

## 第Ⅲ章 転相乳化法による異種ポリマーの分離

### 3-1. 研究目的

ポリマーは、金属と比べ、軽量安価な成形性と高い生産性のために、家電製品、自動車部品を含む精密部品、文具や生活必需品などの幅広い工業製品に使用されている[1-3]。さらに、金属、セラミックス、ガラスなどの材料と容易に複合化することができ、汎用性が高い[4-6]。しかしながら、ハイブリッド材料の廃棄処理には多大な労力とコストを要する。そのため、経済的および技術的理由から産業廃棄物を含む大量のプラスチックは、埋め立て処理または焼却処理によって処分され、環境に大きな負荷を与えている[7-16]。近年、環境負荷の少ない社会形成のために、プラスチック廃棄物の処理とリサイクルの開発に大きな関心が集まっている[12,13,17-26]。従来のプラスチックリサイクル法としては、廃棄物からプラスチックを抽出した後、これを粉砕・洗浄し、得られたプラスチックチップを樹脂に再利用する「マテリアル・サイクル」、化学分解によりモノマーを得る「ケミカル・リサイクル」[7,12,13,27-30]、燃料として再利用する「サーマル・リサイクル」などがある。また近年、環境保全に対する意識の高まりから、各構成要素を分類する方法など、高度なプラスチックリサイクル方法の開発が求められている。例えば、粉砕されたプラスチックチップは、そのサイズ、比重、帯電、近赤外分光特性[31-34]などの違いに基づいて分離する方法が既に利用されている。しかしながら、これらの方法は、少なくとも2成分のポリマーが混合されたポリマーブレンドには適用できない。すなわち、2成分のポリマーが混合されたプラスチックを単一成分として高純度に取り出す様なリサイクル技術の確立が必要と考える。

第Ⅱ章では、W/O エマルションから O/W エマルションへの転相を利用し、ポリスチレンアクリロニトリル共重合体 (SAN) を含むエマルションからの粒子化プロセスの確立や油相成分を調整することにより、比較的粒度分布が均一な 0.5~50  $\mu\text{m}$  の粒子径を持つ SAN 粒子を容易に調製できることを示した[35,36]。

そこで本章では、2成分ポリマーブレンド系に転相法を適用すると、その粒度分布がそれぞれのポリマー粒子の粒度分布を加え合わせたものになることを見出した。その現象を利用し、粒子径に基づくポリマー成分の分離について検討した。SAN とポリスチレン (PS)、ポリスチレンブタジエン共重合体 (PSB) などの汎用ポリマーや MEK だけでなく非極性溶剤にも溶解性を持つポリシクロヘキシルメタクリレート (PCM) を選択した。

## 3-2. 実験方法

### 3-2-1. 試薬および材料

ポリマー粒子の作製には、Sigma-Aldrich Co.製 ポリスチレンアクリロニトリル共重合体 (SAN) を用いた。平均分子量 (Mw) 165,000、アクリロニトリルの含有量は 25 wt% である。さらに、ポリスチレン (PS; Mw=170,000)、ポリスチレンブタジエン共重合体 (PSB; ブタジエン含有量 4wt%)、ポリシクロヘキシルメタクリレート (PCM; Mw=65,000) を用いた。ポリマーの溶剤としてはメチルエチルケトン (MEK) (和光純薬工業(株)製、特級試薬)、保護コロイドとしては水溶性のポリビニルアルコール (PVA ; クラレ(株)製) を用いた。PVA の重合度およびけん化度は、それぞれ 500 と 86.5～89.0mol%である。顕微鏡像観察用エマルジョンを着色するためにオリエント化学工業製の C.I.Solvent Red 8 系油溶性染料 (Vari Fast Red 3311/VFR 染料) を用いた。

### 3-2-2. エマルジョンとポリマー微粒子の形成

油相は、SAN、PS、PSB、PCM、染料をそれぞれ 5.0 wt% MEK ストック溶液を調製し、目的の溶液濃度条件に応じて各 MEK 溶液を所定量測り取り、室温下で溶液調製を行った。全ての実験を通して SAN 濃度は、1.0 wt%と固定している。

一方、水相としては、5.0 wt% PVA 水溶液を用いた。なお、溶質を溶解する際や溶液調製後には Branson Ultrasonics Co.製 CPX 2800H-J で超音波照射を行った。

SAN や PVA を含んだ MEK/水エマルジョン調整は、**Figure 3.1** に示す手順で調整した。このプロセスにおいて、水相は一度に添加すると凝集してしまうため多段階に分けて添加する方法を用いた。SAN の MEK 溶液 20.0 g に 5.0 wt% の PVA 水溶液 4 mL を添加し、得た混合物を 1～3 分間、強撹拌した。なお、水相の添加は、SAN を含むエマルジョン液滴を得るまで連続的に 12 回繰り返した。滴下時の各ステップの撹拌時間は、初期の 1～4 ステップと最後の 9～12 ステップでは 1～3 分とした。しかし、転相付近の 4～8 ステップにおいては 5～10 分と長めの撹拌時間とした。その理由は、エマルジョンの転相を安定的に進行させるためである。その後、12 mL の水相を滴下毎に 1～3 分の撹拌時間を取り、混合物に 4 回加えた。この一連の調製手順は、**Figure 3.1** に示す。

溶液の混合は、東京理化学器械製撹拌機 NZ-1100 を使い 700±20 rpm で撹拌することにより行った。また、生成したポリマー微粒子は、調製されたポリマー微粒子溶液に同量のイオン交換水を加え、コクサン社製 H-2000B を用いて 10,000 rpm、10 分間の条件で

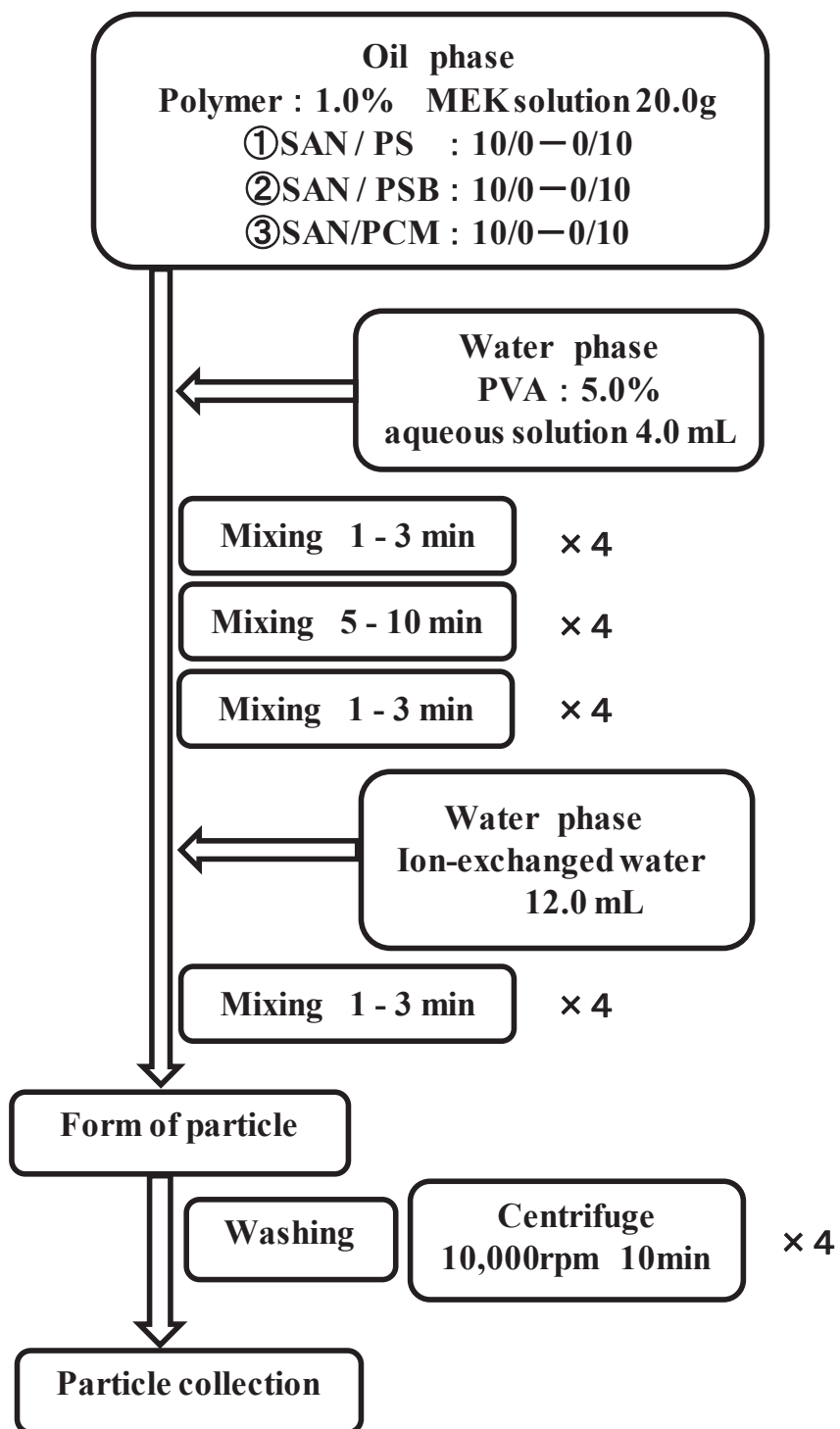
遠心分離により3回洗浄した。ここで、電気伝導率測定や粒子を多めに採取する場合には、攪拌羽根に幅 13.0 mm、高さ 15.5 mm、厚さ 1.0 mm の長方形型金属プレートを使用した。

### 3-2-3. エマルション、ポリマー微粒子の特性

エマルション液滴のサイズや形は、Keyence 製光学顕微鏡 VHX-2000 にて観察した。また、生成した SAN 粒子は、遠心分離機で分離し、日立製作所製 S-3400N にて粒子形態を観察した。エマルションや SAN 粒子の平均粒子径や粒度分布は、日機装(株)製 Microtrac 9320-X100 レーザー回折法により測定した。ポリマー粒子の組成[37-39]は、Thermo Fisher SCIENTIFIC K.K. 製 NICOLET iS10 FT-IR スペクトルによって確認した。エマルションの転相は、Horiba 製卓上型水質分析計 Laquq DS-72T で白金黒電極を持つ電気伝導率用電極 3552-10D にてエマルション溶液の電気伝導率測定から調べた。

### 3-2-4. 粒子の分離

粒子径の異なる粒子の分離は、孔径 10  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター (Track-Etch Membrane, model PC MB 25MM 10UM GE Healthcare Life Sciences) によって分けた。その分離残留した大きな粒子はよく水で洗浄した。続けて 2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルター (Track-Etch Membrane, model PC MB 25MM 10UM GE Healthcare Life Sciences) でろ過捕集した小さな粒子にはろ液を用いた。



