

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研究

Small-angle neutron scattering study on plastic decomposition process in supercritical water

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-OSONOHI 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

プラスチック廃棄物を環境負荷の少ない形で分解する手法を探るべく、小角中性子散乱によるその場観察を用いて、亜臨界水および超臨界水中におけるポリスチレン粒子の膨潤および分解過程を観察し、解析した。実験の結果、温度に応じた PS 粒子の構造変化が明らかとなり、亜臨界水と PS の相溶性を評価する手法を確立することができた。本課題で得られた知見は、持続可能なプラスチック処理プロセスの発展につながることを期待される。

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、高温・高圧の亜/超臨界水を用いて、合成高分子材料を低分子に分解して回収する水熱液化[1]が提案されている。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、報告者らは亜臨界水および超臨界水中によるポリスチレン (PS) 粒子の膨潤および分解の過程を、小角中性子散乱 (SANS) により調べてきた[2]。本年度は、幅広い温度条件に対して構造変化を詳細に解析したとともに、得られた膨潤度から、亜臨界水と PS の相溶性を評価した。

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]=0.5 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、25 MPa で温度を変化させたときの SANS プロファイルである。ここで、重水の臨界点は 21.7 MPa, 370.7 °C [3] である。亜臨界条件のうち、25–270 °C (図 1a) では、実験プロファイル (シンボル) は明瞭なフリンジをもち、その位置は昇温に伴い小角側へ移動した。これは粒子が球状であり、昇温により膨潤が進行することを反映しているといえる。続く 310–370 °C (図 1b) では、フ

リングが不明瞭化した。これは、粒子の分解が始まり、球状が保たれなくなりつつあることを反映しているといえる。そして、超臨界条件にあたる 380–410 °C (図 1c) に至ると、フリンジが消失した。これは、粒子が完全にオリゴマーまたはモノマーへと分解されたことを示唆している。

続いて、亜臨界条件における膨潤に対して、モデルフィッティングと高分子溶液論を用いた解析を行った。亜臨界条件における SANS プロファイルは、球からの散乱で構成される理論散乱関数 (図 1a の実線) で表現された。図 2a 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 は漸増する一方で、粒子に占める PS の体積分率 ϕ_{PS} は漸減した。また、上述の変化は、200 °C を超えると大きくなった。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。そこで、膨潤の機構を探るべく、25 MPa および 10 MPa [2] における R から膨潤度を求め、これと PS の分子量分布を考慮した Flory–Huggins 理論から、亜臨界水と PS の相互作用パラメータ χ を推算した。その結果、 χ は絶対温度の逆数 $1/T$ に比例して増加した (図 2b の挿入図)。そこで、この関係から χ を温度に変換し、共存曲線 (図 2b の実線) を作製した。測定範囲内において、25 MPa では 10 MPa に比べて共存曲線が低温側に移行した。これは加圧による相溶性の向上を示唆している。また、この相図によって得られた PS 濃厚相、すなわち粒子に占める PS の体積分率は、図 2b の ϕ_{PS} とほぼ一致した。

今後は、超臨界条件における溶液構造について、より詳細な解析を行う。

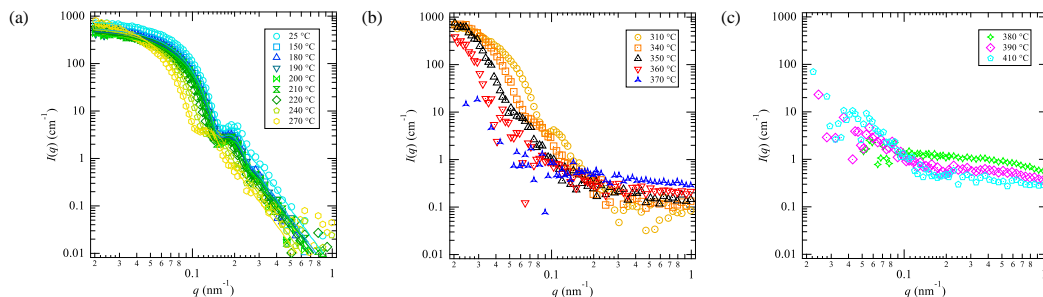


図 1: D₂O に分散した PS 粒子 (濃度 0.5 wt%) の 25 MPa における SANS プロファイル: (a) 25–270 °C、(b) 310–370 °C、(c) 380–410 °C。



図 2: PS 粒子の膨潤による構造変化と、これに基づく亜臨界水と PS の相溶性パラメータ: (a) 温度に対する粒子の半径 R と粒子における PS の体積分率 ϕ_{PS} の依存性、(b) 共存曲線 (実線) と温度の逆数に対する χ パラメータの依存性 (挿入図)。

4. 引用 (参照) 文献等

- [1] W.-T. Chen et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3749 (2019).
- [2] M. Shibata et al., *Polym. J.* **55**, 1165 (2023).
- [3] S. Herrig et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **47**, 043102 (2018).