

海洋汚染のマイクロプラスチック対策としてのカルボキシセルロース 180908 古野伸夫

1. 海洋汚染のマイクロプラスチック、マイクロビーズの規制が国際的に始まった。

<https://www.businessinsider.jp/post-170021>

<https://www.oa.u-tokyo.ac.jp/learnocean/news/0003.html>

石油化学の産物であるプラスチックは極めて便利で安価大量生産されて、使い捨て、不法投棄等で環境に排出されて起こる公害は、フロンガス、ポリ塩化ビフェニル (PCB),等の公害同様に化学技術の不備であって、この対策は化学技術で果たせると考えます。石油化学製品プラスチックは腐らないことが特徴であり、腐る事すなわち生分解性のプラスチックの研究開発が行われ、トウモロコシ等食料を原料とするのは好ましくなく、海洋プラスチック汚染を防ぎえていない。このことが顕在化して、マイクロプラスチックになり易いストロー、食器、梱包材等の自粛と規制が始まっています。

2. プラスチックを強化して、使用量を抑制する方式

プラスチックの強度を高める方法でガラス繊維強化 (GFRP)、炭素繊維強化 (CFRP) で大きな成果を挙げました。不法投棄による公害は、規制強化で収束しましたが、適正な最終処分としては焼却するしかなく、これは二酸化炭素の増大をもたらしています。

近年、セルロースファイバー (CF)、セルロースナノファイバー (CNF)、セルロースナノクリスタル (CNC) を用いて、フィラー充てん剤によるプラスチック強化の研究が活発です。セルロースが微生物で分解されるとして、海洋汚染、環境対策として提起されるかもしれないが、マトリックス主材が石油化学製品であれば、これがマイクロ化さらにはナノ化して起こる海洋汚染公害が危惧される素材で、将来的に好ましくないと考えます。

3. マイクロビーズ対策、下水処理の適正化

化粧品、歯磨き粉に使われたマイクロビーズは早くから問題が顕在化し、現在の下水処理方式では大雨の時に素通りするので、速やかに使用禁止されることに賛成です。

http://www.env.go.jp/water/marine_litter/08_HaruyukiKANEHIRO.pdf#search=%27%E3%83%9E%E3%82%A4%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%97%E3%83%A9%E3%82%B9%E3%83%81%E3%83%83%E3%82%AF%E3%82%B9%27

このマイクロビーズの背景にある膨大なマイクロプラスチックでは、その大きさが更に小さく光学顕微鏡でカウントされないナノサイズのプラスチック (潜在的な課題) による海洋汚染を含めて、抜本的、基本的にこれらが素通り、かいくぐり、すり抜けしない新しい方式の下水処理システムへの適正化を図るべきです。 ※ 1

4. 強化材のみならず、主材ともどもセルロースのみの素材を提起します。

石油化学系のプラスチックの現在製品は腐らないことが特徴ですが、化学技術として炭素元素固有の光学異性体を制御することで腐るようになりますが、その工程分割高になり、

到底市場競争に耐えられません。再利用、ゴミ拾いの徹底が必要ですが、皆無になりえず、海洋汚染は防ぎきれいていません。

下水処理における放流水の水質指標、化学的要求酸素濃度（COD）、生物的要求酸素濃度（BOD）では、マイクロプラスチック、マイクロビーズは引っかからない。つまり強力な酸化剤である過マンガン酸カリで持っても酸化分解されないし、生物でも分解されない厄介な代物であることが顕在化したわけです。新しい指標が必要とされてこの検討が始まっていますがこれと同時に、いや先行して、これらが排出されない下水処理方法への抜本的改良※が必要であります。抜本的には石油化学製品プラスチックの削減、バイオマス資源セルロースへの代替が必要で。

紙パルプのセルロースがミリサイズ、ミクロンサイズ、ナノサイズに解砕されても、その化学組成は変わらず、表面に出た活性な水酸基の多少があっても、総じてポリオール、ポリアルコールであり、この特徴を活用する方法が好適だと思います。

5. セルロースのみの架橋硬化物、成型加工可能な前駆体

セルロースは自然環境暴露、微生物の働きでフミン質、フミン酸になって、最終的に二酸化炭素と水に分解される。この過程では水酸基の1部が酸化されたカルボキシ基に変わります。セルロース製品が往々にして角質化するのには、このカルボキシ基と水酸基が脱水縮合、架橋硬化したポリエステルに基づくので、この人工的管理利用を提起します。

石油化学製品のプラスチックが便利な事は、可塑化できる非水系石油由来の溶剤があった事、熱可塑性に基づく加工性に優れているからです。セルロースを加工し易いセルロイド、紡いで人造繊維にした実績は、石油化学時代の前に果たしていますが、これらの成果に勝る利点が石油化学製品に在ったわけです。この延長以上の工夫では石油化学製品を凌げません。したがってこれ以上の便利さ、有意さをセルロースのみで果たすことであり、石油系の溶剤を使わない事、水性、水媒体で叶える斬新な発想が必要です。

