

令和2年度海洋プラスチックごみ学術シンポジウム 2021.3.3

衝撃粉砕を利用した
マイクロプラスチックおよび
ナノプラスチックの促進生成法

群馬大学大学院 理工学府 黒田真一
株式会社 Isaac 大川 功



(5)その他、緊急対応が必要とされる課題

19_D08-01	マイクロプラスチック生成機構の解明	黒田真一	教授	群馬大学大学院理工学府
-----------	-------------------	------	----	-------------

マイクロプラスチック(MP)問題は、これまで主に環境研究者や海洋研究者が取り上げて議論を展開しているが、プラスチックの研究者の関与は多くはなかった。本研究では、2次MPが、どのようなプラスチック製品からどのようなメカニズムで生成するのかを、高分子科学・高分子工学の観点から明らかにすることを目的とする。

2020年度は、6大学の研究者による共同研究体制により、2次MPの生成機構の解明、およびMPの新規分析法の開発に関する研究を前年度から継続するとともに、MP標準試料の調製および促進生成試験法の開発に取り組んでいる。

マイクロプラスチックは何でできているのか？

Table 3.1 Frequency of occurrence of different polymer types in 42 studies of microplastic debris sampled at sea or in marine sediments (from Hidalgo-Ruz et al. 2012)

Polymer type	% studies (n)
Polyethylene (PE)	79 (33)
Polypropylene (PP)	64 (27)
Polystyrene (PS)	40 (17)
<u>Polyamide (nylon) (PA)</u>	17 (7)
Polyester (PES)	10 (4)
Acrylic (AC)	10 (4)
Polyoximethylene (POM)	10 (4)
Polyvinyl alcohol (PVA)	7 (3)
Polyvinyl chloride (PVC)	5 (2)
Poly methylacrylate (PMA)	5 (2)
<u>Polyethylene terephthalate (PET)</u>	2 (1)
Alkyd (AKD)	2 (1)
Polyurethane (PU)	2 (1)

PET (Fibers and washing) insignificant
SBR not present.

Both **PET** and the **SBR** (heavier than water)
→ they sink to the ground...

→ then **PA** should sink as well OR

→ **Plastic Waste is *LIKELY* the main source of microplastics**
(Secondary microplastics)

GESAMP report UNESCO 2015

<http://www.gesamp.org/publications/reports-and-studies-no-90>

Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre

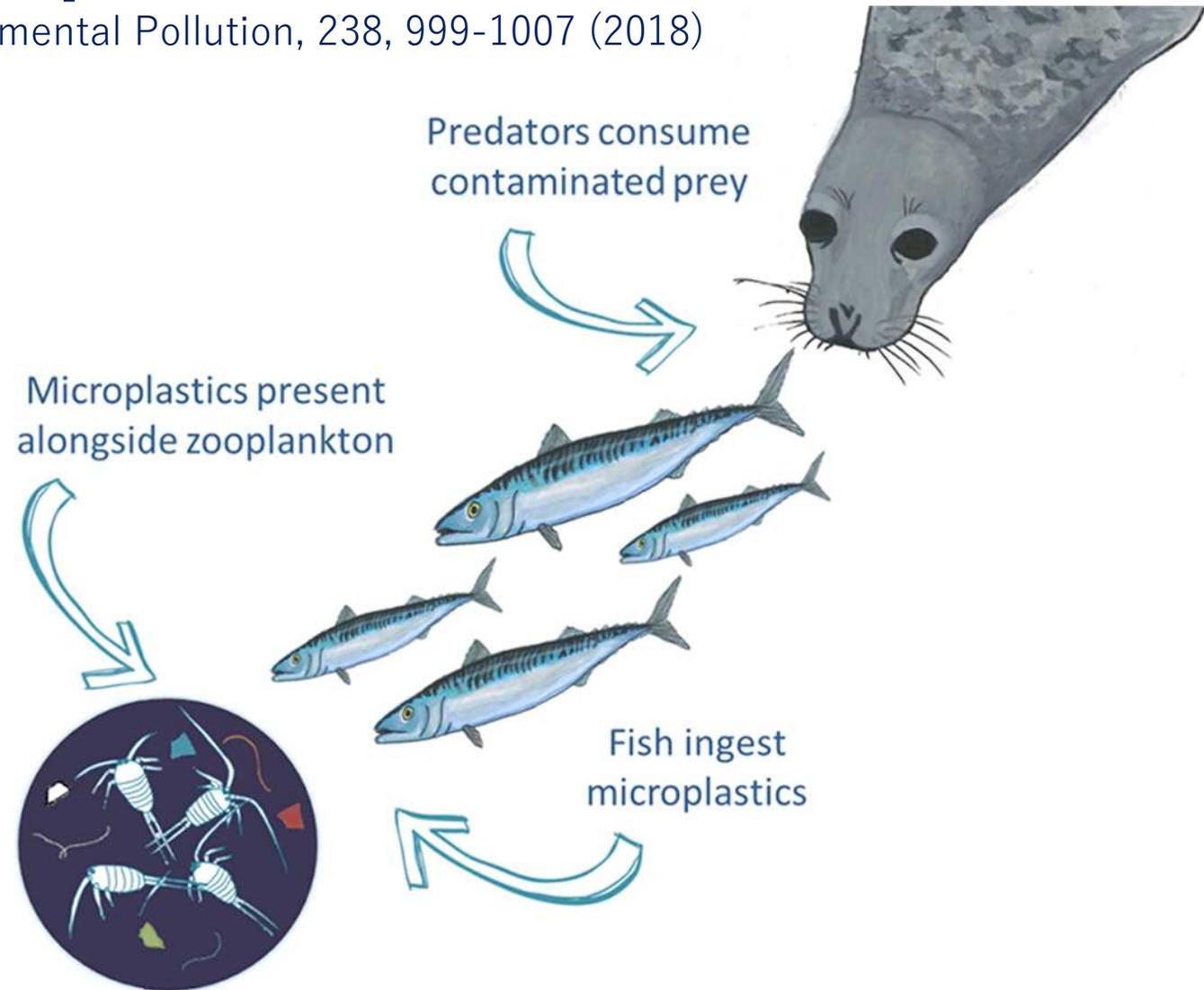
Alexandra Ter Halle,^{*,†} Laurent Jeanneau,[‡] Marion Martignac,[†] Emilie Jardé,[‡] Boris Pedrono,[§] Laurent Brach,[†] and Julien Gigault^{*,‡}

Table 2. Average Proportion of Plastics among the Debris Collected during the Sea Campaign in the North Atlantic Subtropical Gyre According to Size Category (Percentage Given in Numbers)

	PE (%)	PP (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	wood (%)
mesoplastic (5 mm –20 cm)	59	17	12	6 ^a	nd	6
large microplastic (1 mm –5 mm)	90	10	nd	nd	nd	nd
small microplastic (20 μm–999 μm)	73	13	2	8	1	nd
nanoplastic (1–999 nm)	4	nd	9 ^b	70 ^b	17 ^b	nd

Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators

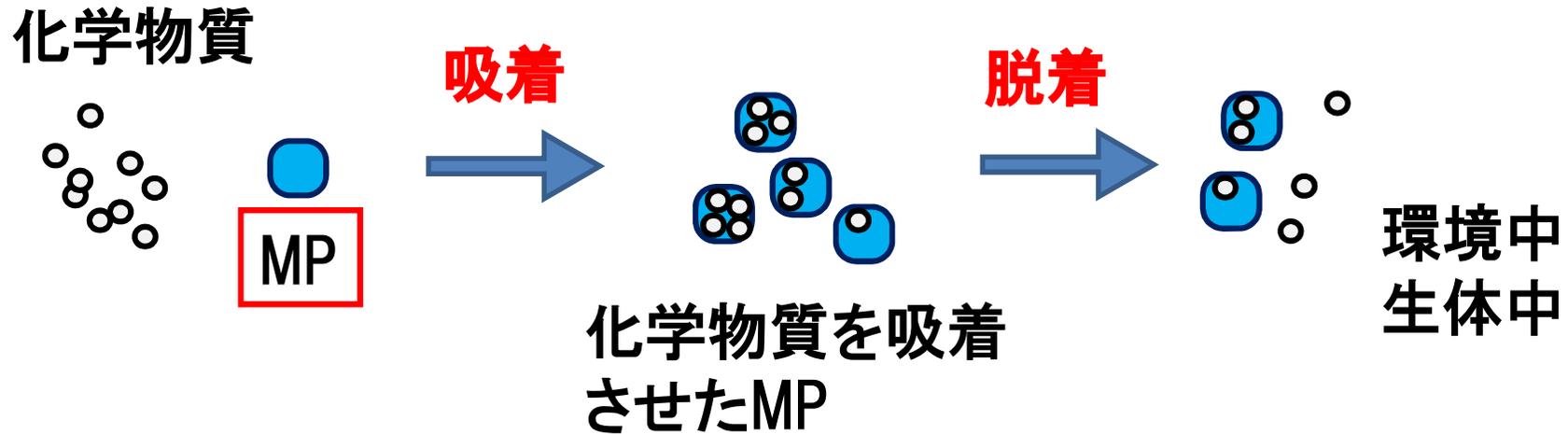
Sarah E.Nelms, et al., Environmental Pollution, 238, 999-1007 (2018)



マイクロプラスチックの生態毒性評価が重要な課題

模擬MPを使用した実験が行われている

吸脱着実験の概念図



MPの素材

ポリエチレン
ポリプロピレン
ポリスチレン
etc



吸着化学物質

Acenaphthylene , Anthracene , Benzo(a)anthracene,
Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene,
Benzo(k)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene , Chrysene
Dibenzo(a,h)anthracene ,
Fluorene Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Phenanthrene, Pyrene

