

ポリスチレンの低温分解反応とその応用化学的研究

-漂着ポリスチレンから発生するスチレンオリゴマーの解析-

日大生産工(院) ○雨宮 恵司

日大生産工 佐藤敏幸, 岡田昌樹, 山田和典, 日秋俊彦

1. 緒論

人工合成高分子・プラスチックの工業化が始められた 1950 年代には, プラスチックの生産量は世界で 100 万トンであったが, 2015 年には 2 億 8 千万トンに達した。1950 年から 2015 年の 65 年間に生産されたプラスチックの累積生産量はおよそ 6.9×10^9 トンと推算されている^{1,2)}。近年, 木片などに交じって海ごみに大量のプラスチックが含まれている原因は, プラスチックが適切に処分されることなく環境に廃棄され, 最終的に海にまで流出していると考えられている。2008 年頃から海洋環境の維持を目的として, 海岸に打ち上げられる海ごみの実態が調査されるようになり, 整理されている。その内容は, 毎年 20 から 25 万トンの海ごみが日本沿岸に漂着しており, その内人工的に作られた漂着ごみの 25%がプラスチックに分類される。さらに漂着プラスチックの 60-75 %はポリスチレン(PS)であることが明らかになってきた³⁾。特に, 沖縄などの離島における海水・海浜砂中に存在する化学物質の分析によると, ポリスチレン(PS)はスチレンオリゴマー(SO, スチレンモノマー, ダイマー, トリマー混合)に変化していることが分かった, これにより, 海水環境の汚染源として, PS の存在が問題であることを示した⁴⁾。

本研究では, PS が低温で分解することに着目し, PS の低温熱分解反応を行い, 日本沿岸で発生する SO 汚染動態について応用化学的に検討した^{5,6)}。

2. 実験

2.1 実験方法

実験は, 30ml のナスフラスコに 4.9 g のポリエチレングリコールを入れ, 所定の温度に加熱した。反応中はあらかじめ窒素ガスを 50ml/min で 30 分間流通し, 不活性ガス置換を行った。反応温度は, フラスコ内の温度計により計測し, $\pm 0.1^\circ\text{C}$ になるよう制御した。反応容器内の溶液はマグネティッ

クスターにより 500rpm で攪拌し, フラスコ内の温度が一定になった後, 細かく刻んだ PS を一気に投入し, 反応を行った。

2.2 分析方法

反応終了後, 反応液にベンゼンを加えて溶解し, 分液ロート中で所定量の水を加えて熱媒体として用いたポリエチレングリコールの除去を行った。ベンゼン相はさらに水で洗浄後, 無水硫酸ナトリウムで脱水・乾燥処理を行なった。得られたベンゼン溶液にメタノールを加えて PS を遊離・除去した後, ロータリー・エバポレーターを用いて試料溶液から溶媒を取り除いた。得られた試料を適量のアセトンに溶解した後, 内部標準物質としてフェナントレンを加え, GC/MS により SO の定性ならびに定量分析を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 分析精度

分解生成物の定量は内部標準法により実施した。分析精度はサロゲート物質・ジフェニルおよび SO の標準溶液を用いて各測定対象物質の検量線を作成した。直線性を調べた結果, $0.01 \mu\text{g} \sim 10 \mu\text{g/g}$ の範囲で相関係数(r), $r = 0.9996 \sim 0.9999$ の直線性を示した。検出限界は $S/N=2$ として求め, $10 \mu\text{g/kg}$ であった。また, 各注入における内部標準物質(フェナントレン)のピーク面積の相対標準偏差は 2 %以内であることを確認した。作成した検量線を図 1 に示す。

3.2 反応温度の影響

図 2 に反応温度と分解生成物収量の関係を示す。PS 熱分解生成物は 30°C から 280°C の範囲で反応温度に関わらず第 1 成分はスチレントリマー(2, 4, 6-トリフェニル-1-ヘキセン)であった。また, ダイマー(2, 4-ジフェニル-1-ブテン)ならびにモノマー(フェニルエチレン)の生成もあわせて確認された。生成物の生成量に注目すると, 反応は 200°C

Low temperature decomposition of polystyrene and its applied chemical research

- Analysis of styrene oligomer generated from drift polystyrene -

Keiji AMAMIYA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Kazunori YAMADA and Toshihiko HIAKI

付近までは緩やかに生成量が増加するが、210℃から急激に反応が進行し、分解生成物が増加することが分かった。

3.3 反応時間の影響

反応温度を220℃に固定し、反応時間の影響を検討した。図3に生成物収量の経時変化を示す。反応時間とともに生成物収量は直線的に増加する傾向を示し、各生成物に対する選択性は反応時間とは無関係であることが示唆された。このことは各生成物を生じる反応が併発の反応であり、生成したトリマーやダイマーの二次的な反応は有意には起こっていないことを示唆すると考えられる。

