時間光を照射した。力学刺激印加にはボルテックススター(LMS VTX-3000L)を用い、15 mLの脱イオン水と光劣化後の試験片1枚を入れた30 mLスクルー管を、回転速度500 rpmで100 h攪拌した。途中、攪拌時間が50 hで脱イオン水を交換し、50 hから100 hの間に生成されたMPsを含む分散液を回収した。

MPs分散液のMPsを偏光顕微鏡(OLYMPUS BX-53)で観察した。得られた画像からMPsのサイズを求めた。ImageJ 2(2.14.0)を用いて2値化

した色相像から抽出した MP 領域のフェレー径 (最大直径相当長さ) を MP サイズとした。1000 個以上の MPs の測定結果からサイズ分布を得た。

3. 結果

Figure 1 に各種 PP 試料から生成された MP のサイズ分布を示す。観測された MPs は最大で 10 μm 程度であり、これは最小の球晶サイズ ($\sim 30 \mu\text{m}$) よりも小さい。また、Figure 1(A)よりアニール時間によってサイズ分布形状に大きな差はない。これは結晶度によって MP サイズ分布形状が変化しないことを意味する。一方で、Figure 1(B)では急冷温度が高くなると、分布は広がる。これは球晶サイズが大きくなるとサイズの大きな MPs の割合が増加することを意味する。

4. 考察

アニールにより結晶ラメラ構造の非晶相の厚さ l_a は小さくなり、結晶相の厚さ l_c は大きくなるため結晶度は増加する。結晶度によって MP サイズ分布形状が変化しないことは、MPs 生成過程にラメラ晶スケール ($\sim 10 \text{ nm}$) の影響が見られないことを意味する。ただし、結晶度の増加は光劣化に対して複数の影響を及ぼすと考えられており、結晶度と MP サイズ分布の関係には議論の余地がある。一方で、球晶サイズは MP サイズ分布に明確に影響を与える。ただし、観測された MP は最大のものでも球晶より優位に小さく、球晶サイ

ズそのものが MP サイズに直接影響している訳ではない。また、破壊過程において球晶界面で選択的に破壊が生じるという描像があるが、本研究の結果はそのような描像とは合致しなかった。一方で、球晶サイズが小さいと光劣化がより進行するという報告がある[4]。光劣化の進行により亀裂が高密度に入るとすれば、球晶サイズの小さい試料は表面により細かい亀裂が生じたことで、大きな MPs の生成が抑制された可能性がある。

5. 結論

ポリプロピレンの結晶度と球晶サイズを調整した試験片から光劣化と力学刺激により MPs を作成し、その MPs のサイズ分布を調べた。その結果、球晶サイズが大きくなると大きなサイズの MPs の割合が増加したが、結晶度により分布形状は変化しなかった。球晶サイズの違いによる光劣化の進展の違いが MPs 生成に大きな影響を及ぼしているものと推測できる。

6. 参考文献

- [1] H.Nakatani *et al.*, SN Applied Sci.,**3** (2021) 773
- [2] Q. Liu *et al.*, Polymer Degradation and Stability **162** (2019) 180-195
- [3] F. Julienne *et al.*, Polymer Degradation and Stability **162** (2022) 109791
- [4] M.S.Rabello, J.R.White, Polymer Degradation and Stability **56** (1997) 55-73

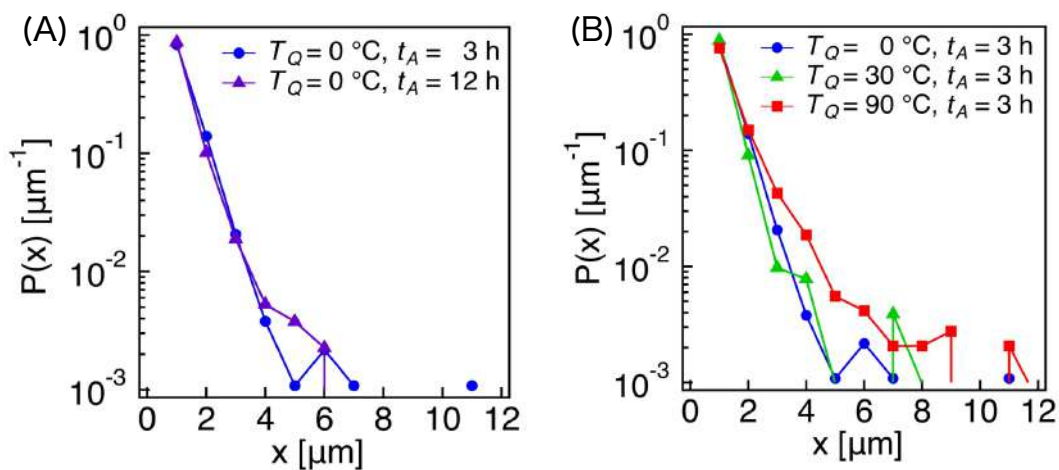
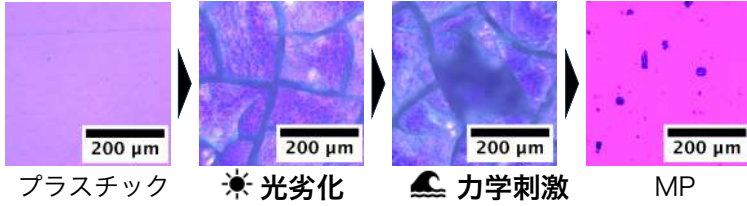


Figure 1 The MP size distributions with different (A) annealing times and (B) quench temperatures. In the legend, T_Q and t_A represents quench temperature and annealing time.

海洋環境におけるマイクロプラスチック生成過程

マイクロプラスチック(MP)は1 μm~5 mmの
微細プラスチック片

MP生成過程[1]におけるプラスチック片表面 (偏光顕微鏡)



事実① 結晶性高分子は成形時の熱・流動履歴で高次構造(ラメラ厚, 球晶サイズ)が変化
事実② (私たちの先行研究) MPサイズ分布が指数分布からべき分布に時間遷移する
特徴的サイズあり→なしへ切り替わる特徴的時間が存在[2]

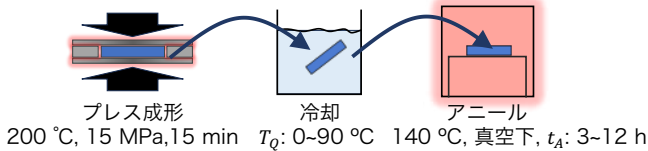
→高次構造がMPサイズへ与える影響は?

目的
MPサイズ分布に結晶度と球晶サイズが与える影響の調査

実験準備 (結晶度・球晶サイズ制御)

成形時の冷却温度 T_0 + 成形後のアニール時間 t_A
により球晶サイズと結晶度を制御

イソタクチックポリプロピレン (Aldrich, $M_w \sim 340 \times 10^3$)
試験片サイズ: 10 mm×10 mm×1 mm



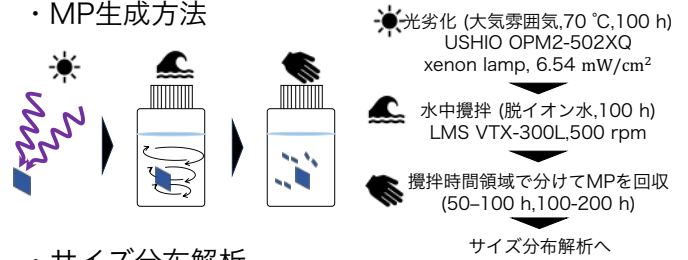
冷却温度 T_0 [°C]	アニール時間 t_A [h]	球晶サイズ [μm]	結晶度 [wt%]	長周期 [nm]
0	3	30	42.3	19.7
0	12	30	45.7	20.3
30	3	35	42.4	19.7
90	3	42	42.3	20.0

結晶度違い
球晶サイズ違い

測定法 球晶サイズ: 偏光顕微鏡画像のフーリエ変換, 結晶度: DSC
長周期: SAXS (Photon Factory BL)

