

廃プラスチックの機械的処理過程において発生する化学物質に関する研究

環境システムコース 地球環境工学分野

16651 平田祥一郎

1. 緒言

プラスチック類は消費生活用品の材料として広く用いられており、製造、使用過程においているるような環境問題に関係するとともに、廃棄物としての処理方法も大きな社会問題となっている。

その一例として、杉並区にある不燃ごみを圧縮し、積替える施設（中継所）の稼働開始と同時に、周辺住民に手足の痺れ、倦怠感、眩暈、頭痛等の健康被害が発生した事例がある。現状の周辺大気は施設の改善により回復されているとの報告があるものの、平成 14 年 6 月 25 日に公害等調整委員会裁定委員会が下した裁定では、中継所の稼働開始からの五ヶ月間に操業に伴って排出された化学物質が健康不調の原因であることが認定されている。しかし、裁定ではどの化学物質が原因であるかの特定はされていない。現在まで何回にもわたり周辺大気の測定が行われてきたが、ホルムアルデヒドが時々高濃度で検出され不自然な点もある。

プラスチックなどの合成化学物質は、原料に加えて様々な添加剤を含んでおり、2 千数百万種類ある化学物質の多くについて、その毒性が正確に判っていないのが現状である。また、プラスチック類は、使用、廃棄過程等における扱い方によって二次的に化学物質を放出することが知られており、それらの知見を踏まえた適切な処理方法の確立が望まれている。

2. 目的

プラスチックをはじめとする化学製品が混入したごみの圧縮過程で、ごみ同士の摩擦が発生し、表面状態に様々な変化が起きる。プラスチックをはじめとする高分子材料の表面状態に関して解明されていないことは多いが、ごみを圧縮することで化学物質の発生を引き起こすとすれば、表面現象を考えるのが妥当である。しかし、中継所の事例のような摩擦や圧縮等の機械的エネルギーを加えることにより発生する化学物質の分析と反応機構の解明を行った研究報告はない。そこで本研究ではメカノケミストリー、特に摩擦に焦点をあて、プラスチックの摩擦実験を行い、その際に発生する化学物質の同定、定量を行った。その結果から、プラスチックからどのような化学物質が発生するかについて検討することを目的とした。

3. 実験

3-1 試験材料

材料には、不燃ごみに含まれる割合が大きい高分子材料を選定した。熱可塑性プラスチックとして、汎用プラスチックであるポリスチレン（PS）、ポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）とアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）、エンジニアリングプラスチックであるポリエチレンテレフタレート（PET）の 5 種類、熱硬化性樹脂として、ポリウレタン（PU）ゴムの計 6 種類の高分子材料を使用した。

3-2 摩擦試験方法

摩擦試験機（MZ-311 マルター）をテドラバッグの中に入れ、密閉された空間の中で Fig.1 に示す形態の摩擦を行った。ブロック型試験片（ $3 \times 11 \times 4\text{mm}$ ）と円筒型試験片（ $20 \times 20\text{mm}$ ）

を一定の荷重と回転速度で摩擦させ、ブロック型試料が摩擦で完全に消失したところで実験を終了とした。

3-3 サンプルング方法

発生した化学物質を減圧したキャニスターと捕集剤 (TenaxTA) が充填された捕集管でサンプルングを行った。キャニスターからキャピラリー (0.5mm id) を通してバッグ内気体試料を採取し、定性分析に使用した。捕集管には、吸引ポンプを使用して、流速 100ml/min で 10 分間かけてバッグ内気体試料を採取し、定量分析に使用した。

3-4 分析方法

定性分析には GC-MS (5973 MSD Agilent) を、定量分析には FID-GC (GC-9A 島津製作所) を使用した。FID-GC で分析できない物質に関しては、GC-MS を使用して定量を行った。標準ガスを用いて同定を行ったが、同定できない物質に関しては Retention time (保持時間) を利用したデータベースを使用して同定を行った。

4. 結果と考察

4-1 ブランク実験

本研究で使用した GC-MS と FID-GC における測定対象物質の検出下限値と定量下限値を算出したところ、大半の物質の検出下限値が 0.1ppb、定量下限値が 0.3ppb であった。

