

廢塑膠的無公害處理技術及其利用(二)

鍾 維 源*

(二)自劣性高分子之開發研究

此類廢塑膠之處理方法與上述2)、3)不同，並不需要收集後之選別處理工程，又不加以利用為目的。此類高分子之開發分為下列二法 (a) 易受微生物分解之高分子物質之製造，(b) 易受分解(光線照射)高分子物質之製造。

1) 劣化性高分子之定義

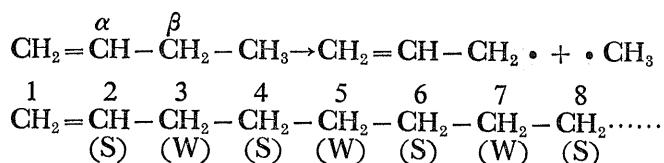
以特殊合成法所製造高分子物質在使用期間得保持所要求的特性，但經一定期間後不施任何手段亦得自分解或在必要時施予簡單的分解工程得分解為低分子量聚合體者稱為劣化性或分解性高分子。

2) 與化學知識之關連性

第二次世界大戰後科學技術之革新使世界工業之快速發展，尤其是石油化學工業之發展促進高分子工業之急速成長，如塑膠、合成纖維等普遍使用，代替過去天然物，給人類帶來莫大益處，但反觀其不便之處亦不少，因此有些人認為今日化學合成品成為污染環境與破壞自然界的均衡；但却不可否認人類所貢獻的智慧、知識；而應由另一角度加以利用。

現以結合能為例，看各分子或原子間之關係，此係設計劣化性高分子時應加以考慮之因素。如對同一碳數的低分子之安定度言，則以沒有側鏈者較為安定，但鏈長與安定度並無關。

含有雙鍵時因 $C=C$ (104 Kcal/mol) 之結合能大，所以 β 從之 $C-C$ (60 Kcal/mol) 結合即容易被切斷。再者烯烴鏈之結合強度為強弱之重複，則以強弱強弱……狀態連結着。這種關係對設計劣化性高分子上甚有興趣。