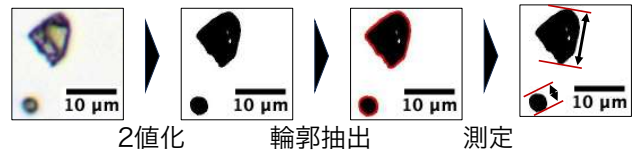
実験 (MP生成とサイズ分布測定)

MP生成方法



サイズ分布解析

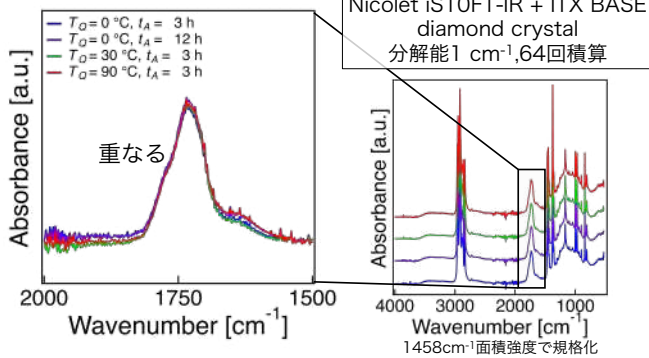
偏光顕微鏡(OLYMPUS BX53)画像解析 (ImageJ2(2.14.0))
測定: 最大フェレー径 (対象を挟む平行線の最長距離)
1 μm以上のMPを1000個以上, 分解能: 0.16 μm



調査 光劣化の結晶度と球晶サイズ依存性

結晶度・球晶サイズは光劣化, 力学刺激過程の
どちらに大きく影響するか?

100 h光劣化後の
試験片表面を評価



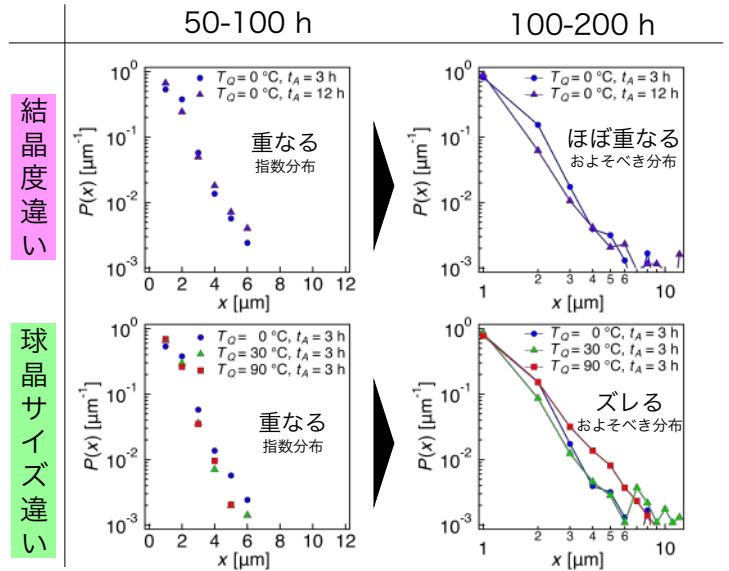
酸化劣化由来のピーク(1730 cm^{-1})が重なる[3]
(C=Oカルボニル基)

表面近傍では結晶度と球晶サイズによらず光劣化は一定

先行研究の学説で, 球晶サイズ・結晶度は
光劣化, 力学物性の双方に影響を与えることが指摘されるが[4,5]

今回の系では主に力学刺激過程における
結晶度と球晶サイズの影響がサイズ分布に現れる

結果 MPサイズ分布 (高次構造と攪拌時間)



結晶度よりも球晶サイズが,
サイズ分布へ与える影響が大きい

考察
MPサイズ分布へ球晶サイズが影響する理由
球晶の放射状の配向に沿って割れやすい可能性?

配向方向に垂直な方向は割れにくい
平行な方向は割れやすい



結論 力学刺激過程下で球晶サイズは結晶度よりMPサイズ分布へ影響を与える

[1] H. Nakatani et al., SN Applied Sciences 3 (2021) 773

[3] J. Guisández et al., Polymer Degradation and Stability 87 (2005) 543-553

[5] L. S. Remaly and J. M. Schultz, Journal of Applied Polymer Science 14 (1970) 1871-1877

[2] K. Haremagi et al., arXiv:2503.21373

[4] Q. Liu et al., Polymer Degradation and Stability 162 (2019) 180-195

ポリプロピレン微細化過程におけるマイクロプラスチックサイズ分布計測と振動分光による局所結晶度評価

(¹名大院工,²滋賀県立大工) ○晴椋和也¹, 木田拓充², 小井手祐介¹, 石田崇人¹, 畝山多加志¹, 増渕雄一¹

1. 緒言

海洋環境では, ポリプロピレン等の樹脂材料表面は光劣化により脆化し, その脆化表面が海洋力学刺激により破壊されることで微細化しマイクロプラスチック (MPs) となる[1]. 海洋の MPs のサイズ分布調査は多く行われているが, その微細化の動態を追ったものは少ない. 本研究では自然界で起きるプラスチック微細化過程をモデル化した実験系を用いてプラスチック微細化過程について調べる. 特に力学刺激印加過程に着目し, 光劣化処理を施したポリプロピレン試験片に水中攪拌による力学刺激を印加することで MPs を作成し, それらのサイズ分布の時間遷移を追跡する. また, Raman 分光測定による局所結晶度評価を用いて, 微細化前後の試験片表面状態と微細化との関係について議論する.

2. 実験方法

イソタクチックポリプロピレン (重量平均分子量 $\sim 3.4 \times 10^5$, Aldrich) を, ポリイミドフィルムを表面に付着したアルミニウム板 2 枚にスペーサ (厚さ 1 mm) とともに挟み, 200 °C, 15 MPa で 15 min プレス成形した. 自然冷却後, 10 mm \times 10 mm に切り出し試験片とした.

続いて, 試験片から MPs を作成するため, 光劣化後に水中攪拌を行った. 光劣化にはキセノンランプ (USHIO, OPM2-502XQ) を用い, ヒーターで 70 °C に加熱した試験片に大気雰囲気下, 平均照度 6.54 mW/cm² で 100 h 光を照射した. 力学刺激印加にはボルテックススターラー (LMS, VTX-3000L) を用い, 15 mL の脱イオン水と光劣化後の試験片 1 枚を入れた 30 mL スクリュー管を, 回転速度 500 rpm で最大 400 h 攪拌した. 途中, 攪拌時間が 5 h, 10 h, 20 h, 50 h, 100 h, 200 h, 400 h となる時刻にスクリュー管内の脱イオン水を交換し, MPs が分散した脱イオン水 (MPs 分散液) を攪拌時間毎に (0-5 h, 5-10 h, 10-20 h, 20-50 h, 50-100 h, 100-200 h, 200-400 h) 回収した.

次に, 回収した MPs 分散液ごとに MPs を偏光顕微鏡 (OLYMPUS, BX-53) で観察し, 得られた画像

から MPs のサイズを計測した. 具体的には, 画像解析ソフトウェア ImageJ 2 (2.14.0) を用いて, 2 値化した色相像から MP の輪郭を抽出し, フェレー径 (最大直径相当長さ) を MP サイズとして計測した. そして, 1000 個以上の MPs の測定結果から MP サイズ分布を得た.

未劣化と光劣化後の試験片, 400 h 攪拌後の試験片の MP が剥離した部分と未剥離の部分, ならびに攪拌時間が 200-400 h に生成した MP の計 5 試料に対して, 顕微 Raman 分光測定装置 (Renishaw, inVia Reflex) により局所結晶度を算出した. 結晶度は $\chi = I_{810}/(I_{810} + I_{830} + I_{841})$ により算出した[2]. ただし, I_ν は波数 ν のピークの積分吸光度である. 波長 532 nm, 強度 50 mW のレーザーを用い, 入射光路に 1/4 波長フィルタを挿入した円偏光状態で露光時間 2 s の積算数 32 回で測定を行った. ただし, 倍率 100 倍の対物レンズを用いて測定範囲は 1800-5 cm⁻¹ で分解能は 2 cm⁻¹ とした.

