

(ソニー・中央研究所 環境研究センター*1、材料解析センター*2)

いながきやすひと　くろみや みゆき　のぐち　つとむ　わたなべ はるお　かわて やすとし　いしかわ きみこ

○稲垣靖史*1・黒宮美幸*1・野口 勉*1・渡辺春夫*1・川手靖俊*2・石川公子*2

1. 緒言

ポリスチレン (PS) やABS樹脂は家電製品の分野において各種製品の筐体や部品、緩衝材等として多用されているが、その殆どがリサイクルされていない。これは、これらの樹脂が安価であることや、熔融再成形時に品質が劣化し易いこと等によるコスト面や品質面の問題でリサイクルを大いに難しくしていると言える。

我々は、家電製品に多用されているこのPSやABS樹脂に着目し、これらを化学的に処理することで元の材料より付加価値の高い材料(機能性材料)に転換する再資源化技術の検討を進めてきた。その結果、これら廃材を水処理用高分子凝集剤¹⁾や吸水性樹脂²⁾、イオン吸着性樹脂³⁾等の各種機能性材料に改質することに成功した。本件では、これら再資源化技術について紹介する。

2. 実験方法

2-1-1) ポリスチレン系樹脂廃材の改質

ポリスチレン系廃材粉末物を、有機溶媒中で所定量のルイス塩基⁴⁾とスルホン化剤とで反応を行った。次に水酸化ナトリウム水溶液で中和を行い、その後、加熱により溶媒を留去することにより、ポリスチレンスルホン酸ソーダ (SPS) 水溶液を得た。この際、廃材中に含まれる着色剤等の添加剤の介在は特に反応を阻害することはなかった。得られたSPSのスルホン化率は70モル%以上 (FT-NMR及びバイオウの元素分析より定量) で、重量平均分子量は、原料廃材の約2倍の50万 (GPC測定値) であった。

2-1-2) SPSの凝集効果の確認

前述のSPSを所定濃度のカオリン懸濁液に添加し沈降管にて沈降速度を測定した。凝集後の上澄み液の濁度は、透過光測定方式の濁度計で静置3分後に測定した。

2-2-1) ABS樹脂廃材の改質

ABS樹脂廃材として8mmカセットテープのシェル材を粉碎した後、熱濃硫酸に浸漬→水洗→乾燥を行うことで黒色の粉体を得た。硫黄の元素分析及とび赤外吸収スペクトルの測定により、スチレン部とブタジエン部はスルホン化され、アクリロニトリル部は加水分解されていることが推定された。

2-2-2) ABS改質物の吸水効果の測定

前述のABS改質物を、純水(DIW)、1%NaCl水溶液、人工尿[水:97.09、尿素:1.94、NaCl:0.80、MgSO₄:0.11、CaCl₂:0.06重量%]、1%CaCl₂水溶液の各水溶液に添加し30分間浸漬させた。比較

のために市販の高吸水性樹脂[グラフト型(a)及び架橋型(b)ポリアクリル酸塩]についても同様な処理を行った。なお、吸水倍率は(吸水後の重量/吸水前の重量)により算出した。

2-2-3) 市販の金属標準水溶液をイオン交換水で希釈して得られた50ppmの金属イオン濃度の水溶液50mlに、ABS改質物もしくは市販のイオン交換樹脂(スルホン酸タイプ:前処理済み)を0.5g添加して所定時間攪拌を行い、ろ過後得られた水溶液中の金属濃度をICP-AES法にて測定した。金属吸着率(%)は{(初期金属濃度-所定時間後の金属濃度)/初期金属濃度}×100により算出した。

3. 結果及び考察

3-1) ポリスチレン系廃材の改質による再資源化

試薬PSや発泡スチロール廃材はもとより、着色材やゴム成分を含む廃材(VHSカセット材、TVハウジング)も水溶性のSPSに改質出来た。更に、この改質物はカオリン懸濁液に対して凝集効果を有することが確認された。また市販の高分子凝集剤であるポリアクリルアミド部分加水分解物(PAA;分子量約1,000万、加水分解率約20モル%)と比較したところ、沈降速度ではやや劣るものの、凝集後の上澄み液の濁度でSPSが優れた特性を示した(Fig.1)。更にFig.2に示したように、SPSとPAAとを併用することで沈降速度と濁度の両面が改善されることが判った。なお、半導体製造工場から排出された実排水においても両薬剤を併用することにより同様な結果が得られた。以上より、本改質物を市販の高分子凝集剤と併用することでも有効

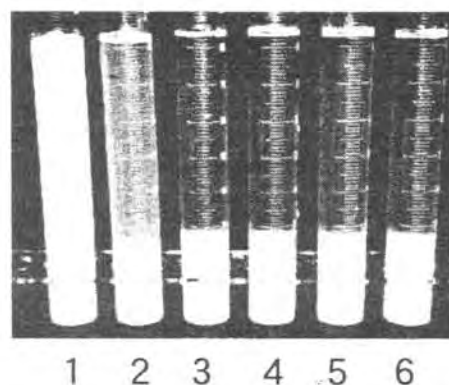


Figure 1. Comparison of flocculation with each polymer. Suspension: kaolin/Al₂(SO₄)₃/H₂O = 4/0.1/95.9, 1.no polymer flocculant, 2.commercial flocculant (PAA), 3.sulfonated virgin PS, 4.sulfonated PS foam, 5.sulfonated TV cabinets, 6.sulfonated VHS cassette shells.