**Figure 3.1** Flow chart describing polymer particle preparation.

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3-1. 2成分ポリマーブレンド系でのエマルジョン生成

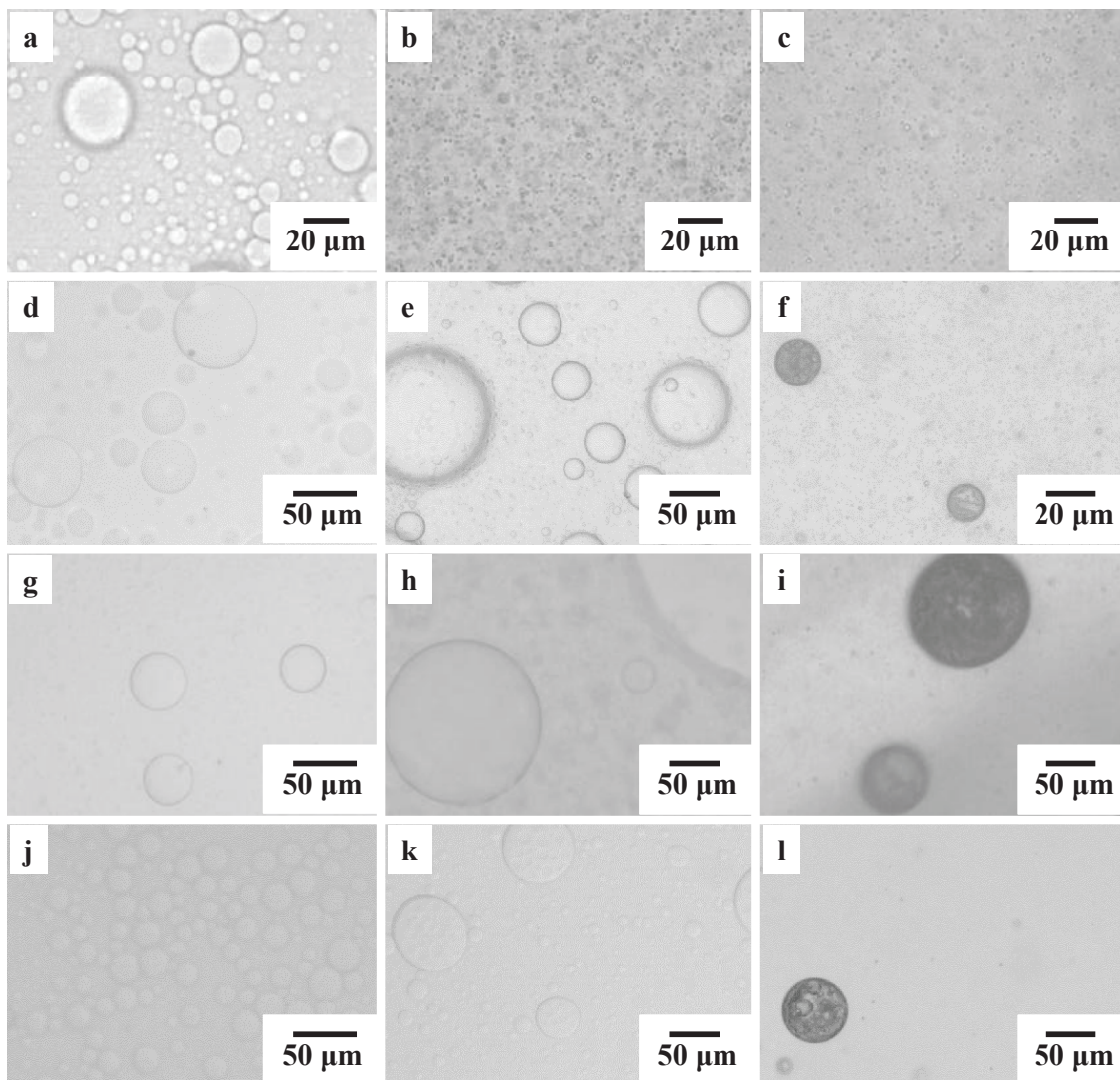
前章では、SAN の MEK 溶液に PVA 水溶液を添加することによって誘発される W/O エマルジョンから O/W エマルジョンへの転相によって、粒子径が小さく、シャープな粒度分布を持つ SAN 粒子を容易に調製できることを示した。ここでは、前章での単一ポリマー成分ではなく 2 成分ポリマーブレンド系の挙動を観察するため、反応性が無い非相溶型のポリマーを油相中に溶解させることが必要である。そのための必要な条件は、①MEK に溶解すること、②SAN の化学構造に対して類似性の有無、③MEK 以外の有機溶媒への溶解性に差があるもの (Table 3.1) である。様々なポリマーについて検討した結果、ポリスチレン (PS)、ポリスチレンブタジエン共重合物 (PSB)、ポリシクロヘキシルメタクリレート (PCM) が適性であると判断した。

Table 3.1 Solubility of polymer in various organic solvent.

Polymer type	Methyl ethyl ketone (MEK)	Cyclohexanone	Toluene	Methylcyclohexane (MCH)	Hexane (HX)
SAN	◎	◎	○	×	×
PS	○	○	▲	×	×
PSB	○'	○'	×	×	×
PCM	◎	◎	◎	◎	×

Figure 3.2A のエマルジョン像から、SAN と PS の 2 成分ポリマーブレンド系 MEK 溶液に水相の PVA 水溶液を添加しても、エマルジョン液滴を形成することがわかる。さらに、比較的大きなエマルジョンの液滴と極めて小さなエマルジョンの液滴を形成することがわかった。これは、第 II 章の油相が、SAN 単一系で得られたエマルジョンの液滴とは異なった。

Figure 3.2B、3.2C には、それぞれ油相として SAN と PSB、SAN と PCM の 2 成分ポリマーブレンド系 MEK 溶液に PVA 水溶液を加えた時のエマルジョン滴の様子を示した。ここでは、PS 系と同様、2 種類の粒子径のエマルジョンが形成することがわかった。



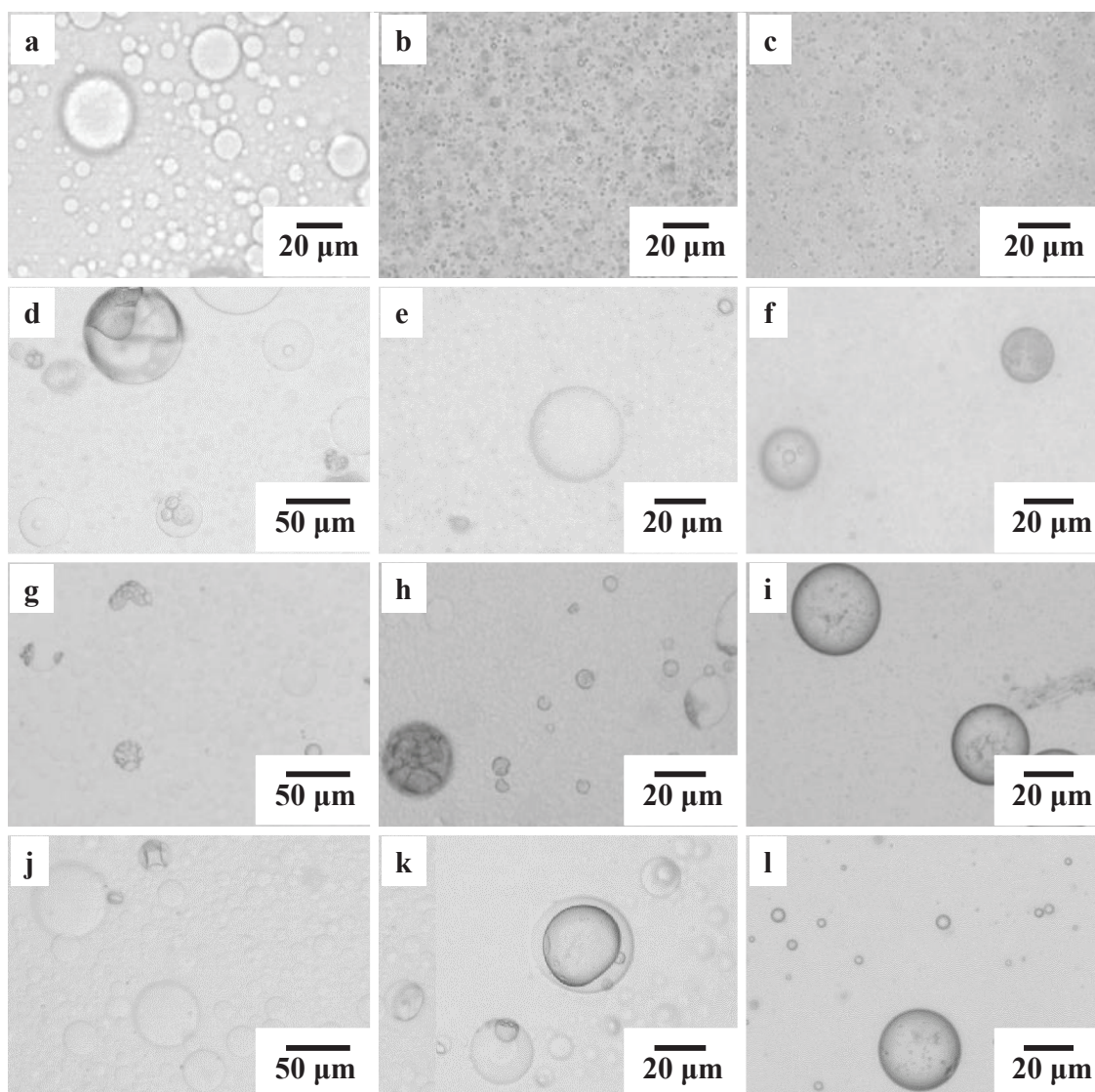
**Figure 3.2A** Micrographs of emulsion droplets at SAN:PS ratios of (a) 10:0, (b) 6:4, (c) 4:6, and (d) 0:10 .

a ; SAN:PS=10:0, PVA sol=8 mL    b ; SAN:PS=10:0, PVA sol=32 mL    c ; SAN:PS=10:0, PVA sol=48 mL

d ; SAN:PS= 6:4, PVA sol=8 mL    e ; SAN:PS = 6:4, PVA sol= 32 mL    f ; SAN:PS = 6:4, PVA sol=48 mL

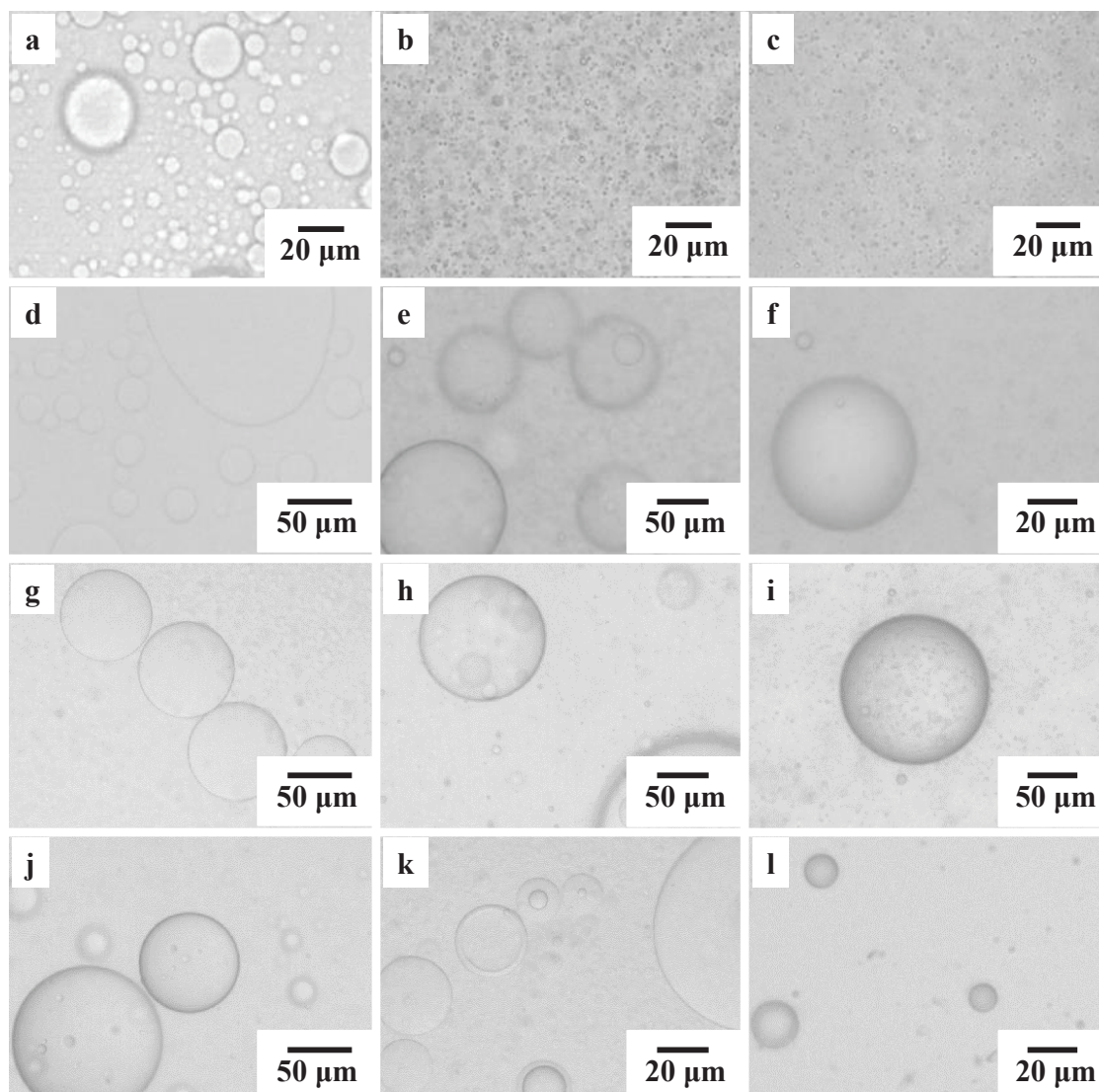
g ; SAN:PS= 4:6, PVA sol=8 mL    h ; SAN:PS = 4:6, PVA sol= 32 mL    i ; SAN:PS = 4:6, PVA sol=48 mL

j ; SAN:PS=0:10, PVA sol=8 mL    k ; SAN:PS=0:10, PVA sol=32 mL    l ; SAN:PS=0:10, PVA sol=48 mL



