

[R3-1]

中性子多成分階層構造解析による持続可能社会に向けた材料開発

Analyses of multicomponent hierarchical structures in soft materials using neutron for a sustainable society

竹中幹人^{*A)}, 熊田高之^{B)}, 宮崎司^{C)}, 柴田基樹^{C)}, 中西洋平^{A)}
 阿部淳^{D)}, 有馬寛^{D)}, 岩瀬裕希^{D)}, 柴山充弘^{D)}, 元川竜平^{B)}, 高田慎一^{B)}, 山本勝宏^{E)}
 Mikihito Takenaka^{*A)}, Takayuki Kumada^{B)}, Tsukasa Miyazaki^{C)}, Motoki Shibata^{C)}, Yohei Nakanishi^{A)},
 Jun Abe^{D)}, Hiroshi Arima-Osonoi^{D)}, Hiroki Iwase^{D)}, Mitsuhiro Shibayama^{D)},
 Ryuhei Motokawa^{B)}, Shin-ichi Takata^{B)}, Katsuhiko Yamamoto^{E)}

^{A)} Institute for Chemical Research, Kyoto University

^{B)} Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency

^{C)} Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University

^{D)} J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

^{E)} Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Abstract

We investigated the decomposition processes of polystyrene particles dispersed in deuterated water (D₂O) during heating under near critical or supercritical conditions by using in situ small-angle neutron scattering. Under subcritical conditions, the PS particles were swollen by D₂O due to increased compatibility with temperature. In subcritical conditions near the critical point, cleavage of PS chains in the particles occurred, so that the swollen ratio was enhanced despite the PS particles keeping their shapes. Under supercritical conditions, the PS particles were degraded into oil, including oligomers or monomers and phase-separated structures with styrene-rich and D₂O-rich regions.

Keyword: in situ observation, plastic, polystyrene particle, small-angle neutron scattering, supercritical hydrothermal reaction

1. 緒言

我が国の素材産業は材料の高機能性を武器として、世界をリードしている。材料の高機能化は、多成分の複合材料あるいはコンポジット材料で実現している。我が国の優位性は、製造された多成分からなる材料の階層構造を、精密に明らかにする構造解析技術を基にした機能設計に依っていて、今後もこのビジネスモデルは維持されるべきである。さらに優位性を上げるためには、構造解析を基にした材料の性能保証だけではなく、材料が利用される環境での耐用年数の保証という価値を提供することが求められている。たとえば自動車用の有機/無機コンポジット材料などでは、材料の耐用年数の保証が、開発された材料が川下のメーカーに採用されるか否かを決定するようになっている。よって、材料が製造されてから使用される環境下で破壊に至るメカニズムを明らかにし、それを基に材料の寿命を予想する学理を確立することが喫緊の課題になっている。そこでこの連携重点研究課題においては、中性子を用いた小角散乱とイメージング技術を組み合わせた階層構造解析技術の確立により、多成分系からなる複合材料・コンポジット材料の広い長さスケールの階層構造の解明を目指している。

本年度は、プラスチック廃棄物の分解に着目した。近年、プラスチック廃棄物による海洋汚染は、重大な環境問題の一つである。しかし、プラスチックは軽量、安価、柔軟といった特徴をもち、環境適合性

のより高いほかの素材へ完全に置換することは困難である。そのため、プラスチックを削減するための、環境負荷の低い技術を開発する必要がある。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。そこで、このようなプロセスの理解を深めるため、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. 超臨界水熱反応によるポリスチレン微粒子の分解過程

2.1 実験

PS 粒子 ([PS]=0.8 wt%) の重水分散液は、水性 PS 懸濁液 (ポリビーズ®マイクロスフェア、濃度=2.5% (w/v)、平均直径=0.05 μm、分散係数=15%、密度=1.05 g/mL, Polyscience, Inc.[1])より溶媒置換することによって得た。PS の分子量は、サイズ排除クロマトグラフィーにより数平均分子量 $M_n = 27000$ 、重量平均分子量 $M_w = 191400$ 、 $M_w / M_n = 7.09$ と見積もられた。これらの試料を高圧高温条件下で実験を行った。中性子ビーム用の窓はアニール処理された Ti-6Al-4 V、セル自体の材料はアニール処理されていない Ti-6Al-4 V で構成されている。セル内寸は直径 20mm、厚さ 1mm で、注入試料分散液量は 0.3mL であった。セル圧力は自動シリンジポンプで制御され、セル全体はセル本体に挿入されたカートリッジヒーターで加熱された。このセルシステムは、50 MPa までの高