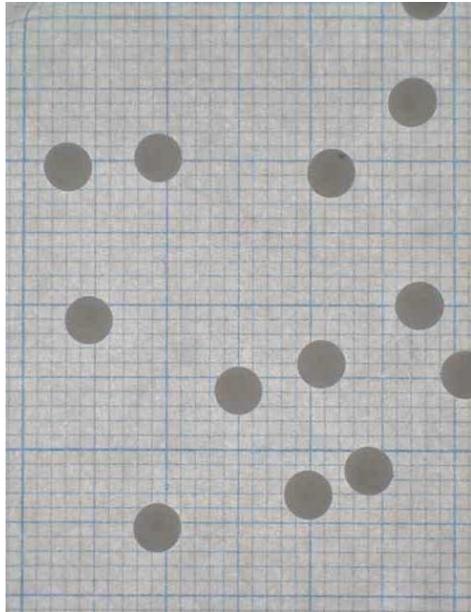


吸脱条件

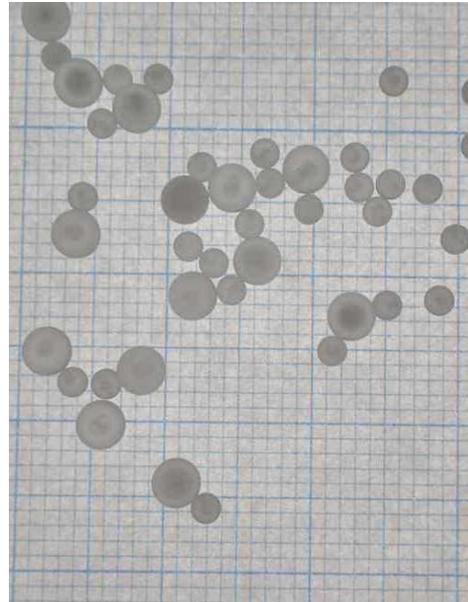
pH, サイズ
水温, 溶媒
攪乱, 時間
etc

使用された模擬MP

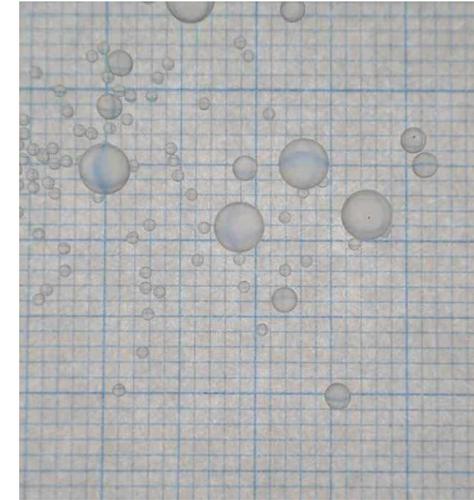
鑑迫典久 LRI 2018年 & 2020年 研究報告会



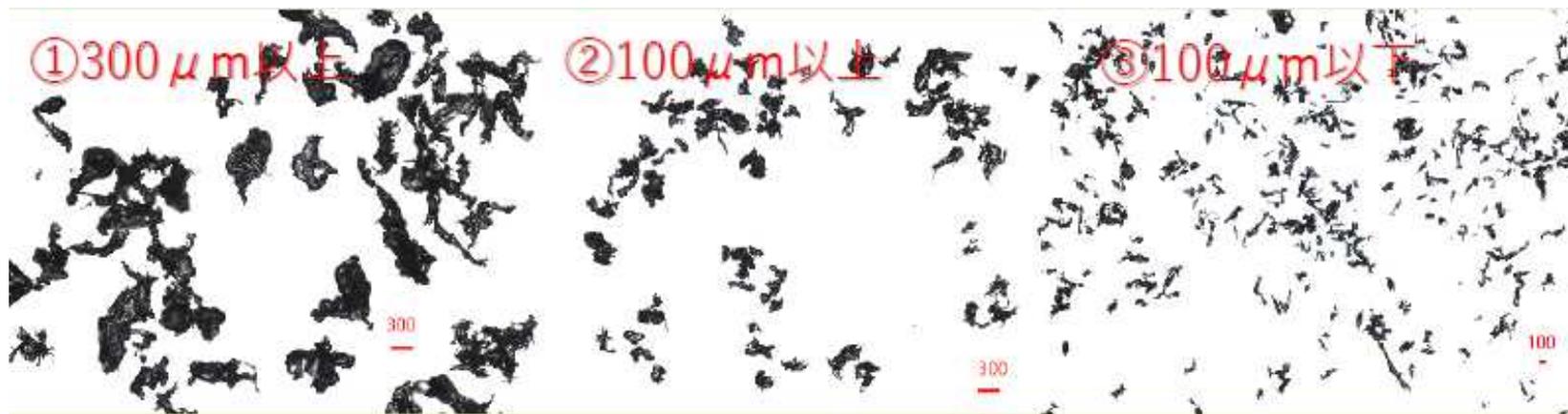
a) ポリエチレン球
直径 3.175mm



b) ポリプロピレン球
直径 2.0 mm,
3.175mm



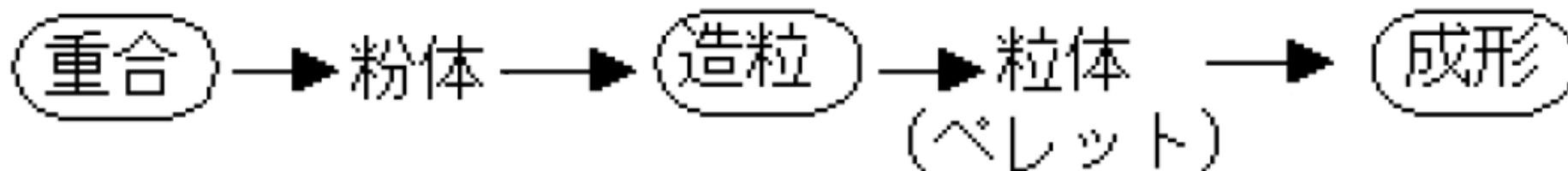
c) アクリル球
直径 0.794mm, 1.588 mm,
3.175mm

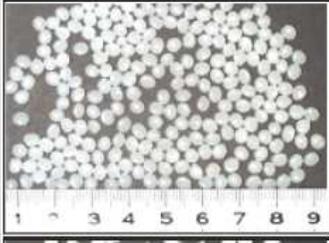
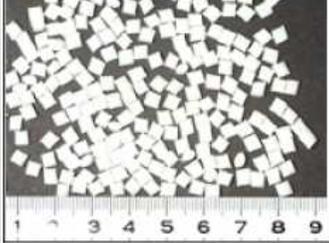
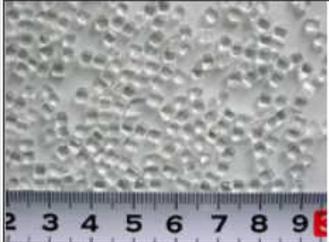


ノコギリとヤスリで破碎し、ふるい分けたPP
直径 1 mm 以下のPPビーズは市販されていない

プラスチック粉粒体の一般的な製造方法

0. 重合、造粒



粒体		PEペレット	直径3.5×3, 碁石状	フィルム, ポリ袋等
		PPペレット	直径≒3, 楕円形	フィルム, ポリ袋等 自動車のバンパーにも
		PETチップ	2×4×3, 楕円柱	PETボトル, ポリエ ステル繊維
		PCチップ	2.5×3×3, 楕円柱	CD-ROM, DVD, 建材 (波板)

プラスチック粉粒体の一般的な製造方法

1. 溶液からの沈殿

高分子のアルコール・アセトン等の溶液に水を加えたり、塩類水溶液にアルコールを加えたりして急激に溶解度を減少させて、溶質を粉末状に沈殿させる。

2. 噴霧乾燥

液体原料を直接乾燥して粉体にする。

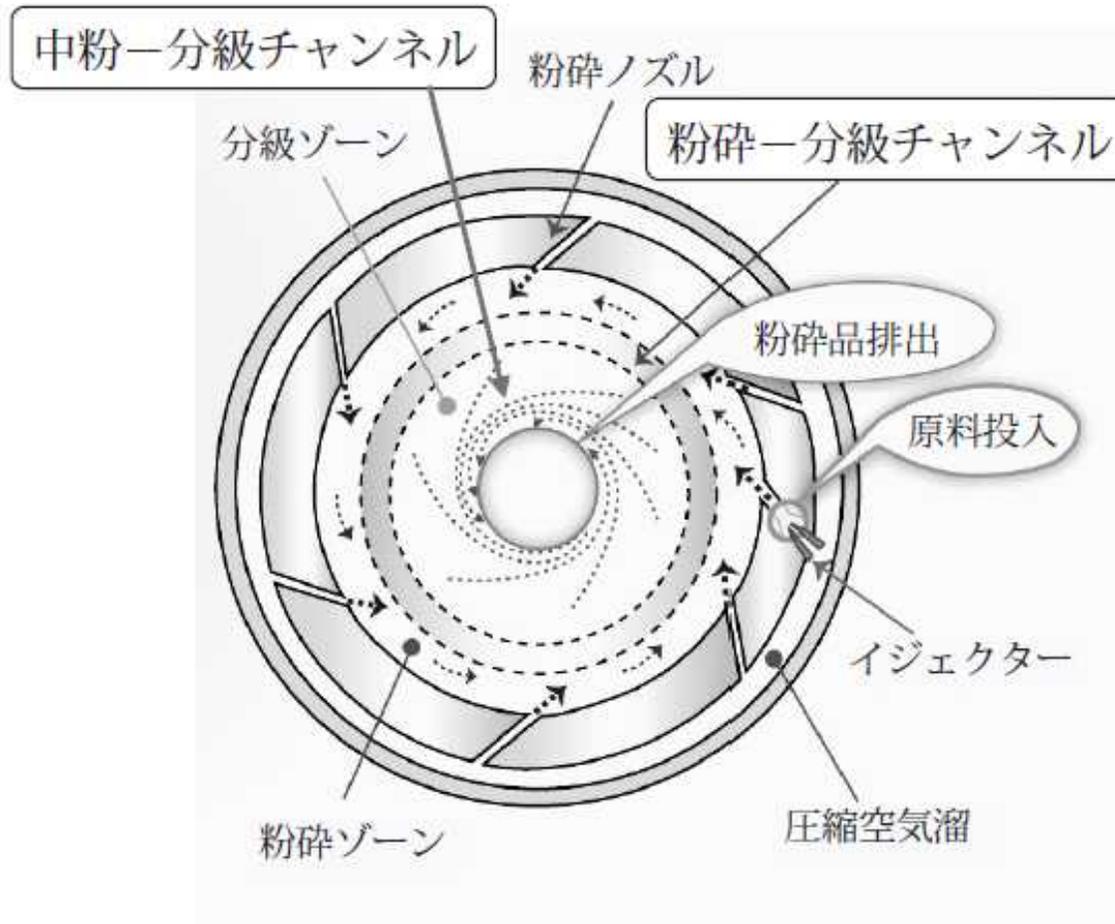
3. 常温での粉砕

外気を多量に取り込みながら、特殊な形状の回転刃を用い樹脂をせん断力によって粉砕する。

4. 低温での粉砕

主として液化窒素を用いて、高分子の低温脆化性を利用し、常温では粉砕困難なものを微粉化する。

ジェットミル装置 (株)Isaac製 (特開2014-200721)

