

## ポリスチレン微粒子の超臨界水熱反応による分解過程： 高温・高圧条件における小角中性子散乱を用いたその場観察による解明

(京大・産連本部) ○柴田基樹、(京大・化研) 中西洋平、(CROSS) 阿部淳、有馬寛、  
岩瀬裕希、柴山充弘、(原子力機構) 元川竜平、熊田高之、高田慎一、  
(名工大院・工) 山本勝宏、(京大・化研) 竹中幹人、(京大・産連本部) 宮崎司

### [緒言]

プラスチックが廃棄後に風化して生じるマイクロプラスチックによる海洋生態系の攪乱は、持続可能な社会の構築において、深刻な問題と見なされている。この問題の解決方法として、水熱液化[1]が有望視されている。これは、使用済みのプラスチックを、高温・高圧の超臨界水を用いて、環境負荷をかけずにモノマーなどの低分子物質へ分解し、回収する方法である。本研究では、亜臨界水および超臨界水におけるポリスチレン (PS) 微粒子の分解過程を、新たに開発した高圧セルを用いた小角中性子散乱 (SANS) 測定により調べ、この分解過程の基礎的知見を得ることを目的とした。

### [実験]

PS の H<sub>2</sub>O 分散液 (Polybead® Microspheres、粒径 0.05  $\mu\text{m}$ 、Polysciences 社) を溶媒置換し、D<sub>2</sub>O 分散液 ([PS]=0.8 wt%) を試料として調製した。実験は JRR-3 SANS-J にて実施した (課題番号: 2022A-A23)。

### [結果と考察]

図 1 に、(a) 10 MPa、(b) 25 MPa における SANS プロファイルを示す。亜臨界条件、すなわち重水の臨界点 (21.7 MPa, 370.7 °C [2]) に達しない条件では、実験プロファイル (シンボル) には粒子の球状を反映したフリンジ (矢印) が見られた。その位置は、昇温と共に小角側へシフトし、亜臨界水による PS の膨潤挙動が観測された。各温度のプロファイルを球の散乱関数に界面散乱、熱散漫散乱を考慮した散乱関数 (図 1 実線) にてフィッティングすることにより、粒子の半径  $R$  (平均値  $\bar{R}$ 、標準偏差  $\sigma_R$ )、PS の体積分率  $\phi_{\text{PS}}$  を得た。これらの温度依存性を図 2 に示す。いずれの圧力でも、昇温に伴い、 $R$  は増加し、 $\phi_{\text{PS}}$  は減少し、PS 粒子が D<sub>2</sub>O により膨潤したことを示している。また、この変化は 200 °C を境にして急激となった。これは、粒子内において PS 鎖が切断され、PS の分子量が低下することで、膨潤が促進されたことを示唆している。一方で、超臨界条件の 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、低分子の PS で構成された、明瞭な界面をもつ相分離ドメインを構成したことを示唆する。

### [文献]

- [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).

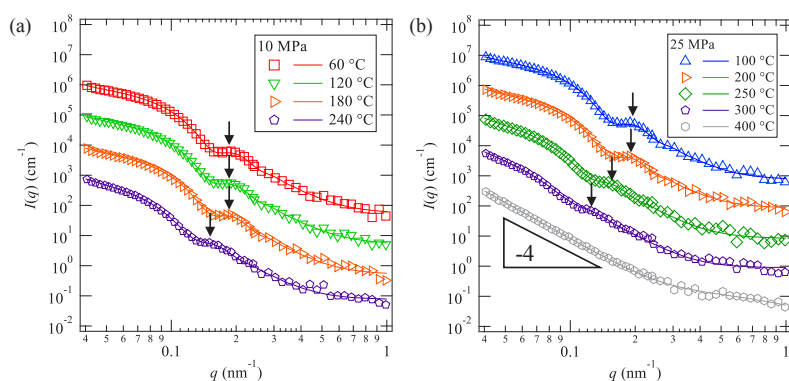


Fig. 1 SANS profiles of 0.8 wt% PS particles dispersed in D<sub>2</sub>O at varying temperature and at (a) 10 MPa, and (b) 25 MPa.

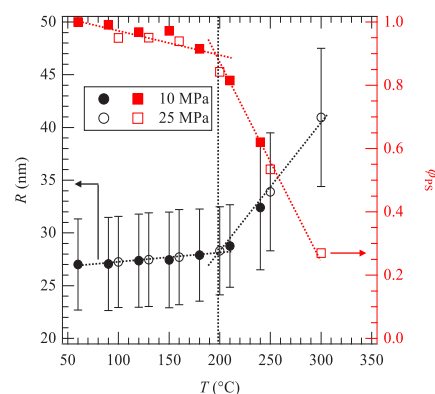


Fig. 2 Radius of particles (black) and volume fraction of PS (red).

Decomposition Process of Polystyrene Particles by Supercritical Hydrothermal Reaction: Elucidated by in Situ Observation Using Small-Angle Neutron Scattering under High Pressure and Temperature Conditions, Motoki SHIBATA, Yohei NAKANISHI, Jun ABE, Hiroshi ARIMA-OSONOI, Hiroki IWASE, Mitsuhiro SHIBAYAMA, Ryuhei MOTOKAWA, Takayuki KUMADA, Shin-ichi TAKATA, Katsuhiro YAMAMOTO, Mikihiro TAKENAKA, and Tsukasa MIYAZAKI: Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Kyoto 606-8501, Japan, Tel: 075-753-7590, E-mail: shibata.motoki.7w@kyoto-u.ac.jp