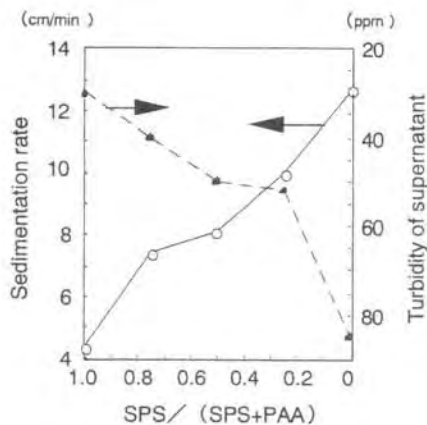


Figure 2. Flocculation of kaolin suspension using sulfonated waste polystyrene and PAA. Suspension: kaolin/ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O} = 4/0.1/95.9$. Sulfonated waste polystyrene+PAA = 20ppm.

な利用方法であると考えられる。

3-2) ABS樹脂廃材の改質による再資源化

3-2-1) 吸水性樹脂としての特性

前述のABS改質物と市販の高吸水性樹脂に関して、純水や各種塩水溶液に対する吸水倍率の比較結果をFig.3に示す。図から判るように、ABS改質物は純水では自重の約300倍の水を吸収することが出来、また、2価の金属塩を含む人工尿や CaCl_2 水溶液に対しては市販の高吸水性樹脂より吸水倍率で優っていた。言い替えれば、より実用的な条件下で吸水特性に優れていると言えることが出来る。なお、この理由としてはイオン基として強酸性のスルホン酸基を改質物中に有していることに起因しているものと考えられる。

3-2-2) イオン吸着樹脂としての特性

ABS改質物と市販のイオン交換樹脂に関し、鉛

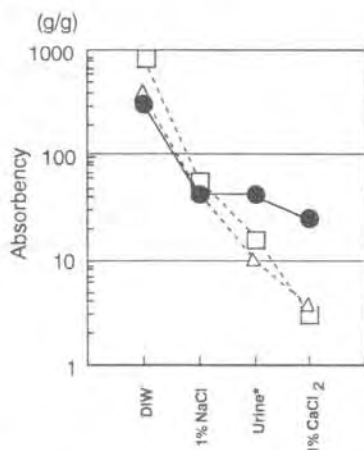


Figure 3. Water-absorbency of the modified waste ABS and conventional water-absorbing polymers, —●—; modified waste ABS resin, - -□- -; conventional water-absorbing polymer (a), - -△- -; conventional water-absorbing polymer (b).

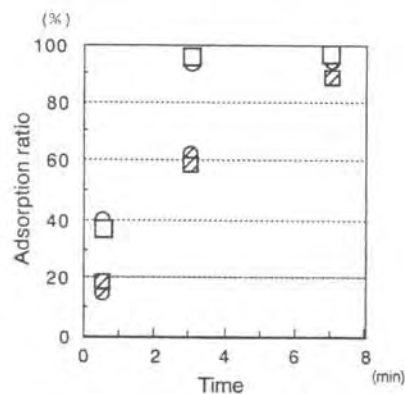


Figure 4. Ion-adsorption of the modified waste ABS and a conventional ion-exchange resin, ○; Pb with the modified waste ABS, □; Cu with the modified waste ABS, ∅; Pb with a conventional ion-exchange resin, ▣; Cu with a conventional ion-exchange resin.

イオンや銅イオンに対する吸着効果を比較した結果をFig.4に示す。ABS改質物は両金属イオンに対して90%以上の吸着率を有することが判る。また、市販のイオン交換樹脂に比べて両金属をより速く吸着することが確認された。これは、ABS改質物中のアミド基による親水性の効果によるものと考えられる。以上の結果より、ABS廃材改質物は、鉛や銅等の重金属イオンを含んだ工場廃水の浄化処理に有効ではないかと考えられる。

4.まとめ

廃家電品からのプラスチック材を化学的に処理することにより、各種機能性材料に改質する新しい再資源化技術を開発した。本技術は、今後、他の用途や他の樹脂廃材への応用が大いに期待出来る。

〈参考文献〉

- 1) Y. Inagaki, M. Kuromiya, T. Noguchi and H. Watanabe, *Proceedings of IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 121 (1997), (b) 稲垣, 黒宮, 野口, 渡辺: 第46回高分子学会年次大会予稿集, 46(5), 1015 (1997)
- 2) 稲垣, 黒宮, 野口, 渡辺: 日本化学会第74春季年会講演予稿集II, 1152 (1998)
- 3) 川手, 石川, 稲垣, 黒宮: 日本化学会第74春季年会講演予稿集II, 1152 (1998)
- 4) Albin F. Turbak, *I & EC PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT*, 1 (4), 275 (1962)

*1 〒240-0036 横浜市保土ヶ谷区新桜ヶ丘 2-1-1
Tel : 045-353-6845 Fax : 045-353-6906
E-mail : yinagaki@src.sony.co.jp