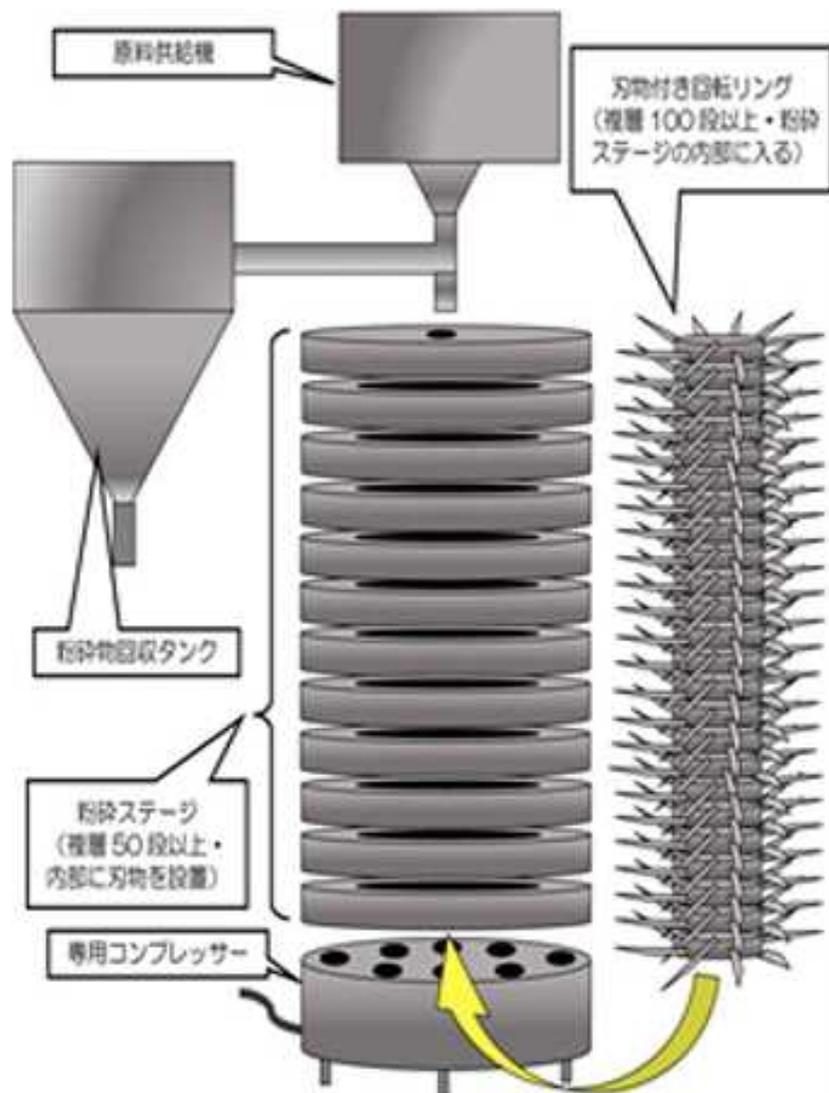


ジェットミル装置のモデル図

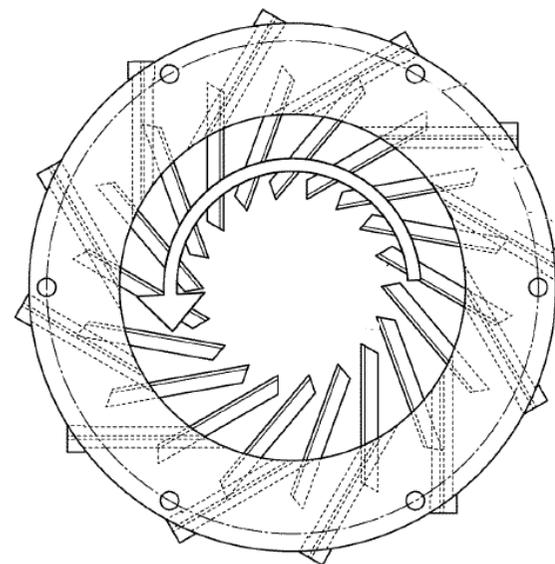
ミル内部で高圧ジェット気流による同心円の旋回渦形成し、高圧ガスエネルギーで粒子を加速し、粒子間衝突により原料を微粉碎する。ジュールトムソン効果（気体自由膨張時の温度低下効果）により、材料の温度上昇を抑制する事ができる。粒子間衝突の依存度が高く壁面への衝突が少ないため、摩耗を起こしにくい。

新型ジェットミル装置 (株)Isaac製

(特許出願2019-568495 特許査定 2021/02/09)



ミル内に設けられた複数の第1の突起物と、これに対向して相対的に移動する複数の第2の突起物とを有し、ミル内に投入された原料が、空気流により旋回されながら第1の突起物と第2の突起物により切断され削られて微粉体に粉碎される。

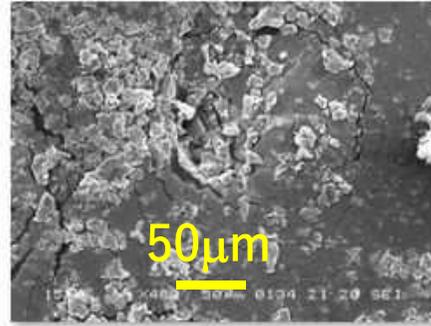


新規ジェットミル装置
のモデル図

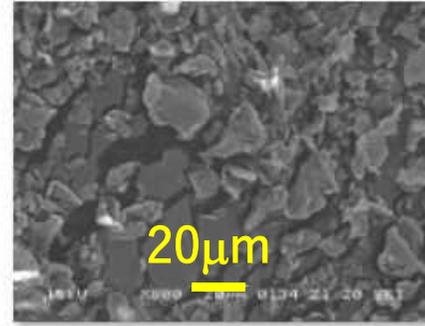
ジェットミル粉砕の例 (PTFE)

