

光崩壊性プラスチック

Photodegradable Plastics

本多 健一*・妹尾 学*・白石 振作*・中村賢市郎*

Kenichi HONDA, Manabu SENŌ, Shinsaku SHIRAIISHI and Kenichiro NAKAMURA

概 要

プラスチック廃棄物の処理対策の一環として光崩壊性プラスチックの開発が要望されている。ここではプラスチックに光崩壊性を付与する主な方式について述べる。プラスチックの光分解には光官能基を有するモノマーとの共重合方式と光増感剤をプラスチックに添加する方式とが考えられる。特にポリスチレンを中心にしてその両方式を、前者はベンザルアセトン、ベンザルアセトフェノンとの共重合、後者はキノン類の添加によって検討を加えたところ、いずれも良好な光崩壊性を示すことを明らかにした。その研究結果について簡単に解説する。

1. は じ め に

プラスチックの生産量は近年急激に増大している。日本はアメリカに次いで世界第二位のプラスチック生産国であり、その生産量は1971年度512万t(対前年比120, 米国947万t, 世界全体で約3210万t), 1972年度510万t(対前年比99.6%)である¹⁾。10年前の1961年度には69万t(米国309万t)に過ぎなかった。原料供給事情と適正生産規模を考慮すると、生産量の伸びは今まで程大きくはないにしても、遠からず1千万tの年生産量に達するものと予想されている。

一方東京都における全プラスチック使用量約80万tの内、廃棄物として排出される割合は3.4%(2万t)である²⁾。プラスチックの廃棄はその耐用年数後に排出されるものも多いので、生産量が上記の如く増大していくと、年度を追って排出量は多くなっていくであろう。表1に昭和45年度における東京都のプラスチック使用量と排出量を示したが、プラスチックの種類によってその排出率が大きく異なっている。使用量の絶対値で大きなものは塩化ビニルであるが、このものは主に工業用、耐久消費材に大きな用途を持っているので2.6%の排出率しか持っていないが、ポリエステルでは8.3%の排出率となっている。排出量の大きな三大プラスチックは塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレンで、この三者が全体のプラスチック排出率に占める割合は85%である。都市廃棄物の一般処理法は焼却または埋立であるが、上記三つのプラスチックはこのいずれの処理法においても問題点をもっている。特に、上記三者やポリプロピレン

表 1 昭和45年度東京都廃プラスチック排出量

樹 脂	使用量 [千 t]	比 率 [%]	排 出 量 [t]	比率 [%]	排出率 [%]
フェノール	6.3	0.9	495.5	2.0	7.9
ユリア・メラミン	3.7	0.5	193.1	0.8	5.3
ポリエステル	3.4	0.5	285.1	1.2	8.3
その他硬化性	5.3	0.7	131.6	0.5	2.5
塩化ビニル	334.5	45.4	8,582.6	34.6	2.6
ポリエチレン	204.3	27.7	8,787.5	35.5	4.3
ポリプロピレン	46.3	6.3	1,390.9	5.6	3.0
スチレン	114.0	15.4	3,676.9	14.8	3.2
メタクリル	11.8	1.6	742.7	3.0	6.3
その他可塑性	7.8	1.0	500.0	2.0	6.4
合 計	797.5	100.0	24,785.9	100.0	3.4

などの汎用プラスチック類はいずれも炭素鎖ポリマーであり、そこに最大の問題点がある。

このように年々増大するプラスチック廃棄物に対して適切な対策を取ることが要求されている。プラスチック廃棄対策としては再生加工、再資源化などを通して排出プラスチックとなることを防ぐことが一番重要であるが、それらが完全に行なわれた段階においても、回収もれ、他物質と混合などの原因による投棄プラスチックは必然的に存在するであろう。この場合プラスチックがいつまでも自然分解を受けずに、原形を保持し続けると、多くの問題が生ずる。そのためには、投棄される可能性のあるプラスチックを自然分解を受け易い形にしておくことが望ましい。現状では特に包装材、ワンウェイ容器などがその典型である。天然ゴムを除く炭素ポリマーはそれ自身はほとんど生物分解を受けないので、適当な手段を講じて生物分解を受け易い形にすることにより、自然の循環系に組み入れることができよう。そのエネルギーとして太陽光を利用してプラスチックを光分解し、生物分解を受け易い形にできればよい。収集されたプラスチックの処理手段としての光分解は、関連はあるが本稿では除外している。

