

高圧における中性子イメージング法による超臨界水を用いた 高分子材料のケミカルリサイクルの最適化条件の解明

Elucidation of optimal conditions for chemical recycling of polymer materials using
supercritical water by neutron imaging at high pressure

竹中 幹人¹⁾ 柴田 基樹¹⁾ 中西 洋平¹⁾ 阿部 淳²⁾ 栗田 圭輔³⁾ 宮崎 司¹⁾

Mikihito TAKENAKA Motoki SHIBATA Yohei NAKANISHI Jun ABE Keisuke KURITA Tsukasa MIYAZAKI

¹⁾京大 ²⁾CROSS ³⁾原子力機構

(概要)

本研究では、高分子のゲルを作成してその超・亜臨界水に対する膨潤挙動の温度・圧力依存性を TNRF における中性子イメージング法により調べることによって、高分子の超・亜臨界水に対する相溶性ならびに分解挙動を明らかにすることを第一の目的とした。今回は膨潤が実際に起こっているかについてポリスチレンゲルを用いて確認をした。その結果、ポリスチレンゲルは臨界点近傍において膨潤し、超臨界領域では分解することが観測された。

キーワード： 超臨界水熱反応、プラスチック分解、中性子イメージング、ケミカルリサイクル

1. 目的

高分子のアップサイクルの有効な手段として、超・亜臨界水により高分子材料をモノマーに分解して再利用するケミカルリサイクルが注目を集めている。この超・亜臨界水による分解の過程では、高分子材料が効率よく超・亜臨界水により膨潤・分解されることが、省エネルギーなリサイクルの構築にとって重要である。よって、この過程の効率化を図るためには、高分子が超・亜臨界水への相溶性が最大の条件を明らかにする必要がある。高分子に対する相溶性に大きく影響を与える超・亜臨界水の誘電率は、室温・大気圧下の液体水の誘電率は約 80 であるのに対して、超臨界条件である 400°C、25MPa では約 3 となっており、温度および圧力を制御することにより超・亜臨界水の誘電率は大きく変化する。よって、高分子に対する相溶性も温度・圧力によって大きく変化する。

本申請では、高分子のゲルを作成してその超・亜臨界水に対する膨潤挙動の温度・圧力依存性を TNRF における中性子イメージング法により調べることによって、高分子の超・亜臨界水に対する相溶性ならびに分解挙動を明らかにすることを第一の目的とした。今回は膨潤が実際に起こっているかについてポリスチレンゲルを用いて確認をした。

2. 方法

ポリスチレンゲル P(St-DVB)は以下の方法で調製した。スチレン (St) とジビニルベンゼン (DVB)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) をモル比 98:2:0.1 で混合して型枠に注ぎ、アルゴン雰囲気下、70°C で 24 時間バルク共重合し、長さ 30 mm、直径 3 mm の生成物を得た。

TNRF における中性子イメージング実験は以下の方法で実施した。室温の状態において、セル (SUS 製の反応管、内径 6.4 mm、全長 205 mm、内容積 6.6 mL) の中に、上下をスペーサー (SUS 製のばね、直径 5 mm) で挟む形でポリスチレンゲルを入れ、重水 3 mL を注いで密封した。これを高温 (< 500 °C)、高圧 (< 50 MPa) 対応のセルシステムに接続し、徐々に温度と圧力を上げた。撮像 1 回あたりの露光時間は 10 秒とし、ある温度・圧力における撮像回数は 3 回とし、データの強度を平均した。得られた撮像データにはダーク、ダイレクトを用いた補正を行い、イメージングデータとした。

3. 結果及び考察

ポリスチレンゲルの各温度・圧力における像を図 1 に示す。ここで、 P_c および T_c は水の臨界圧力と臨界温度を示す。亜臨界状態および臨界点近傍までは、昇温に伴って、ポリスチレンゲルが膨潤していることがわかる。超臨界領域では、470°C ではゲルの分解が始まり、480°C では完全に消失した。今後、膨潤度

と Flory-Rehner 式¹を組み合わせることで、相溶性に対する定量的評価を行う。

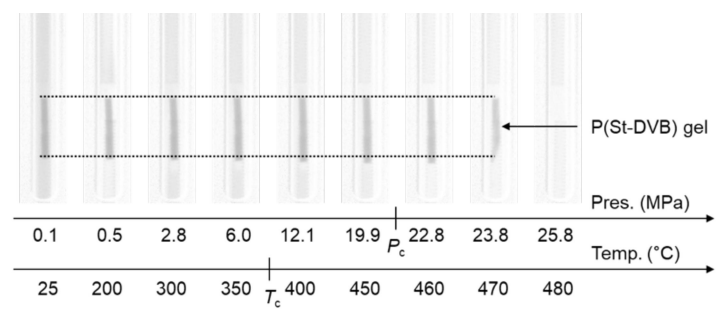


図 1：ポリスチレンゲルの亜・超臨界重水における膨潤と分解の中性子イメージングによる観察。

4. 引用（参照）文献等

1. J. C. G. Lopez and W. Richtering, Soft Matter, 2017, 13, 8271