

[R6-1]

超臨界水処理によるプラスチックのサーキュラーエコノミーの実現

～中性子が解き明かすプラスチックの分解過程～

Realization of a circular economy for plastics by using supercritical water treatment ～Analyses of decomposition processes of plastics with neutron beam～

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

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

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

^{C)} Office of Institutional Advancement and Communications, Kyoto University

^{D)} Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Technology

^{E)} Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science

^{F)} J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency

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

Abstract

Microplastic pollution poses a serious threat to marine ecosystems. Hydrothermal liquefaction in sub- or supercritical water offers a promising method for remediation. Building on our investigation of polystyrene (PS) particle decomposition using in situ small-angle neutron scattering (SANS), this study quantitatively evaluates PS–water interactions under subcritical conditions. By analyzing the swelling behavior of PS particles in deuterated water (D₂O) at elevated temperatures and pressures, we determined the interaction parameter (χ) between PS and water using an extended Flory–Huggins theory adapted for polydisperse polymer solutions. The results show that χ decreases with increasing temperature, indicating improved miscibility. Additionally, the pressure dependence of χ demonstrates that miscibility is further enhanced at higher pressures. This quantitative approach provides important insights into the thermodynamics of PS–water interactions in subcritical water, contributing to the optimization of hydrothermal processes for microplastic degradation.

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

1. 緒言

日本の素材産業は、材料の高機能性を強みとして世界を牽引している。高機能な材料は、多成分からなる複合材料あるいはコンポジット材料によって実現されている。わが国の優位性は、製造された多成分材料の階層構造を精密に解析する構造解析技術に基づく機能設計にある。このビジネスモデルは、今後も維持すべきものだと考えている。さらに競争力を高めるためには、構造解析に基づく材料の性能保証だけでなく、実際の使用環境における材料の耐用年数を保証することも重要になってきている。例えば自動車用の有機・無機コンポジット材料では、材料の耐用年数保証が、その材料が川下メーカーに採用されるかどうかを左右する決定的な要素となっている。したがって、材料が製造されてから使用環境下で破壊に至るまでのメカニズムを明らかにし、その知見に基づいて材料の寿命を予測する理論を確立することが、喫緊の課題となっている。そこで本研究課題では、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を確立し、多成分系複合材料やコンポジット材料の広い長さスケールにおける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焦点を当

てた。プラスチックは、海洋生態系における残存性や水生生物への有害な影響により、重大な環境問題となっている。特に、マイクロプラスチックと呼ばれる 5 mm 未満のプラスチック粒子は、海洋生物の生理機能を攪乱することが知られており、持続可能な開発目標 14 など、世界的な環境対策の主要な対象となっている。そのため、プラスチック廃棄物の分解に有効な手法の開発はきわめて重要である。

近年、臨界点近傍および超臨界水（臨界圧力 $P_c = 22.1$ MPa、臨界温度 $\Theta_c = 374$ °C）は、高分子材料の分解に有望な媒体として注目を集めている。これは、高いイオン生成能による加水分解促進や、有機溶媒に類似した低誘電率といった、独自の溶媒特性によるものである。これまでの研究により、ポリスチレン（PS）を代表例として、各種合成高分子の分解機構や速度論が明らかにされてきた。しかし、このような極限環境下で高分子材料が物理的構造をどのように変化させるかについては、理解が十分とはいえない。構造変化をリアルタイムで観測し、精密に計測することは、環境に配慮した分解法の最適条件を確立するうえで不可欠であり、また、基礎的な物理化学的機構の理解も深まる。

このような背景のもと、既往研究では、高圧・高

*takenaka@scl.kyoto-u.ac.jp

[R6-1]

温下におけるその場合小角中性子散乱 (SANS) 装置[1]を用い、重水 (D_2O) 中における PS 粒子の亜臨界および超臨界条件下での構造変化を明らかにした[2]。PS 粒子は、温度上昇による親和性の増大により亜臨界水中で膨潤し、超臨界水中では完全に分解することを示した。しかし、親和性の向上に関する熱力学的パラメーターなど、定量的側面は未解明のままであった。

そこで本研究では、PS 粒子の亜臨界水中における膨潤挙動を定量的に評価し、先行研究の成果を拡張した。具体的には、SANS 実験による膨潤度の圧力依存性データをもとに、フローリー-ハギンズ理論を適用し、相互作用パラメーター (χ) を絶対温度 (T) の関数として決定した。さらに、圧力の効果を明らかにするため、PS-水の擬二成分系相図を算出した。これらの結果は、水熱分解過程における熱力学的・構造的変化の解明に寄与し、幅広い合成高分子への応用が期待される。