次に、バッグ内のブランク値を繰り返し測定し、平均した値を Table 1 に示す。

toluene が他の物質と比較して高い濃度で検出されたが、以後の実験ではより大きな濃度で検出されているため、測定に影響がないものと考えられる。

4-2 発生した化学物質の同定と熱分解生成物との比較

回転数 200rpm、押し付け力 24.5N で摩擦させた時の各高分子材料から発生した代表的な物質を Table2 に示す。発生物質の傾向を見るために相対強度も併せて示した。

Table2 各高分子材料からの代表的な発生物質

材料	代表的な発生物質 (相対強度)
PS	isobutane (79.7) butane (45.7) hexane (67.9) benzene (47.6) toluene (100)
PE	isopropyl alcohol (60.0) ethyl acetate (43.7) hexane (20.9) toluene (100)
PVC	carbon disulfide (18.6) hexane (34.2) benzene (27.3) toluene (100)
ABS	ether (73.6) toluene (64.3) 4-ethenyl-cyclohexene (47.2) ethylbenzene (52.3) styrene (100)
PET	特に検出されなかった
PU	acetaldehyde (20.3) ethyl acetate (15.2) toluene(100)

特に PS から大量の butane、isobutane、toluene 等が検出された。これらの発生物質は、プラスチックの原料成分とは大きく異なる。高分子材料が機械的に巨視的な破壊を起こすときには、

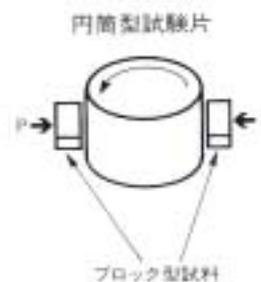


Fig.1 摺動部分の模式図

Table1 バッグ内ブランク値

	濃度 (ppb)
hexane	0.5
benzene	1.2
toluene	4.3
styrene	1.3

構成分子の化学結合の分裂のような微視的な破壊が先行し、この際フリーラジカルが生成する。フリーラジカルは活性であり、周囲にある反応性物質と反応することにより発生すると考えられる。また高分子材料が応力を受けると、分子中の電子状態や原子間距離の変化のためのひずみで励起状態になるので、それによっても化学反応が促進されることも考えられる。

高分子材料を摩擦すると、固体表面の温度が上昇する。Fig.2 に示すように表面状態によっては局部的に高温になると想定される。この時に発生した熱により、分解反応が進行することも考えられる。

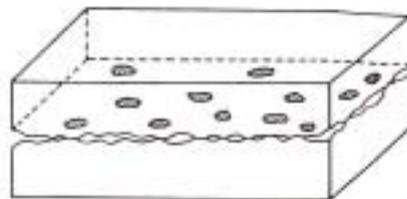


Fig.2 接触形態

そこで、PS からの発生物質と 550 における熱分解生成物（文献 1）を比較し Table3 に示す。

Table3 PS からの代表的な発生物質と熱分解生成物との比較

条件	代表的な発生物質（相対強度）
摩擦試験	isobutane (79.7) butane (45.7) methyl acetate (28.8) ethyl acetate (67.9) benzene (47.6) toluene (100)
熱分解	styrene monomer (100) styrene dimer (8.3) styrene trimer (13.2) toluene (1.3)

PS は熱分解をする際に解重合し、単量体や多量体（主に二量体と三量体）が発生する。しかし摩擦のような機械的エネルギーにより分解する際は、熱分解における解重合とは異なる反応プロセスにより butane、isobutane が発生したと考えられ、表面温度の上昇による熱分解反応ではなく、機械的エネルギーにより生成するフリーラジカルが引き起こすメカノケミカル反応が起きていることがわかる。

その他の高分子材料から発生した物質について検討してみると、ABS からは原料の一つである styrene に加え、Fig.3 に示す styrene から由来したと考えられる物質が検出された。また、どの熱可塑性プラスチック材料からも carbon disulfide (CS₂) が検出された。この物質は試験材料の原料成分とは異なるが、ブランク試験と比較すると明確にピークとして検出され摩擦において発生している。これ

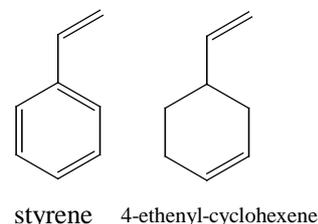


Fig.3 ABS の発生物質

は熱可塑性プラスチック材料に含まれる硫黄系酸化防止剤（文献 2）が、複雑な分解あるいは反応プロセスを経由して発生したと考えられる。carbon disulfide の毒性として、反復または長期の皮膚への接触により、皮膚炎を起こすことが知られている。