3. 結果

Figure 1 に MP サイズ分布関数を攪拌時間毎に示す. なお, 攪拌時間 20 h 未満については MPs のサイズが小さく, 1 μ m 以上の MPs はほぼ検出できなかったため記載していない. 攪拌時間 50 h と 100 h のサイズ分布はどちらも片対数グラフで直線的であり, 指数分布に従うことを示した. 一方, 攪拌時間 200 h と 400 h では両対数グラフで直線的であり, べき分布に従うことを示した.

Figure 2 に試験片と MP の Raman スペクトルを示す. 未劣化試料についてはピーク分離の結果も示した. 光劣化による結晶度の増加が観測され, MP は比較的高い結晶度を示した. また, 攪拌後の試験片表面では, MP が剥離した部分 (stirred-D) が未剥離の部分 (stirred) よりも低い結晶度を示した.

4. 考察

まず, MP サイズ分布について考察する. 指数分布からべき分布への変化は破壊様式の変化を示し

ている。指数分布を、平均サイズ x_0 を用いた関数 $P(x) \propto \exp(-x/x_0)$ でフィットする。ここで、 x は MP サイズ、 $P(x)$ は分布である。平均サイズ x_0 は、表面からの剥離による MP 生成過程の特徴的スケールを反映していると予想される。攪拌時間 20-50 h と 50-100 h の x_0 はそれぞれ $0.7 \mu\text{m}$ と $1.3 \mu\text{m}$ である。結晶性高分子のポリプロピレンは様々なスケールの階層構造を持つが、それらの構造の特徴的サイズ(例えば球晶のサイズ約 $30 \mu\text{m}$)とは一致しなかった。

べき分布は特徴的スケールを持たず、フラクタル的な現象に支配されている場合によく発現する。べき分布を、べき指数 α を用いた関数 $P(x) \propto x^{-\alpha}$ でフィットする。攪拌時間 200 h と 400 h のべき指数 α は、それぞれ 3.3 と 3.2 である。先行研究において海洋に存在する MPs のサイズ分布がべき分布に従うことが報告されており、べき分布を説明する簡単な破壊モデルも提唱されている[3]。そのモデルでは試料全体で一様に破壊が進行すると仮定し、空間次元を反映したべき指数 3 が予言されている。一方、本実験ではべき指数は 3 より大きい。これは上述のモデルとは異なり試料表面近傍で破壊が進行し MPs を生成したためと予想している。

次に、MP サイズ分布の時間遷移について考察する。別途行った光学顕微鏡観察の結果、攪拌前の試験片表面には光劣化による初期亀裂が確認されるが、攪拌が進むと初期亀裂の角が丸くなるとともに、初期亀裂よりも間隔および幅の小さい亀裂が新たに形成することがわかった。以上の議論を基に微細

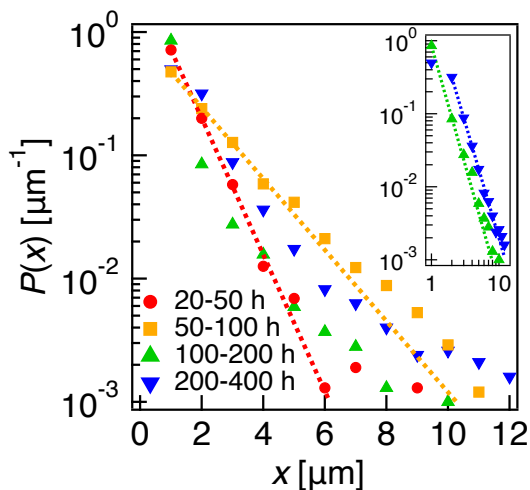


Figure 1: MP size distributions with different stirring times. Inset shows the same data in double logarithmic scales. Dotted lines show fittings to exponential and power-law distributions.

化過程の描像を考えると、攪拌初期は光劣化で形成された初期亀裂の角が、ある特徴的長さで剥離するため、MP サイズ分布は指数分布となると考えられる。一方、攪拌が進むと新たな亀裂がフラクタル状に形成し、その構造が破壊されるため、べき分布へ遷移すると考えられる。

局所結晶度評価により、光劣化に伴う化学結晶化による結晶度増加と、その結晶度が高い劣化表面からの MP 生成が支持された。さらに、水中攪拌後の試験片において MP が剥離した部分の結晶度は低い値を示したが、これは比較的化学結晶化が進んでいない、劣化表面からやや深い部分が露出したためと考えられる。光劣化の進行には光の侵入長や酸素拡散が影響し、深部ほど劣化が進まず、それに伴い化学結晶化も深部ほど進行しない[4]。この化学結晶化は試験片に収縮応力を印加し亀裂形成の起源となるが、化学結晶化の厚さ方向のプロファイルが亀裂深さに関連することが予想される。これを踏まえると、このプロファイルが MP サイズと関係を持つ可能性があり、今後検討が必要である。

5. 参考文献

- [1] P.L. Corcoran *et al.*, Mar. Pollut. Bull., **58** (2009) 80-84
- [2] R.M. Khafagy, J. Polym. Sci. B. Polym. Phys., **44** (2006) 2173-2182
- [3] Cózar *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **111** (2014) 10239-44
- [4] I.Yakimets *et al.*, Polym. Degrad. Stab., **86** (2004) 59-67

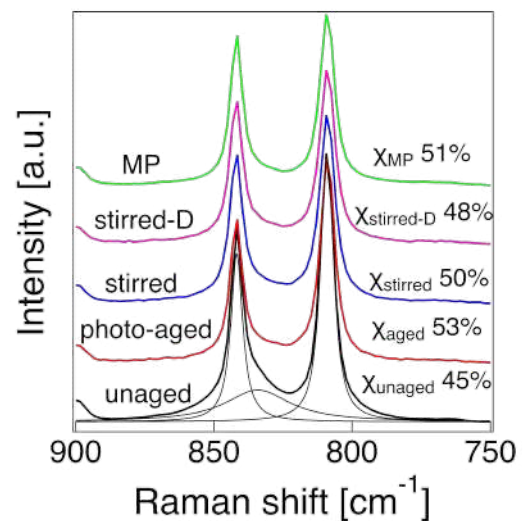


Figure 2: Raman spectra and crystallinities of an unaged specimen, a photo-aged specimen, stirred specimen for 400 h after photo-aging, and an MP fragment. Spectra are shown in the regions of 900–750 cm^{-1} . For stirred specimen, “D” means delaminated part.

ポリプロピレン微細化過程におけるマイクロプラスチックの サイズ分布および熱・分光特性の評価

(¹名大院工, ²滋賀県立大工) ○晴被和也¹, 木田拓充², 小井手祐介¹, 石田崇人¹, 畝山多加志¹, 増淵雄一¹

海洋環境のマイクロプラスチック生成

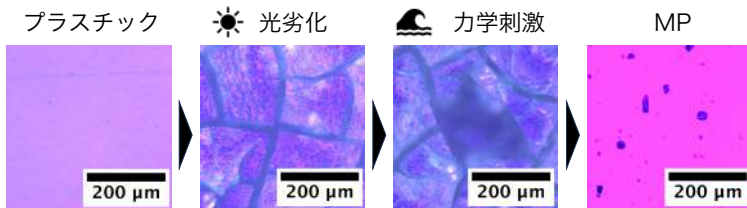
ポイント

- マイクロプラスチック(MP)は1 μm~5 mmの小さなプラスチック
- 海洋環境でプラスチックは破壊され徐々に微細化しMPになる [1,2]
- 微細化には光劣化と力学刺激が必要 [3]

課題・目的

プラスチックはいつ・どのように微細化しているのか不明

力学刺激による微細化過程を時系列で整理し生成過程を考察する

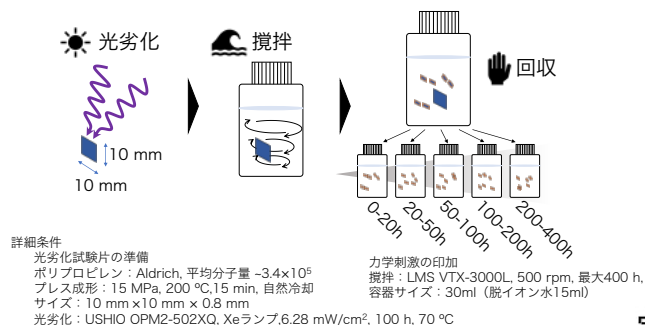


MPが生成するまでの一連の流れ (偏光顕微鏡像)

