

# 摩擦によりプラスチックから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

36651 中島 大智

## 1. 緒言

### 1.1 背景

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化学物質を含んでいる。そのため、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いる一方で、製造・使用・廃棄の全ての過程において様々な環境問題・社会問題となっている。

その例として、1996年に杉並区に建設された不燃ごみの圧縮・積み替え施設（杉並中継所）の稼動に伴い、周辺住民に手足のしびれ、倦怠感等の健康被害（杉並病）が発生した。2002年6月には公害等調整委員会によって、化学物質を特定できないままではあるものの、中継所から排出された化学物質が健康被害の原因であることが認定されており、それらの化学物質が、不燃ごみの圧縮作業によって大気中に放出されたプラスチック起源の化学物質であることが杉並病の被害者・支援者の科学者グループによって示唆された。

しかし、プラスチックゴミが増加し続けている一方で埋め立て地が不足しているという現状から、杉並病のような事例があるにも関わらず杉並中継所のような不燃ゴミの圧縮・破碎施設の建設が全国各地で行われようとしている。そのため、被害の原因を究明し、不燃ゴミの適切な処理方法を確認することで、同様の被害の発生を未然に防止することが不可欠である。

### 1.2 既往の研究

2002年度、本研究室の平田によってポリスチレンなど6種類のプラスチックを用いて摩擦実験が行われ、そこから発生する化学物質の同定・定量が行われた。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いるが、発生メカニズムや放出される化学物質の種類については未だに解明されていない。平田は、摩擦に焦点をあて、プラスチックの摩擦実験を行った。平田は同種のプラスチックの摩擦によって発生する化学物質の同定、定量を行い、プラスチックの原料成分とは異なる butane や toluene などが検出された。また、プラスチックに含まれる添加剤由来と考えられる carbon disulfide なども検出された。同時に、hexane、benzene、toluene、styrene に注目し、摩擦雰囲気による放出量の比較を行った。

## 2. 目的・概要

本研究では、平田と同様にプラスチックの摩擦実験を行う。摩擦前後のプラスチックの表面観察・摩擦中のプラスチック表面の温度測定を行うことによって、摩擦によるプラスチックの表面状態変化の過程を観察・推定し、発生物質分析と合わせてプラスチックからの化学物質放出メカニズムを検討することを目的とする。考えられうる機構としては、ポリマーラジカルが生成される熱分解や酸素存在下において過酸化ラジカルが形成される熱酸化分解などがある。また、一般に使用されているプラスチックには、抗酸化剤、紫外線吸収剤、安定剤など、様々な添加剤が配合されている。そこで、本研究では添加剤が含まれていないプラスチックによる摩擦実験を行い、hexane、benzene、toluene、ethylbenzene に注目し、添加剤を含むプラスチックの場合と比較し、発生する化学物質への添加剤の影響を調べることを目的とする。

### 3. 実験

#### 3.1 概要

本研究では、摩擦実験に摩擦試験機（マルトー MZ-311-1, MZ-311-B）を用い、プラスチックを Fig. 1 の形態で摩擦させ、摩擦部周辺大気を捕集し発生する化学物質の分析を行った。また、摩擦中のプラスチック試験片の表面温度を熱電対で測定し、摩擦実験前後の試験片表面を光学顕微鏡で観察した。

使用するプラスチックの種類は、不燃ゴミに含まれる割合が大きいものとしてポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ABS、ポリウレタンとし、添加剤の入っていない純粋なプラスチックを使用した。

#### 3.2 温度測定

熱電対を使用して、下記の条件での摩擦中のプラスチック片表面の温度経過を測定した。摩擦点での温度を測定できるように、Fig. 2 のように熱電対先端を両試験片の間に配置し、摩擦中でも極力両方の試験片に接触しているように保持した。

測定時の試験雰囲気は空気雰囲気（高純度空気：99.999%）と窒素雰囲気（高純度窒素：99.999%）の両方で行った。

摩擦条件

- ・回転数・・・1000rpm
- ・押し付け力・・・9.8N
- ・雰囲気・・・空気雰囲気
- ・摩擦時間・・・特に時間は制限せず正常な摩擦が行われなくなるまで