カルボキシセルロースは高分子電解質ですから、アルカリ領域では粘稠な水溶液になり、酸性領域では酸型カルボキシセルロースとなって析出します。分子量が小さい場合は水に溶けるので、析出物を水洗工程でピンからキリまで多様な水準で精製できます。ポリエステル脱水縮合架橋硬化反応はアルカリ金属イオン、ナトリウムイオン残留程度で制御できて、所望の水準で多種多様に実現し、バインダー結着剤、接着剤、展色材になります。

酸型のカルボキシセルロースが、水分70-80%の湿潤顆粒状態で得られ、重炭酸塩との混和でナノサイズの中空管として安定化し、これは貯蔵移送と共に加工に便利な新素材です。これは、界面活性機能を備え、各種素材の分散剤であり、高分子電解質としてイオン電導性を示し、各種電池をはじめとする各種炭素電極の技術革新に寄与するでしょう。

因みに、カルボキシセルロースとして TEMPO 触媒によるもの、酸無水物を混練付加したものも有望ですが、塩化酢酸塩との浸漬で得られる、カルボキシメチルセルロース CMC が特に有望で、この酸型製品を安定化したことが特徴です。 ※2

※1

公共下水道処理における固液分離の基本原理は、沈降上澄み水を越流オーバーフロー方式で放流します。大雨で処理量が増えると、沈降汚泥層が短絡して漏えいして放流水の水質を損なう。この場合漏えいした汚泥に含まれるマイクロビーズ、マイクロプラスチックが放流先の水域にて分解されず蓄積すると想定されます。これが漁業不振になっているかもしれませんがこれを確かめる前に、漏えいしない分離方式に変える事であり、幸いにも浸漬型膜分離方式が開発されており、この運用の工夫と普及を急ぐべきです。降雨が少ない、渇水期における越流水は限りなく純水に近づいて、有用な塩栄養塩類エキスが遮断されて、内海の貧栄養化が顕在化しており、この対策と同時に検討されることを期待します。

※2 酸型カルボキシメチルセルロースの製造方法

①草木、木材、竹、麻、チップ、削りくずをモノクロル酢酸ナトリウム(原則 pH7 の中性で食塩と同じ性状)水漬け、十分含浸させていけば塩水漬けにして貯蔵する。原料の種類、産地ごとの特徴を尊重し、現地に貯蔵施設を設けて、大小さまざまな規模で対応する。石油化学における原油貯蔵に相当する。貯蔵条件 pH 値の調整の工夫で多様化する。「陶石の採掘、選別、貯蔵に相当」

②塩漬け状態で所望の解砕、粉碎を行い、pH 値を、苛性ソーダ等でアルカリ性に調整すると、エーテル化して、カルボキシメチルセルロースのナトリウム CMC-Na を含む粘稠な水溶液ができる。このときの調整条件の調整で多様化でき、様々なブランド製品ができる。「陶石を湿式粉碎し、水ガラス等のアルカリで分散し、泥水を作る工程に相当」

③粘稠な水溶液を硫酸水に注いで、酸型 CMC を析出させる。この場合エーテル化しなかった未反応セルロースは、ポリオールとしてエステル化に寄与し、その形状大きさがそれぞれの特徴を成す。粗いモノ、細かいモノ、ミクロ、ナノサイズの分離分画は、前段のアルカリ域で行う。「カオリンクレアの湿式分級に相当する分級技術」

④水洗工程で、酸型 CMC を採取し、遠心機で脱水し、湿潤顆粒を得る。洗浄水中のアルカリ金属イオンが反応して、粘るためこの脱水工程が重要であり、いわば本件の核心技術である。「鉱物の場合、脱水ケーキは一般に乾燥、粉碎して粉末として流通するが、酸型 CMC を乾燥すると角質化し、化学反応性も損なわれるため、見逃されていた素材と言える」

例えば特許公開 2010-070686

⑤酸型 CMC は、カビ易く角質化して一般に流通できないが、重炭酸塩との混和で貯蔵安定性に優れた新素材になる。特許出願 2016-050633 PCT/JP/2017-024494

重炭酸ソーダ、重曹を用いた場合は、架橋硬化しない接着剤になる。

重炭酸アンモニウムを用いた場合は、様々な素材を分散配合し、これを随意に加工し、乾燥してアンモニウムが揮散し、酸型 CMC となって、分子内間でセルロースの水酸基と反応して、架橋硬化して強靱な成型体、特に塗布製品になります。セルロースの生分解は、粘土鉱物の配合で確実に促進されますので、用途ごとの最適な生分解性の設計が可能で、新しい事業になるでしょう。