

テキスタイル用途におけるシリコーン系撥水剤の環境への影響

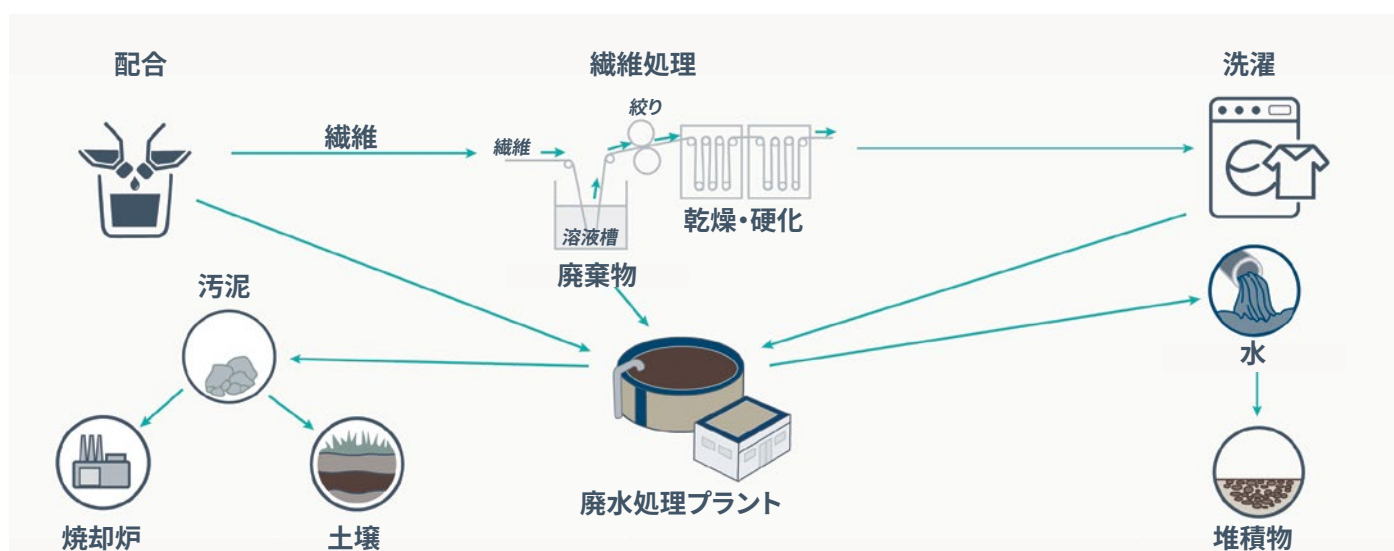
はじめに

繊維・織物加工において、シリコーンには繊維潤滑、消泡、仕上げ加工など様々な使用用途があります。近年のパーフルオロカーボン類 (PFC) の排出抑制に伴って、シリコーンは柔軟剤に加えて、撥水剤 (DWR) として注目を集めています。ダウは、シリコーンや有機技術における豊かな経験に基づいて、複数のPFCフリーDWRを提供しています。シリコーンDWRは、その撥水性能のみならず、繊維の柔軟性や耐久性を高めるための最適素材としても認識されています (CES, 2015, Dow, 2012, and Dow, 2020a)。通気性を損なうことなく、様々な繊維の撥水性を向上させます。引裂強度、耐摩耗性、防しわ性、伸長回復性、収縮低減性など、種々の物理的特性にも対処できるため、繊維は快適性が高まり、手触り、動きやすさ、着心地が良くなります。

化学的解説

シリコーンDWRには、様々な素材があり、個々の繊維特性ニーズを幅広く満たします (Dow, 2012)。素材には、非反応性ポリマーや繊維と反応する機能性ポリマーなど、各種シリコーンが含まれます。