**Figure 3.2B** Micrographs of emulsion droplets at SAN:PSB ratios of (a) 10:0, (b) 6:4, (c) 4:6, and (d) 0:10 .

a ; SAN:PSB=10:0, PVA sol=8 mL    b ; SAN:PSB=10:0, PVA sol=32 mL    c ; SAN:PSB=10:0, PVA sol=48 mL  
d ; SAN:PSB= 6:4, PVA sol=8 mL    e ; SAN:PSB = 6:4, PVA sol= 32 mL    f ; SAN:PSB = 6:4, PVA sol=48 mL  
g ; SAN:PSB= 4:6, PVA sol=8 mL    h ; SAN:PSB = 4:6, PVA sol= 32 mL    i ; SAN:PSB = 4:6, PVA sol=48 mL  
j ; SAN:PSB=0:10, PVA sol=8 mL    k ; SAN:PSB=0:10, PVA sol=32 mL    l ; SAN:PSB=0:10, PVA sol=48 mL



**Figure 3.2C** Micrographs of emulsion droplets at SAN:PCM ratios of (a) 10:0, (b) 6:4, (c) 4:6, and (d) 0:10 .

a ; SAN:PCM=10:0, PVA sol=8 mL    b ; SAN:PCM=10:0, PVA sol=32 mL    c ; SAN:PCM=10:0, PVA sol=48 mL  
d ; SAN:PCM= 6:4, PVA sol=8 mL    e ; SAN:PCM = 6:4, PVA sol= 32 mL    f ; SAN:PCM = 6:4, PVA sol=48 mL  
g ; SAN:PCM= 4:6, PVA sol=8 mL    h ; SAN:PCM = 4:6, PVA sol= 32 mL    i ; SAN:PCM = 4:6, PVA sol=48 mL  
j ; SAN:PCM=0:10, PVA sol=8 mL    k ; SAN:PCM=0:10, PVA sol=32 mL    l ; SAN:PCM=0:10, PVA sol=48 mL

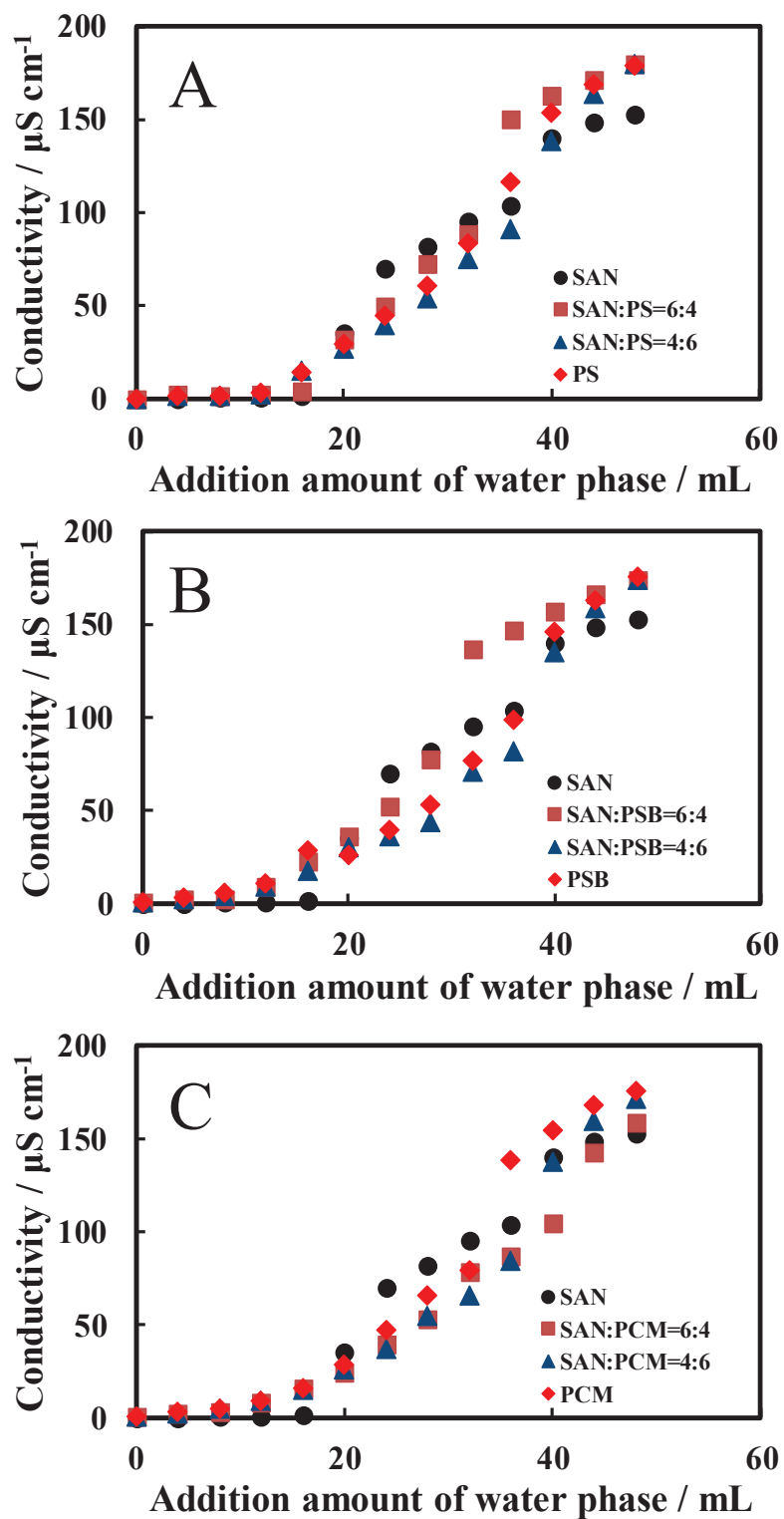


### 3-3-2. 2成分ポリマーブレンド系での転相乳化

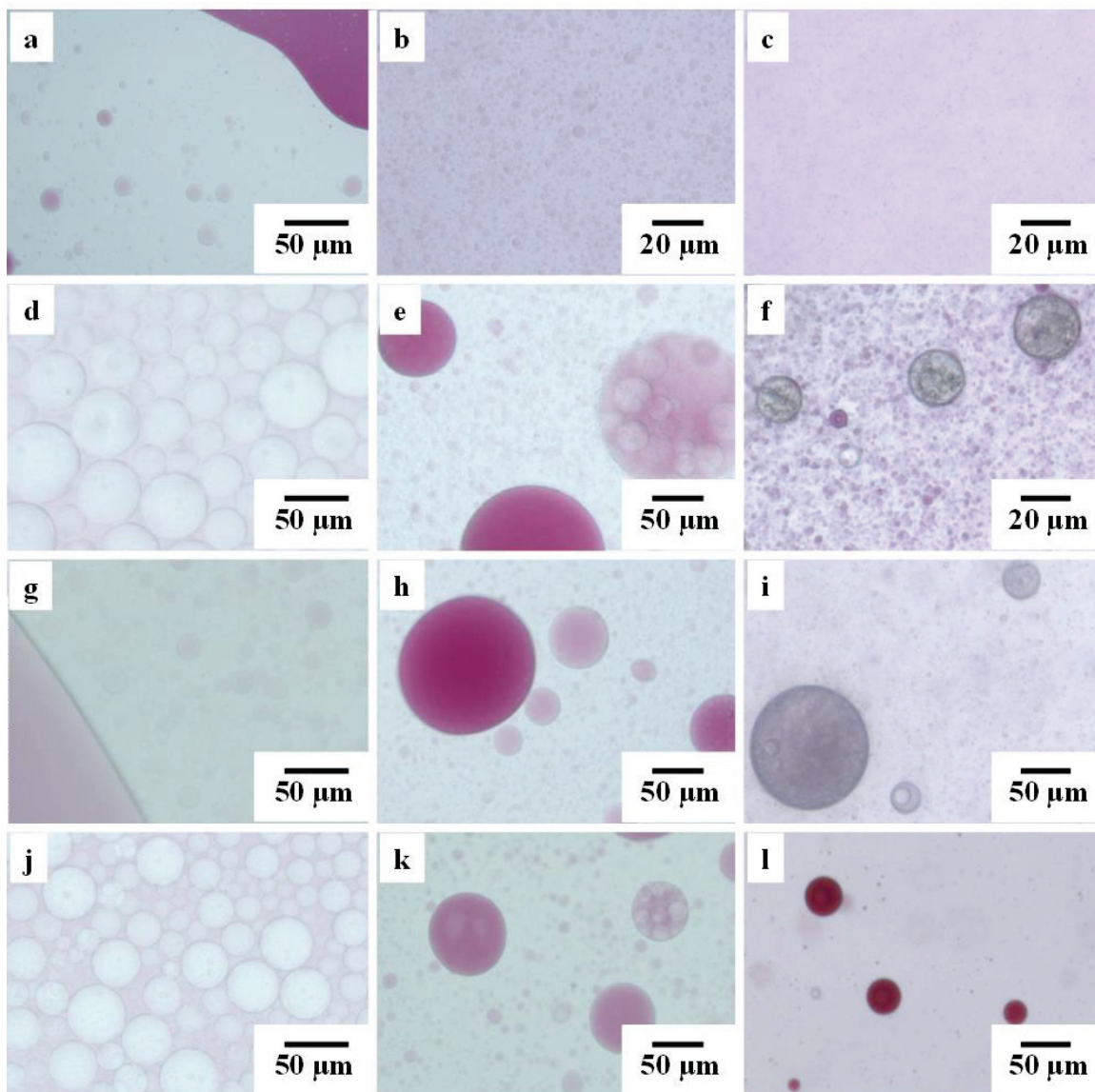
次に、導電率測定から2成分ポリマーブレンド系の転相挙動を調べた。**Figure 3.3A**には、SANとPSのポリマーブレンド系に対して導電率を示す。SANに対するPSの比にかかわらず、導電率はPVA水溶液を20 mL添加したところから急速に増加した。

W/OエマルションからO/Wエマルションへの転相が急速に進行することから、単一ポリマー系[35]と同様の導電率カーブが得られたことは、ポリマー成分は転相には全く影響を及ぼさないことを示唆している。さらに**Figure 3.3B**、**3.3C**には、SANとPSB、SANとPCMのポリマーブレンド系の結果を示した。エマルション形成において、油相としてSAN+PS系、SAN+PSB系およびSAN+PCM系を用いた場合、ほとんど同じ導電率カーブが観察されたことから、転相に必要な水相の量は、ポリマー種によらず、ほぼ同じであることが明らかとなった。

エマルションの転相を導電率の測定から調べたが、エマルションの種類を油相に油溶性のVFR染料を用いて顕微鏡観察から直接確認した。**Figure 3.4A**には油相としてSAN+PS系のSAN:PS = 10:0、6:4、4:6および0:10で生成されたエマルションの代表的な顕微鏡画像を示した。興味深いことに、ポリマーブレンド系では、SAN単一系で形成されたエマルションと同様のサイズを持つ小さなエマルションと共に比較的大きなエマルションが形成された。エマルションの液滴径はSAN:PSにはほとんど無関係であったが、より大きいエマルションの存在割合はPSの比率が多くなるとともに明らかに増加した。SAN+PSBおよびSAN+PCM系でも**Figure 3.4 B**、**3.4C**から大きなO/Wエマルションと小さなO/Wエマルションが共存することがわかる。したがって、油相に2成分ポリマーブレンドを用いた場合、転相の挙動には影響を及ぼさないが、得られたO/Wエマルションの粒度分布には影響を及ぼすことが明らかとなった。



**Figure 3.3A-C** Effect of amount of added water phase on the emulsion conductivity for various SAN concentration : PS, PSB and PCM concentration ratios.



