セミケミカルリサイクルによる廃ポリマーと固体粉末との複合体粒子の生成[†]

田中真人・田口佳成・井口良之

新潟大学工学部 化学システム工学科, 950-2181 新潟市五十嵐 2-8050

セミケミカルリサイクルを利用して廃ポリマーとマグネタイト粉末との複合体粒子の調製を試みた。

実験では、廃ポリマーとしてポリスチレンが、溶媒としてジクロロメタンが、また、固体粉末としてマグネタイトがそれぞれ採用された。この溶液が分散相として連続水相中で微小滴化された。

低い攪拌速度と溶媒除去温度では、良好な被覆型複合体粒子が生成された。一方、攪拌速度と溶媒除去温度が高くなると、分散系は不安定になり、複合体粒子は生成されなかった。

緒 言

著者らはこれまでに、親和性の度合いを適切に調節した固体粉末が液液界面に付着する性質を利用して、懸濁重合法によりポリマーと無機粉末との複合体粒子を調製してきた (Tanaka *et al.*, 1989; Tanaka *et al.*, 1990; Tanaka *et al.*, 1992; Tanaka *et al.*, 1996)。すなわち、懸濁重合系にマグネタイト、二酸化チタン、酸化スズ、等の固体粉末を添加し、固体粉末が被覆したモノマー滴を調製してから重合を実施すると、最終的に固体粉末により均一に被覆されたポリマー粒子が生成される。懸濁重合では、固体粉末で均一に被覆された状態で、モノマー液滴相、ポリマー液滴相、固体ポリマー粒子と相変化する。このような相変化は、ポリマーのリサイクル法の一つであるセミケミカルリサイクル工程 (Nagai, 1996) においても出現させることができる。

すなわち、廃ポリマーを溶解した油相と水相からなる O/W 分散系を生成した後に、油相の溶媒を除去することにより、油滴相、ポリマー濃縮相、固体ポリマー相、と変化する。したがって、適切に表面処理した固体粉末を添加してから溶媒を除去することにより、被覆型複合体粒子が生成されるものと考えられる。

このような方法で複合体粒子を生成することができれば、廃ポリマーを利用した各種の機能性微粒子の製造という新規なリサイクル法として大いに期待されるであろう。

本研究の目的は、セミケミカルリサイクル法を利用してポリマーと固体粉末との複合体粒子を調製することの可能性を検討することである。

1. 実 験

1.1 実験方法

モデル廃ポリマーとして、バルク重合で合成されたポリスチレンペレット (PS) を使用し、この PS の一定量をジクロロメタンの所定量に溶解して分散相とした。一方、一定量のイオン交換水に所定量の固体微粉末を添加して連続水相とした。そして、20°C の温度で、所定の攪拌速度の攪拌下で分散相を連続水相に注入し、20 分間攪拌を継続することにより O/W 分散系を調製した。その後、O/W 分散系を維持したまま所定の温度下で溶媒トラップ装置により、分散液滴のジクロロメタンを除去した。そして、3 時間経過した後に生成物を取りだし、複合体粒子の生成状態、粒径分

布、固体粉末の付着状態、等について評価した。なお、3 時間で溶媒はほぼ除去されることをガスクロマトグラフで確認した。このような操作を、溶媒除去温度と攪拌速度を変えて実施した。なお、使用した攪拌槽は内径 8×10^{-2} m (容量 5×10^{-4} m³) のセパブルフラスコであり、前報 (Tanaka, 1996) と同じように、槽壁に 4 枚のアルミニウム製の邪魔板を取り付けた。また、攪拌翼は、翼径 5×10^{-2} m の 6 枚羽根ディスクタービンであり、液深の 1/2 に位置した。

1.2 実験条件

本実験で採用した条件は以下のようである。

溶媒	: ジクロロメタン (体積 3.0×10^{-5} m ³)
ポリスチレンペレット	: 4×10^{-3} kg (10 wt%-分散相)
連続相体積	: イオン交換水 (体積 4.5×10^{-4} m ³)
固体微粉末	: マグネタイト (平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$)
粉末添加量	: 3.1 kg m^{-3} (全体積 4.8×10^{-4} m ³)
溶媒除去温度	: $T = 20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}$
攪拌速度	: $N_r = 3.33, 5.0, 6.7, 10 \text{ s}^{-1}$

