

小角中性子散乱による超臨界水中でのプラスチック分解過程のその場観察

In-situ observation of plastic decomposition process in supercritical water by small-angle neutron scattering

柴田 基樹¹⁾ 中西 洋平¹⁾ 阿部 淳²⁾ 有馬 寛²⁾ 岩瀬 裕希²⁾ 柴山 充弘²⁾

Motoki SHIBATA Yohei NAKANISHI Jun ABE Hiroshi ARIMA-OSONOI Hiroki IWASE Mitsuhiro SHIBAYAMA

元川 竜平³⁾ 熊田 高之³⁾ 高田 慎一³⁾

Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA Shin-ichi TAKATA

山本 勝宏⁴⁾ 竹中 幹人¹⁾ 宮崎 司¹⁾

Katsuhiko YAMAMOTO Mikihito TAKENAKA Tsukasa MIYAZAKI

¹⁾京大 ²⁾CROSS ³⁾原子力機構 ⁴⁾名工大

プラスチックをクリーンに分解する手法を検討すべく、ポリスチレン微粒子が亜臨界水および超臨界水中で引き起こす構造変化を、小角中性子散乱によりその場観察した。臨界圧力を超える圧力を印加したうえで昇温すると、一定温度を境に粒子は急激に膨潤し、臨界温度を超えると完全に分解した。

キーワード： 超臨界水熱反応、プラスチック分解、その場観察、持続可能な開発目標

1. 目的

プラスチックは、その汎用性、安定性、廉価性といった特長から、日用品から自動車、建築材料まで、多岐にわたる産業で利用されている。しかし、近年では、廃プラスチックに由来するマイクロプラスチックによる海洋環境の汚染が、持続可能な開発目標という観点からも深刻な問題となりつつある。

このような背景のもと、超臨界水熱反応は、プラスチック材料をより有害性の低い石油製品に変換する有望な方法として、近年注目を集めている[1]。そこで、プロセスに対する理解を深めるとともに、高温および高圧の条件における材料のモルフォロジー変化をその場観察により定量的に解析する手法を確立するため、亜臨界水および超臨界水中におけるポリスチレン (PS) 粒子の分解過程を、小角中性子散乱 (SANS) により調べた。

2. 方法

試料として、PS 微粒子の水 (H₂O) 分散液 (Polybead® Microspheres、粒径 50 nm、Polysciences 社) を溶媒置換し、重水 (D₂O) 分散液 ([PS]=0.8 wt%) を調製した。JRR-3 SANS-J における SANS 測定には、高温・高圧条件下の実験に対応した 64 チタン製のセルシステムを使用した。中性子の波長は 0.65 nm、試料 - 検出器距離は 2 および 10 m、ビーム径は 8 mm とした。所定の温度と圧力に到達してから 30 分後、SANS 測定 (2 m : 30 分、10 m : 2 時間、透過率 : 5 分) を行った。得られた散乱パターンは円環平均により一次元化し、透過率を考慮したうえで空気とセルのバックグラウンド散乱を引き去ったうえで、アルミニウム単結晶標準試料 Al-7 で絶対強度化し、さらにインコヒーレント散乱を除去した。

3. 結果および考察

図 1 は、(a) 10 MPa、(b) 25 MPa で温度を変化させたときの SANS プロファイルである。重水の臨界点 (21.7 MPa, 370.7 °C [2]) に達しない条件 (300 °C 以下) では、実験プロファイル (シンボル) はフリンジをもった。これは粒子が球状であることを反映しているといえる。実際に、これらは球からの散乱と、界面からの散乱 (Porod 則)、熱散漫散乱で構成される理論散乱関数 (曲線) で表現された。図 2 に、フィッティングにより得られた、亜臨界状態における粒子の構造に関するパラメータの温度依存性を示す。昇温に伴い、粒子の半径 R は漸増する (図 2a) 一方で、粒子に占める PS の体積分率 ϕ_{ps} は漸減した (図 2b)。これは、粒子の膨潤を意味している。上述の変化は、200 °C を

超えると激化した。これは、粒子全体の形状を保ちつつ、その内部において、PS鎖が開裂して分子量が低下することで、膨潤が促進されたことに起因すると推察される。また、図 2c に示す通り、 $\phi_{PS}R^3$ は温度によらずほぼ一定であった。これは、PS 粒子が均一かつ等方的に膨潤したことを意味している。一方で、超臨界状態に相当する 25 MPa、400 °C では、フリンジは消失し、実験プロファイルは Ornstein-Zernike 型の散乱関数と Porod 則の組み合わせで表現された。これは、PS 粒子が完全に分解され、油状成分が豊富なドメインと、D₂O が豊富なドメインに相分離したことを示唆している。

今後は超臨界点近傍での構造変化について、より詳しく評価していく。

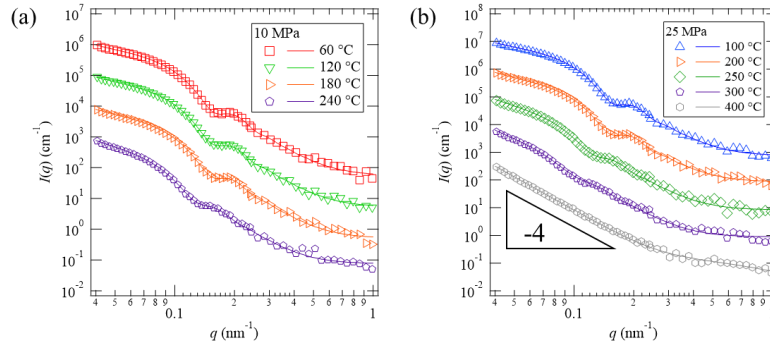


図 1： D₂O に分散した PS 粒子（濃度 0.8 wt%）の様々な温度における SANS プロファイル： (a) 10 MPa、(b) 25 MPa。

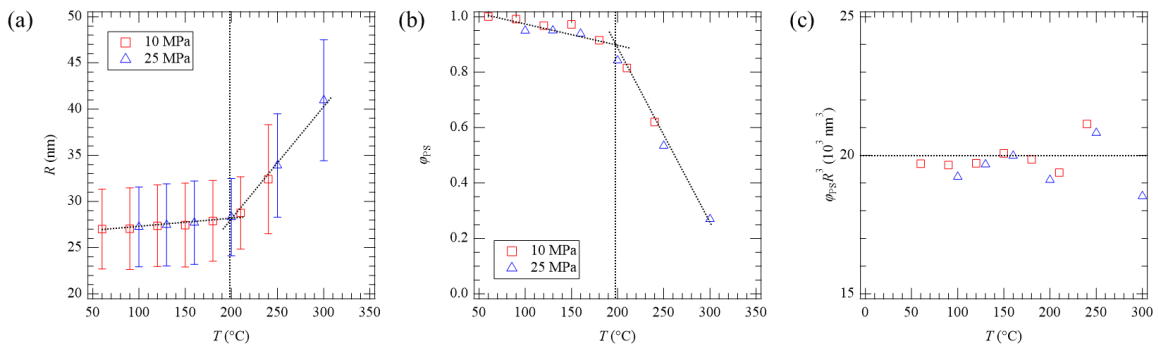


図 2： 亜臨界条件の SANS プロファイルに対するフィッティングにより得られた PS 粒子の構造に関するパラメータ： (a) 粒子の半径 R 、(b) 粒子における PS の体積分率 ϕ_{PS} 、(c) $\phi_{PS}R^3$ 。

4. 引用（参照）文献等

- [1] W.-T. Chen et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3749 (2019).
- [2] S. Herrig et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **47**, 043102 (2018).