2. 実験

2.1 試料の調製

PS 粒子の D_2O 分散液は以下のように調製した。原料として D_2O (EurisoTop, 99.90% D) と H_2O 中に分散した PS 粒子 (Polysciences, 平均粒子径 $0.05 \mu m$ 、変動係数 15%、密度 $1.05 g/mL$ 、濃度 2.5% (w/v)) を用いた。PS の分子量はテトラヒドロフラン (THF) 中でのサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって測定し、 $M_n = 27,000$ 、 $M_w = 191,400$ 、 $M_w/M_n = 7.09$ であった。遠心フィルター (Amicon Ultra-15, Merck, 分子量カットオフ $10 kDa$) を用いて H_2O から D_2O へ溶媒置換を行い、希釈によって PS 濃度 $0.5 wt\%$ の分散液を得た。

2.2 SANS 実験

SANS 実験のために、高圧 (最大 $50 MPa$) および高温 (最大 $500^\circ C$) に対応するセルシステム[1]に分散液試料を入れた。サンプルスペースは直径 $20 mm$ 、厚さ $1 mm$ 、注入容量は $0.3 mL$ であった。

SANS 実験は、茨城県那珂郡東海村の研究用原子炉 JRR-3 に設置されたビームライン SANS-J [3,4] を用いて行った。入射中性子ビームの波長は $\lambda = 0.65 nm$ 、直径は $8 mm$ とした。散乱パターンは二次元 3He 位置感応型検出器で検出した。サンプルから検出器までの距離 L は $2 m$ および $10 m$ に設定した。したがって、観測された散乱ベクトルの大きさ $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ (θ は散乱角) の範囲は $0.04 - 1 nm^{-1}$ となる。先行研究によれば、プラスチック粒子の流体力学的半径が増加しなくなるまで、圧力・温度印加後に約 30 分かかる。このため、各 SANS 測定は、システムが所定の圧力・温度に到達してから 30 分後に開始した。各条件での測定時間は、 30 分間 (散乱、 $L = 2 m$)、 2 時間 (散乱、 $L = 10 m$)、 5 分間 (透過率、 $L = 10 m$) とした。

散乱強度プロファイル $I(q)$ は次の手順で求めた。まず、二次元の生データを円環平均して一次元の散乱強度データを得た。次に、空気およびサンプルセ

ルのバックグラウンド散乱とそれぞれの透過率を補正したうえで、アルミニウム単結晶標準試料 (Al-7) から得た散乱データを用いて絶対強度に換算した。最後に、非干渉性散乱強度を推定してデータから差し引くことで $I(q)$ を得た。

3. 結果と考察

3.1 散乱強度プロファイルに基づく膨潤度の定量

まずは、各温度における散乱強度プロファイルを取得し、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。図 1a 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。その位置を図 1b において矢印で示す。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。