1.3 複合体粒子の特性評価

1.3.1 粒径分布および平均粒径 複合体粒子の電子顕微鏡写真を撮り、前報 (Tanaka, 1996) と同様にこの写真より約 100 個の粒径を測定し、粒径分布と平均粒径を求めた。なお、平均粒径は Sauter 径である。

1.3.2 付着量測定 ポリマー粒子表面に付着した固体粉末は、前報 (Tanaka, 1996) と同じ方法により測定した。すなわち、複合体粒子の一定量をトルエンに添加して完全に溶解し、固体粉末を分散させる。この固体粉末を濾紙により分離した後で新鮮なトルエンで 2 回洗浄し、乾燥後秤量した。

そして、付着粉末量と複合体粒子重量との比を付着率と定義した。

1.3.3 複合体粒子の形態と固体粉末の付着状態の観察 複合体粒子の全体、断面、表面をそれぞれを走査型電子顕微鏡により写真撮影し、これより観察および評価した。

2. 結果および考察

Table 1 に、本実験条件下において複合体粒子が生成された場合 (○で表示)、生成されたものの一部集塊した場合 (△で表示)、集塊し生成されない場合 (×で表示) をそれぞれ示した。なお、表には平均粒径 d_p と偏動係数 CV の値も併せて示した。低い攪拌速度領域 ($N_r = 3.3 - 5.0 \text{ s}^{-1}$) と溶媒除去温度領域 ($T = 20 - 30^\circ\text{C}$) の場合には、良好な被覆型複合体粒子が生成された。しか

[†] 1997 年 9 月 18 日受理

化学工学会第 62 回年会 (小金井, 1997 年 3 月) にて発表

Table 1 Results of preparation

N_r [s ⁻¹]	T [°C]	20	30	40	50
3.3	$d_p \times 10^4$ [m]	4.5	4.0	5.3	—
	CV	0.36	0.32	0.50	—
		○	○	△	×
5.0	$d_p \times 10^4$ [m]	4.0	3.3	4.7	—
	CV	0.35	0.30	0.47	—
		○	○	△	×
6.7	$d_p \times 10^4$ [m]	3.7	4.6	—	—
	CV	0.37	0.50	—	—
		○	△	×	×
10.0	$d_p \times 10^4$ [m]	—	—	—	—
	CV	—	—	—	—
		×	×	×	×

(a)

(b)

(c)

Fig. 1 SEM photographs of composite particle
($N_r = 3.3 \text{ s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$)
(a) particle, (b) surface, (c) cross section

し、攪拌速度が速かったり、あるいは溶媒除去温度が高くなると、複合粒子は生成されるものの一部集塊するようになった。そして、速い攪拌速度 ($N_r = 10 \text{ s}^{-1}$) や高い溶媒除去温度 ($T = 50^\circ\text{C}$) では、分散系是集塊し複合粒子は生成されなかった。

Fig. 1 に、良好な被覆型複合粒子が生成された条件、すなわち、攪拌速度 $N_r = 3.3 \text{ s}^{-1}$ 、溶媒除去温度 $T = 20^\circ\text{C}$ なる条件で生成された複合粒子の SEM 写真を示した。複合粒子はほぼ球形であること (Fig. 1 a)、粒子表面にはマグネタイト粉末が密に被覆

(a)

(b)

(c)

Fig. 2 SEM photographs of composite particle
($N_r = 5.0 \text{ s}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$)
(a) particle, (b) surface, (c) cross section

していること (Fig. 1 b) が分かる。

Fig. 2 に、被覆型複合粒子は生成されるものの一部集塊した条件、すなわち、攪拌速度 $N_r = 5.0 \text{ s}^{-1}$ 、溶媒除去温度 $T = 40^\circ\text{C}$ なる条件で生成した複合粒子の SEM 写真を示した。複合粒子はほぼ球形であり (Fig. 2 a)、粒子表面にはマグネタイト粉末が密に被覆しているものの (Fig. 2 b) 粒子内部には空洞が多数存在している (Fig. 2 c) ことが分かる。

