

ポリオレフィンの環境雰囲気下での分解挙動

－ 加熱や攪拌によるエネルギー付与が樹脂の構造に与える影響 －

日大生産工(院) ○渡辺 恵美, 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒論

プラスチックは利便性が高いため、大量生産されており、その生産量は年々増加し、1950年には約200万トンであった生産量は2019年には約3億6,800万トンにまで増加している¹⁾。それに伴いプラスチック廃棄量も増加しており、2010年のプラスチック廃棄量は約2億7,500万トン²⁾、これは世界人口一人当たりの年間量に換算すると約52 kgに相当する量である。また、全ての廃プラスチックが適切に処理されているわけではなく、毎年約3,190万トンの廃プラスチックが自然環境中に流出しており、このうちの480～1,270万トンが河川を通じて海に流出していると報告されている。これにともない、廃プラスチックによる海洋汚染問題が深刻化しており、特にマイクロプラスチック(MPs: 5 mm未満のプラスチック片)やナノプラスチック(NPs: 1 μm未満のプラスチック片)による生態系への影響が危惧されるに至っている。一般的に、海洋に流出した廃プラスチックは熱や太陽光、波や風などによる物理的衝撃によりマイクロプラスチック化する。マイクロ・ナノプラスチック(MNPs)は大きな比表面積と疎水性表面を持ち、残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)との相互作用により、POPsを濃縮すると考えられている³⁾。そして、POPsを吸着したMNPsを海洋生物が捕食することで生物濃縮が起これると考えられている³⁾。近年MNPsについての研究が盛んに行われているが、自然環境中での廃プラスチックの詳しい分解過程や分解生成物についてはまだ十分に解明されていない。これは自然環境における分解プロセスが非常に複雑であるためである。

プラスチックの分解過程や分解生成物を調査した先行研究の一例として、道祖土ら⁴⁾によ

る低温でのポリスチレン(PS)分解が挙げられる。道祖土らは、30～150℃の低温域でのPSの分解実験を行い、PSの分解反応の速度定数と処理温度の関係として式(1)に示す関係を報告している。

$$k(\text{year}^{-1}) = 5.177 \exp(-5029/T) \quad (1)$$

(T: 温度[K])

また、研究の成果としてPSは自然環境温度である30℃でも極めて遅い速度ながら分解され、スチレンオリゴマー(SOs: 比較的少数のスチレンモノマーが結合した重合体)を生成することを報告し、30℃でのPS分解速度定数は、 $3.2 \times 10^{-7} \text{ year}^{-1}$ で、PS 1トンあたりの年間分解量は約0.3 gと予測している。

本報告では、既往研究を基にPS分解挙動を評価し、PSの熱劣化と物理劣化の過程を明らかにすることを試みた結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 PS ビーズの SOs 除去操作

本実験ではPSビーズ(和光純薬株式会社製、重合度約2000)を使用した。使用したPSビーズには添加剤や未反応のSOsが含まれる可能性があるため、これらの除去操作を行った。樹脂中に含まれていた不純物を取り除いたPS(精製PS)を、直径5 mm以下の大きさに粉碎してから実験試料として使用した。

2.2 PS 熱分解実験操作

フラスコ内に加熱媒体としてポリエチレングリコール1540(PEG1540: 関東化学株式会社製、平均分子量約1,500)を20 g、実験試料として精製PSを0.5 g加え、オイルバスターを用いて所定温度に加熱しながら攪拌した。PS熱分解の実験条件をTable 1に示す。

Degradation behavior of polyolefin in environmental atmospheres

－ Influence of energy imparted by heating and agitation on the structure of resin －

Megumi WATANABE, Masaki OKADA

Table 1 Reaction condition of PS decomposition

Temperature (°C)	Time (h)	Agitation speed (rpm)
100	6	0 or 500
	12	0 or 500
	24	0 or 500
150	6	0 or 500
	12	0 or 500
	24	0 or 500
200	6	0 or 500
	12	0 or 500
	24	0 or 500