[R3-1]

圧と 500 °C までの温度での実験が可能ないように設計されている。セルシステムの詳細については、別途報告する。

SANS 実験は SANS 実験は茨城県東海村の JRR-3 にある分光器 SANS-J を用いて行った。中性子の波長は $\lambda=0.65\text{nm}$ であった。試料から検出器までの距離は、2 および 10 m に設定した。したがって、観測された q の範囲は $0.04\text{-}1\text{ nm}^{-1}$ であった。ここで、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ は散乱ベクトルの大きさであり、 θ は散乱角である。ビーム径は 8 mm とした。各 SANS 測定はシステムが特定の圧力と温度に到達してから 30 分後に実施した。各条件の測定時間は、30 分 (2m)、2 時間 (10m)、5 分 (透過率) であった。散乱パターンは 2 次元検出器 (^3He 位置感応型検出器) で検出した。

散乱強度 $I(q)$ プロファイルは、以下の手順に従って求めた。生の二次元散乱データを円形平均することにより、一次元散乱強度データを得た。次に、アルミニウム単結晶標準 Al-7 からの散乱データを基に、空気とセルの透過を考慮したバックグラウンド散乱を差し引いた後、絶対強度値に変換した。その後、インコヒーレント散乱強度を推定し、データから差し引いた。

2.2 結果と考察

図 1 に、異なる圧力と温度((a)10 MPa、60-240 °C、(b)25 MPa、100-400 °C)における、D₂O 中に分散した PS 粒子の散乱プロファイル $I(q)$ を示す。D₂O の状態方程式[2]に基づく、その臨界圧力と臨界温度は、それぞれ $P_c=21.6618\text{ MPa}$ と $T_c=370.697\text{ °C}$ である。したがって以下では、臨界点を超える実験条件 (圧力 $P=25\text{ MPa} > P_c$ および温度 $T=400\text{ °C} > T_c$) を超臨界条件と呼び、残りの条件 ($P < P_c$ または $T < T_c$) を、亜臨界と呼ぶ。亜臨界条件下では、散乱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 (図 1c の矢印)、加熱すると、特に 200 °C 以上では、フリンジは温度とともに q が小さくなる方向にシフトし、明瞭でなくなった。これは、それぞれ粒子半径および多分散性の増加を意味している。一方、超臨界条件下 (25 MPa、400 °C) では、プロファイルはフリンジを示さず、図 1c に示すように Porod 挙動 ($I(q) \sim q^{-4}$) [3] が観察された。この結果は、PS 粒子が超臨界 D₂O 中でほぼ完全に分解され、界面が明確に定義されたオリゴマー PS からなる相分離ドメインを形成したことを示唆している。

PS 粒子の構造変化を定量的に評価するために、亜臨界状態における全体の散乱強度 $I_{\text{sub}}(q)$ を次式で表した。

$$I_{\text{sub}}(q) = I_{\text{sphere}}(q) + I_{\text{TDS}}(q) + I_{\text{p}}(q), \quad (1)$$

ここで $I_{\text{sphere}}(q)$ 、 $I_{\text{TDS}}(q)$ および $I_{\text{p}}(q)$ はそれぞれ、PS 粒子、熱拡散散乱、PS 凝集体の散乱強度である。図 1 に示すように、亜臨界状態の散乱プロファイルにおいては球状構造に由来するフリンジが観測される。よって球状構造が亜臨界状態でも維持されていることを示唆している。したがって、粒子が D₂O によって一様に膨潤し、球状構造が保持されたと仮定