実験に用いたプラスチックは PE、PVC、PU の 3 種類だが、代表的な結果を Fig. 3、Fig. 4 に示す。

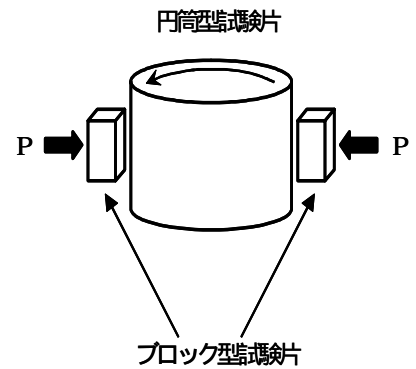


Fig. 1 摩擦形態

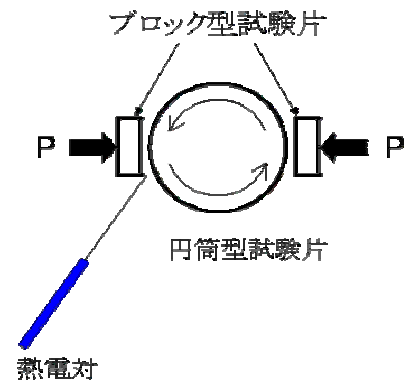


Fig. 2 熱電対使用様式

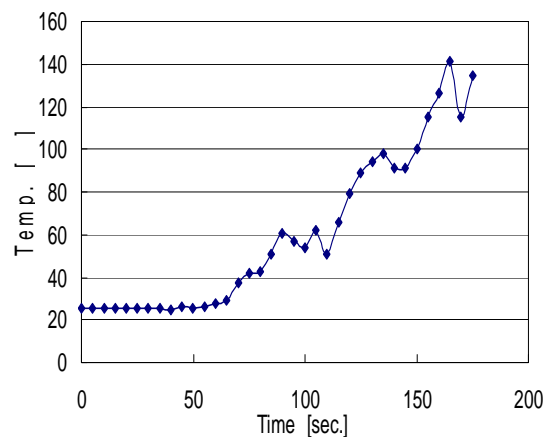
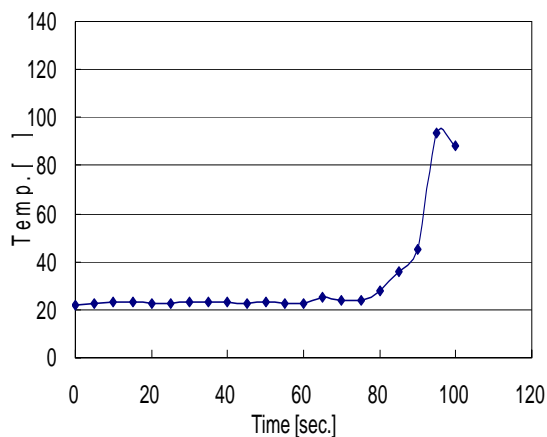


Fig. 3 PE 摩擦時における温度変化 (空気雰囲気) Fig. 4 PE 摩擦時における温度変化 (窒素雰囲気)

PE の場合だけを示したが、他の材料を用いた時も傾向は同じで、空気雰囲気での摩擦と窒素雰囲気での摩擦とでは、温度上昇の様子には大きな違いがないことが分かった。ただし、通常の摩擦中はプラスチック試験片から粉末状のプラスチックが飛散しているのだが、窒素雰囲気における摩擦では空気雰囲気における摩擦に比べてプラスチックの飛散量が少なかった。

Table 1 各材料の熱分解温度と測定中最高温度

また、3種の高分子材料の熱分解温度とそれぞれの測定中の最高温度は Table 1 のようになっている。この表と、酸素存在下でのみプラスチック片の消失が促進

高分子材料		熱分解温度 [ ]	測定中最高温度 [ ]
PE	空気雰囲気	400	93.5
	窒素雰囲気		141
PVC	空気雰囲気	400	126.5
	窒素雰囲気		153
PU	空気雰囲気	200	125
	窒素雰囲気		189

されたことから、摩擦によって熱分解は起こらず、摩擦中における各材料の消失は熱酸化分解と摩擦による機械的な作用によると考えられる。

### 3.2 表面観察

光学顕微鏡を用いて温度測定実験と同じ条件での摩擦実験前後におけるプラスチック片(PU)の表面の様子を観察した。顕微鏡のレンズの正確な倍率は不明である。

この結果を Fig. 5 ~ Fig. 8 に示す。



Fig. 5 摩擦前試験片 (全体)