実験方法 MPの作成と回収

ポイント

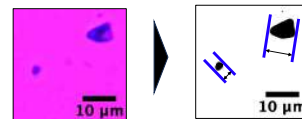
- 海洋環境での微細化をモデル化した実験系
- 光劣化したポリプロピレン試験片をビンの中で水と攪拌する
- 攪拌時間に応じて水を交換し, MP分散水を時系列毎に回収



評価方法 (サイズ分布測定と熱・分光測定)

MPサイズ分布測定 [破壊様式評価]

対象: 攪拌時間ごとに分けて回収したMP
MP画像取得: OLYMPUS BX53, 偏光(脱色板あり), 透過法
画像解析手法: ImageJ2(2.14.0)
フェレー径 1000個以上, 1 μm以上を集計



DSC測定 [熱的性質評価]

対象: 未劣化, 光劣化後, 400h攪拌後試験片
条件: TA Instruments DSC25,
昇温過程10 °C/min, 範囲50-200 °C

FT-IR測定(ATR法) [劣化(カルボニルインデックス)評価]

対象: 未劣化, 光劣化後, 400h攪拌後試験片
条件: Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10FT-IR + iTX ATRベース,
diamond crystal, 積算数64回, 分解能1 cm⁻¹, 範囲4000-525 cm⁻¹

Raman分光測定 [局所結晶度評価]

対象: 未劣化, 光劣化後, 400h攪拌後(剥離・未剥離部分) 試験片, MP
条件: Renishaw inViaReflex,
円偏光, 532 nm, 50 mW, 対物レンズ100倍
露光時間2 s, 積算数32回, 分解能2 cm⁻¹, 範囲1800-5 cm⁻¹

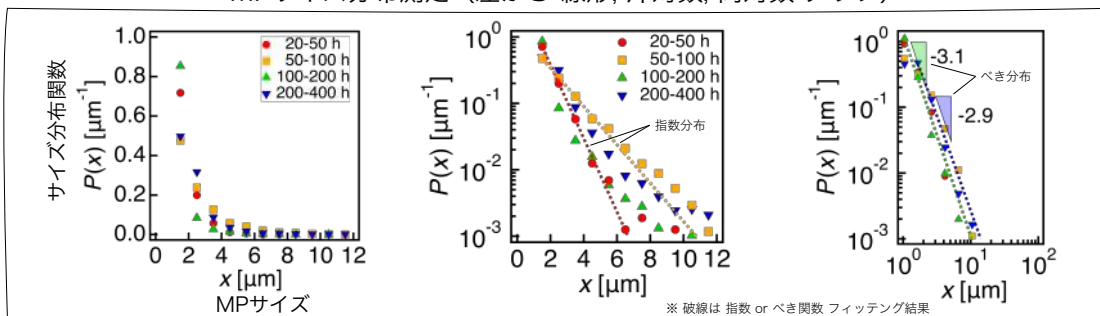
Raman分光測定を用いた
結晶度算出
(I_v は波数 ν のピークの積分吸光度)

$$X = \frac{I_{810}}{I_{810} + I_{830} + I_{844}}$$

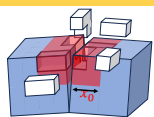
結晶
非晶等
合わせて全体

実験結果

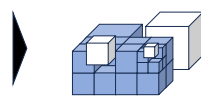
MPサイズ分布測定 (左から 線形, 片対数, 両対数 グラフ)



攪拌の進行に伴い指数分布からべき分布へ遷移 → 微細化様式の変化を示唆

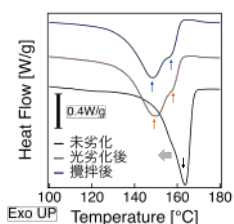


攪拌初期
 $P(x) \propto \exp(-x/x_0)$
特徴的サイズ x_0 が存在する表面破壊
光劣化による亀裂のエッジ破壊を反映か?



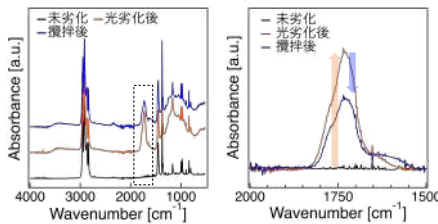
攪拌後期
 $P(x) \propto x^{-\alpha}$
フラクタルな表面破壊 (特徴的サイズが存在しない, 自己相似的)
亀裂形成がフラクタル的でその表面形状を反映か?

DSC測定



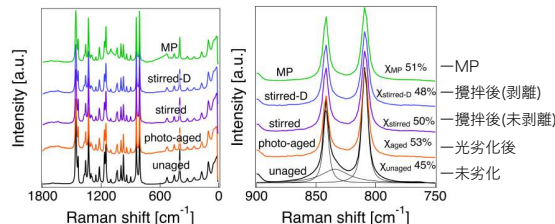
融解ピークの低温シフトと形状変化
→劣化に伴う高次構造の変化に起因か

FT-IR測定(ATR法)



劣化官能基(C=O, 1730cm⁻¹)の増加と減少
→表面の光劣化の進行と破壊

Raman分光測定



光劣化後とMPの結晶度が高い
→劣化に伴う化学結晶化と劣化表面の破壊

光劣化および力学刺激による破壊が試験片(表面)の特性を変化

光劣化したポリプロピレンにおける低分子量成分の水中溶出 と表面状態の変化

(名大院工) ○ 晴枝和也¹, 小井手祐介, 石田崇人, 畝山多加志, 増渕雄一

Surface of Photo-Degraded Polypropylene after Elution of Low-Molecular-Weight Components into Water

H. Kazuya, Y. Koide, T. Ishida, T. Uneyama, and Y. Masubuchi

Graduate School of Engineering, Nagoya University

ABSTRACT : Photodegraded polymeric materials contain some low-molecular-weight components. In this study, we investigated low-molecular-weight components extracted by water. We prepared photodegraded polypropylene samples and then soaked them in water. Both specimens and water-extracted components were analyzed. The eluted low-molecular-weight components were analyzed by GC/MS. Specimen surfaces were analyzed by FT-IR and optical microscopy. We found that alkanes were eluted into the water. Carbonyl groups at the specimen surface decreased. We also found that cracks were propagated on the specimen surface after soaking in water.

1. 緒言

工業的に使われるポリプロピレン等の汎用樹脂材料中には様々な低分子量成分が存在する。特に紫外線等により劣化が進行すると、高分子の主鎖切断を伴う酸化反応により、親水性を有する低分子量成分が生成される[1]。また、こうした劣化を抑制する目的で、酸化防止剤等の低分子量成分が樹脂中にあらかじめ添加されている。環境中では、降雨などによりこれら成分が水中へ溶出する可能性があるが、その詳細を調べた研究は少ない。そこで本研究では、光劣化したポリプロピレン試験片を水中に静置し、回収した水をガスクロマトグラフィー質量分析装置 (GC/MS) に投入し、低分子量成分を調べた。また、溶出前後の劣化試験片表面の化学的変化をフーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR) により評価した。

2. 実験方法

イソタクチックポリプロピレン(重量平均分子

量 $\sim 3.4 \times 10^5$, Aldrich)を、ポリイミドフィルムを表面に貼ったアルミニウム板2枚にスペーサ(厚さ1 mm)とともに挟み、200 °C, 15 MPaで15分プレス成形した。その後0 °Cの氷水で急冷し、厚さ約0.8 mmのシートを得た。10 mm × 10 mmの試験片を切り出した後、真空オープンにて140 °Cで3 hアニールを行い、重量結晶度42.3 wt%の試験片を得た。なお、重量結晶度はDSC測定により算出した。

続いて試験片を光劣化させた。光劣化にはキセノンランプを装備した OPM2-502XQ (USHIO) を用い、ヒーターで70 °Cに加熱した試験片に大気雰囲気下、平均照度5.33 mW/cm²で100 h光を照射した。その後、光劣化した試験片をイオン交換水1 L中に入れ24h静置した。この際、溶出した低分子濃度を均一化するため水を弱く攪拌した。