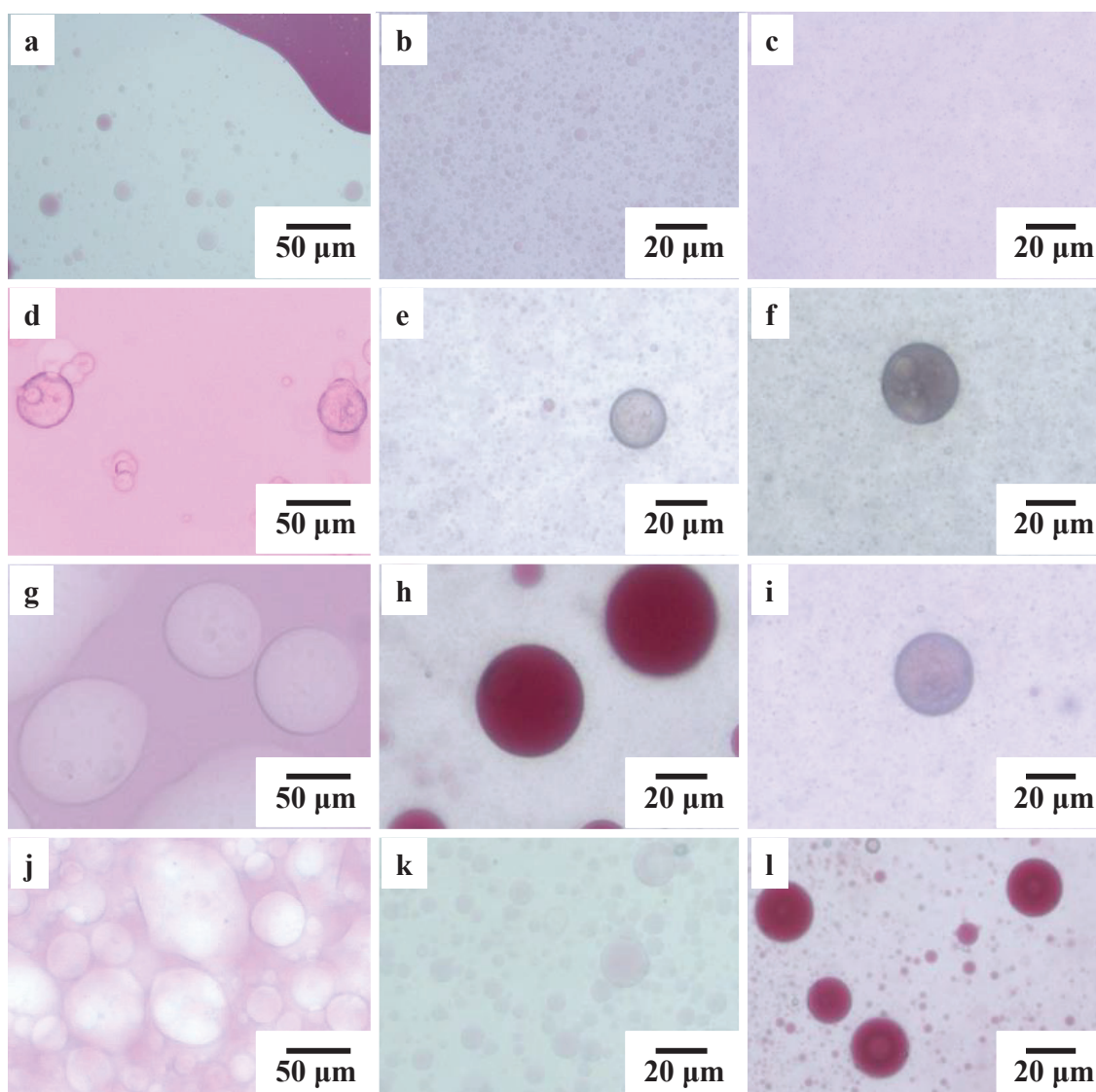
**Figure 3.4A** Micrographs of emulsion droplets at SAN:PS ratios of (a) 10:0, (b) 6:4, (c) 4:6, and (d) 0:10 with oil-soluble dye.

a ; SAN:PS=10:0, PVA sol=8 mL    b ; SAN:PS=10:0, PVA sol=32 mL    c ; SAN:PS=10:0, PVA sol=48 mL

d ; SAN:PS= 6:4, PVA sol=8 mL    e ; SAN:PS = 6:4, PVA sol= 32 mL    f ; SAN:PS = 6:4, PVA sol=48 mL

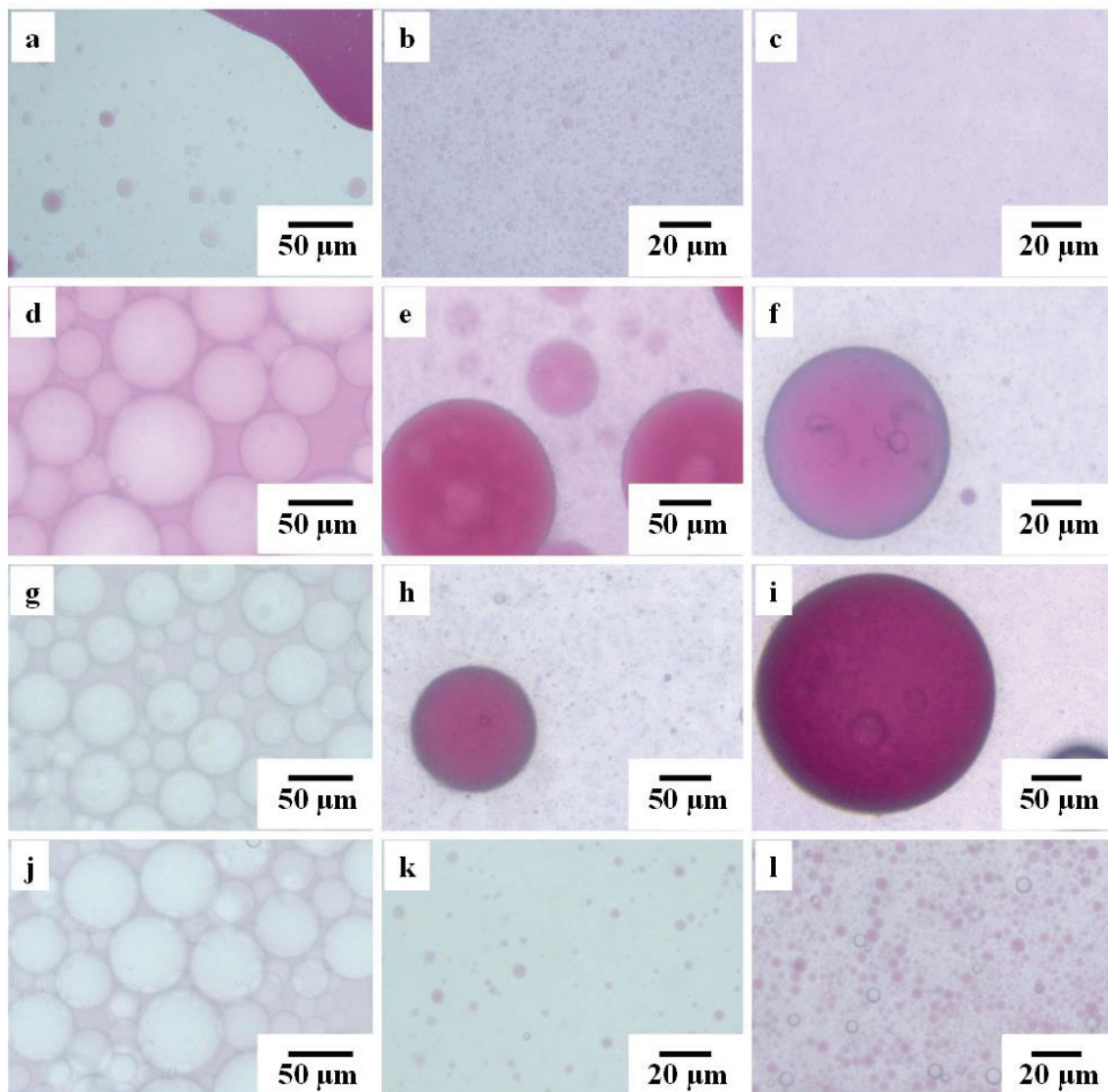
g ; SAN:PS= 4:6, PVA sol=8 mL    h ; SAN:PS = 4:6, PVA sol= 32 mL    i ; SAN:PS = 4:6, PVA sol=48 mL

j ; SAN:PS=0:10, PVA sol=8 mL    k ; SAN:PS=0:10, PVA sol=32 mL    l ; SAN:PS=0:10, PVA sol=48 mL



**Figure 3.4B** Micrographs of emulsion droplets at SAN:PSB ratios of (a) 10:0, (b) 6:4, (c) 4:6, and (d) 0:10 with oil-soluble dye.

a ; SAN:PSB=10:0, PVA sol=8 mL    b ; SAN:PSB=10:0, PVA sol=32 mL    c ; SAN:PSB=10:0, PVA sol=48 mL  
d ; SAN:PSB= 6:4, PVA sol=8 mL    e ; SAN:PSB = 6:4, PVA sol= 32 mL    f ; SAN:PSB = 6:4, PVA sol=48 mL  
g ; SAN:PSB= 4:6, PVA sol=8 mL    h ; SAN:PSB = 4:6, PVA sol= 32 mL    i ; SAN:PSB = 4:6, PVA sol=48 mL  
j ; SAN:PSB=0:10, PVA sol=8 mL    k ; SAN:PSB=0:10, PVA sol= 32 mL    l ; SAN:PSB=0:10, PVA sol=48 mL



**Figure 3.4C** Micrographs of emulsion droplets at SAN:PCM ratios of (a) 10:0, (b) 6:4, (c) 4:6, and (d) 0:10 with oil-soluble dye.

a ; SAN:PCM=10:0, PVA sol=8 mL    b ; SAN:PCM=10:0, PVA sol=32 mL    c ; SAN:PCM=10:0, PVA sol=48 mL  
d ; SAN:PCM= 6:4, PVA sol=8 mL    e ; SAN:PCM = 6:4, PVA sol= 32 mL    f ; SAN:PCM = 6:4, PVA sol=48 mL  
g ; SAN:PCM= 4:6, PVA sol=8 mL    h ; SAN:PCM = 4:6, PVA sol= 32 mL    i ; SAN:PCM = 4:6, PVA sol=48 mL  
j ; SAN:PCM=0:10, PVA sol=8 mL    k ; SAN:PCM=0:10, PVA sol= 32 mL    l ; SAN:PCM=0:10, PVA sol=48 mL

### 3-3-3. 2成分系ポリマー溶液からの粒子生成

W/O エマルジョンに十分な水相を添加することにより、2成分ポリマーを含む O/W エマルジョンへの転相を行い、ポリマーの析出を促し、ポリマー粒子を得た。**Figure 3.5** には、SAN + PS 系の様々な混合比で得られたポリマー粒子の SEM 画像およびそれらの粒度分布を示す。粒度分布は、**Figure 3.2A** および **Figure 3.4A** の O/W エマルジョンの液滴径をよく反映している。SAN 単一成分から得られたポリマー粒子は平均径が  $0.8 \mu\text{m}$  であり、比較的シャープな粒度分布であったが、PS 単一成分から得られたポリマー粒子は、 $1 \mu\text{m}$  以下から  $100 \mu\text{m}$  までの幅広い粒度分布を持っていた。興味深いことに、2成分系ポリマーの粒度分布は、SAN 系と PS 系の分布を重ねた分布にほぼ近い。さらに、数  $\mu\text{m}$  より大きな粒子の割合は PS 成分が増えるとともに増加した。この結果は、SAN と PS がそれぞれ別々の粒子を形成していることを示唆している。すなわち、SAN および PS は転相プロセス中に自発的に分離し、それぞれ **Figure 3.2A** や **Figure 3.4A** の光学画像に観察された小さなエマルジョンと大きなエマルジョンを形成したと思われる。

ここで、SAN と PS が大きさの異なる粒子として生成する理由は定かではないが、MEK に対する溶解性の違いが影響していると考えられる。MEK への溶解性が小さい PS は、水相の添加で形成した W/O エマルジョン液滴の界面で析出し易い。すなわち、PS 成分が自発的に分離する現象が起きていると予想される。さらに水相を添加すると、PS はさらに析出し融合・凝集によって大きな液滴となるのに対して、溶解性の高い SAN は転相によって小さな O/W エマルジョン液滴に内包されると思われる。このような過程を経て、SAN と PS が異なる粒径になったものと考えられる。その結果、SAN および PS 粒子は、対応する W/O エマルジョンから転相乳化を経て別々に析出した。この仮説が正しいとすれば、小さな粒子と大きな粒子の主成分は、それぞれ SAN と PS であり、粒子サイズに基づいて SAN と PS を分離できることになる。