2. プラスチックの廃棄処理

プラスチックの耐用期間は材料の性能としては他の材料にくらべて比較的長い。しかしながら原料面での低価格、成形加工の容易さ、軽量であることによる取扱いや輸送コストの低さなどがからみ合って、価格的にみて価値の低下を引き起こし、本来の材料の耐用期間を無視した“使い捨て”思想に乗って、大量生産—大量投棄がな

* 東京大学生産技術研究所 第4部

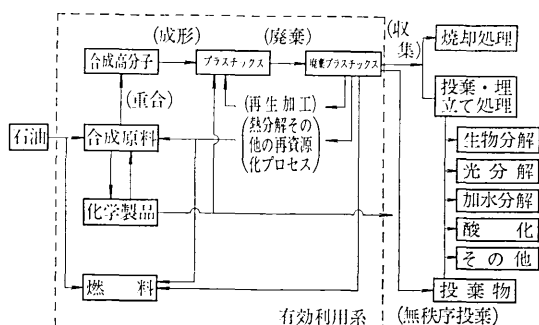


図1 プラスチックサイクル

されてきた。その典型が包装材料やワンウェイ容器（プラスチックビン、食器など）であろう。一方、高性能材料への利用に際しては、耐用期間はかえって短くなっても、他のメリットが大きいためにプラスチック材料への代替はかかれたものも多く、その場合には性能（特に耐用期間）の改善が結果的に廃棄性向を低下させることになる。

廃棄プラスチックの行方は図1のごとく表わされる。プラスチックの主な原料は石油であるが、合成加工されたプラスチック製品が廃棄された後、再生加工または熱分解され、再びプラスチック製品として加工されれば、投棄または焼却処理すべきプラスチック廃棄物を減少させることができる。

プラスチックの処理方式としては再生加工、熱分解、焼却処理、投棄処理が主なものである。再生加工、熱分解は処理方式としては有効利用系内での処理であり、理想的であるが、この場合回収方法が一番問題となる。プラスチックには数多くの種類のものが存在し、一度消費者に渡ったものはプラスチック以外の廃棄物と混入するため、回収方式に相当な工夫を行わないと再生加工、熱分解などの処理方式を採用することは困難である。現状では産業廃棄物の系内処理として実用されている程度である。このような混入プラスチックは焼却または投棄処理されていく。以下それら処理方式について概観しよう。

(1) 再生加工

プラスチックの単純再生は従来からある程度行なわれてきたが今後は異物の混入しているプラスチックの溶解、溶解を伴う再生方式が重要となっていくであろう。再生加工製品として、V字溝、牧さくなど農業、漁業、土木用建材、積層板などが考えられている。事実、たとえばプラスチックガラス、プラスチックパイプや新聞紙に樹脂含浸したものなどが考案されており²⁾、廃プラスチック産業として実用の域に達しつつある。

(2) 熱分解

プラスチックはハロゲン化ポリマーを除くと大体において炭素と水素を主構成元素とする物質であり、加熱や接触分解、水素化分解などにより低分子物質に分解する

ことができる。現状では主として熱分解が行なわれている。

プラスチックを高温に加熱すると無秩序分解と解重合反応が起こり、その両者は一般に併行して起こるが、その割合は分解反応条件、高分子化合物の種類などによって異なる。ここでは紙数の都合上個々の例は割愛するので、一般論については成書³⁾を参考にされたい。いずれにしろ、プラスチック、特に炭素鎖ポリマーの熱分解により、原料モノマーなど有用な合成原料、燃料油などの回収が可能であり、図1の有効利用系内での利用をはかることが重要な要点である。このことは、ある時期廃ナイロンの加水分解により原料の再生を試みたことと相通ずるものがある。

実用に際しては、プラスチックの熱伝導率が低いので、熱分解をさせる場合の加熱方法に困難を伴う。マイクロ波などを利用した加熱方式も考案されている。

(3) 焼却

プラスチックの完全燃焼にはかなりの高温を必要とする。また表2から明らかなようにプラスチックの熱変形点はその着火温度より低いため燃焼前に熔融する。そのため特殊な燃焼炉を必要とし、流動層燃焼、固定床燃焼、充填層燃焼、下部立体対面燃焼などが使われる。プラスチックの燃焼時に多くの有害ガスの発生する危険がある。ハロゲン化ポリマー（たとえばポリ塩化ビニル）では塩素ガス、含窒素ポリマー（たとえばポリアクリロニトリル）からシアン化合物などがあり、さらにプラスチック添加剤、安定剤、着色剤などからの重金属類などである。