未劣化の試験片ならびに回収した水のGC/MS分析を行い、溶出成分を調べた。熱分解炉PY-3030D(フロンティア・ラボ)を装備したGCMS-QP2020NX(島津製作所)を用い、600 °C不活性雰囲気下で放出されたガスを分析した。分離カラムには金属キャピラリーカラム(Ultra ALLOY, 内径0.25 mm × 長さ5 m)を用いた。溶出前後の試験片表面状態の変化をFT-IR測定(全反射測定法(ATR))により調べた。ATR測定は赤外分光装置iS10(Thermo Fisher)にATRアクセサリSmart iTX, クリスタルにダイヤモンドを用いた。測定条件は波数領域4000-525 cm⁻¹を分解能1 cm⁻¹で64回積算とした。

3. 結果

Figure 1 にGC/MS分析の結果を示す。回収した水からはアルカンが検出されたが、プロピレンオリゴマーや酸化防止剤は本実験の範疇では

検出されなかった。未劣化の試験片からは二重結合を末端に有するプロピレンオリゴマーや末端に二結合を有するアルケン（1-アルケン）が検出された。Figure 2にFT-IR測定の結果を示す。ただしCH₃変角振動に帰属する1458 cm⁻¹のピーク面積吸光度で規格化してある。1700 cm⁻¹付近には劣化由来のカルボニルピーク（1730 cm⁻¹, C=O）が検出され、そのピークは試験片を水中に静置した後のほうが小さくなった。

4. 考察

GC/MS分析より、光劣化したポリプロピレン

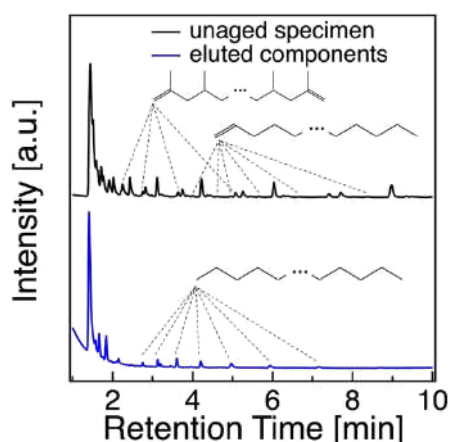


Figure 1 GC/MS spectra of undegraded polypropylene specimen and low-molecular-weight components eluted to water. Chemical structures for each peak are shown.

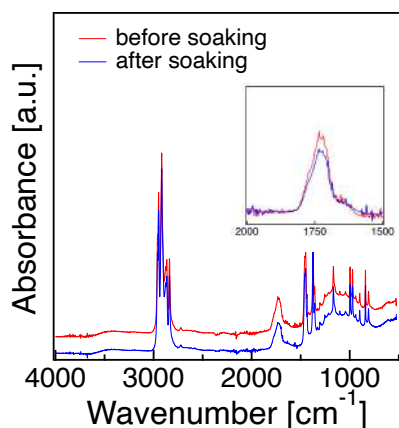


Figure 2 IR spectra of the photo-degraded specimen before and after soaking in water for the wavenumber range 2000–1500 cm⁻¹. The spectra were normalized by the integrated peak intensity at 1458 cm⁻¹.

から、アルカンが水中に溶出することが分かる。これらのアルカンは製造過程で潤滑剤として添加された物質であると考えられる。

未劣化の試験片から検出された物質は1-アルケンである。GC/MS分析では長い分子は不活性雰囲気下で熱分解し、短い分子とすることでガス化し分析を行う。この時、切断された分子鎖の末端は二重結合となる。よって、検出されたアルケンは長い分子鎖のアルカンが切断された結果である。一方で、回収した水からはアルケンは検出されなかった。これは分析の際に熱分解しない程度に短い分子鎖のアルカンが多く溶出したことを意味している。アルカンは非極性分子で水への溶解度は低い、短いアルカンほど水への溶解度は高い。別途、光劣化後の試験片についてもGC/MS分析を行ったが、スペクトルは未劣化の試験片とほぼ同じであった。

FT-IR測定においてカルボニルピークの減少が確認された。光劣化が進行することで出てくる低分子は極性の高いカルボニル基により、水に溶けやすい。つまり、これらの低分子劣化成分が水中へ溶出したことで、試験片表面のカルボニル基が少なくなりピークが減少したと理解できる。この結果はGC/MS分析でもカルボニル基を持つ物質が検出されることを期待させるが、実際は検出されなかった。本実験の手法では低分子劣化成分の絶対量が少ないことで検出されなかったと考えられ、濃縮等行うと検出できる可能性がある。

また、別途行った試験片表面の顕微鏡観察では、水中静置後に亀裂の進展・形成が確認された。低分子量成分の溶出と亀裂進展の関連を議論するには更なる調査が必要である。

5. 結論

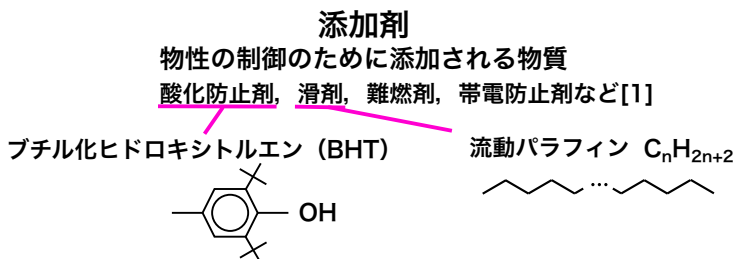
光劣化したポリプロピレン試験片を水中に静置した際の低分子量成分の水中溶出を調べた。その結果、添加されていたアルカンと劣化により生成した親水性の高い低分子成分が試験片から水中に溶出したことがわかった。

6. 参考文献

[1] N.M.Ainali *et al.*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **158** (2021) 105207

背景 プラスチックの低分子量成分は環境放出するのか？

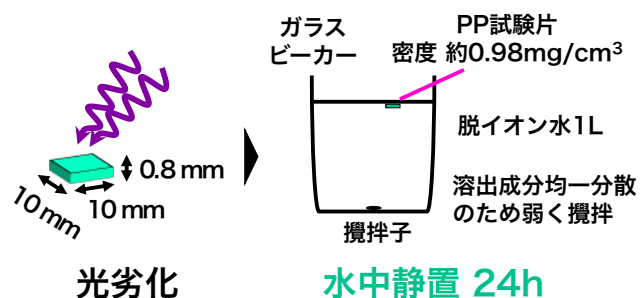
- プラスチックの低分子量成分：添加剤, 劣化で生じる低分子



降雨などで低分子量成分が流れ出す可能性がある

目的 光劣化ポリプロピレンから水中溶出する低分子量成分の同定

実験方法 光劣化と水中静置 → 水中溶出成分と劣化表面状態の評価

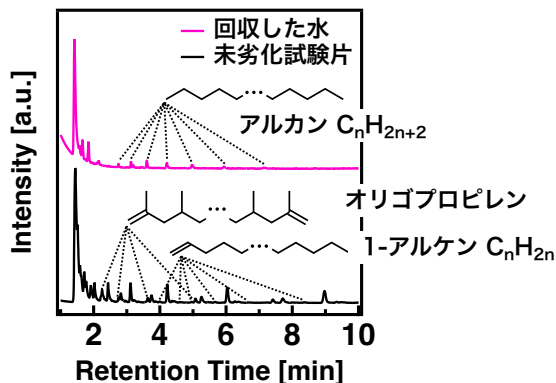


- 劣化試験片準備
ポリプロピレン：Aldrich, 平均分子量 $\sim 3.4 \times 10^5$
プレス成形：15 MPa, 200 °C, 15 min, 急冷 0 °C, アニール 140 °C x 3 h
光劣化条件：OPM2-502XQ (USHIO), 5.33 mW/cm², 100 h, 70 °C
- GC/MS分析 対象：回収した水, 未劣化試験片
装置：GCMS-QP2020NX(島津製作所) + PY-3030D(フロンティア・ラボ)
カラム：Ultra ALLOY (島津製作所, 内径 0.25 mm x 長さ 5 m)
- FT-IR測定(ATR法) 対象：未劣化試験片, 水中静置前と後の試験片
装置：iS10 + ATR iTX base (Thermo Fisher)
クリスタル：Diamond, 積算数64回, 分解能1 cm⁻¹
- 光学顕微鏡観察 (落射法) 対象：水中静置前と後の試験片
装置：BX53 (OLYMPUS)