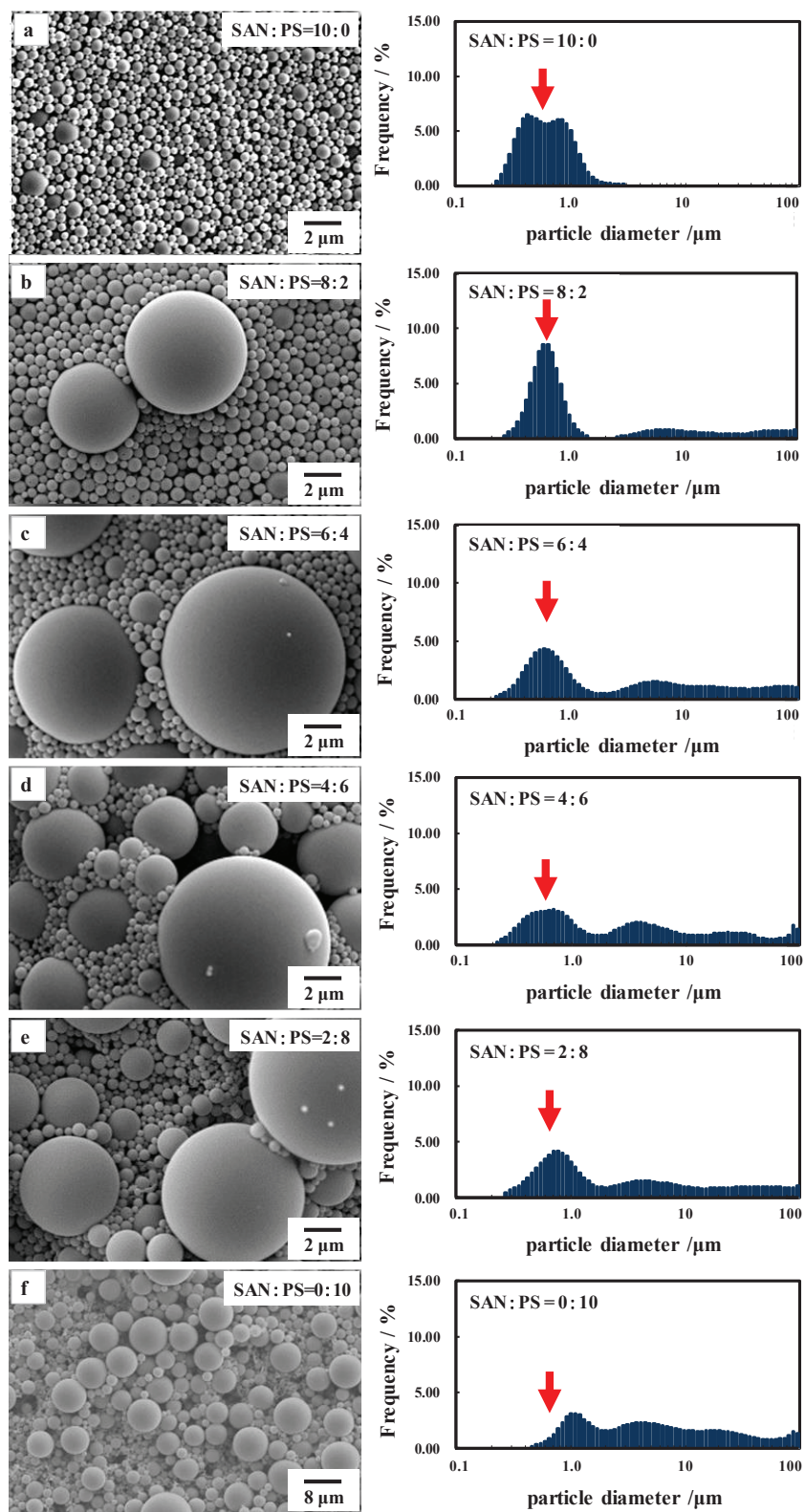
そこで、 $2 \mu\text{m}$  と  $10 \mu\text{m}$  の細孔径を持つメンブランフィルターを用いて、 $2 \mu\text{m}$  未満の粒子と  $10 \mu\text{m}$  より大きな粒子を回収し、FT-IR スペクトルにて成分分析を行った。**Figure 3.6** は、SAN : PS = 6 : 4 の混合比から調製した未処理の粒子と、 $2 \mu\text{m}$  のフィルターを通過した粒子と、 $10 \mu\text{m}$  のフィルター上に残留した粒子の SEM 画像を示す。本章での分離操作では粒子の回収率や分離精度が低く、大きな粒子から小さな粒子の分離が完全ではなかったため、分離プロセスの技術的改善は実用的な面を考慮すると必要であり課題となる。 $10 \mu\text{m}$  のメンブランフィルターを使用して小さな粒子を除去しようとしたが、フィルターの細孔が大きな粒子で詰まっていたため、**Figure 3.6d** に示すように小さな粒

子は完全に除去することができなかった。

SAN + PSB 系 (Figure 3.7) における粒度分布と SAN : PSB モル比との間の関係は、SAN + PS 系と非常に類似していた。SAN + PS 系と同様に、分離操作上、粒子の回収率や分離精度の低さにおいて分離プロセスの技術的改善は課題となるが、SAN + PSB 系で小さな粒子と大きな粒子を分離した結果を Figure 3.8 に示す。

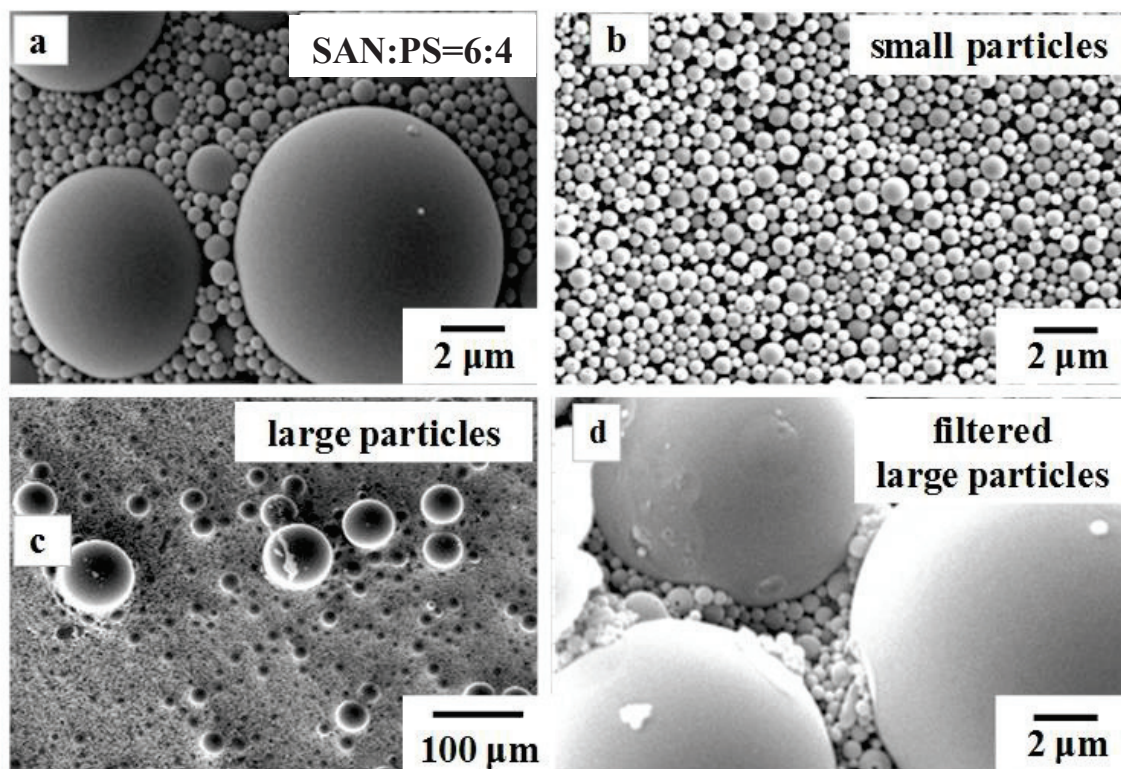
一方、Figure 3.9 に示すように、SAN + PCM 系は顕著に異なる挙動を示した。すなわち、PCM 単一成分の場合、1  $\mu\text{m}$  未満の小さな粒子が生成し大きな粒子は生成しなかったが、2 成分系では極めて大きな粒子を生成した。従来、油相と水相の攪拌プロセスにおいて油相の粘度が低いとエマルションの液滴径が小さくなることはよく知られている。つまり、小径の PCM 粒子の形成は、MEK 中の PCM の高い溶解性から生じる油相の低粘度化によるものであろうと推察できる。MEK は PCM の良溶媒であり、その溶液が低粘度であるため小さい粒子が生成されたと考えられる。一方、非常に大きな粒子を生成した理由は定かではないが、PCM の小さな油滴がオストワルドライプニング[40]によって大きな油滴として生じたためと考えられる。

以上のことより、SAN + PS 系や SAN + PSB 系では粒子径に基づく 2 成分ポリマーブレンドの分離が達成できるが、SAN + PCM 系では十分な精度で分離を達成することができないと考えられる。

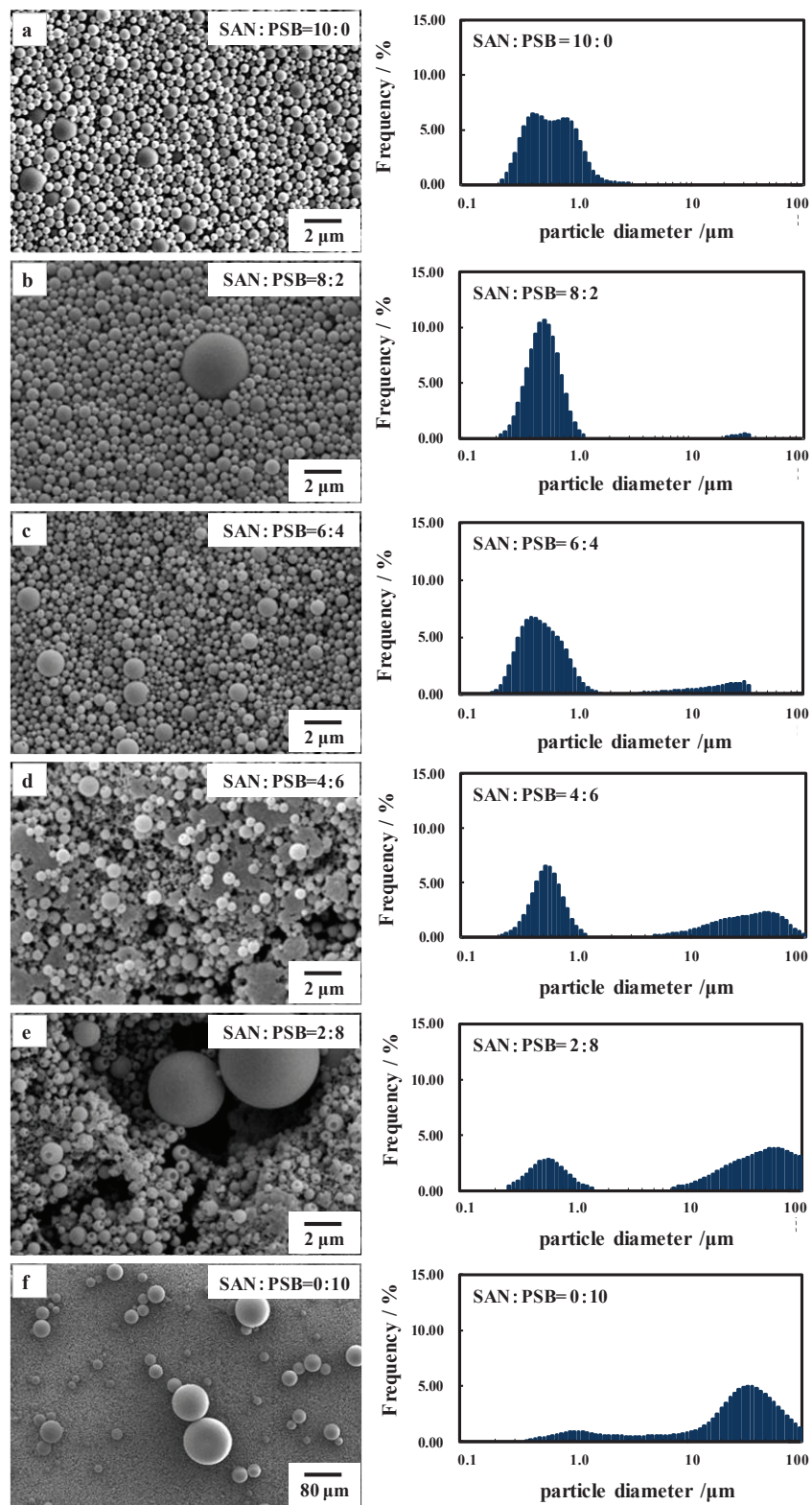


**Figure 3.5** SEM images and size distribution of polymer particles produced at mixture of SAN and PS, SAN : PS ratios of (a) 10:0, (b) 8:2, (c) 6:4, (d) 4:6, (e) 2:8, and (f) 0:10.