表2 プラスチック類の燃焼性³⁴⁾

脂	樹	発熱量 kcal/g	着火温度 °C	熱伝導率 kcal/m・hr°C	熱変形点 ³⁵⁾ °C at 264psi
ポリエチレン		11.1	340	0.3~0.45	92~127
ポリプロピレン		11.1	—	0.1	51~59
ポリ塩化ビニル		5.1	390	0.1~0.25	—
ポリ塩化ビニリデン		2.0	530	0.1	—
ポリスチレン		10.2	350	0.07~0.12	97~103

従来の都市廃棄物焼却炉は、元来粗悪無燃焼炉がその原形であり、高温燃焼には不適当なものであるが、一方、燃焼効率を高めて、プラスチック類を完全燃焼させるとプラスチックの発熱量が大きいために、高温による炉材の損傷以上に窒素酸化物の生成が問題となってくる。

(4) 投棄・埋立処理

文字どおりの意味で処理する方式であるが、ここでは無秩序投棄されたものについても同様に考えられる。現在東京都では収集された都市廃棄物の60%以上がこの方式によって処理され、主として東京湾の埋立に用いられているが、その際プラスチック廃棄物は必ずしも永久的に安定な地盤を形成し得るだけの安定性の保障もな

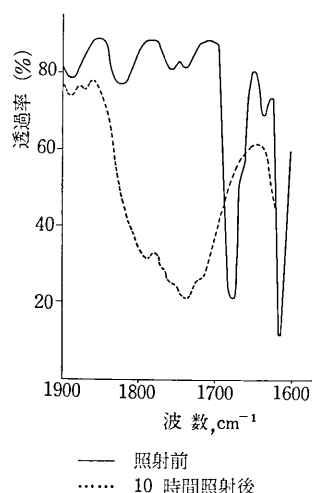


図 2 2-メチル-1, 4-ナフトキノン (5%) 添加ポリスチレンフィルムの赤外吸収スペクトル

配管材, その他の耐久材にその大きな用途を向けていく必要があり, むしろ耐候性を高めてゆくことにより用途拡大がはかられ, それらは最終段階での集中処理技術の開発にまかされるべきものと考えられる。

その意味で, 筆者らはまずポリスチレンに光分解性を付与する方式について, 共重合方式と添加方式の二通りについて検討を加えて来た。

(1) 添加剤添加方式¹³⁾

重合度約 $\bar{M}_{n}600 \sim 1800$ のポリスチレンの $25 \sim 32 \mu$ 厚のフィルムに, 1 kW-Xe-Hg ランプを用いて集光レンズを通し 40 cm の距離で光照射する。フィルム照射面の照度は 21 万 lx である。光増感添加剤としてはキノン類を用いた。

ポリスチレンの光照射前後の赤外線吸収スペクトルの変化の一例を図 2 に示した。光増感剤として 2-メチル-1, 4-ナフトキノン をポリスチレンに対して 5 重量% 添加したフィルムで光照射により特に吸収変化のはげしいカルボニル領域のスペクトル変化であり, その他に $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ の領域に新しい吸収が生じてくる。増感剤を添加しない無添加ポリスチレンフィルムに同程度の光照射を行なってもこれらの領域にスペクトル変化は認められない。ポリスチレンに他の増感剤, アントラキノン, 2-クロロアントラキノン, 2-メチルアントラキノンなどの増感剤を添加しても, 増感剤に無関係に 3600 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} に新しい吸収が光照射により生ずる。 3600 cm^{-1} の吸収はヒドロキシル基, 1715 cm^{-1} の吸収はカルボニル基に基づく吸収で, 光照射によりこれらの基が生成することがわかる。図 2 で 1715 cm^{-1} の発生と共に 1680 cm^{-1} の光増感剤のカルボニル基の吸収が消失していることは光照射により増感剤が分解反応に関与していることを示している。キノン類は光照射を行なうと活性状態となり, 隣接分子などから水素引抜き反応を行な