分子分解與結合能量之關係示於如下：

分子分解與結合能量之關係

熱分解時解離能量之大小：

離子結合 > 配位結合 > 共價結合

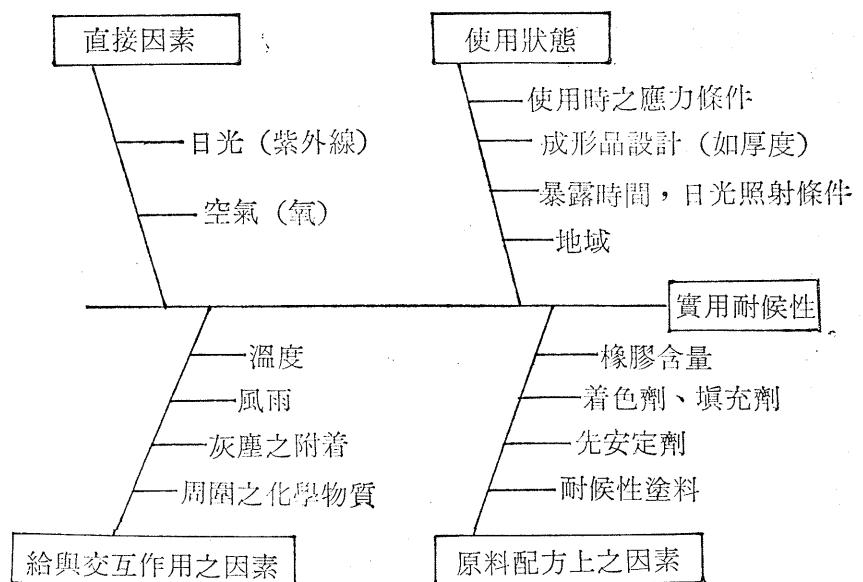
決定結合強弱因素：

① 陰性度 ② 分極度 ③ 軌道重疊程度

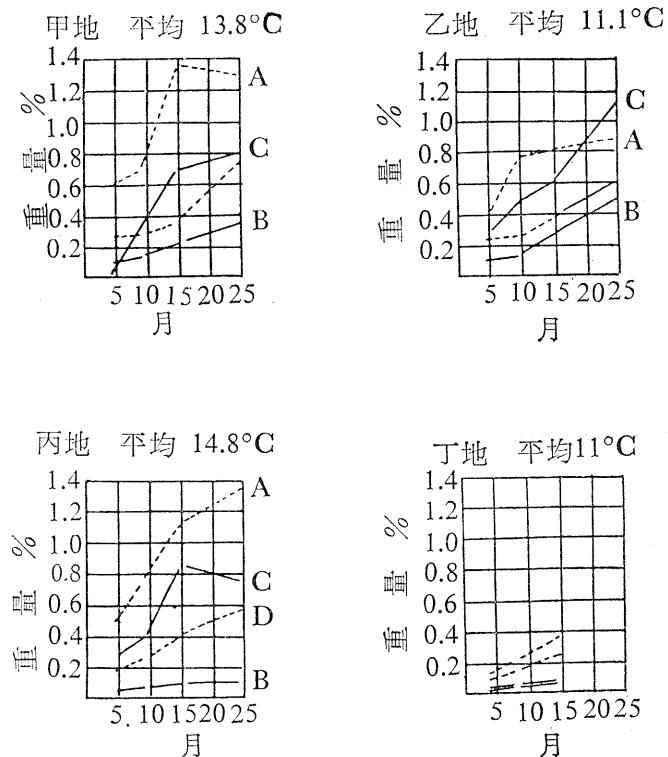
低分子碳化氫之安定度：

乙烷 > 丙烷 > 异丁烷 > 正丁烷 > 正戊烷 > 异戊烷 > 正己烷 > 2-甲基戊烷

* 工業局第六組技正



圖七 影響高分子之實用耐候性因素



圖八 C=O 基含量之變化比較

3) 高分子物之劣化原因與其過程

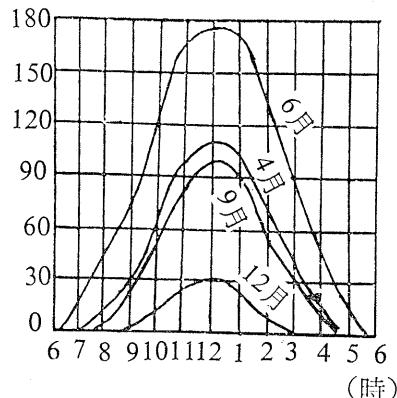
(1) 劣化原因

高分子物質之劣化現象，不能單以化學結合之關係來說明。圖八係示 PE 試料經25個月時間所呈自然劣化現象。各試料隨經過時間呈氧化而劣化，但其劣化程度，依場所、試料種類有不同。例如圖八中試料 B 在丙丁兩地場所劣化程度均較在甲乙兩地場所之同一試料之變化量為小，然其主要原因乃基於紫外線能量之大小。茲以 5.8μ 之C=O吸收量之增加程度以作劣化尺度之比較。

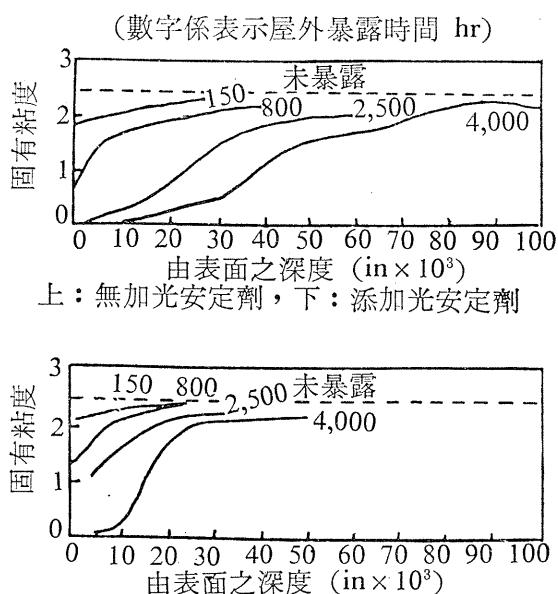
(2) 劣化過程：

高分子之劣化主要原因如上述係受紫外線照射所致。而紫外線照射量之大小依季節及時間不同（圖九）。

物質受紫外線所劣化之程度一般言表面劣化深度為 20μ 程度（圖十），此後之劣化進行程度將受遺留於固體中氧量之多寡所影響，因此如以氧化劣化當作劣化現象中之主要對象時，應注意試料所受氧之透過情形如何及其結晶化程度之變化。