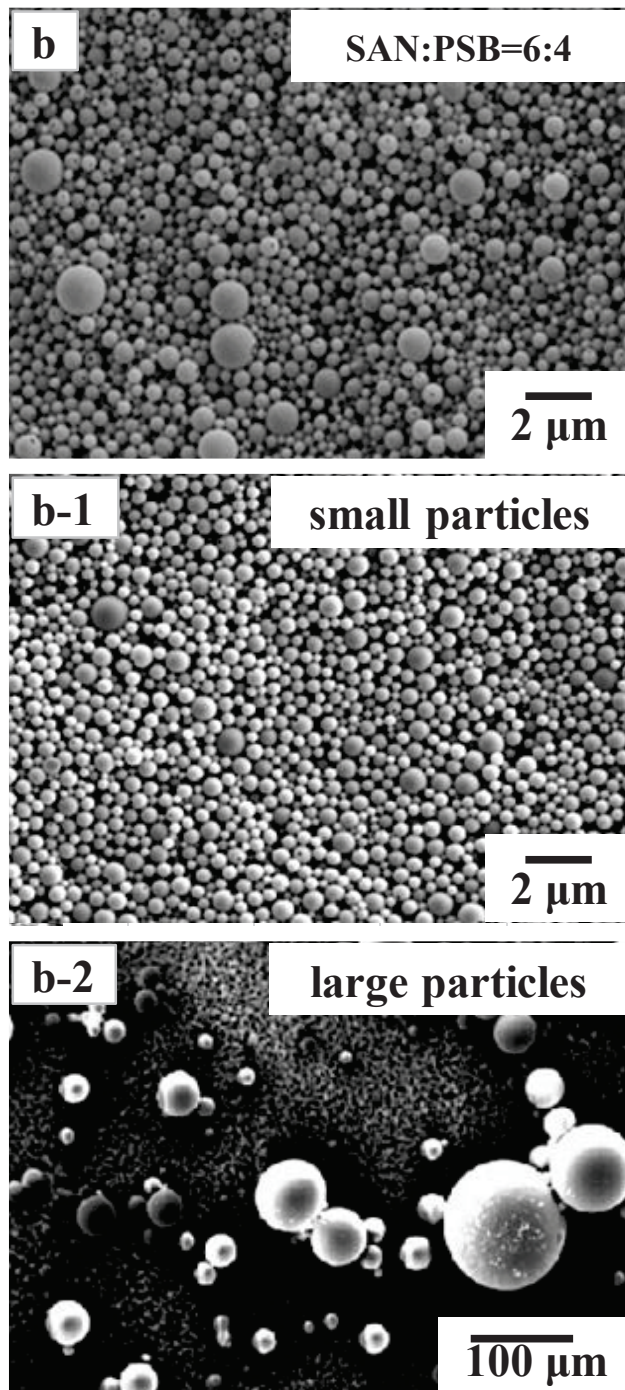




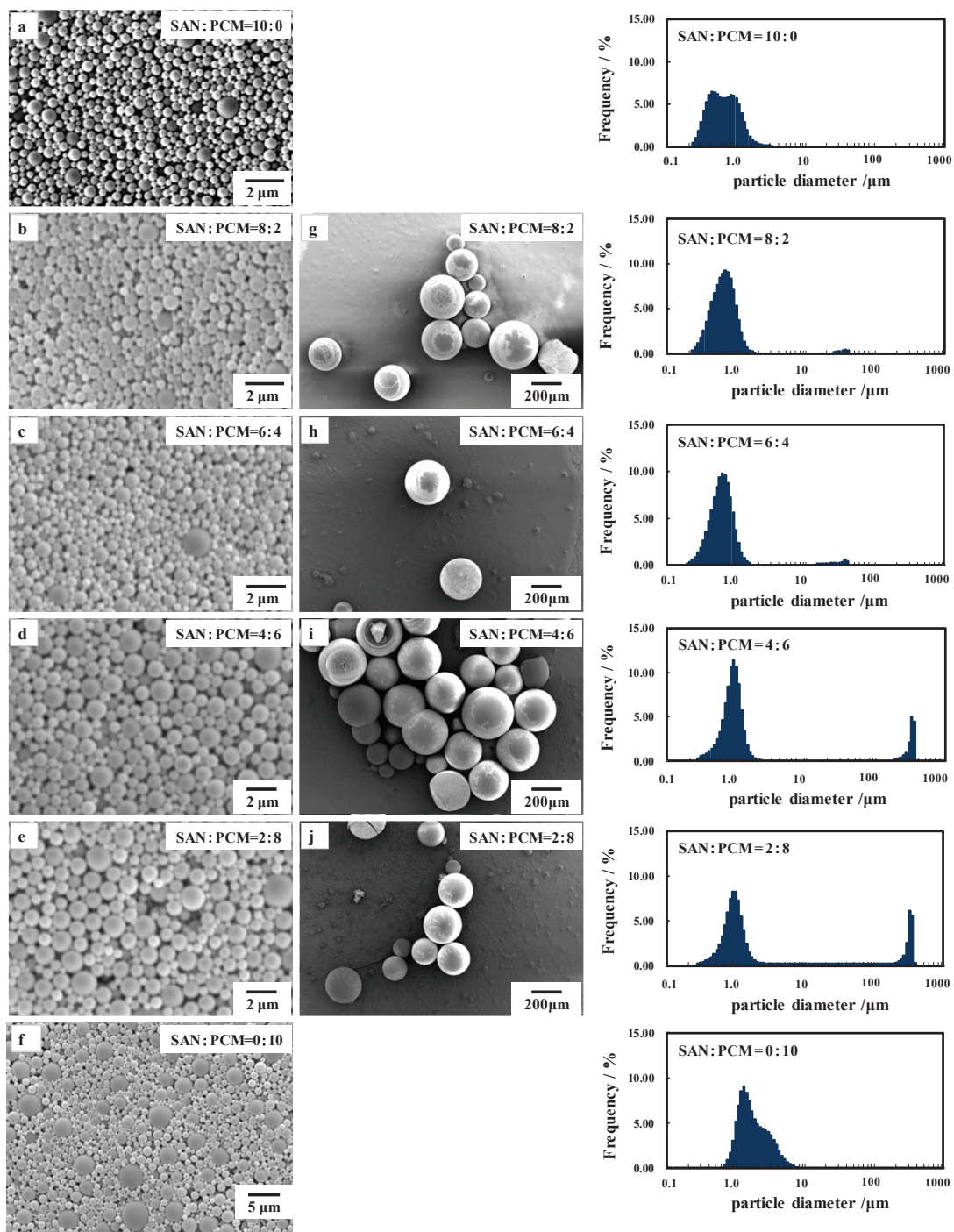
**Figure 3.6** SEM images of large and small particles classified by filtration at SAN:PS ratio of 6:4.



**Figure 3.7** SEM images and size distribution polymer particles produced at mixture of SAN and PSB, SAN:PSB ratios of (a) 10:0, (b) 8:2, (c) 6:4, (d) 4:6, (e) 2:8, and (f) 0:10.



**Figure 3.8** SEM images of large and small particles classified by filtration at SAN:PSB ratios of 6:4.



**Figure 3.9** SEM images and size distribution polymer particles produced at mixture of SAN and PCM, SAN:PCM ratios of (a) 10:0, (b) 8:2, (c) 6:4, (d) 4:6, (e) 2:8, and (f) 0:10.

### 3-3-4. 粒子成分

本章において使用した SAN、PS、PSB、PCM のポリマー4 種について FT-IR スペクトルを測定したところ、**Figure 3.10** となった。PCM 以外、非常に類似した IR スペクトルであった。

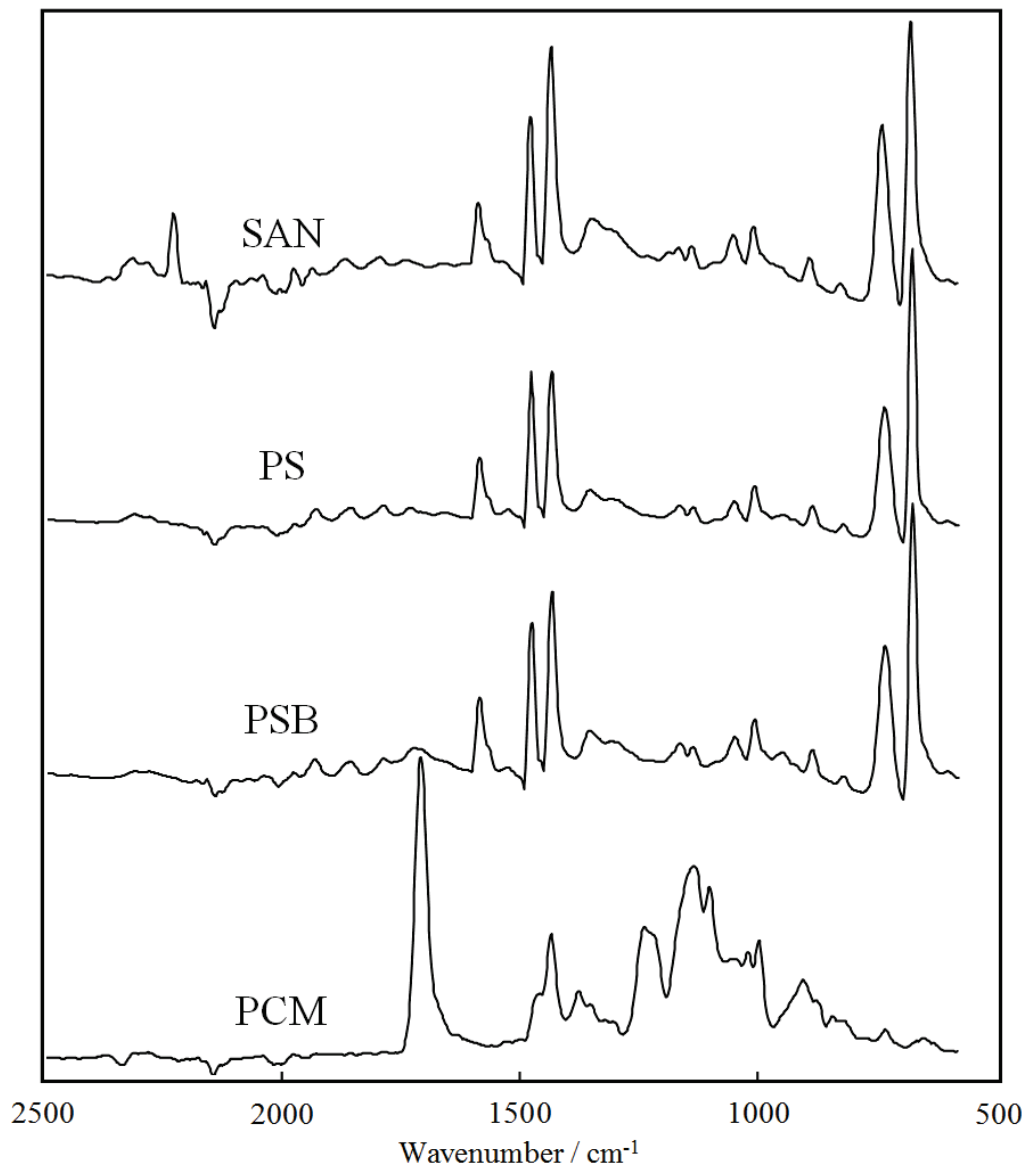
**Figure 3.6** のように SAN + PS 系を 10  $\mu\text{m}$  の孔径のメンブレンフィルターでろ過して残留した粒子と 2  $\mu\text{m}$  の孔径のメンブレンフィルターを通過した粒子の大小 2 種類の粒子を分離した。2  $\mu\text{m}$  未満の粒子の FT-IR スペクトルを測定したところ、**Figure 3.11** を得た。**Figure 3.11** には、SAN : PS = 6 : 4 および 4 : 6 から得られた小さな粒子および大きい粒子の FT-IR スペクトルを元の SAN および PS のスペクトルとともに示している。2235  $\text{cm}^{-1}$  の CN 伸縮振動および  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  のフェニル基の CH 面外角振動をそれぞれポリアクリロニトリルおよび PS の特徴的なバンドとして使用した。ここで、SAN は、PS (75%) とポリアクリロニトリル (25%) とのコポリマーからなる。CN 伸縮バンドの相対強度は、小さな粒子のスペクトルでは高かったが、大きな粒子では小さかった。これは、大きな粒子が PS の成分リッチであることを示している。小さな粒径および大きな粒径のポリマー粒子の定量的な組成量を得るために、SAN : PS の関数として CH 面外角振動 ( $I_{700}$ ) に対する CN 伸縮振動 ( $I_{2235}$ ) のバンド強度比を測定した。その強度比 ( $I_{2235} / I_{700}$ ) は SAN 含有量と線形関係を示すことを **Figure 3.14** に見出した。ここで得られた FT-IR スペクトルおよび検量線から小さな粒子や大きな粒子として推定されたポリマー含有量を **Table 3.1** に要約した。SAN および PS の初期混合比にかかわらず、小さな粒子や大きな粒子に成分が偏る傾向があった。小さな粒子含有量は  $\sim 85\%$  である。一方、大きな粒子含有量は 30% 以下であった。