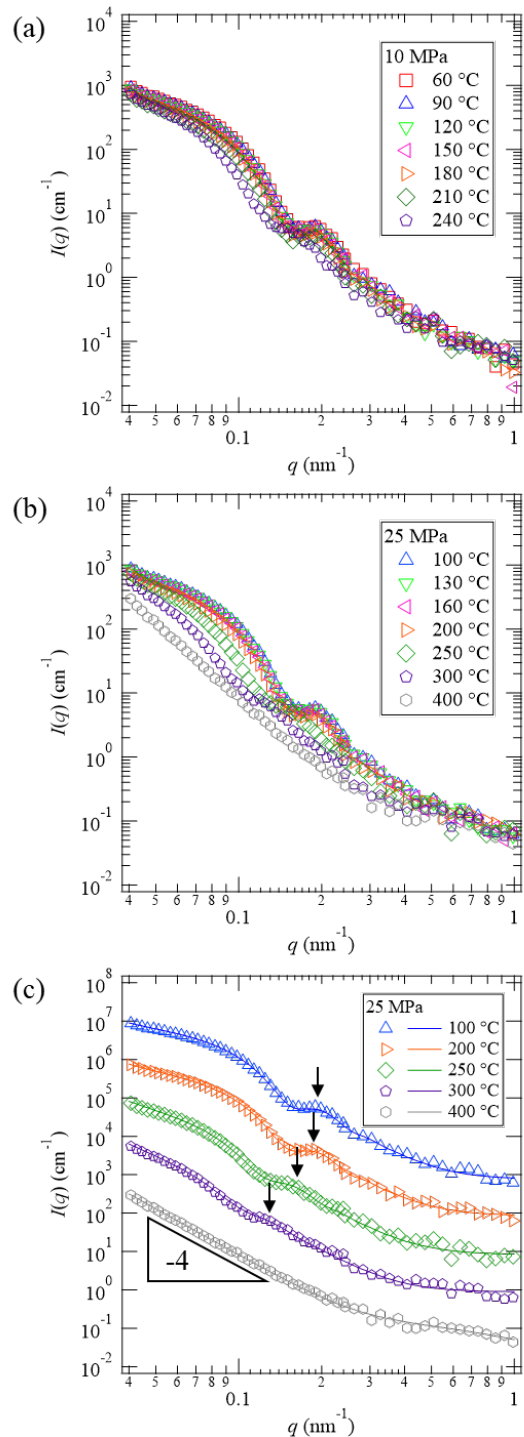


Fig. 1 SANS profiles of PS particles dispersed in D₂O with temperature varied at (a) 10 MPa and (b) 25 MPa (open symbols: experimental datapoints) and (c) extracted and vertically shifted profiles at 25 MPa for clarity, along with their fitting results with model scattering functions (solid lines).

する。 $I_{\text{sphere}}(q)$ は次式で表される。

$$I_{\text{sphere}}(q) = n_{\text{sphere}} \overline{P_{\text{sphere}}(q)}, \quad (2)$$

ここで n_{sphere} と $P_{\text{sphere}}(q)$ はそれぞれ球の個数密度

[R3-1]

とフォームファクターである。粒子径の多分散性を考慮し、球の半径 R のガウス分布を仮定した (σ_R : 標準偏差、 \bar{R} : 平均, $PD(R) = \sigma_R/\bar{R}$ 多分散性)。...はこの分布の平均を表す。 $P_{\text{sphere}}(q)$ は[4]で与えられる。

$$P_{\text{sphere}}(q) = \{[\rho(P, T) - \rho_m(P, T)]V(R)\Phi(qR)\}^2 \quad (3)$$

$$V(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (4)$$

$$\Phi(qR) = \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3}, \quad (5)$$

ここで $\rho(P, T)$ と $\rho_m(P, T)$ は圧力 P と温度 T における球状粒子と溶媒(D₂O)の散乱長密度(SLD)である。10 MPa、60 °C(図 1a)において、 $n_{\text{sphere}} = 4.16 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ の値は、散乱強度データへのフィッティングによって決定された。ここで、 $\rho(P, T) = \rho_{\text{PS}} = 1.412 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ PS の SLD[5] として膨潤していないとする。 $\rho_m(P, T)$ の値は、CoolProp ライブラリ[6]の D₂O の密度を用いて計算した。その他の亜臨界条件では、10 MPa および 60 °C の条件と同じ n_{sphere} の値を使用し、膨潤プロセス中、PS 粒子の数は一定であると仮定した。 $\rho(P, T)$ をフィッティングパラメーターとみなし、粒子中の PS の体積分率は次式で計算される。

$$\phi_{\text{PS}}(P, T) = \frac{\rho(P, T) - \rho_m(P, T)}{\rho_{\text{PS}} - \rho_m(P, T)}, \quad (6)$$