新型ジェットミル

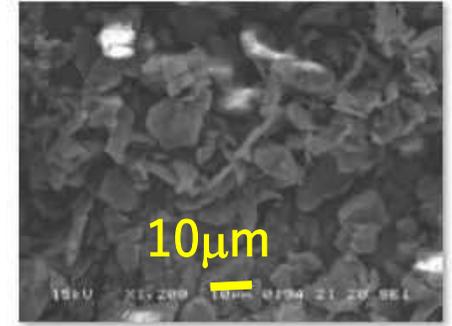
10 μ m~20 μ m
角張った形状
ヒゲ状突起あり



PTFE1X400.jpg



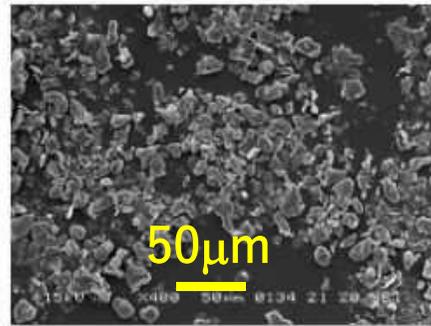
PTFE1X800.jpg



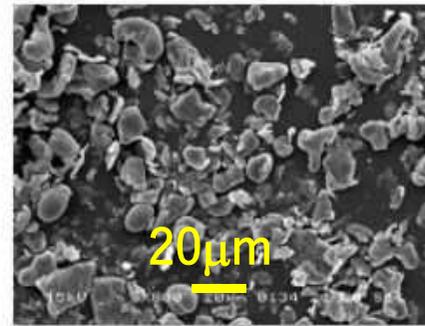
PTFE1X1200.jpg

+通常ジェットミル

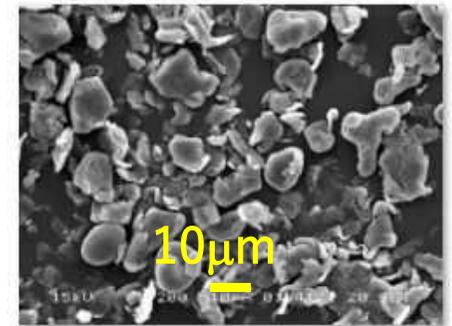
角が丸まる
サイズは同等



PTFE2X400.jpg



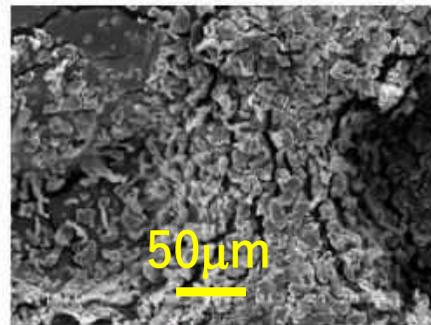
PTFE2X800.jpg



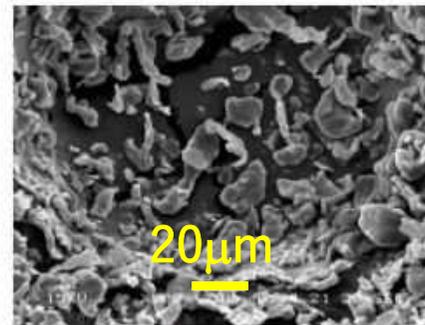
PTFE2X1200.jpg

+通常ジェットミル

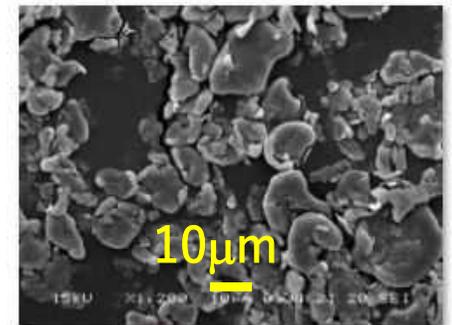
球に近い形状
サイズは同等



PTFE3X400.jpg



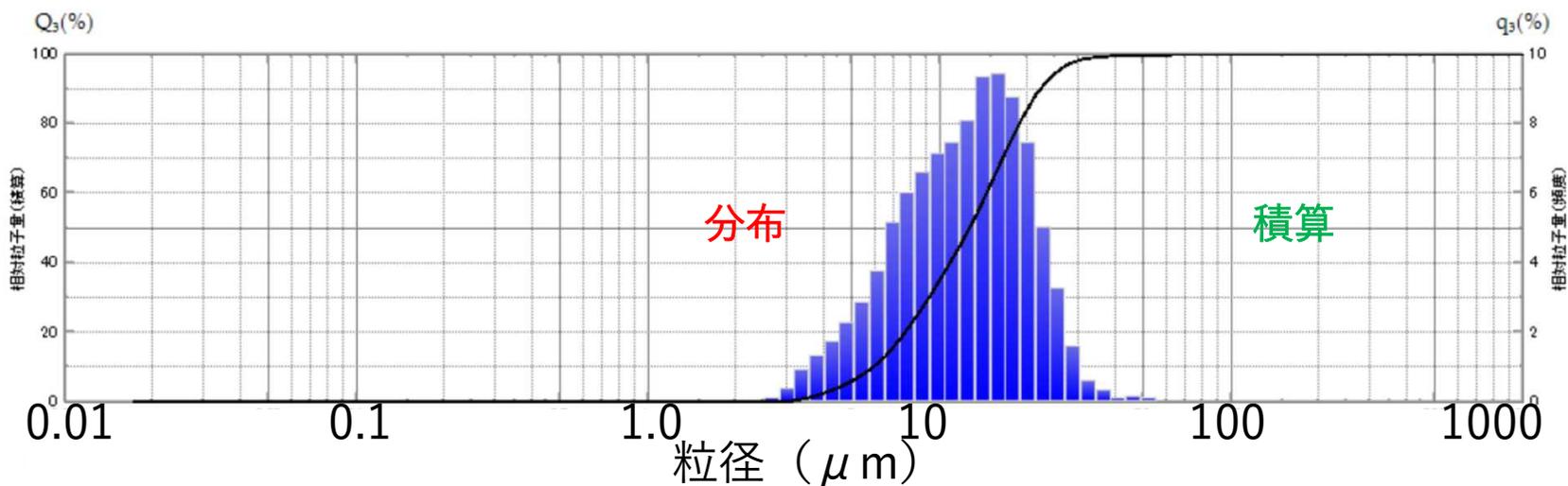
PTFE3X800.jpg



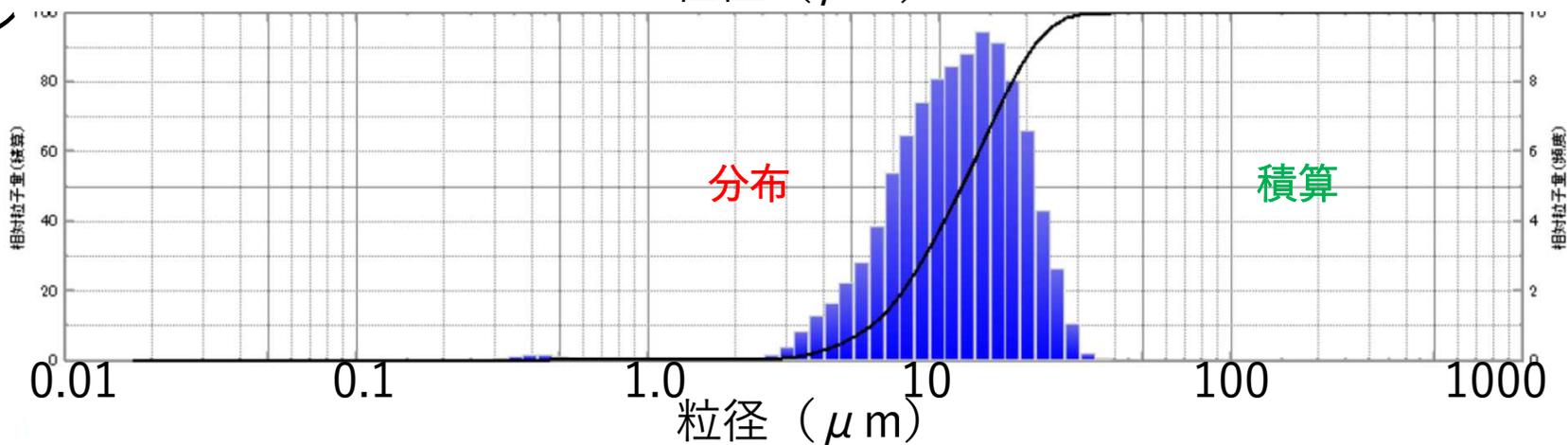
PTFE3X1200.jpg

粒度分布(レーザー光散乱測定結果)