同様に SAN + PSB 系を行った結果、**Figure 3.12** であった。特徴的なバンドも SAN + PS 系と同じであり、CN 伸縮バンドの相対強度は、小さな粒子のスペクトルでは高かったが、大きな粒子では SAN + PS 系ほど小さくなかった。10  $\mu\text{m}$  のフィルターに残留した大きな PSB 粒子に小さな SAN 粒子成分が多めに残留してしまったと思われる。強度比 ( $I_{2235} / I_{700}$ ) から得た SAN + PSB の検量線 (**Figure 3.14**) を利用したところ、大きな粒子は SAN の分離が不十分である結果を得たが、小さな粒子は PSB からの SAN の分離が十分に達成していることを示していた。

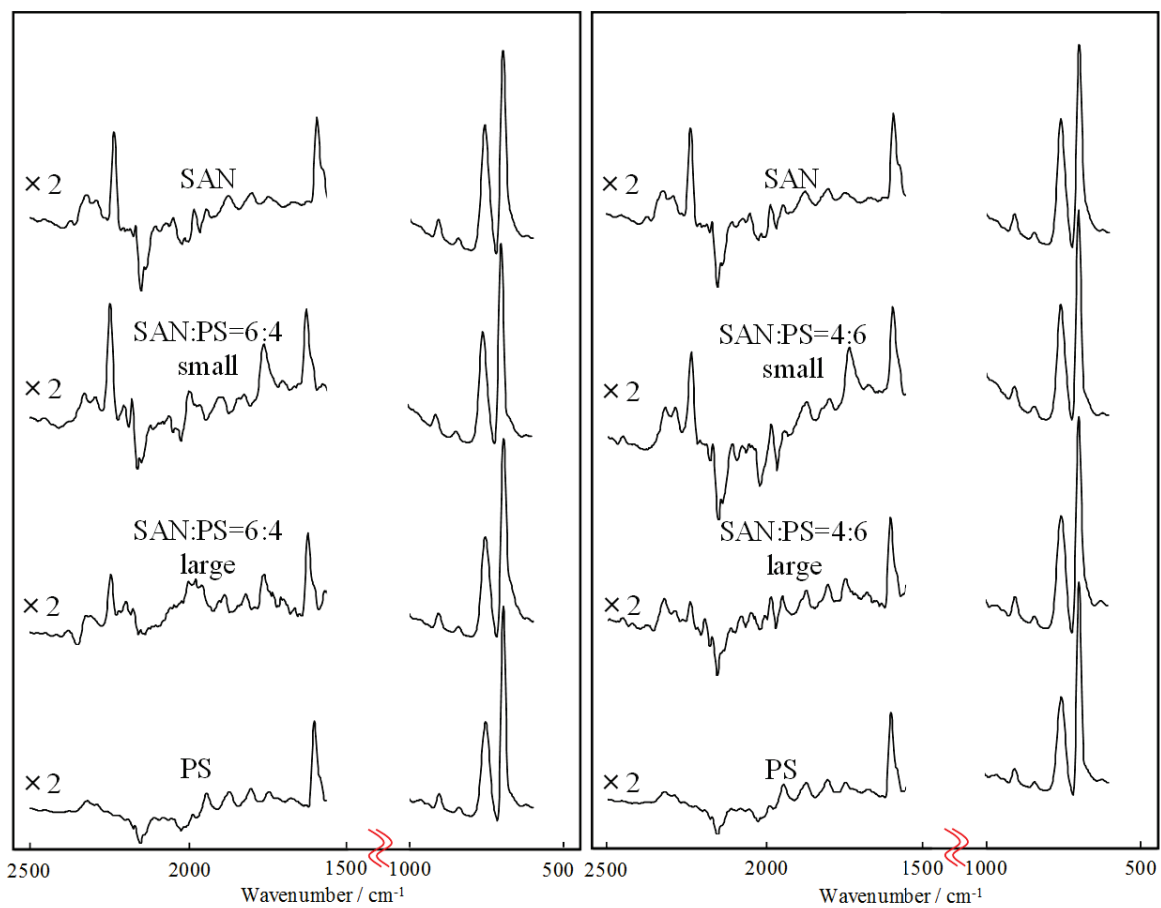
さらに SAN + PCM 系を行った結果は、**Figure 3.13** に示した。1720  $\text{cm}^{-1}$  のエステル基の C = O 伸縮振動と 700  $\text{cm}^{-1}$  あたりのフェニル基の CH 面外角振動をそれぞれ PCM および SAN の特徴的なバンドとして使用した。SAN + PS 系や SAN + PSB 系と傾向が異

なり、スペクトルの相対強度は、どちらもはっきりしないものであった。PCM にはフェニル基も CN 基も含まれていないため、強度比 ( $I_{1720} / I_{700}$ ) を使用した。そこで得た検量線 (**Figure 3.14**) を利用したところ、小さな粒子および大きな粒子の両方の分離や収率が非常に低かった。

**Table 3.1** の結果をまとめると、PCM から SAN の分離は最悪であり、本章の 2 成分ポリマーブレンドにおいて 2  $\mu\text{m}$  未満の粒子の SAN 含有量は、 $\text{PSB} > \text{PS} > \text{PCM}$  の順になっていた。**Figure 3.5~3.9** のように、PS および PSB 単一系の粒子の粒度分布は SAN 粒子の粒度分布と全く異なっていたが、PCM の粒度分布は SAN の粒度分布とかなり重なり、PCM も SAN 粒子と同様に粒子形成において小粒径化し易いことを示していた。この粒度分布の重なりは、小さな粒子中の SAN と PCM との間の分離精度や収率を低下させてしまう可能性がある。さらに、PSB 単一系の粒度分布で 2  $\mu\text{m}$  未満の小さな粒子の割合が非常に低いことから小さな粒子中の SAN 含有量の順序は、 $\text{PSB} > \text{PS}$  である可能性が高い。PS (**Figure 3.5f**) および PSB (**Figure 3.7f**) の粒度分布で、2  $\mu\text{m}$  未満の割合はそれぞれ約 30% および 10% であった。一方、全ての 2 成分ポリマーブレンド系では大きな粒子における分離効率は低かった。その理由の 1 つは、大きな粒子からの小さな粒子の不完全な分離や除去であった。今後、**Figure 3.6d** に示すようにさらなる調査が必要となると考えられる。