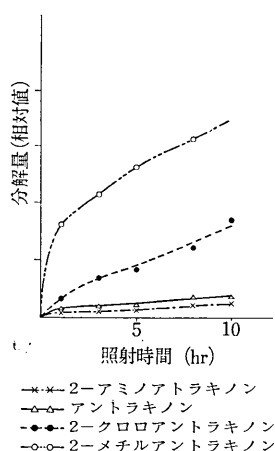


図 3 ポリスチレンの光分解における増感剤種別の影響

って自身は還元され, 逆に隣接分子は酸化反応を起こすものと考えられる, すなわち, さきに 3 で述べた反応 (1) ~ (3) が起こり, その後 R-O-O-H になり, 時には R-O-O-OR を生成し, 更にそれらが分解し, >C=O , >C=C< , $\text{-}\dot{\text{C}}\text{-OH}$ を生成したものとして説明できる。ここで, R はポリスチレンの一部, S はキノンを表わすと考える。

反応 (3) のごとく空気中の O_2 が反応に関与しているということは, 他の条件を同じにして真空中で 10 時間光照射を行なったところ, 1700 cm^{-1} や 3600 cm^{-1} 領域に新しい吸収の生成が認められなかったことにより明らかである。しかし, 増感剤の消失は空気圧に関係せず消失しているので, (2) 式の反応は酸素の有無にかかわらず進行していることを示している。

光増感剤の種類を変えた場合, 分解速度にどのような影響を与えるかを図 3 に示した。この図において, ポリスチレンフィルムの分解量を絶対的に表示することは困難であったので, 赤外線吸収スペクトルにおける 1715 cm^{-1} に生ずるカルボニル吸収の光学濃度を縦軸にプロットして表わした。この図から置換基の種類を変えることによって大きく光分解度が変化していることがわかる。アントラキノンにアミノ基を置換すると, 分解速度は無置換アントラキノンより遅くなる。これはアミノ基自身が酸化反応を受け易い基であるので, 式 (2) や (3) の酸化反応を阻害するためである。メチル基の置換は逆に分解速度を大幅に増大させる。メチル基は電子供与性の基であるので, キノン基の電子密度を増大させ, (2) 式の水素引抜き反応をより起こしやすくするためである。クロル基も光分解速度を上昇させるが, クロル基は (2) 式におけるラジカル反応で, 自身もラジカル解離し易い基であるので, これを助長するためと考えられる。

これらの結果は機械的な強度低下と密接に結びついており, 振動試験機を用いて破壊になるまでの時間を測定

表 2 光増感剤添加ポリスチレンフィルムの光照射による機械的強度* の変化

増 感 剤	光照射前	10時間光照射後
2-アミノアントラキノ	7200秒	240秒
アントラキノ	7200	48
2-クロロアントラキノ	7200	30
2-メチルアントラキノ	7200	40

* 振動を与えて破壊に至るまでの時間で評価

することにより強度低下の割合を見ると、表2のような結果を与えた。

(2) 共重合方式

スチレンと単独重合性を持たないベンザルアセトフェノンおよびベンザルアセトンとの共重合により、主鎖に直接カルボニル基の結合しているポリマーを合成し、それらの光分解性について検討した。

上記の共重合系のモノマー反応性比はいまだに測定されていないので、まずその測定を行ない、スチレン (M_1)—ベンザルアセトン (M_2) 系で $r_1=1.77$, $r_2=-0.23$ (IR 分析法); $r_1=1.51$, $r_2=-0.01$ (元素分析法), スチレン—ベンザルアセトフェノン (M_2) 系で $r_1=0.84$, $r_2=0.02$ (IR 分析法); $r_1=0.79$, $r_2=-0.1$ (未反応ケトンの 2, 4-ジニトロヒドラジンによる重量分析法) の値を得た¹⁵⁾。これらの結果はポリスチレンの他の性能を大幅に変化させることはなく、含カルボニルポリマーを合成し得る可能性を示している。