- アミノ官能性ポリマーは、最も一般的な繊維柔軟剤です。アミノ官能基は繊維に容易に接着し、シリコーンの付着料を高め、耐久性のある撥水柔軟仕上げをもたらします。
- 高分子量シリコーンは、エラストマーポリマーと同様に撥水性を付与するために活用されます。
- その他の官能基、例えばヒドロキシ、メチル水素、エポキシ-ポリエーテル、シリコーン-ハイブリッド技術など、繊維仕上げ剤に使用されます。



繊維用途におけるDWRの概念モデル

シリコーンDWRの環境への影響を理解するには、物質の使用や廃棄に関する概念モデルを作成し、環境内でその物質の侵入箇所や分布箇所を特定することが重要です。

シリコーンベース耐久性撥水剤は、廃水処理プラントで処理される可能性が最も高いと予想されます。DWRの放出源は、主に次の3か所と考えられています。

- 製造施設 (DWRの配合)
- 繊維処理施設 (繊維へのDWRの処理)
- 家庭 (洗濯によるDWRの消失)

一般に、これら廃棄物の流れはすべて廃水処理施設に向かいます。シリコーンDWRは、その機能性にかかわらず、基本シリコーン骨格であるポリジメチルシロキサン (PDMS) をベースにしており、このことがポリマーの環境への影響を左右しています。

環境への影響

PDMSの環境への影響については、詳述されています (ECETOC, 2011)。PDMSは、極低水溶性、低揮発性、有機物との高親和性が特徴です。したがって、PDMSは大気中への放出や大気中に分布することはないと予想されます。廃水処理中、PDMSは生物学的プロセスに影響を与えず、下水汚泥への収着によって水相から除去(97%超)されます。少量の残留分は、流出水または受水中の懸濁物や懸濁堆積物に存在し、そこで堆積物に移行します。堆積物に分布する微量のPDMSは、土壌と同様にジメチルシランジオールに加水分解されます。その速度は遅く、初期の推定半減期は数年です。ただし、半減期が長い場合、堆積物の埋没は堆積物の消失プロセスでもあることに注意することが重要です (Kim, et al., 2018)。ジメチルシランジオールは、形成されるとその高水溶性のために水に放出されます。水相中の間接光分解によるジメチルシランジオールの分解能力についても立証されています (CES/SEHSC/SIAJ, 2012, Anderson, et al., 1987, and Buch, et al., 1984)。

したがって、PDMSの最終的な分解は、汚泥に大きく関係しています (CES/SEHSC/SIAJ, 2012)。その後、下水汚泥に結合したPDMSは、各地域の事業と規制によって様々な環境にさらされます。現在、汚泥の多くは埋め立て、焼却、土壌改良に向けられています。ラボや現地調査では、PDMSが土壌および堆積物中のミネラルの作用によって加水分解され、最終的に二酸化ケイ素 (SiO_2)、二酸化炭素 (CO_2)、水 (H_2O) を形成する可能性が実証されています。焼却下でも、同一の分解生成物が形成されます。得られた灰中の二酸化ケイ素は埋め立てられます。

土壌におけるPDMSの分解は、かなり特徴的です (ECETOC, 2011 and Lehmann et al., 1998)。土壌におけるPDMS分解の初期段階は、粘土触媒による加水分解です。これはランダムに切断され、ポリマー鎖を低分子量の水溶性シラノール、特にジメチルシランジオー

ル (DMSD) に短縮します。ラボの条件下において、乾燥土壌と接触しているPDMSは、土質に応じて1~4週間で非生物分解を起こします。現地調査の全期間にわたって、土壌水分が10%超に維持された条件下では、PDMSの半減期は2~4年でした。土壌サンプルをラボに持ち込み、80%超の乾燥状態をシミュレーションした結果、PDMSは20日以内に分解されました。さらなる研究により、DMSDが湿った土壌では生分解を次々と起こし、乾燥土壌では大気中に放出される可能性があることが実証されました (Xu, 2016 and 2017)。これは、OHラジカル (太陽光の存在下で生成される) と反応し、最終的にケイ酸やシリカを形成すると予測されます。