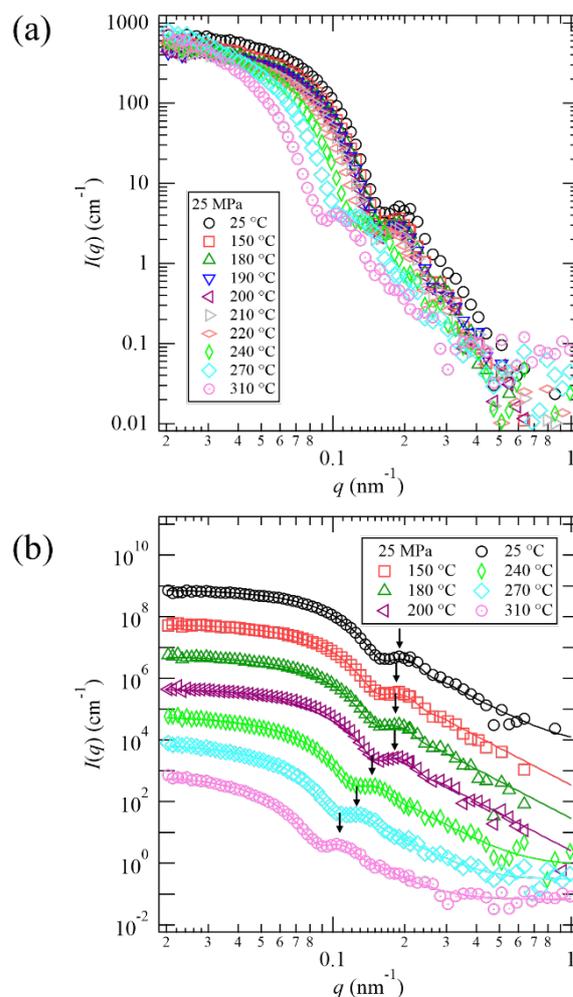


Figure 1. SANS profiles of PS particles dispersed in D_2O with temperature varied at $25 MPa$: (a) original profiles (open symbols: experimental datapoints) and (b) extracted and vertically shifted profiles along with their fitting results with model scattering function (solid lines).

[R6-1]

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 D_2O 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 $I_{TDS}(q)$ 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とした。また、 ϕ_{PS} は、フィッティングパラメータである、粒子の中性子散乱長密度 (SLD) ρ に加えて、 D_2O 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、 D_2O 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。

図 1b 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 (図 2 中の◇) を、異なる温度 (図 2 中の□) ならびに 10 MPa (図 2 中の○) とあわせて示す。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。

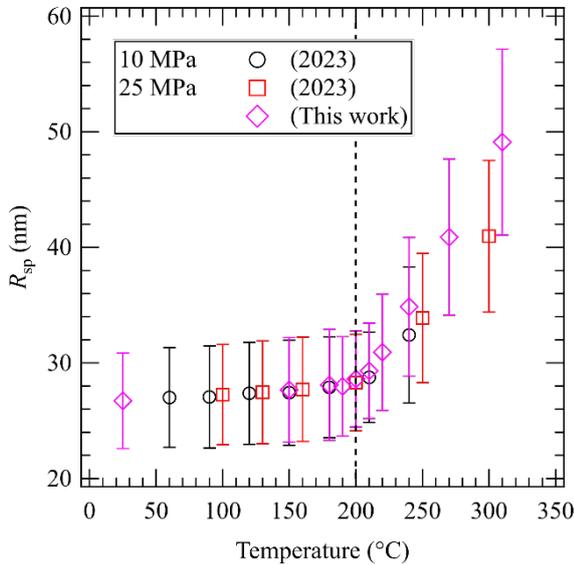


Figure 2. Radius of PS particles as a function of temperature at 10 MPa (open circles: extracted from [2]) and 25 MPa (open squares: extracted from [2], open diamonds: this work).

続いて、上述の結果を多分散高分子溶液に対する Flory-Huggins-Staverman 理論 (FHS) [7] と組み合わせることで、相溶性に対する定量的評価を行った。

用いた FHS モデルを説明する。ここでは、溶媒と高分子の相互作用パラメータは組成に非依存とし

て、温度・圧力の関数 $\chi(P, T)$ とした。溶媒である D_2O は単分散とし、そのモル体積を $V_{m, \text{solv}}$ (溶媒物性ライブラリーCoolProp [5] で計算)、セグメント数を m_{solv} ($=1$ とする)、体積分率を ϕ_{solv} とした。高分子である PS は多分散として、 i 種類目の高分子鎖が系中に重量分率 w_i だけ存在する (定義より $\sum_i w_i = 1$) とし、そのモル体積を $V_{m, i}$ (PS の比体積 [6]) と SEC で求めた分子量分布から算出) とした。また、セグメント数は $m_i = (V_{m, i} / V_{m, \text{solv}}) m_{\text{solv}}$ で定め、数平均、重量平均セグメント数をそれぞれ m_n, m_w とした。体積分率は i 種類目の高分子鎖に対して ϕ_i とした。このとき、全種類の高分子鎖を合わせた仕込みの体積分率は $\phi_{\text{sum}} = \sum_i \phi_i = 1 - \phi_{\text{solv}}$ で与えられる。このとき、純物質を基準とした溶媒と高分子の化学ポテンシャルは、気体定数 R を用いて

$$\frac{\Delta\mu_{\text{solv}}}{m_{\text{solv}}RT} = \frac{\ln \phi_{\text{solv}}}{m_{\text{solv}}} + \frac{1}{m_{\text{solv}}} - \frac{\phi_{\text{solv}}}{m_{\text{solv}}} - \frac{\phi}{m_n} + \chi\phi^2$$

$$\frac{\Delta\mu}{m_nRT} = \frac{\ln \phi}{m_n} + \frac{1}{m_n} - \frac{\phi_{\text{solv}}}{m_{\text{solv}}} - \frac{\phi}{m_n} + \chi\phi_{\text{solv}}^2$$