これは粒子の膨潤率を特徴づける。溶媒非存在下での PS の密度は、SANS 測定を行った圧力と温度の範囲では温度依存性がほとんどないため、 ρ_{PS} の値は定数とみなした[7]。式 (1) において、熱拡散散乱を参照する $I_{\text{TDS}}(q)$ は次式で与えられる。

$$I_{\text{TDS}}(q) = I_{\text{TDS},0} \exp(c_{\text{TDS}} q^2), \quad (7)$$

ここで、 $I_{\text{TDS},0}$ および c_{TDS} は定数である。 $I_p(q)$ は、凝集した PS 粒子によって形成される界面からの散乱を表し、Porod の法則を仮定して次式で表される。

$$I_p(q) = A_{p,0} q^{-4}, \quad (8)$$

と表される。凝集体は、D₂O に置換する際の濃縮過程で生成されたと考えられる。

一方、超臨界状態では、PS 粒子はおそらく完全に分解し、溶液は PS に富む領域と D₂O に富む領域に相分離した。相分離した構造の大きさは、SANS で観察された長さスケールよりも比較的大きい。したがって、全体の強度 $I_{\text{super}}(q)$ を次のように記述した。

$$I_{\text{super}}(q) = I_p(q) + I_{\text{OZ}}(q), \quad (9)$$

ここで、 $I_p(q)$ は式(8)と同じ形をとり、相分離したドメインによって形成された界面からの散乱に対応する。 $I_{\text{OZ}}(q)$ は[8]で与えられる Ornstein-Zernike 項である。

$$I_{\text{OZ}}(q) = \frac{I_{\text{OZ},0}}{1 + q^2 \xi^2}, \quad (10)$$

ここで、 $I_{\text{OZ},0}$ は定数であり、 ξ は D₂O の密度揺らぎに対応する相関長である。このモデルには、溶存 PS の濃度揺らぎによる散乱は PS 濃度が低い場合無

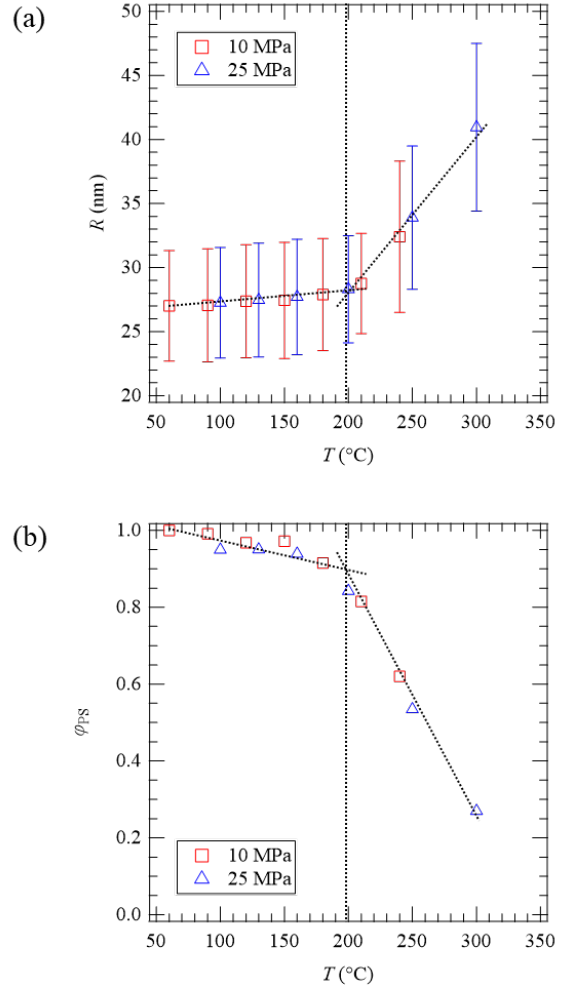


Fig. 2 Fitting results for the SANS profiles under the subcritical conditions as a function of temperature (dashed lines: the guide to the eye): (a) radius of the particles R (open symbols: average \bar{R} , error bars: standard deviation σ_R), and (b) volume fraction of PS in the particles ϕ_{PS}