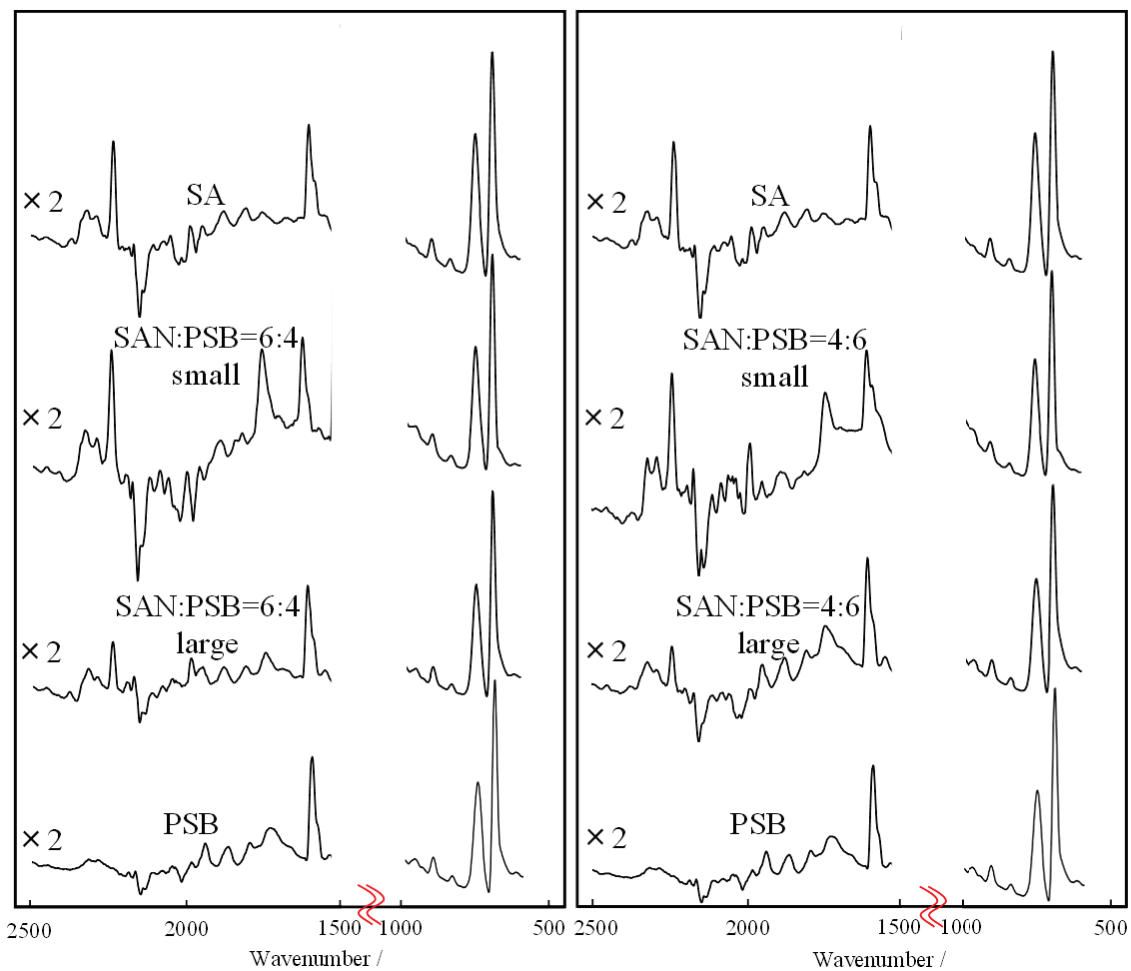


**Figure 3.10** IR chart of SAN, PS, PSB and PCM particles.

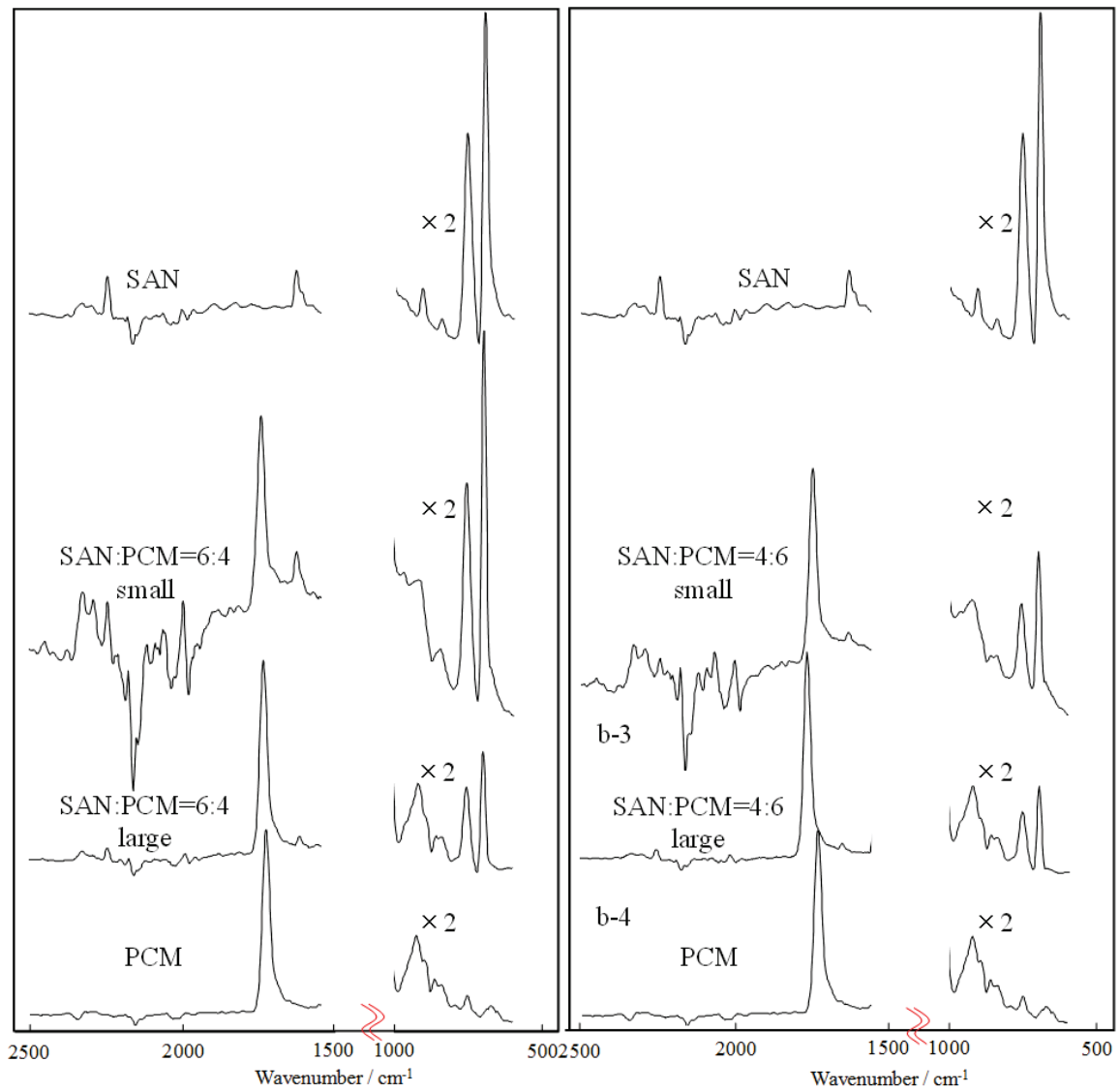


**Figure 3.11** IR chart of large and small particles classified by filtration at SAN:PS ratios of 6:4 and 4:6.

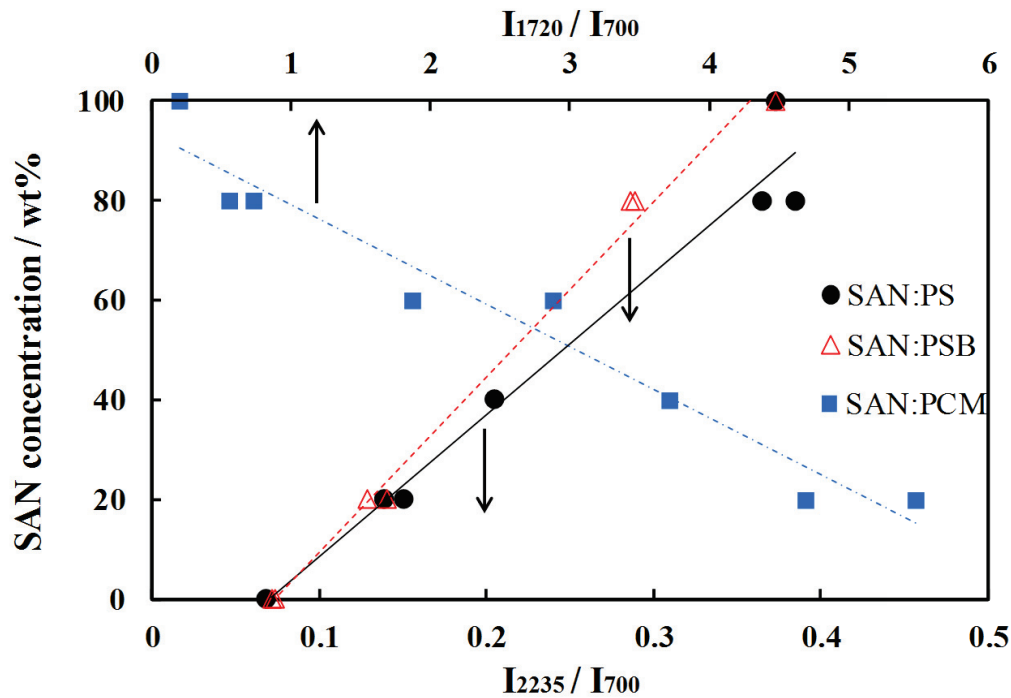




**Figure 3.12** IR chart of large and small particles classified by filtration at SAN:PSB ratios of 6:4 and 4:6.



**Figure 3.13** IR chart of large and small particles classified by filtration at SAN:PCM ratios of 6:4 and 4:6.



**Figure 3.14** Calibration curve of SAN concentration in mixtures of SAN and PS, SAN and PSB, SAN and PCM against intensity ratio of I<sub>2235</sub> or I<sub>1720</sub> to I<sub>700</sub>.

**Table 3.1** IR absorbance intensity and estimated amount of polymer component separated by filtration, S: small particle, L:large particle.

Polymer mixing ratio				particle size	Intensity			Intensity ratio		Estimated polymer components / %			
SAN	PS	PSB	PCM		I <sub>2235</sub>	I <sub>1720</sub>	I <sub>700</sub>	I <sub>2235</sub> / I <sub>700</sub>	I <sub>1720</sub> / I <sub>700</sub>	SAN	PS	PSB	PCM
6	4			S	0.028	0.017	0.073	0.380		88	12		
6	4			L	0.016	0.012	0.090	0.176		30	70		
4	6			S	0.022	0.019	0.060	0.361		83	17		
4	6			L	0.009	0.011	0.056	0.162		26	74		
6		4		S	0.031	0.028	0.067	0.468		100		0	
6		4		L	0.017	0.013	0.091	0.186		40		60	
4		6		S	0.019	0.016	0.045	0.429		100		0	
4		6		L	0.018	0.021	0.089	0.203		46		54	
6			4	S	0.016	0.032	0.027		1.168	77			23
6			4	L	0.016	0.129	0.053		2.450	59			41
4			6	S	0.013	0.035	0.018		1.983	65			35
4			6	L	0.021	0.220	0.056		3.962	37			63

### 3-4. 結論

本章では、ポリマーブレンドをそれぞれ元のポリマーに分離回収するために、SAN と PS、SAN と PSB、SAN と PCM の 2 成分ポリマーブレンド系の W/O エマルション転相によって大きさの異なる粒子を形成させた。その結果、SAN および PCM 単一系で 1  $\mu\text{m}$  未満の小さな粒子を生成したが、PS および PSB 単一系で幅広い粒度分布を持つ大きな粒子を生成していた。2 成分ポリマーブレンド系 SAN + PS および SAN + PSB の粒度分布は、単一ポリマーの粒度分布を重ね合わせたものに類似していた。

2 成分ポリマーブレンド系から生成された 2  $\mu\text{m}$  未満の小さな粒子および 10  $\mu\text{m}$  を超える大きな粒子の FT-IR 分析では、小さな粒子が主に SAN を含み、大きな粒子が PS または PSB で濃縮されたことを明確にした。

一方、2 成分ポリマーブレンド系 SAN + PCM の小さな粒子および大きな粒子は、SAN および PCM の両方が本質的に 2  $\mu\text{m}$  未満の小さな粒子しか生成しないので、SAN および PCM のそれぞれの濃縮がより低いレベルであったことを明らかにした。したがって、転相法は、この粒子合成時のポリマーの混合条件やメンブランフィルターの条件を駆使することによって、全く異なる粒度分布を持つ 2 成分ポリマーブレンド系に適用される場合に限り、元の単一ポリマー成分を考慮することで粒子径の差に基づき、2 成分ポリマーブレンド系における分離の可能性を見出すことができる。また、改良の余地はあるが、有機溶媒を最適化し、粒径の差に基づいて分離方法を改善することにより、分離可能なポリマーの数および分離収率が大幅に改善されることが期待される。今後、この操作を発展させることで、工業的に自動車部品、電子部品、文具部品等の各種プラスチックの高精度なリサイクルが可能となる。

### 3-5. References

1. J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior, *Phil. Trans. R. Soc.* **B 364** (2009) 2115–2126.
2. A. L. Andrady, M. A. Neal, *Phil. Trans. R. Soc.* **B 364** (2009) 1977–1984.
3. R. C. Thompson, S. H. Swan, C. J. Moore, F. S. vom Saal, *Phil. Trans. R. Soc.* **B 364** (2009) 1973–1976.
4. L. Zhan, Z. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **48** (2014) 14092–14102.
5. M. Nourreddine, *J. Hazard. Mater.* **139** (2007) 481–490.
6. P. H. Shipway, J. P. D. Bromley, D. P. Weston, *Wear.* **263** (2007) 309–317.
7. C. Muhammad, J. A. Onwudili, P. T. Williams, *Energy Fuels.* **29** (2015) 2601–2609.
8. S. M. Alston, J. C. Arnold, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011) 9386–9392.
9. J. Oehlmann, U. S. Oehlmann, W. Kloas, O. Jagnytsch, I. Lutz, K. O. Kusk, L. Wollenberger, E. M. Santos, G. C. Paull, K. J. W. V. Look, C. R. Tyler, *Phil. Trans. R. Soc.* **B 364** (2009) 2047–2062.
10. P. G. Ryan, C. J. Moore, J. A. v. Franeker, C. L. Moloney, *Phil. Trans. R. Soc.* **B 364** (2009) 1999–2012.
11. R. C. Thompson, C. J. Moore, F. S. v. Saal, S. H. Swan, *Phil. Trans. R. Soc.* **B 364** (2009) 2153–2166.
12. C.-q. Wang, H. Wang, J.-g. Fu, Y.-n. Liu, *Waste Manage.* **41** (2015) 28–38.
13. S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manage.* **29** (2009) 2625–2643.
14. A. Buekens, X. Zhou, *J Mater. Cycles Waste Manage.* **16** (2014) 398–414.
15. P. T. Williams, R. Bagri, *Int. J. Energy Res.* **28** (2004) 31–44.
16. B. Basdere, G. Seliger, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 5354–5362.
17. Y. Kodera, Y. Ishihara, *Energy & Fuels.* **20** (2006) 155–158.
18. J. B. Dahmus, T. G. Gutowski, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 7543–7550.
19. L. Zhou, Z. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 4713–4724.
20. S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, I. M. Inuwa, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **50** (2015) 1167–1180.
21. J. Johnson, E. M. Harper, R. Lifset, T. E. Graedel, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 1759–1765.
22. 長井 寿, *高分子材料のリサイクル*. (1996).
23. T. Noguchi, M. Miyashita, Y. Inagaki, H. Watanabe, *Package. Technol. Sci.* **11** (1998)

19-27.

24. M. Tanaka, Y. Taguchi, Y. Iguchi, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. **24** (1998) 509-511.
25. Y. Taguchi, M. Tanaka, *J. Chem. Eng. Japan*. **34** (2001) 1177-1181.
26. Y. Akutsu, Y. Taguchi, M. Tanaka, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. **28** (2002) 569-574.
27. D. Paszun, T. Szychaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1373-1383.
28. R. W. J. Westerhout, J. A. M. Kuipers, W. P. M. v. Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 841-847.
29. C. Eswaraiyah, T. Kavitha, S. Vidyasagar, S.S. Narayanan, *Chem. Eng. Process.* **47** (2008) 565-576.
30. Y. J. Park, D. J. Fray, *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 1152-1158.
31. M. Xue, J. Li, Z. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 2661-2667.
32. I. S. Arvanitoyannis, L. A. Bosnea, *J. Food Rev. Int.* **17** (2001) 291-346.
33. J. Drelich, T. Payne, J. H. Kim, J. D. Miller, R. Kobler, S. Christiansen, *Polym. Eng. Sci.* **38** (1998) 1378-1386.
34. S. Zhang, E. Forssberg, *Waste Manage. Res.* **16** (1998) 119-128.
35. S. Ichikawa, Y. Imura, T. Kawai, *J. Oleo Sci.* **66** (2017) 269-277.
36. S. Ichikawa, T. Kawai, *Colloids Surf. A*, **532** (2017) 570-577.
37. Y. Hamada, *Journal of The Open University of Japan*. **29** (2011) 69-80
38. Shimadzu Co., *SHIMADZU FTIR Talk Letter*, **24** (2015) 1-8.
39. 村松圭介, 棚橋伸仁, 船越吾郎, *あいち産業科学技術総合センター研究報告* (2016) 12-13.
40. T. Suzuki, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* **44** (2010) 103-117.