2.3 反応溶液の後処理と PS 熱分解生成物の評価

PS 熱分解終了後のフラスコ内の試料にベンゼンを 50 mL 加えて固体を完全に溶解したのち、純水で 3 回洗浄し、PEG1540 の除去を行った。脱水処理後、メタノールを 50 mL 加え、PS を再沈殿させ（未反応 PS）、分解生成物と未反応 PS の分離を行った。沈殿物は減圧乾燥器を用いて乾燥させ、FT-IR（日本分光株式会社製、FT-IR4100 type A）で構造分析を行った。液体成分はエバポレーターにて濃縮した後、GC-FID（ジエールサイエンス社製、GC-4000 Plus, OV-1）を用いて生成物の定性を行った。

3 実験結果および考察

3.1 FT-IR 分析の結果

精製 PS と反応温度 200 °C、反応時間 12 時間、撹拌速度 500 rpm の条件で実験を行って得られた未反応 PS の IR スペクトルを **Fig. 1** に示す。

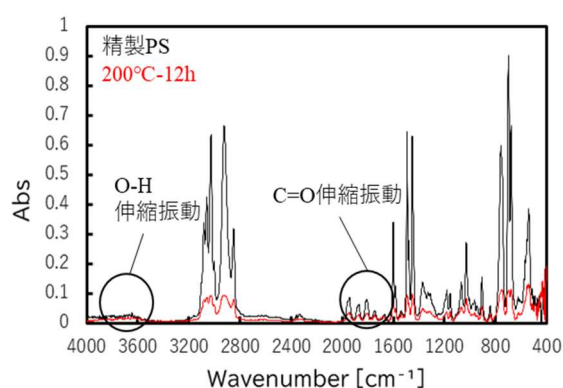


Fig. 1 Comparison of IR spectra between purified PS and PS after pyrolysis experiments

未反応 PS の IR スペクトルは全体的に赤外線吸収が弱くなっていることが示唆された。また、3600 cm⁻¹ 付近に観測される O-H 基の伸縮振動、1750 cm⁻¹ 付近に観測される C=O 基の

伸縮振動に帰属される吸収に注目すると、それ以外の吸収に比べて強度の低下の過程が小さかった。これらの赤外線吸収は一般的に加熱による酸化劣化に関わっていると考えられていることから、本系においても同様の酸化劣化が進行したと推測される。

3.2 GC-FID による分解生成物の検討

分析結果から、保持時間 8 分でピークが生じ、特に反応温度 200 °C の条件でピークが確認された。現在、このピークが PS 由来の分解生成物であると推測し、既往の研究⁹⁾を参考に定性を試みている。

4 今後の検討課題

本研究では、熱と衝撃が PS に与える影響を評価し、PS 分解生成物の検出を行った。

今後は紫外線劣化の影響も含めた総合的な劣化評価を行うことを検討している。

参考文献

- 1) P.G.C.N.T. Pilapitiya, A.S. Ratnayake, “The world of plastic waste: a review”, *Cleaner Mater*, **11**, (2024), Article 100220.
- 2) J.R. Jambeck, *et al.*, “Plastic waste inputs from land into the ocean”, *Science*, **347**(6223), (2015) pp.768-771.
- 3) B. Barthoumi, *et al.*, “Microplastic-sorbed persistent organic pollutants in coastal Mediterranean Sea areas of Tunisia”, *Environ. Sci. Processes. Impacts*, **25**(8), (2023) pp.1347-1364.
- 4) H. Kimukai, *et al.*, “Low temperature decomposition of polystyrene”, *Appl Sci*, **10**(15), (2020), 5100
- 5) F.J. Arráez, M.L. Arnal, A.J. Müller, “Thermal degradation of high-impact polystyrene with pro-oxidant additives”, *Polym. Bull*, **76**, (2019) pp.1489-1515.
- 6) M.R. Filip, A. Pop, T. Rusu, “GS-MS and FTIR studies of the liquid products obtained by thermal and catalytic degradation of polystyrene waste”, *Studia UBB Chemia*, **56**(4), (2011) pp.27-40.