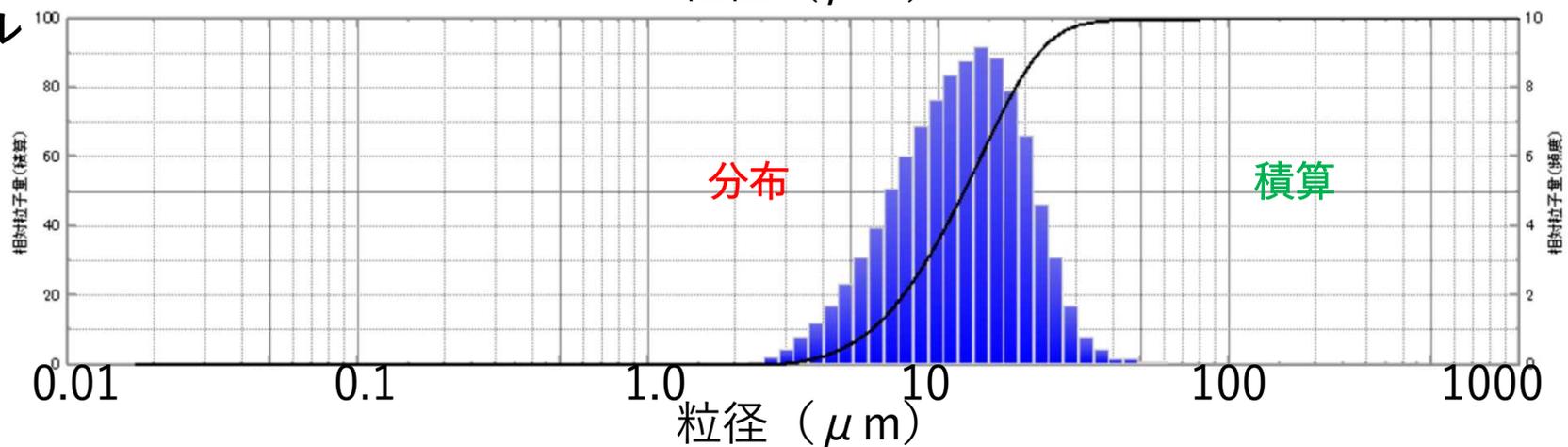
新型ジェットミル



+通常ジェットミル

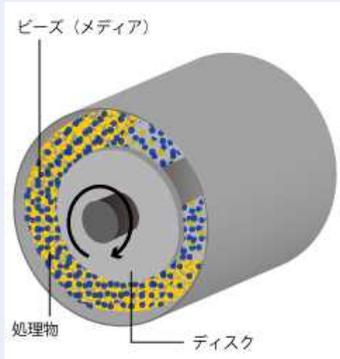
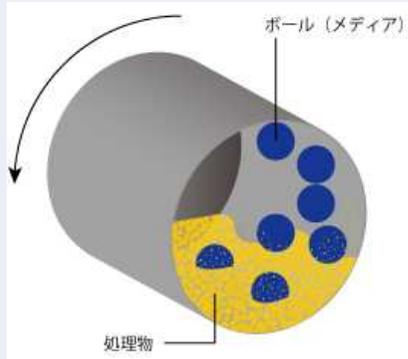


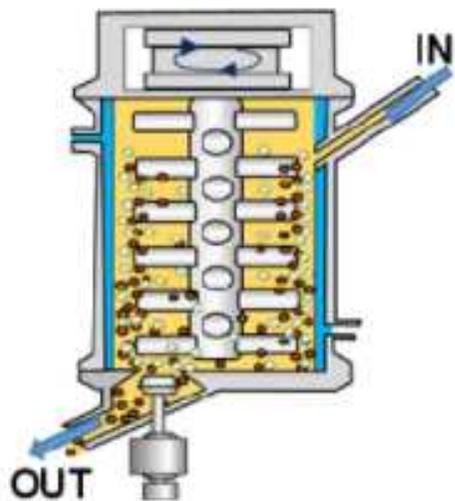
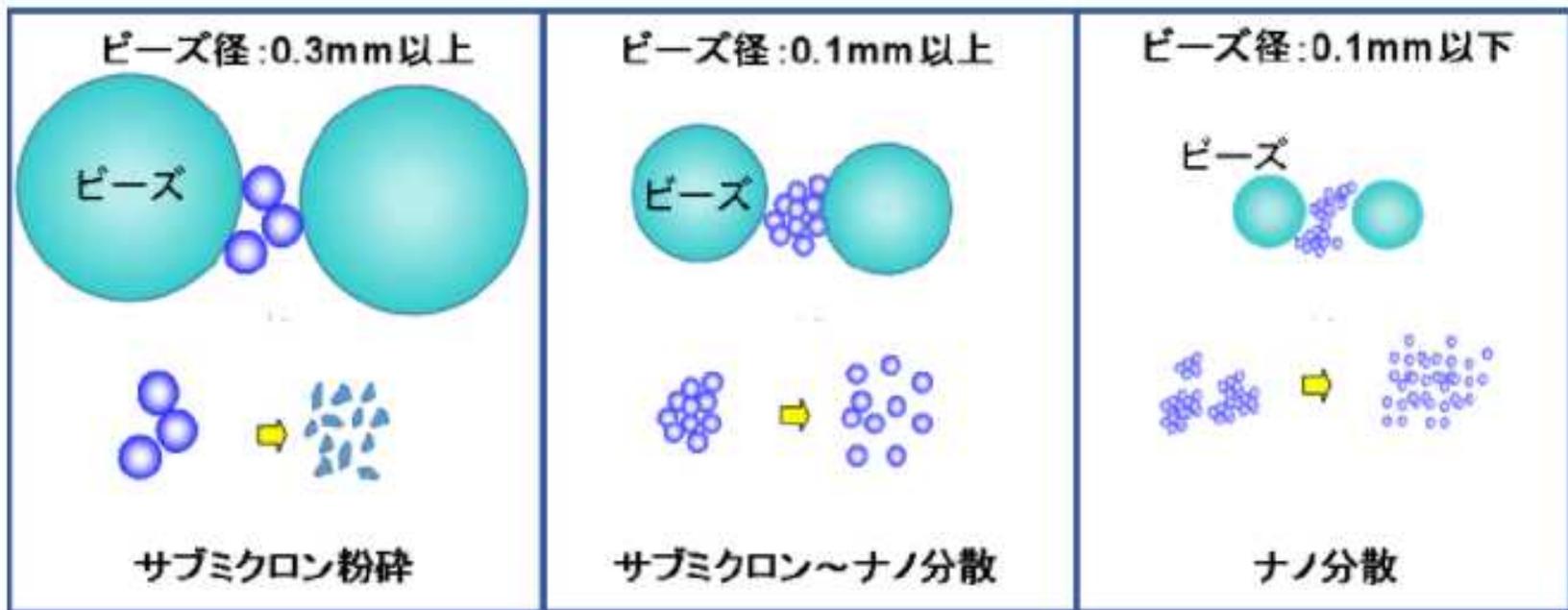
+通常ジェットミル