これらの結果から、被覆型複合粒子の生成に及ぼす攪拌速度と溶媒除去温度の影響については以下のようなことが考えられる。まず、一定の固体粉末添加量の下では、攪拌速度によって初期液滴径が決まる。そして、攪拌速度を増していくと、液滴径は小さくなり単位体積当たりの界面積は増加する。したがって、単位界面積当たりの固体粉末の付着量は減少することになるが、分散安定性を維持できる付着量であれば液滴間合一が抑制され、結果として粒径は小さくなる。これと同じ現象は、溶媒除去温度の増加による界面張力の低下によっても現れるものと思われる。Table 1 における攪拌速度と溶媒除去温度の増加による粒径の減少に対して、このように考察した (Tanaka *et al.*, 1989; Tanaka *et al.*, 1996; Taguchi *et al.*, 1997)。

一方、溶媒除去温度が高くなり、溶媒の蒸発が速くなるにつれて界面攪乱や界面突沸が起きようになる (Davies *et al.*, 1963)。このような激しい界面現象に伴い、液滴表面に付着していた固体粉末の離脱が起きようになり、結果として分散系は不安定となるために合一や集塊が活発になるものと考えられる。このことは、Fig. 3 に示したように、一部集塊が起った条件で生成された複合

Fig. 3 Dependence of weight fraction of adhered powder on impeller speed

体粒子の付着率が低くなっていることから推察される。

いずれにしても、攪拌速度、溶媒除去温度(蒸発速度)、粉末添加量、の三者が、被覆型複合体粒子の生成や粒径を支配していることは明らかであることから、これらの定量的な相互依存性を検討することが必要であろう。

結 言

廃ポリマーを適切な溶媒に溶解した後で、ポリマーを析出させて再利用するセミケミカルリサイクル法を利用して固体粉末とポリマーとの被覆型複合体粒子の調製の可能性について検討した。その結果、ポリマーを溶解した油相と水相からなる O/W 分散系の安定性を支配する因子、すなわち、攪拌速度と溶媒除去温度が低い領域で良好な被覆型複合体粒子が生成されることが分かった。

Preparation of Composite Particles Composed of Waste Polymer and Solid Powder Using Semi-Chemical Recycle Method

MASATO TANAKA, YOSHINARI TAGUCHI and YOSHIYUKI IGUCHI

Department of Chemical Engineering, Niigata University, Niigata 950-2181

Key words: mixing, composite particles, semi chemical recycle, functional material, liquid liquid dispersion.

It is investigated whether composite particles composed of waste polymer and solid powder are able to be prepared by using a semi-chemical recycle method.

In the experiment, polystyrene pellets as waste polymer, dichloromethane as the solvent and magnetite as the solid powder are adopted. This solution of the dispersed phase was dispersed into fine droplets in the continuous water phase.

In the case of the lower impeller speed and the lower temperature for removing the solvent, composite particles coated with solid powder can be prepared. However, with increasing impeller speed and temperature, the dispersion became unstable and then the composite particles can not be prepared.

Nomenclature

CV	=deviation coefficient	[—]
d_p	=mean particle diameter	[m]
F	=fractional weight of adhered magnetite	[—]
N_r	=impeller speed	[s ⁻¹]
T	=temperature	[degree]

Literature cited

- Davies, J. T. and E. K. Rideal; *Interfacial Phenomena*, p. 359-361, Academic Press, London, England (1963)
- Nagai, S.; *Recycle of Polymeric Material*, p. 138-139, Kagaku Kogyo Nippo Shya, Tokyo, Japan (1996)
- Tanaka, M. and K. Hayashi; "Preparation of Polystyrene Particles Coated with Ferrite Powder by Suspension Polymerization," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 1144-1151 (1989)
- Tanaka, M. and K. Hayashi; "Preparation of Polystyrene Particles with Carbon Black Covered Uniformly with Ferrite Powder by Suspension Polymerization," *Japan Society of Colour Material*, **63**, 321-329 (1990)
- Tanaka, M., A. Saito, K. Hosogai and I. Kimura; "Preparation of Fine Polymer Particles Coated Uniformly with Magnetite Powder by Suspension Polymerization," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 330-337 (1992)
- Tanaka, M., S. Iida and N. Saito; "Effect of Method for Adding Magnetite in Preparation of Composite Particles by Suspension Polymerization," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 1384-1390 (1996)
- Taguchi, Y. and M. Tanaka; "Effect of Forward-Reverse Mixing Method on Particle Size Distribution in Suspension Polymerization of Styrene," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **23**, 230-236 (1997)