

小角中性子散乱による超臨界水での高分子吸着層分解過程の観察

Observation of decomposition process of polymer adsorption layer 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 Mitsuhiko 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

(概要)

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の確立に目途が立った。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事が期待される。

キーワード： 超臨界水熱反応、プラスチック分解、高圧 SANS、SDGs

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。そこで小角中性子散乱 (SANS) により、高温および高圧の水環境におけるプラスチック材料のモルフォロジー変化をその場観察することで、プラスチックと水の相溶性を定量的に解析する手法を確立する。報告者らはこれまで、亜臨界水および超臨界水によるポリスチレン (PS) 粒子の膨潤および分解の過程の SANS 実験をおこなってきた[2]。本年度は、昨年度に引き続き幅広い温度条件に対して構造変化を詳細に解析し、得られた膨潤度から、亜臨界水と PS の相溶性を評価する方法を確立する。

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[3]。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. 結果及び考察

Figure 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 [4]である。亜臨界条件のうち、25-310 ° C (Figure 1(a)) 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。これに対してモデルフィッティングを施すことで、亜臨界水中における PS の粒径変化を求めた。Figure 1(a)に示すように、圧力 $P = 25$ MPa におけるプロファイルは、球の散乱関数に特徴的なフリンジを示した。その位置を Figure 1(b)に矢印で示す。加熱すると、フリンジは小角側に移動し、明瞭ではなくなった。これは、それぞれ粒径と多分散性の増加を意味しており、既往研究[2]の結果と矛盾しない。このような亜臨界状態における PS 粒子の構造変化を定量的に評価するために、構造モデルを用いたフィッティングを行った。ここでは、粒子は球状を保ったまま D2O によって均一かつ等方的に膨潤し、さらに粒子の数密度 n_{sp} は一定であり、膨潤によっても変化しないという仮定を置いた。散乱強度 $I(q)$ は、熱散漫散乱 ITDS(q)と、球状粒子からの散乱 $I_{sp}(q)$ は n_{sp} のほか、粒子の半径 $R_{sp}(P, T)$ と、粒子に占める PS の体積分率 $\phi_{PS}(P, T)$ で特徴づけられる。ここで、 n_{sp} の値は、膨潤が起こっていない ($\phi_{PS} = 1$) とみなせる 25 MPa, 25 ° C におけるモデルフィッティングで $3.81 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ と定め、これ以外の温度条件でも同じ値を用いた。 R_{sp} はフィッティングパラメーターとした。また、 ϕ_{PS} は、フィッティングパラメーターである、粒子の中性子散乱長密度 (SLD) ρ に加えて、D2O の SLD である ρ_m 、PS の SLD である ρ_{PS} を用いて

$$\phi_{PS} = (\rho - \rho_m) / (\rho_{PS} - \rho_m)$$

として表した。ここで、SLD の計算に必要な値として、D2O の密度を冷媒物性ライブラリーCoolProp [5]により、PS の密度を分子量 $\sim 34,500$ の PS に対するデータ[6]の補間によりそれぞれ求めた。

Figure 1(b)の実線で示すように、実験データはモデルの散乱関数によってよく表現された。今回、25 MPa に対して得られた R_{sp} の温度依存性 (Figure 2 中の◇) を、2023 年度におこなった実験結果 (Figure 2 中の□) ならびに 2022 年度におこなった 10 MPa での結果[4] (Figure 2 中の○) とあわせて Figure 2 に示す。いずれの圧力でも、200 ° C を境に、昇温に伴って急激に膨潤が起こることが見て取れる。

今後上述の結果を多分散高分子溶液に対する Flory-Huggins-Staverman 理論 (FHS) と組み合わせることで、相溶性に関する定量的評価をおこなう予定である。

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] J. Abe, H et al., *J. Appl. Crystallogr.* **57** (2024) 306–313.
- [4] S. Herrig et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **47**, 043102 (2018).

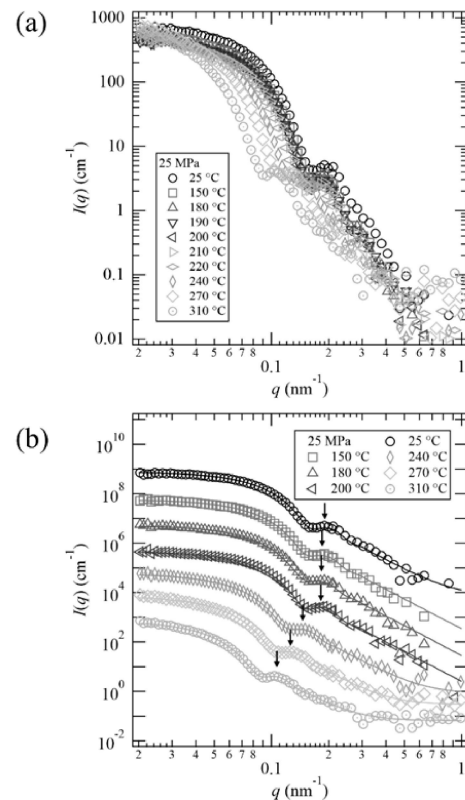


Figure 1. SANS profiles of PS particles dispersed in D₂O with temperature varied at 25 MPa: (a) original profiles (open symbols: experimental datapoints) and (b) extracted and vertically shifted profiles along with their fitting results with model scattering function (solid lines).

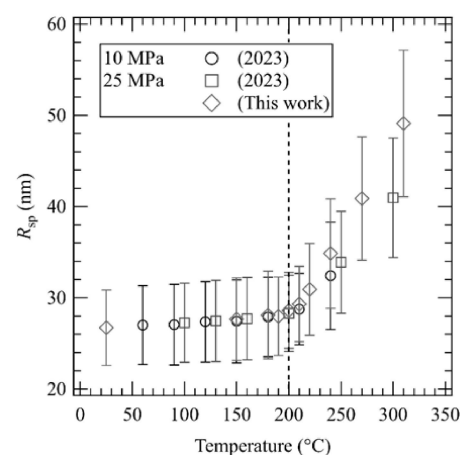


Figure 2. Radius of PS particles as a function of temperature at 10 MPa (open circles: extracted from [2]) and 25 MPa (open squares: extracted from [2], open diamonds: this work).