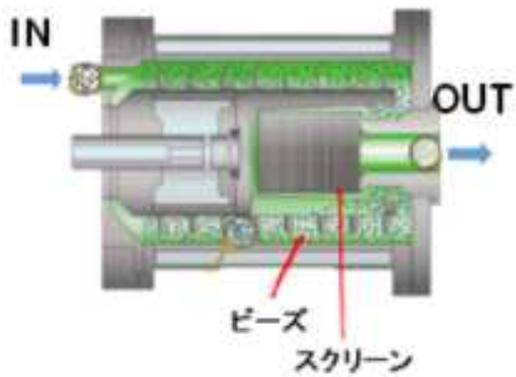
ビーズミル

原料の超微粒子化、ナノ粒子化を行う湿式媒体攪拌ミル。原料粉体を溶媒でスラリー化してミル内で小さい玉（ビーズ）と一緒に攪拌して細分化する。

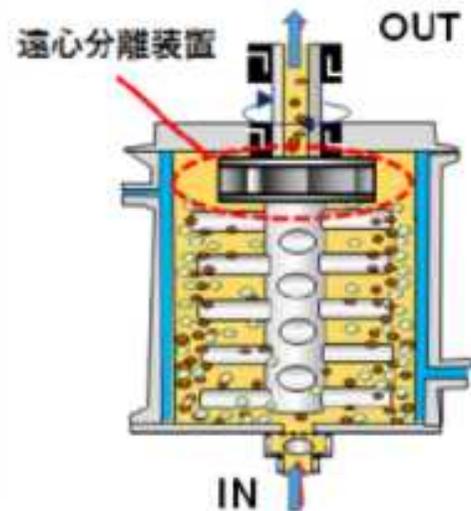
粉砕機種類	ビーズミル	ボールミル
メディア粒径	φ 0.015～2.0mm	φ 10.0mm～50mm
容器への充填率	70～85%	30～40%
メディア個数	100,000個	100個
メディア1個の質量比	1	1000
衝撃力	100～500G	0.5～1G
処理イメージ	 <p>ビーズ (メディア) 処理物 ディスク</p>	 <p>ボール (メディア) 処理物</p>



スリット方式

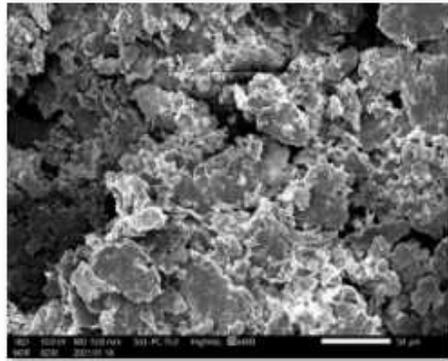


スクリーン方式

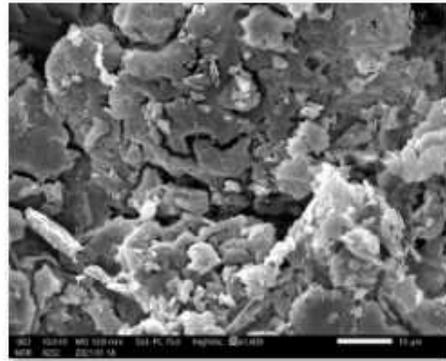


遠心分離方式

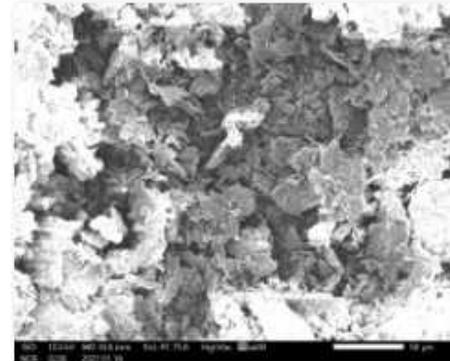
PMMAのビーズミル処理 (70 Hz、8 m/s)