と表される。希薄相、濃厚相をそれぞれ添字 α, β で表すと、共存曲線を与える平衡条件は

$$\Delta\mu_{\text{solv}, \alpha}(\phi_\alpha, \chi) = \Delta\mu_{\text{solv}, \beta}(\phi_\beta, \chi)$$

$$\Delta\mu_\alpha(\phi_\alpha, \chi) = \Delta\mu_\beta(\phi_\beta, \chi)$$

である。ここで、分配係数 σ_{dis} と、濃厚相に対する希薄相の体積比 r_{phase} をそれぞれ

$$\frac{\phi_{i, \beta}}{\phi_{i, \alpha}} = \exp(\sigma_{\text{dis}} m_i), \quad r_{\text{phase}} = \frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{\phi_{i, \beta} - \phi_i}{\phi_i - \phi_{i, \alpha}}$$

で定める。このとき、上述の平衡条件は、

$$\sigma_{\text{dis}} = \frac{1}{m_{\text{solv}}} \ln \frac{\phi_{\text{solv}, \beta}}{\phi_{\text{solv}, \alpha}}$$

$$+ \chi[(\phi_\beta^2 - \phi_{\text{solv}, \beta}^2) - (\phi_\alpha^2 - \phi_{\text{solv}, \alpha}^2)]$$

$$\Delta\mu_{\text{solv}, \alpha}(\phi_\alpha, \chi) = \Delta\mu_{\text{solv}, \beta}(\phi_\beta, \chi)$$

$$\phi_\alpha = \phi_{\text{sum}} \frac{r_{\text{phase}} + 1}{r_{\text{phase}}} \sum_i \frac{r_{\text{phase}} \exp(-\sigma_{\text{dis}} m_i) w_i}{1 + r_{\text{phase}} \exp(-\sigma_{\text{dis}} m_i)}$$

$$\phi_\beta = \phi_{\text{sum}} (r_{\text{phase}} + 1) \sum_i \frac{w_i}{1 + r_{\text{phase}} \exp(-\sigma_{\text{dis}} m_i)}$$

となる。よって、 $r_{\text{phase}}, \phi_{\text{sum}}, m_{\text{solv}}, m_i, w_i$ を固定して、上記の 4 式を $\sigma_{\text{dis}}, \chi, \phi_\alpha, \phi_\beta$ について解けばよい。

続いて、上記の FHS を支配する変数と、SANS の測定結果を関連付けた方法を説明する。SANS 測定を行った温度範囲では粒子は形を保ったまま膨潤していることから、亜臨界 D_2O 中に溶け出した PS の体積分率は無視できるほど小さいと仮定した。よって、PS 粒子そのものを、高分子濃厚相 β と同一視した。このとき、半径が R_{sp} である球の体積を $V(R_{sp})$ とし、非膨潤状態における PS 粒子の半径を $R_{sp, 0}$ とすると、 r_{phase} と ϕ_{sum} はそれぞれ以下で計算される。

[R6-1]

$$r_{\text{phase}} = \frac{1}{n_{\text{sp}} V_{\text{sp}}(R_{\text{sp}})} - 1$$

$$\phi_{\text{sum}} = n_{\text{sp}} V_{\text{sp}}(R_{\text{sp},0})$$

上述の枠組みに基づく共存組成の計算結果を図 3 に示す。図 3a のシンボルは、 χ の温度依存性を示したものである。各圧力に対して、 χ_s および h をそれぞれエントロピー項、エンタルピー項に相当する定数として、 $\chi = \chi_s + h/T$ で表される線形関係（実線）が成立している。比較として、Hansen 相互作用パラメーター[8] (HSP) から算出した χ を図 3a に破線で示している。FHS に比べて、HSP では χ_s をより大きく、 h をより小さく評価しているといえる。これは、有機溶媒分子と異なり、水分子間では水素結合性が強く、クラスターなどの特異な構造をとることが知られているが、HSP ではその効果を見逃しているためであると考えられる。また、図 3b は、高分子濃厚相における高分子体積分率 ϕ_{β} を、SANS の解析において各成分の SLD から計算された ϕ_{ps} と比較したものである。両者はいずれも昇温に伴って減少しており、膨潤の効果を反映している。両者の値はほぼ一致しており、モデルの妥当性を示している。