そこで、PSの熱分解反応を1次反応であると仮定して反応速度式を作成し、反応温度30℃から280℃の範囲で行なった実験結果をもとに反応の活性化エネルギーの推定を行なった。表1に実験データをもとに求めた速度定数(-lnk)を示す。得られた速度定数と反応温度(1/T)の関係からアレニウスプロットを作成したところ、PSの熱分解反応によりスチレントリマーが生成する際の見掛けの活性化エネルギーは42 kJ/molであることが明らかとなった。

4. 結論

本研究では、PSは30℃で熱分解され、発生する化学物質は第一成分(最大成分)としてスチレントリマーと異なる結果であった。スチレントリマーはさらに分解されダイマーとモノマーを発生した。この反応に必要な活性化エネルギーはPSからSTに変化する活性化エネルギーより大きく(高い)、反応の進行が低いことを示した。本熱分解反応の結果は、1996年にR.S.Lehrleが報告した遷移状態を経由するバックバイティング反応経路によることを示唆した⁸⁾。算出された分解速度を基に、PSによる低温熱分解反応が、SO汚染によることを応用化学的手法で示した。

参考文献

- 1) The Compelling Facts about Plastics”, Plastics Europe, Belgium, 2008.
- 2) Plastics - the facts 2016”, Plastics Europe, Belgium, 2016.
- 3) 2014 Research report on marine debris floating on the ocean surface and settled on the sea bed in offshore areas around Japan [summary]”, Ministry of the Environment, 2015.
- 4) 道祖土 勝彦ら, 分析化学(Bunseki Kagaku), 61, 2012, 629.
- 5) K. Saido *et al.*, *Macromol. Research*, 11(2), 2003, 87-91.
- 6) K. Saido *et al.*, *Environ. Sci.*, 9(2,3), 2002, 249-250.
- 7) K. Saido *et al.*, *Polymer preprints*, 43(2), 2002, 1162-1163.
- 8) D. M. Bate *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 53, 1996, 39.

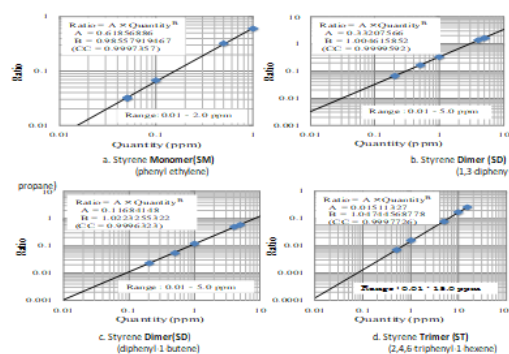


図1 スチレンモノマー、ダイマーおよびトリマーの検量線

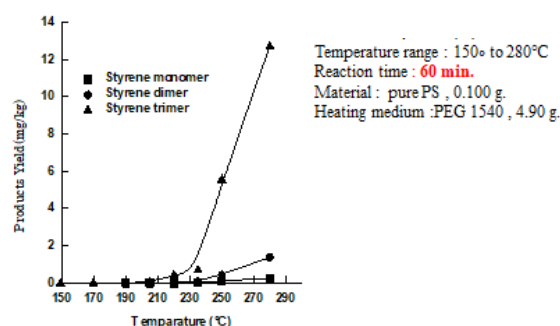


図2 ポリスチレンの熱分解反応における温度の影響

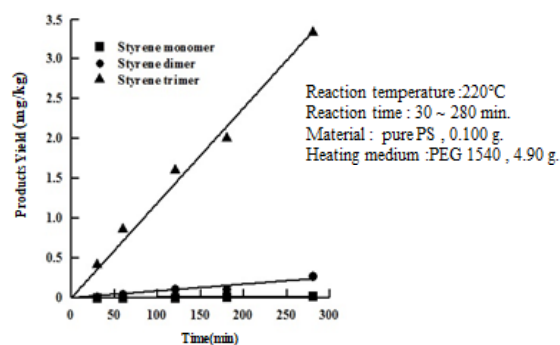


図3 ポリスチレン低温分解反応における反応時間の影響

表1 PSから生成したSTの分解反応における温度と速度定数の関係

temp(°C)	1/T(K ⁻¹)	lnk
280	0.00180783	-1.7054
250	0.0019115	-2.37957
240	0.00194875	-2.9569
235	0.00196792	-3.30362
220	0.00202778	-4.55733
150	0.00236323	-9.58126
100	0.00267989	-11.1743
80	0.00283166	-12.0196
50	0.00309454	-13.2189
30	0.0032987	-14.3118