4-3 雰囲気気体の違いによる発生物質の種類と濃度の比較

酸素の有無により固体の表面状態が変化することで摩擦が大きな影響を受けることに加え、プラスチックは酸素により劣化が促進されることから、雰囲気気体に高純度空気と高純度窒素を使用し、空気中と窒素中での発生物質の種類と量の比較を行った。

その結果、発生物質の種類に大きな変化は見られなかったが、PE から isopropyl alcohol ((CH₃)₂CHOH) が検出された。Fig.4 に示す分解のプロセスにおいて、空気中の酸素と酸化反応したと考えられる。

また、発生量の違いが顕著に見られた。発生量を比較するため、各雰囲気中で得られた代表的な発生物質のピーク強度比を Air 中 /N₂ 中で表し、Table3 に示す。

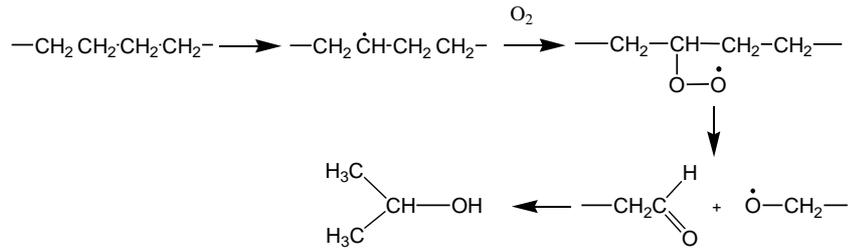


Fig.4 PE の分解反応

Table3 代表的な発生物質のピーク強度比 (Air 中/N₂ 中)

発生物質	PS	PE	PVC	ABS	PU
hexane	3.2	2.3	1.4	0.7	3.2
benzene	1.1	2.7	0.9	1.5	1.7
toluene	1.2	1.2	2.5	1.3	1.9
styrene	1.4	1.1	0.9	1	4.8

同一摩擦条件での空気中における発生物質の方が窒素中と比較してほぼ発生量が多い結果となった。これは酸素の存在により反応が促進されたためであると考えられる。

5. 結論

高分子材料の摩擦試験による生成物質の分析を行った結果、環境に悪影響を及ぼすと考えられている物質は発生しなかった。しかし、PS から butane、isobutane、ethyl acetate、toluene 等が顕著に発生した。また、carbon disulfide の様に添加剤より発生した可能性が高い物質も検出された。

Fig.5 に示すように、毒性は低いものの butane、isobutane 共に中継所から高濃度で発生している物質である。現在までスプレー缶等の残留物から発生したと考えられているが、本研究の結果より高分子原料起源の可能性も考えられる。

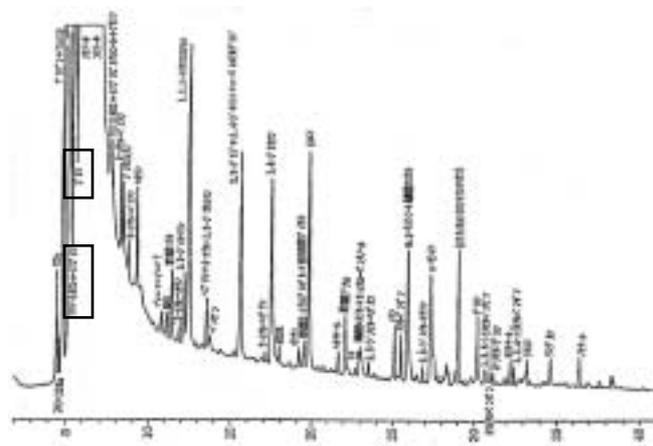


Fig.5 中継所内にあるコンパクター内の大気組成

摩擦における酸素の影響が大きいことに加え、実際の処理過程では水分の他に薬品や金属等も含まれる。機械的エネルギーにより、ラジカル反応が起きていることを考慮すると、さらに複雑な反応プロセスを経由して様々な物質が発生すると考えられる。これらを考慮した上で、プラスチックの処理を行う際は十分な対策をとる必要がある。

参考文献

- 1) 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集 柘植新編集
- 2) プラスチック添加剤活用ノート 皆川源信著