実験結果

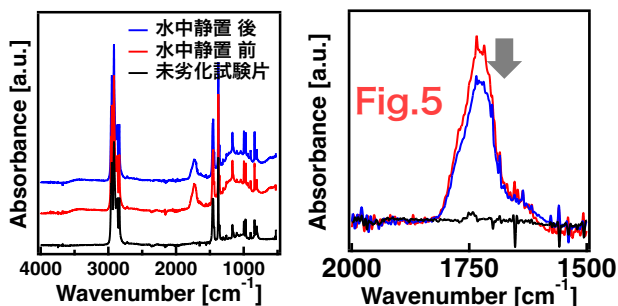
● GC/MS分析

600 °Cの不活性雰囲気下で放出されたガスを分析



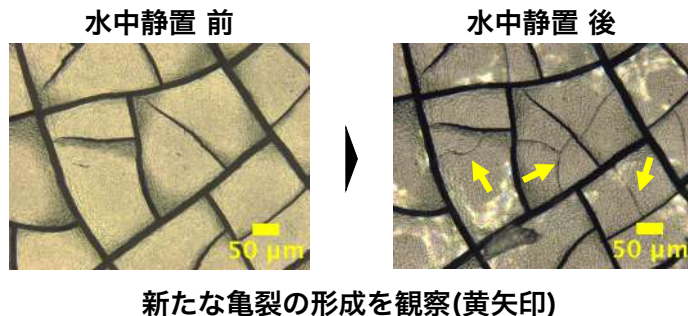
滑剤と思われる低分子量のアルカンの溶出を確認
劣化低分子量成分や酸化防止剤の溶出は確認されず

● FT-IR測定(ATR法)

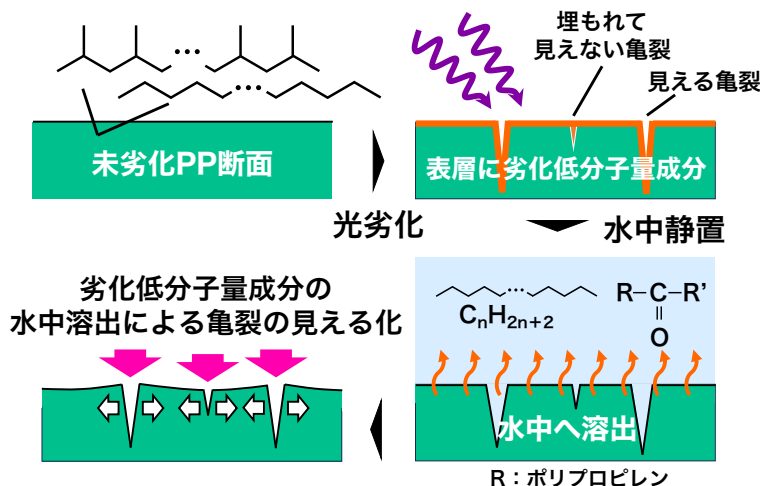


劣化により生成したカルボニル基(C=O, 1730cm⁻¹)の減少
→ 劣化成分の水中溶出を示す

● 光学顕微鏡観察



考察 水中溶出と亀裂形成の関連は？



結論 光劣化ポリプロピレンからアルカンと劣化成分が水中溶出する

[1] N.M.Ainali et al., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 158 (2021) 105207

[2] ポリプロピレンハンドブック エドワード・P・ムーア・Jr 編著, 保田哲男ら 翻訳, 工業調査会

ポリプロピレンから生成するマイクロプラスチックの サイズ分布と光劣化時間の関係

(名大院工) ○晴枝和也, 小井手祐介, 石田崇人, 畝山多加志, 増渕雄一

【はじめに】

プラスチックは光劣化による脆化と、波などの力学刺激による破壊を経て微細化し、マイクロプラスチック (MP) を生成する [1]. しかし、MP がどのように生成するのか物理的な理解はほとんど進んでいない。光劣化時間はプラスチックの劣化分布や亀裂形成と関係し、MP サイズ分布は破壊過程を推察する指標となる [2]. そこで、本研究では光劣化時間の異なる試験片からの MP 生成モデル実験を行い、MP サイズ分布と光劣化時間との関係を調べる。

【実験方法】

イソタクチックポリプロピレン (重量平均分子量 $\sim 3.4 \times 10^5$, Aldrich) を 200 °C, 15 MPa で 15 分プレス成形した。氷水で急冷後の厚さ約 0.8 mm のシートを 10 mm \times 10 mm の試験片に切り出し 140 °C で 3 h アニールした。続いて、光劣化と水中攪拌により MP を生成した。光劣化にはキセノンランプ (USHIO, OPM2-502XQ) を用い、70 °C の大気雰囲気下の平均照度 5.3 mW/cm² で光を照射した。劣化時間は最大 200 h で、劣化時間の異なる 3 種類の試験片を用意した。攪拌にはボルテックススターラー (LMS, VTX-3000L) を用い、15 mL の脱イオン水と劣化試験片 1 枚を入れた 30 mL スクリュー管を、回転速度 500 rpm で 100 h 攪拌した。途中、攪拌時間 50 h で脱イオン水を交換し、攪拌時間 50 h から 100h の間に生成した MPs を回収した。その後、偏光顕微鏡 (OLYMPUS, BX-53) を用いて MP サイズを計測し MP サイズ分布を得た。

【結果と考察】

Figure 1 に光劣化時間ごとに MP サイズ分布関数を示す。サイズ分布の劣化時間依存性は弱く、いずれも指数分布 ($P(x) \propto \exp(-x/x_0)$) に従うと確認された。指数分布は破壊を特徴付ける特徴的サイズ x_0 (平均サイズ) が存在することを示す。光劣化時間 150 h の試験片における特徴的サイズは $0.911 \pm 0.009 \mu\text{m}$ であり、その他の試験片においても $1 \mu\text{m}$ 程度と近い値を示した。

光劣化時間とともに試験片表面には亀裂が形成され、表面状態は劣化時間に依存して変化する。それにも関わらず、特徴的サイズはほぼ一定の値となった。これは、本研究で対象とした劣化時間領域では、特徴的サイズを支配する物性が大きく変化していないことを示唆する。特徴的サイズは亀裂のエッジの欠ける幅と関係する可能性がある。詳細は不明だが、用いた試験片表面はいずれも十分に劣化しており、脆性の程度に有意な差がなかったため、エッジの欠ける幅が同程度となった可能性がある。

【参考文献】

- [1] P.L. Corcoran *et al.*, Marine Pollution Bulletin **58** (2009) 80-84
 [2] K. Haremagi *et al.*, arXiv:2503.21373

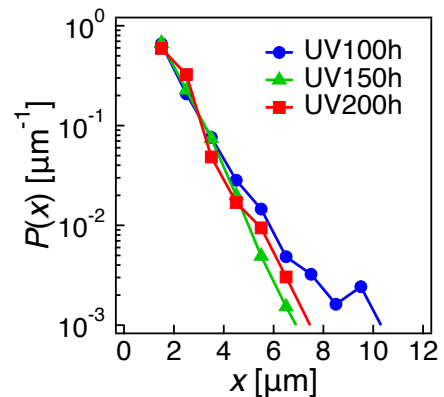


Figure 1 MP size distributions with different photo-degrading times.