圖九 紫外線能量之變化（依時間）



圖十 聚丙烯之劣化程度

4) 處理技術

合成高分子與天然高分子之最大區別就是前者具有良好的耐久性，為合成高分子在實用上之特性，然由於具有此種特性，因此廢棄之高分子不容易分解而蓄積於自然環境中，成為公害之原因。

天然高分子之自然分解過程有氧化分解（放置空氣中），機械的分解（放置空氣中），微生物分解（放置土壤中）之三過程。天然高分子具有此三種分解性，因此由自然的還元性言，合成高分子亦希望具此三種分解性。現將其處理方法簡介如下。

(1) 處理方法

(i) 氧化分解之促進。

目前所使用合成高分子在使用狀態時其氧化安定性高，如氧化安定性低者即將加安定劑（氧化安定劑，紫外線防止吸收劑）以防止高分子之氧化劣化分解。

依照加速氧化劣化試驗比較合成高分子之氧化分解性之結果示於表一。表中數值愈高者，其氧化劣化性大。

目前實用化之合成高分子中，添加安定劑之空氣氧化型高分子有聚烯烴、聚醯胺、聚醚、聚氨基甲酸酯（PU）等，光分解型高分子為聚丁二烯（PB）、SBR、ABS、PVC、PVdC 等，

表一 合成高分子之氧化分解性

聚合體	$G \times 10^{-4}/cm^2/min$	聚合體	$G \times 10^{-4}/cm^2/min$	聚合體	$G \times 10^{-4}/cm^2/min$
LDPE	2.48	氯化聚乙烯	1.0	PET	1.82
放射線架橋 LDPE	3.41	聚硫化物	2.90	耐隆 6	2.77
化學架橋 LDPE	3.31	天然橡膠	3.39	聚縮醛	5.77~7.85
低分子量高分枝 PE	3.62	天然橡膠—硫架橋	0.16	醋酸纖維素	5.00
高密度乙烯·丁烯樹脂	3.09	天然橡膠—過氧化物架橋	1.67	MMA 樹脂	2.14
聚丙烯	3.49	聚苯乙烯	1.26	聚碳酸酯	2.59
聚丁烯—1	3.56	ABS 樹脂	2.68		
氯化高密度 PE	5.0	PVC	4.71		

合成高分子之分解經空氣氧化（自氧化分解，接觸氧化分解）、光接觸氧化分解、光增感氧化分解過程而降低分子量或機械性能。受機械作用即為風化（變為粉體、粘稠流體、液體、氣體）。由此如要促進氧化分解即需要開發氧化分解促進劑，光分解促進劑、光增感分解劑等添加於高分子物質。

添加物之添加量依據其促進效率，分解程度而異。為考慮成形物之性能（例如着色性、機械性能、毒性等），其添加量在 1% 以下為宜。可能的話在 0.1% 以下為更佳。分解促進劑之認合操作與一般預料，安定劑之混合方法一樣。

我們一向渴望獲得安定化之合成高分子，因此對安定劑即有許多研究成果，開發並使用優良安定劑，然對分解促進劑之研究開發却較少，至目前所開發之高分子分解促進劑大別為下列數種。

(a) 接觸氧化分解劑

銅與銅鹽——聚醯胺、聚烯烴、PU 用

鐵鹽——聚醯胺、聚烯烴。

各種氧化物——各種合成高分子

(b) 光接觸氧化分解

脂肪族溴化合物——各種合成高分子

2,2-Chloronitropropane——聚丁二烯

(c) 光增感氧化分解

Benzophenone——聚烯烴

黃色系染料——聚醯胺

(ii) 使用容易分解之高分子

目前對使用後廢棄之用途（如食品包裝用容器類，包裝帶繩）為對象之易分解性高分子之開發甚受重視。

例如乙烯與一氧化碳之共聚合體（美國 Eastman Chemical）與一般聚乙烯之物性並不兩樣，得利用現有聚乙烯之成形法生產加工品。其所得加工品之分解性示如下。