視できると仮定している。

図 1c の実線で示すように、実験データはモデル関数によってよくフィッティングされ、フィッティング結果から構造パラメータを推定することができた。図 2 は、未臨界条件下での構造パラメータを示している。図 2a および b は、それぞれ球の半径 R と粒子中の PS の体積分率 ϕ_{PS} を温度の関数として示している。膨潤の影響が無視できる 10 MPa および 60 °C における平均半径 $\bar{R} = 27.0 \text{ nm}$ および多分散性の値 $PD(R) = \sigma_R/\bar{R} = 0.16$ は、データシートに記載されている値に近く、構造モデルの妥当性を裏付けている。加熱により、 R の値は増加し、 ϕ_{PS} は徐々に減少した。これは、PS 粒子が D₂O に膨潤し、PS と D₂O との相溶性が温度上昇とともに高まったことを示している。200 °C において膨潤挙動が劇的に変化する。この変化は、200 °C 以上で粒子内部の PS ポリマー鎖が切断され粒子の全体を破壊することな

[R3-1]

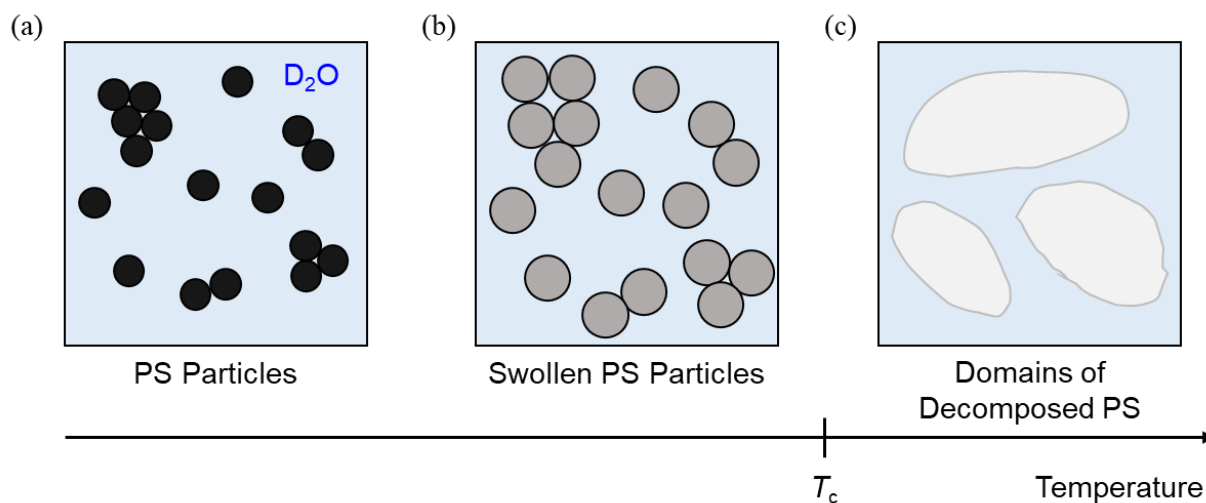


Fig. 3 Summary of the swelling and decomposition process of PS particles in subcritical and supercritical D₂O: (a) initial state, (b) heated below the critical temperature T_c , (c) above T_c .

く、膨潤度が高くなった可能性がある。この PS 粒子の R の劇的な変化は、動的光散乱法によって得られた高圧高温条件下での PS 粒子の流体力学的半径が示したものと類似していた[2]。さらに、式(7)に示す熱散漫散乱を特徴付けるパラメータも決定した。 $I_{TDS,0}$ の値は一般に加熱により増加したが、 c_{TDS} の値はほぼゼロのままであった。この結果は、熱拡散散乱の強度が散乱ベクトル q にほとんど依存しないことを示している。我々は、上記において粒子が均一に膨潤すると仮定した。この仮定が有効であれば、2つの異なる温度 (T_1 と T_2) における \bar{R} と ϕ_{PS} の値は次式に従うはずである：

$$\frac{\phi_{PS}(P, T_1)}{\phi_{PS}(P, T_2)} = \left[\frac{\bar{R}(P, T_1)}{\bar{R}(P, T_2)} \right]^{-3}, \quad (10)$$

また、 $\phi_{PS}\bar{R}^3$ は一定でなければならない。実際、得られた値 (図 2) は、10MPa では $2.0 \times 10^4 \text{ nm}^3 < \phi_{PS}\bar{R}^3 < 2.1 \times 10^4 \text{ nm}^3$ を 25MPa では $1.9 \times 10^4 \text{ nm}^3 < \phi_{PS}\bar{R}^3 < 2.1 \times 10^4 \text{ nm}^3$ となり、 $\phi_{PS}\bar{R}^3$ はほぼ一定であることを意味する。これらの結果は、未臨界条件に対する上述のモデルの妥当性を示している。