ポリプロピレンから生成するマイクロプラスチックのサイズ分布と光劣化時間の関係

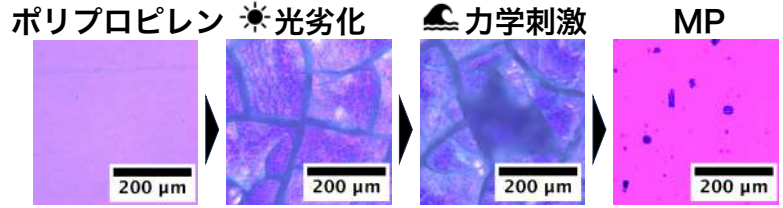
P2-05

第13回ソフトマター研究会,
2025年11月

(名大院工) ○晴被和也, 小井手祐介, 石田崇人, 畝山多加志, 増淵雄一

背景 海洋環境のマイクロプラスチック生成

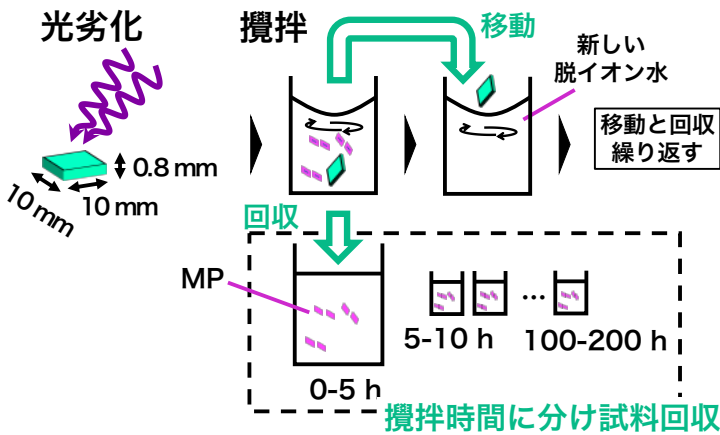
- **マイクロプラスチック(MP)とは**
1 μm~5 mmの微細化したプラスチック
微細化に必要な要素は光劣化と力学刺激 [1]
微細化プロセスがほとんど不明である
- **光劣化すると硬く脆くなる**
・高分子鎖の切断により力学特性が低下し脆くなる
・結晶度が増加(化学結晶化)して硬くなる (結晶性高分子)
光劣化時間が微細化に与える影響は不明
- **MPサイズ分布の関数系は微細化過程を推察する指標になる[2]**



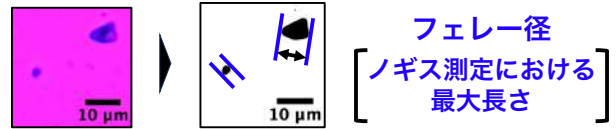
MPが生成するまでの一連の流れ (偏光顕微鏡像)

目的 結晶性高分子において光劣化時間がMPサイズ分布に与える影響を調べる

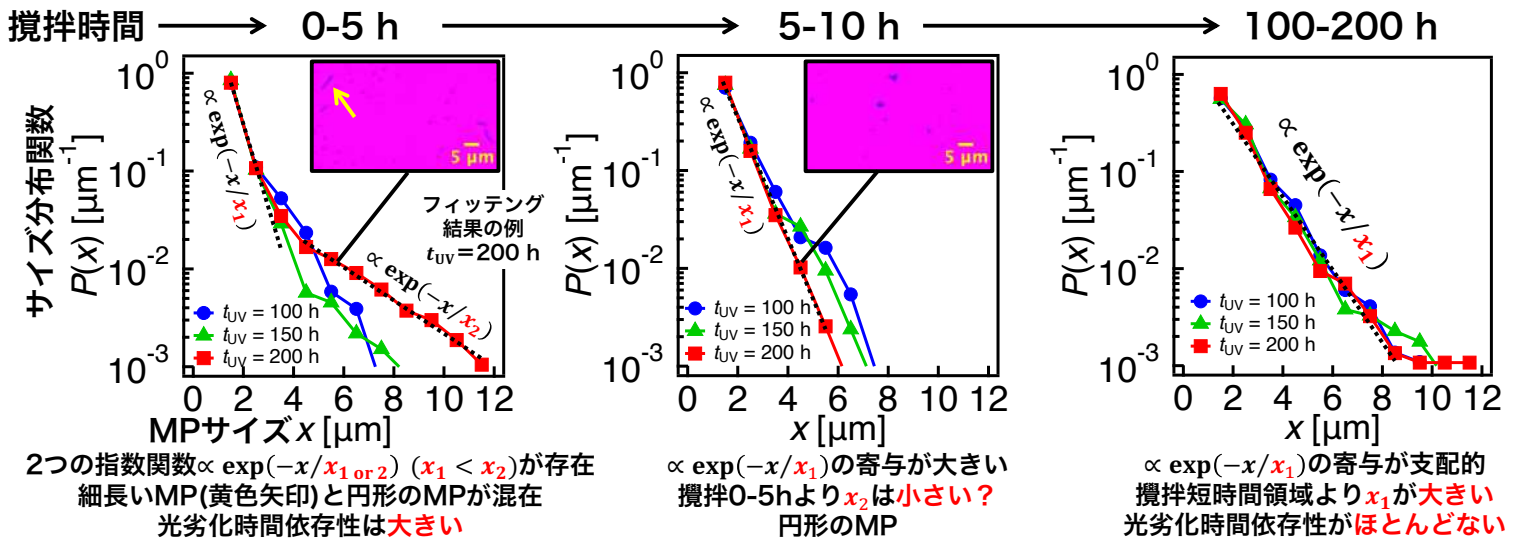
実験方法 光劣化時間の異なる試験片を準備してMPを作成



- **光劣化時間の異なる試験片の準備**
ポリプロピレン: Aldrich, 平均分子量 $\sim 3.4 \times 10^5$
プレス成形: 15 MPa, 200 °C, 15 min, 急冷 0 °C, アニール 140 °C x 3 h
光劣化: OPM2-502XQ (USHIO, Xe光源), 5.33 mW/cm² (365 nm), 70 °C
光劣化時間 (t_{UV}): 100 h, 150 h, 200 h
- **力学刺激の印加**
攪拌装置: LMS VTX-3000L, 500 rpm, 攪拌時間最大200 h,
容器サイズ: 容量30 ml, 直径30 mm (脱イオン水15 ml)
- **MPサイズ分布測定** 対象: **回収試料**
画像撮影: OLYMPUS BX53, 偏光(鋭敏色板あり), 透過法
画像解析: ImageJ2(2.14.0), 1 μm以上のMPを1000個以上集計



実験結果

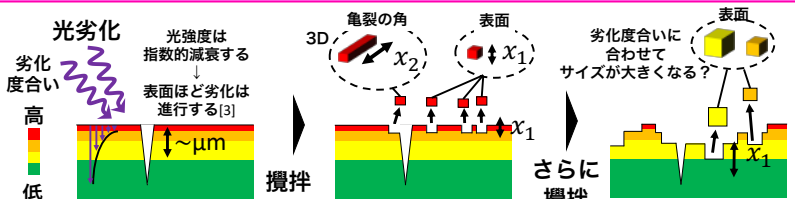


考察 2つの指数関数の起源は?

$$P(x) = \phi_1 \exp(-x/x_1) + \phi_2 \exp(-x/x_2)$$

特徴的サイズ x_1 と x_2 に依存した
微細化が進行している

- x_1 (~0.5 μm): 円形のMPと対応→異方性小→表面の破壊と関係?
- x_2 (~3 μm): 細長いMPと対応→形状の特殊性から亀裂の破壊と関係?



ϕ_1, ϕ_2 は破壊面積の変化と関係があるのでは?

結論 MPサイズ分布の光劣化時間依存性は攪拌と共に小さくなる

[1] P.L. Corcoran et al., Marine Pollution Bulletin 58 (2009) 80-84
[2] K. Haremagi et al., arXiv:2503.21373

[3] D.J. Carlsson et al., Macromolecules Vol.4, No.2, March April (1971)

The 21th Asian Workshop on Polymer Processing, Kanazawa, Japan, 1-4 December 2025.