<u>CO 分解</u>	<u>硬化時間</u>
0.0 %	655小時
0.1 %	528小時
0.5 %	316小時
1.0 %	198小時
12 %	40小時

註：CO 含有率表示乙烯與一氧化碳共聚合體中之 CO 含有率。時間示 3 m/m 厚膠膜之硬化時間。（以風化計測定）

(iii) 使用機械分解性高分子

機械劣化現象係受衝擊而破碎，及由磨擦而磨損之兩種過程所引起，在合成高分子之用途方面言，此兩項性能甚屬重要。一般耐衝擊標準值係以 Izod 表示之，其耐衝擊強度為 0.2~30kg cm/cm，可是一旦使用後轉為廢棄物時，願此兩項性能值都轉低。

調節合成高分子之機械劣化性之技術有混合異種高分子之方法。例如為了提高 AS 樹脂之耐衝擊性而混合與 AS 樹脂有親和性之橡膠成份聚丁二烯而得 ABS 樹脂。如使用與上述相反的混合性較低之高分子時却降低其耐衝擊性或引裂強度。塑膠製品之耐久性壽命得區分為在生產後同一年內予以廢棄之短期者，五年後予以廢棄之長期者，或不廢棄之永久性者三種。據日本通產省之調查結果屬於短期使用者佔 33.2%，長期者 33.6%，不廢棄者 35.2%。短期者係指文具、育兒用品、玩具、包裝材料容器、家庭用品、膠膜、膠皮等。長期使用品為運動用品、各種機械、電氣零件、貨櫃、樂器、房屋附屬品、板、電線電纜、管件、建材、床材等。不廢棄品為接着劑、資料等。

由上述數字得知，短期與長期之使用量大致相近，而容易分解之易分解性高分子即利用於短期之用途。

(2) 分解後之型態與其利用

易分解性高分子若受氧化分解作用時則發生分子量之降低，化學組織之變化而呈粉化、粘稠、液化或氯化等現象而一般受機械分解時則呈粉化。

發生上述變化者如還元於土壤中或海洋中，尤其是還元於土壤中者，由於與水或土壤混合（物理效果）並發生低分子量化（化學效果）等作用使土壤團粒化，可望供作土壤改良劑。再者得供作微生物之營養源時，即成為自然循環之一環，惟在此方面之應用尚待深入之研究。

5) 實用化之可能性

(1)成本觀念

由氧化分解促進劑之添加量為 0.1% 以下之觀點言，其價值如高於聚合體之 50 倍，其成本只不過是佔總成本之 5 % 左右，而加工法即與從來方法一樣，由此成本上並不成多大問題。

(2)問題

為達到實用化之可能性，下列問題亟待解決

①使高分子分解速度能與製品所要求性能一致。

添加高分子分解促進劑於高分子時，其機械性能會徐徐降低，但願該物在開始使用的一定時間內之機械性能降低率至為最小限度，而當廢棄時却急速降低性能。同時在分解過程中不致有著

色、龜裂現象之發生，或引起消失表面光澤性，降低商品價值等等問題。

②分解促進劑之揮散與毒性問題。

③機械性能之降低與高分子物性之調和

如以降低機械性能法予以劣化時即高分子之耐衝擊性或耐磨性將受影響，這樣為降低高分子之某性而犧牲了其特性並非所宜。例如對塑膠容器類言，其耐衝擊性如降低至與玻璃相當程度者，則等於降低高分子物質所具備之特徵。再者供作包裝、容器類材料者具有空氣透過性、透濕性、耐衝擊性、耐熱性等「重要的性能」，而為了降低機械性能將犧牲此等重要性能實不適宜。

6) 開發研究之方向

由防止公害之立場言，對於容易分解之高分子之開發研究極屬重要問題。由研究開發之難易與高分子工業現況之關係言，有下列方法可考慮：

(1) 在現有之高分子上再賦與該貨品之必要性能，有調和之分解性（氧化分解性、機械分解性）

(2) 開發在空氣中有自分解性之高分子物質（受空氣、光線之分解）。