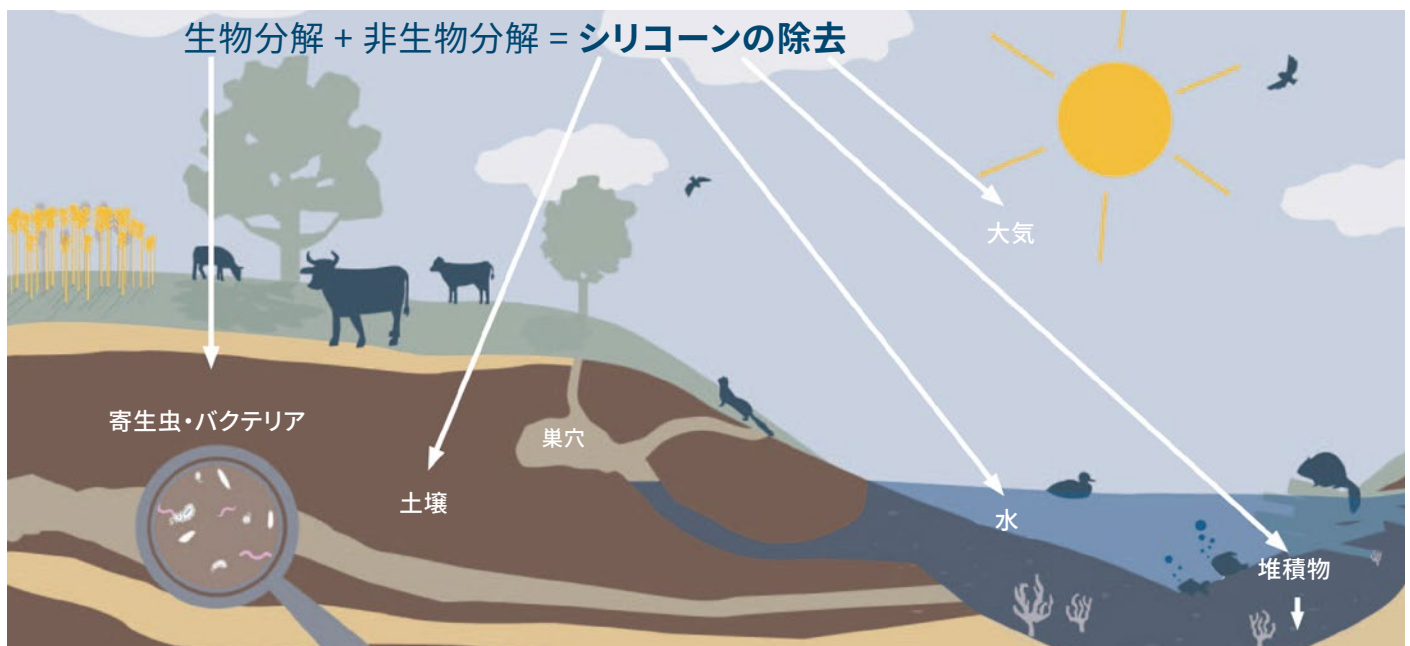
Singh et al., 2000が実施した調査では、PDMSの分解が様々な土質と気候地域 (ロサンゼルス、サンファン、アテネ、コロンバス、セントポールなど) でモデル化されました。これらの地域は、土壌水分量が5%未満であり、PDMSの最も関連性の高い環境分解半減期は1年未満でした。

したがって、自然環境における残留PDMSの全体的持続性は、主に土質と気候条件に依存し、乾燥条件は湿潤条件よりも分解半減期が長くなります。

シリコンDWRは、官能性に関係なく、主にシリコン主鎖であるポリジメチルシロキサン (PDMS) に基づいているため、最終的には自然環境中で分解され、二酸化ケイ素、二酸化炭素、水などの化合物が形成されます (ECETOC, 2011)。これら分解プロセスの組み合わせは、シリコンの除去と天然物質への最終的変換にとって極めて重要です。