超臨界条件下での実験の結果は、PS 粒子がモノマーあるいはオリゴマーに変換され、系に固形成分がほとんど含まれていないことを示している。おそらく臨界温度以上に加熱すると、水の溶解度が劇的に上昇するためと考えられるが、より定量的な解析には超臨界水のみを用いた追加研究が必要である。ベストフィッティング法により、密度揺らぎの相関長 $\zeta = 1.45 \text{ nm}$ を得た。これは、同様の圧力と温度の条件下で、以前の SANS 研究によって得られた D₂O の値 (23.9 MPa と 380 °C で $\zeta_{D2O} = 1.8 \text{ nm}$) に近かった[10]。この結果は、劣化した PS による濃度変動の寄与は、D₂O の密度変動の寄与よりもはるかに小さいという仮定を支持するものである。これらの結果は、超臨界系のモデルが D₂O 中での PS 粒子の分解をよく記述していることを示している。

図 3 は、前述の分析に基づく全体的な現象につい

て、一連の概略図を示したものである。加熱前、粒子の大部分は分散していたが、疎水性のために凝集しているものもあった (図 3a)。次に、D₂O の臨界温度 (T_c) 以下に加熱すると、粒子の半径の増大と PS 体積分率の減少によって示されるように、これらの粒子は膨潤した (図 3b)。最後に、 T_c 以上で加熱すると、これらの粒子は完全に分解され、相分離により PS リッチドメインが形成された。

2.3 結論

我々は高温高圧下における D₂O 中の PS 粒子の構造変化を SANS によるその場観察により明らかにした。亜臨界条件下では、加熱により粒子は球を保ち、徐々に均一に膨潤した。溶媒とともに膨潤し、その後、粒子内部の PS の分解に伴い急速に膨潤した。しかし、臨界点を超えると、球状の物体は観察されなかった。この観察結果は、PS 粒子が完全に分解されたことを示している。相関長が温度にどのように依存するか、今回得られた知見は、亜臨界水および超臨界水による PS 粒子の構造変化に関する重要な情報を提供するものであり、ここで示された実験手法およびモデルは、プラスチック材料を含む他の系の研究にも応用可能である。したがって、この研究は、水熱反応を利用した、プラスチック廃棄物を削減するための、より環境に優しい方法の開発につながる可能性がある。

参考文献

- [1] Polysciences Inc. (2009) Polybead® Polystyrene Microspheres: Frequently Asked Questions. <https://www.polysciences.com/media/pdf/technical-data-sheets/238-Polystyrene-FAQ.pdf>
- [2] Alargova RG, Deguchi S, Tsujii K (2001) Dynamic light scattering study of polystyrene latex suspended in water at high temperatures and high pressures. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 183–185:303–312.
- [3] Porod G (1951) Die Röntgenkleinwinkelstreuung von

[R3-1]

- dichtgepackten kolloiden Systemen. Kolloid-Zeitschrift 124:83-114.
- [4] Guinier A, Fournet G (1955) Small-angle scattering of X-rays. Wiley, New York
 - [5] NIST Center for Neutron Research (2022) Neutron Activation and Scattering Calculator. <https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>
 - [6] Bell IH, Wronski J, Quoilin S, Lemort V (2014) Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. Ind Eng Chem Res 53:2498-2508.
 - [7] Quach A, Simha R (1971) Pressure-Volume-Temperature Properties and Transitions of Amorphous Polymers; Polystyrene and Poly (orthomethylstyrene). J Appl Phys 42:4592-4606.
 - [8] Stanley HE (1971) Introduction to phase transitions and critical phenomena. Oxford University Press, New York
 - [9] Yabalak E, Akay S, Kayan B, Gizir AM, Yang Y (2023) Solubility and Decomposition of Organic Compounds in Subcritical Water. Molecules 28:.
 - [10] Bellissent-Funel M-C, Tassaing T, Zhao H, Beysens D, Guillot B, Guissani Y (1997) The structure of supercritical heavy water as studied by neutron diffraction. J Chem Phys 107:2942-2949.