ここで得られた共重合体は光照射によりはっきりと分子量低下を示すことが確かめられている。その一例として溶液中での光分解の例を図4に示す。同図中には構造的に類似のケトンを追加した系の粘度低下も記してあるが、明らかに共重合体の方が分子量低下の割合が大きいことがわかる。なお、フィルム状で空気中での光照射によってほぼ同様の傾向を示し、また、そのIRスペクトルの変化も本質的に4-1で述べた挙動に対応する。一方、共重合体の真空中での光照射では、IRスペクトルにはカルボニルの減少以外に大きな変化は認められなかったにもかかわらず、大幅な粘度低下を示した¹⁶⁾ことは光酸化によることなく分子鎖の切断が起こっていることを示しており、Norrish II 型の反応が光分解過程に極めて有効であることを示している。すなわち、一例をあげると約10モル%のケトン成分を含む $[\eta]=1.81$ のスチレン—ベンザルアセトフェノン共重合体フィルムに100 W 高圧水銀灯をパイレックスジャケットにまきつけて照射すると、30分後に $[\eta]=0.34$, 60分で0.29に低下している。この粘度低下の割合は、溶液内光照射の場合の粘度低下の割合と対応するものと考えられ、これらのポリマーにおける分子鎖切断反応は、主にNorrish II 型の反応が寄与していることを裏づけるものであろう。

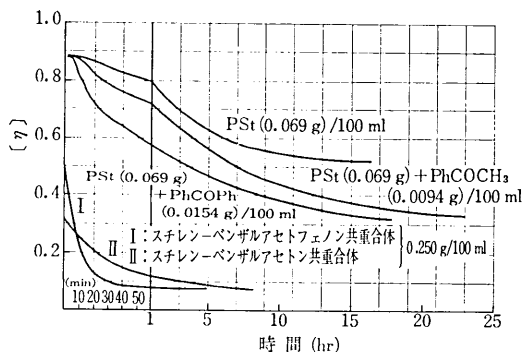


図4 溶液中での分子量低下(ベンゼン中, 25°C, 100 W 高圧水銀灯, 石英ジャケット)

5. おわりに

以上、廃棄プラスチックの処理の重要性、光崩壊性プラスチックの必要性和その開発のための主要な考え方、ならびに著者らの研究の現状を未発表データを含めて解説した。光崩壊性高分子ないしは生物分解も含めた易崩壊性高分子の開発研究は各所で非常に多く行なわれていると聞かすが、学術的なレベルで研究され発表されているものはそう多い数ではない。ことの重要性に鑑み、今後すぐれた研究が数多くであることを望みたい。

(1972年12月13日受理)

参 考 文 献

- 1) 化学工業統計年鑑(昭和47年版), 化学工業日報社, p. 150.
- 2) Chem & Eng. News, Nov. 29, 1971, p. 29.
- 3) a) 竹本喜一, 高分子工学講座 3, 高分子生成反応, 高分子学会編, 地人書館(1968), p. 273; b) N. Grassie, Chemical Reactions of Polymers (Edited by E. M. Fettes), Interscience Publishers (1964) p. 565; c) 広瀬正尚, PPM 1971/9, p. 50; d) 市川道雄, 安藤宏, 応物, 40, 1268 (1971); e) 金武克己, 化学と工業, 25, 773 (1972).
- 4) CMC ケミカルリサーチシリーズ 147, シーエムシー(1971), p. 167.
- 5) Martin L. Kaplan, Chem. Tech., 1971, 621.
- 6) A. M. Trizzolo, F. H. Winslow, Macromolecules, 1, 98 (1968).
- 7) European Chem. News, 1970, No. 7, 24; G. Scott, 日特 47-3338 (1972).
- 8) G. P. OLS-1.811.024.
- 9) 加藤政雄, 米重康生, 繊維研秋季発表会講演要旨 p. 17 (1971); 加藤政雄, 岡太昭, 化学と工業, 25 (1), 110 (1972).
- 10) Eastman Chemicals, 日特公 42-18812.
- 11) J. E. Guillet, 日特 47-1396, 47-1397 (1972).
- 12) 鎌谷勤ら, 1972年高分子崩壊利用研究討論会, 講演要旨集, p. 7 (1972).
- 13) 中村賢市郎, 山田哲嗣, 本多健一, Chemistry Letters, 投稿中
- 14) 中村賢市郎, 山田哲嗣, 本多健一, 1972年高分子崩壊利用研究討論会, 講演要旨集, p. 13 (1972).
- 15) 石井正雄, 白石振作, 妹尾学, 浅原照三, 未発表. 部分的に日本化学会第26年会(1972)で発表.
- 16) 石井正雄, 白石振作, 妹尾学, 浅原照三, 未発表.