ダウは、継続的な研究を通じて、自然環境におけるシリコンの分解を実現し、そのメカニズムのさらなる解明に取り組んでまいります。

自然環境におけるシリコンの分解メカニズム



参考資料

- Anderson, C., Hochgeschwender, K., Weidemann, H., Wilmes, R. 1987. Studies of the oxidative photoinduced degradation of silicones in the aquatic environment. *Chemosphere* 16, 2567-2577.
- Buch, R.R., Lane, T.H., Annelin, R.B., Frye, C.L. 1984. Photolytic oxidative demethylation of aqueous dimethylsiloxanols. *Environmental Toxicology and Chemistry* 3, 215-222.
- CES. 2015. The Socioeconomic Impact of the Silicones Industry in Europe.
- CES/SEHSC/SIAJ. 2012. Environmental Fate and Effects of: Polydimethylsiloxane.
- Dow. 2012. Dow Silicone Polymers for Fabric Finishing.
- Dow. 2020a. DOWSILTM IE-8749 Emulsion Technical Data Sheet.
- Dow. 2020b. How do silicones degrade in the environment?
- ECETOC. 2011. JACC 055 - Linear Polydimethylsiloxanes CAS No. 63148-62-9 (Second Edition) December 2011); <http://www.ecetoc.org/publication/jacc-report-55-linear-polydimethylsiloxanes-second-edition>.
- Kim, J., Mackay, D., Whelan, M.J. 2018. Predicted persistence and response times of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in global and local environments. *Chemosphere* 195: 325-335.
- Lehmann, R.G., Miller, J.R., Xu, S., Singh, U.B., Reece, C.F. 1998. Degradation of Silicone Polymer at Different Soil Moistures. *Environmental Science & Technology* 32 (9), 1260-1264.
- Singh, U.B. et al. 2000. Modeling Polydimethylsiloxane Degradation Based on Soil Water Content. *Environmental Science & Technology* 34 (2), 266-273.
- Xu, S. 2016. Fate of Dimethylsilanediol (DMSD) in Soils. Part 2. Evaporation from Bare Surface Soils (Dow Corning Report Number 2016-I0000-77564).
- Xu, S. 2017. Fate of Dimethylsilanediol (DMSD) in Soils. Part 3. Volatilization from Soil with Corn Plant Under Irrigation (Dow Corning HES Study No 12573-108).

個々の製品に関するご質問は、下記の宛先までお問合せください。

americas.prod.ehs@dow.com | europe.prod.ehs@dow.com | asia.prod.ehs@dow.com | japan.prod.ehs@dow.com

本書は、情報提供のみを目的として、提供時点で入手可能な情報に基づいて誠実に提供されています。

ダウは提供した情報について、正確性または完全性を保証するものではなく、一切の義務または法的責任を負わないものとします。

本資料は法的助言を構成するものではありません。法令の要求事項は改正されたり、地域により異なることがある。

免責事項：ダウおよび第三者の保有する特許に対する実施の自由について保証を与えるものではありません。使用条件や適用法令は場所によって異なり、また、時の経過により変更される場合がありますので、お客様におかれましては、本書記載の製品及び情報がおお客様の使用（用途）に適しているかどうかを判断し、お客様の作業現場及び廃棄について、適用法令の遵守を確実にする責任があります。本書記載の製品は、ダウが事業展開する特定の地域で販売あるいは使用できない場合があります。紹介された内容に関しては、特定の国での使用（用途）が承認されていない場合があります。「ダウ」又は「弊社」への言及は、特に明記しない限り、お客様に製品を販売するダウの法人を意味します。商品適格性又は特定目的のための適合性についての黙示的保証はすべて明示的に除外され、保証するものではありません。

©TM ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー（「ダウ」）またはダウ系列会社の商標

© 2023 The Dow Chemical Company. All rights reserved.

2000023823

Form No. 26-3013-42-0223 S2D