**Microplastic Formation from Photo-Degraded Polypropylene:
Size Distribution Transition and Fracture Mechanism**

K. Haremake¹, T. Kida², Y. Koide¹, T. Ishida¹, T. Uneyama¹, Y. Masubuchi^{1*}

¹*Department of Materials Physics, Nagoya University, Nagoya, Japan*

²*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Shiga Prefecture, Hikone, Japan*

*E-mail: haremake.kazuya.w2@s.mail.nagoya-u.ac.jp

Abstract

Photo-degraded polymeric materials such as polypropylene (PP) are broken into fragments by mechanical stress in marine environments, and microplastics (MPs) are formed. The mechanisms of this MP fragmentation process, however, have not been fully clarified yet. We investigated this process using a model system where photo-degraded isotactic PP specimens were subjected to mechanical stress by underwater stirring [1]. MP size distributions were tracked over stirring time up to 400 hours. We observed a clear temporal transition in the size distribution: from an exponential distribution at short stirring times (less than 100 h) to a power-law distribution at long stirring times (more than 100 h). This transition signifies a change in the fragmentation mechanism. We conducted physico-chemical analyses for remaining stirred specimen surface. Infrared spectroscopy showed that carbonyl groups at surface decreased after stirring, reflecting the dissolution of oxidized products into water. Thermal analysis confirmed that photo-degradation induced chemi-crystallization that increases crystallinity. Crucially, Raman spectroscopy revealed that a MP exhibited higher local crystallinity compared to the remaining stirred specimen surface. These results support the mechanism that MPs are preferentially fragmented from the highly crystallized, brittle surface layer formed by chemi-crystallization.

Reference

[1] K. Haremake *et al.*, arXiv:2503.21373

Microplastic Formation from Photo-Degraded Polypropylene: Size Distribution Transition and Fracture Mechanism

K. Harema¹, T. Kida², Y. Koide¹, T. Ishida¹, T. Uneyama¹ and Y. Masubuchi¹

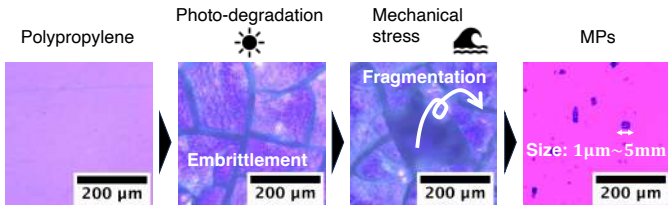
P0036

¹Nagoya University., ²The University of Shiga Prefecture

Introduction / Goal

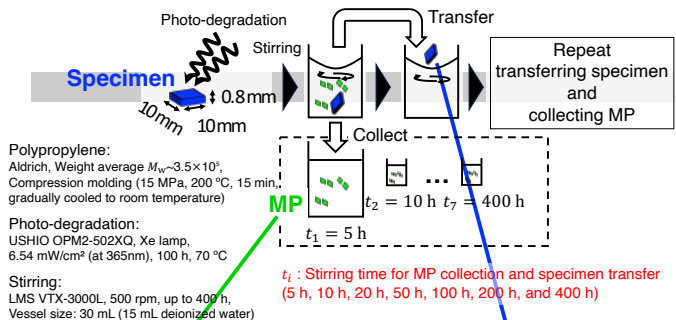
Reveal Microplastic (MP) fragmentation process

MP fragmentation process[1] (Optical Microscope Images)

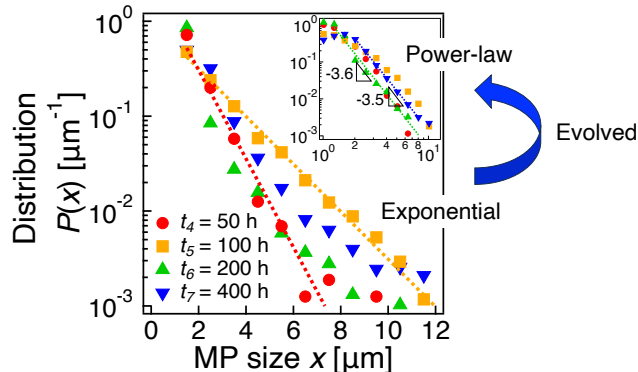


The details of the MP fragmentation process have not been clarified yet: How MPs are fragmented? What size are they?

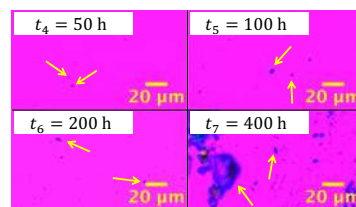
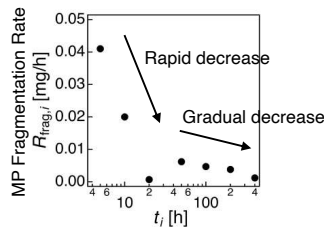
Material and Methods



Main Result : MP size Distribution

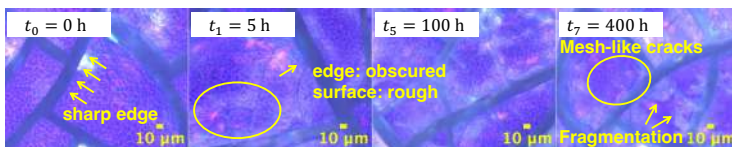


$t \leq t_3$: Few MPs were observed, but fragmentation was detected by weight. ▶ Nanoplastics ($\leq 1\mu\text{m}$)?
 $t_4 \leq t \leq t_5$: **Exponential** distribution $P(x) \propto \exp(-x/x_0)$
 $t \geq t_6$: **Power-law** distribution $P(x) \propto x^{-\alpha}$



Result : Microscopy and Spectroscopy

Optical Microscopy Observation



FT-IR Analysis (ATR Method)

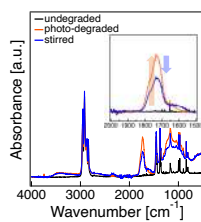
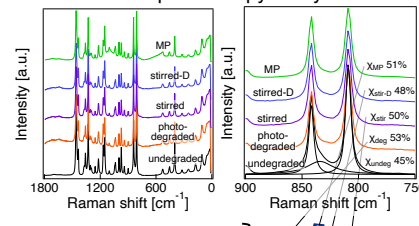


Photo-degradation **increased** the carbonyl peak ($\text{C}=\text{O}$, 1730 cm^{-1}) and stirring **decreased** it.

Dissolution of photo-oxidized products into water

Raman Spectroscopy Analysis

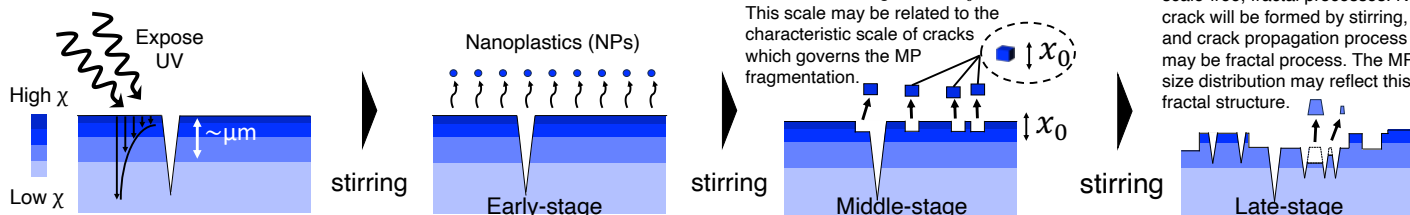


The MPs exhibited **higher** local crystallinity than the specimen.

Stirring ($t_7 = 400\text{ h}$)

Discussion

The transition of MP size distribution reflects a **change in the fragmentation mechanism**



The **Exponential** distribution $P(x) \propto \exp(-x/x_0)$ has the characteristic length scale x_0 . This scale may be related to the characteristic scale of cracks which governs the MP fragmentation.

The **Power-law** distribution $P(x) \propto x^{-\alpha}$ often arises from some scale-free, fractal processes. New crack will be formed by stirring, and crack propagation process may be fractal process. The MP size distribution may reflect this fractal structure.

Conclusion The MP size distribution evolves with stirring time and this implies a change in the MP fragmentation mechanism.

[1] Halle *et al.*, Environ. Sci. Technol., **50** (2016)5668-5675
 [2] R.M. Khafagy., J. Polym. Sci. B. Polym. Phys., **44** (2006) 2173-2182
 [3] K. Harema¹ *et al.*, arXiv:250321373