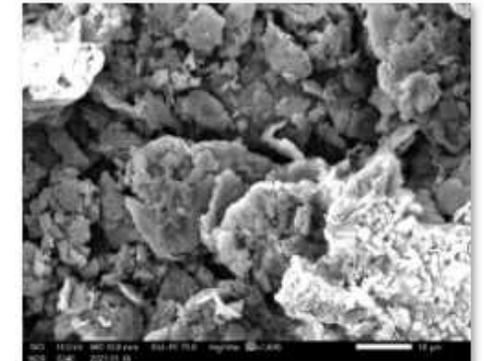
2-1 5min ×400.jpg



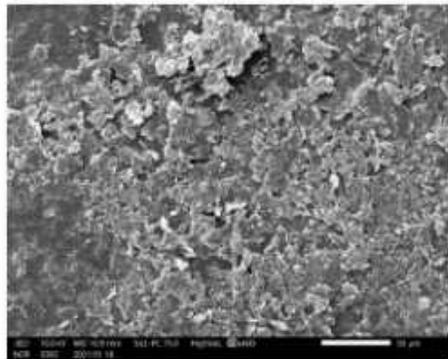
2-1 5min ×1600.jpg



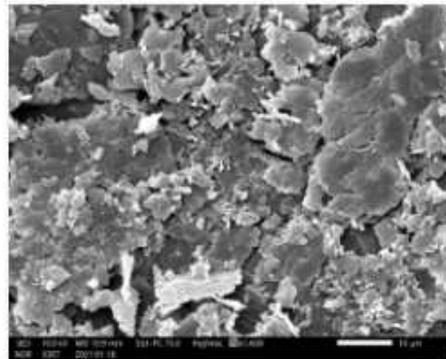
2-3 5min ×400.jpg



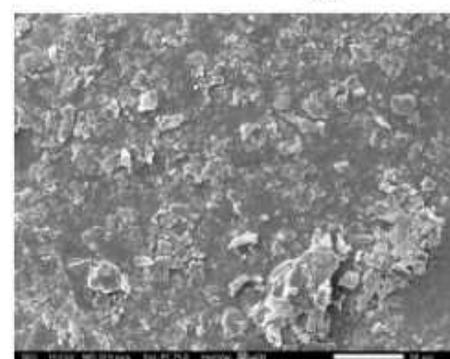
2-3 5min ×1600.jpg



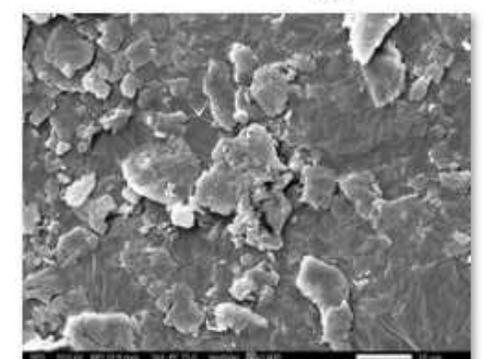
2-1 20min ×400.jpg



2-1 20min ×1600.jpg



2-3 20min ×400.jpg



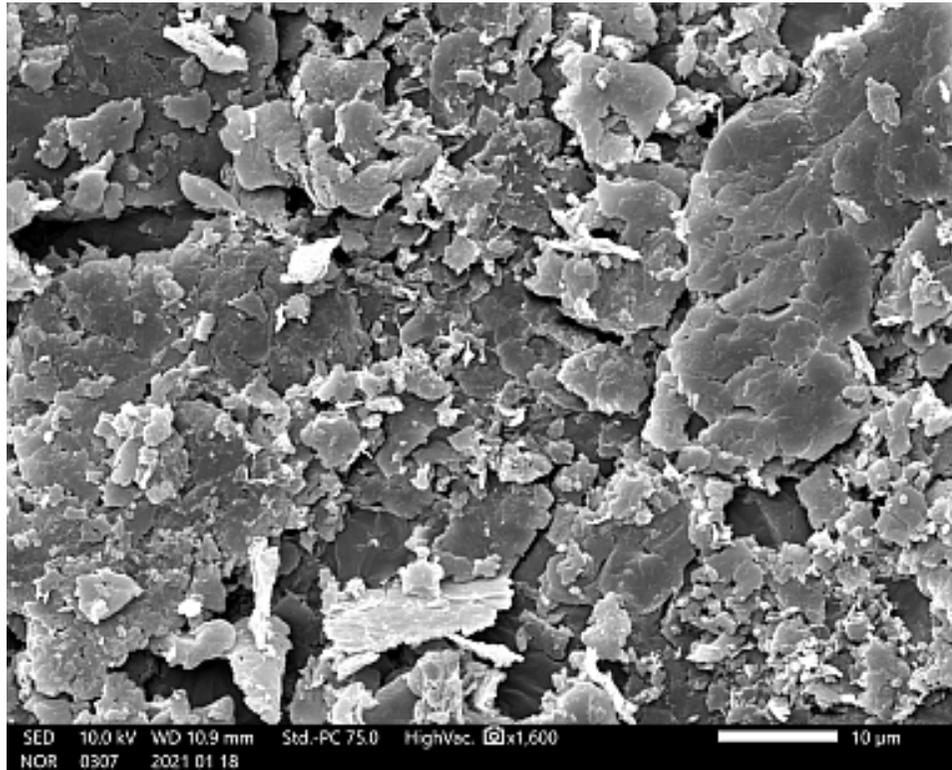
2-3 20min ×1600.jpg

ビーズ径 1 mm

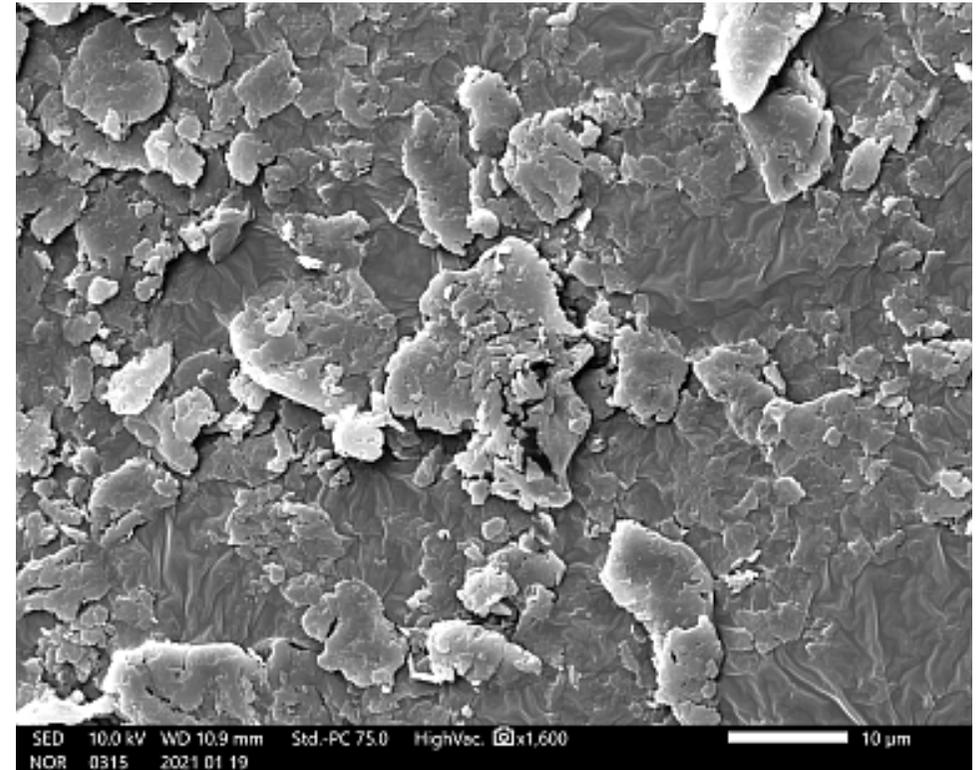
ビーズ径 0.1 mm

処理時間とともに微細化進行

PMMAのビーズミル処理(70 Hz、8 m/s)



ビーズ径 1 mm



ビーズ径 0.1 mm

ビーズ径が小さい方が、丸く均質

まとめと今後の予定

新型ジェットミルと通常ジェットミルの併用によってプラスチックの微細化および形状制御が短時間で行えることが確認できた。

また、ビーズミル処理により水雰囲気でのプラスチック微細化が効率的に進行することが確認できた。

今後は、光酸化劣化したプラスチックを用いてジェットミルおよびビーズミル処理を行う予定である。

ご清聴ありがとうございました

本講演に関連するレポート:

- (1) マテリアルライフ学会誌 31(1) 2019年3月「マイクロプラスチックに関する研究の動向」
- (2) 次世代ポリオレフィン総合研究 13 10 - 14 2019年12月「マイクロプラスチックーその問題と研究動向」
- (3) 2018年12月17日 マテリアルライフ学会「マイクロプラスチックシンポジウム」主催
- (4) 2019年 3月28日 日本ビニル工業会 第68回技術講演会「プラスチックの特性と耐久性～海洋ごみ問題へのアプローチ～」
- (5) 2019年 8月22日 第14回次世代ポリオレフィン総合研究会「マイクロプラスチックーその問題と研究動向」
- (6) 2019年11月26日 マテリアルライフ学会「第2回マイクロプラスチックシンポジウム」主催
- (7) 2019年12月 3日 The 8th Asian Polyolefin Workshop (APO2019)“Research Trend on Microplastic Formation Mechanism”
- (8) 2020年 9月16日 第69回高分子討論会「マイクロプラスチック生成機構の研究動向」
- (9) 2020年11月25日 MICRO 2020 "Elucidation of the formation mechanism of microplastics"