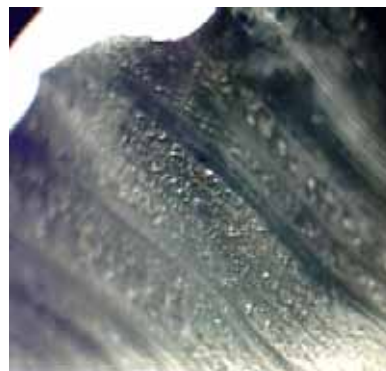


Fig. 6 摩擦前試験片 (拡大)



Fig. 7 摩擦後試験片 (全体)

拡大

拡大

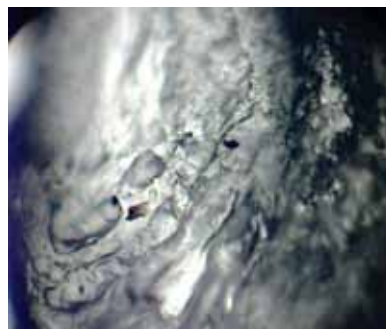


Fig. 8 摩擦後試験片 (拡大)

### 3.3 摩擦実験・発生物質分析

摩擦試験機前方の摩擦部分をテドラーバッグ (GL Science) によって覆った状態でプラスチックを摩擦させ、摩擦部周辺大気を捕集し発生する化学物質の分析を行った。摩擦の際は、バッグ内を高純度空気で置換して行った。摩擦が終了した時点のバッグ内空気をキャニスター (GL Science) で捕集し GC-MS (Agilent 5937 Mass Selective Detector) へ導入・分析した。また、吸着剤 Tenax TA (GL Sciences) を充填した捕集管に吸着させ、加熱脱着装置 (モノテクノ京都) を使用することで GC-FID (島津製作所 GC-14A) へ導入し、分析を行った。GC-MS による分析結果を Table 2 に示す。

Table 2 各高分子材料からの主な発生物質

材料 (添加剤なし)	主な発生物質				
PE	hexane	benzene	cyclohexane	toluene	
		ethylbenzene	p-xylene		
	styrene	m-xylene	nonane	benzaldehyde	decane
PVC	butanal	hexane	chloroform	1-butanol	benzene
	trichloroethylene		toluene	octane	nonane
	ethylbenzene	styrene	benzaldehyde	decane	dodecane
PU	hexane	benzene	cyclohexane	toluene	octane
	ethylbenzene	m-xylene	styrene	nonane	limonene

主な発生物質は材料によっても大きな差は見られなかったが、PE と PVC からの発生物質は上記の他に炭素数が 7 以上の直鎖で側鎖にアルキル基をもった物質が多数見られた。また、PE からは PVC、PU と比べて環状炭化水素のピークが多く見られ、PVC からは PE、PU からは見られなかった、塩素を含む物質のピークが検出され、添加剤を含む材料を用いた時に検出された carbon disulfide は検出されなかった。

### 4. 結言

高分子材料の摩擦実験中の温度測定と摩擦実験前後の表面観察を行った。これらの結果と高分子材料による摩擦実験の発生物質分析とを合わせて考慮すると、環状炭化水素や長い直鎖を持った物質が検出されたことから PE の摩擦では熱酸化分解反応が、PVC の摩擦では塩素が脱離して生成したと考えられる炭化水素が多く生成したことから熱分解反応が起きている可能性が高いことが分かった。しかし、PU の摩擦に関しては、熱分解反応が起きていないことは明らかになったが、実際にどのような反応が起きているのかは明らかにすることができなかった。

また、添加剤を含んだプラスチックを使用した平田の研究との比較から、平田の研究では検出された carbon disulfide が本研究では検出されなかったことから、この物質が添加剤由来であることを示すことができた。加えて、添加剤を含まないことによってプラスチックの安定性が低下し、発生物質に相違が生じた可能性が示された。

### 参考文献

- 1) 川名英之・伊藤茂孝著 『杉並病公害』 緑風出版 2002
- 2) 平田祥一郎 東京大学大学院修士論文 2002
- 3) 皆川源信 『プラスチック添加剤活用ノート』 工業調査会 1996
- 4) 荒井健一郎ほか 『わかりやすい 高分子化学』 三共出版 1994