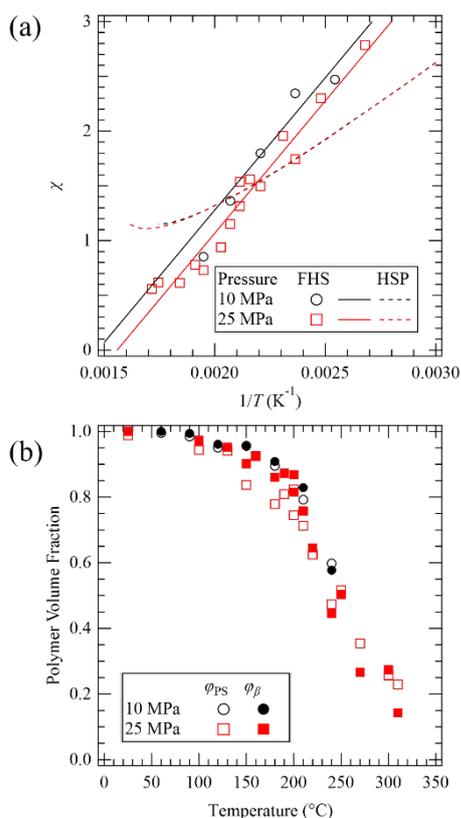


Figure 3. Coexistence conditions by the results of SANS analysis and the FHS model: (a) interaction parameter χ as a function of reciprocal temperature calculated by FHS (open symbols: experimental datapoints, solid lines: fitting results), compared with calculated using HSP (dashed lines) and (b) polymer volume fraction in the concentrated phase ϕ_{β} as a function of temperature, compared with that

determined using SLD ϕ_{ps} .

続いて、 r_{phase} と ϕ_{sum} を走査して前述の共存条件を解き、図 3a の線形関係を用いることで、相図を作製した。その結果を図 4 の実線で示す。また、図 4 中のシンボルは、図 3b の共存組成を温度（実測値）に対してプロットしたものである。10 MPa に比べて 25 MPa では共存曲線が低温側にシフトしている。これは、加圧による相溶性の向上を示唆している。また、実験点は概ね曲線状に存在するが、高温 (>250 °C) では乖離が顕著になった。これは、この温度領域では液相（希薄相）に溶け出す PS の体積分率が無視できなくなり、FHS モデル適用に係る先述の前提条件が成り立たなくなるためであるといえる。

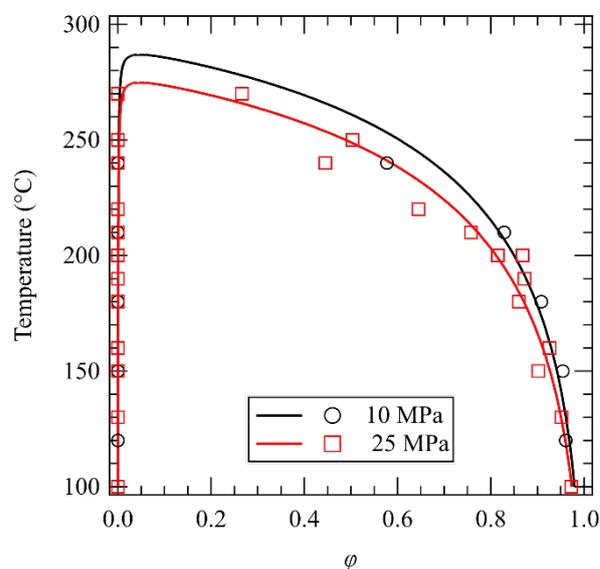


Figure 4. Coexistence curves of PS and D₂O (solid lines: calculation, open symbols: experimental datapoint).

結言

本研究では、水熱液化における合成高分子材料の膨潤の機構を解析するために、PS 粒子をモデル試料として SANS によるその場観察を行った。亜臨界水中において、SANS により得られた膨潤度を用いることで、Flory-Huggins-Staverman 理論に基づき、PS と亜臨界水の相溶性を定量的に評価する方法を構築した。これは、水熱液化プロセスの効率向上や環境負荷低減を目指した反応条件の設計指針に寄与するものであるといえる。

参考文献

- [1] J. Abe, H. Arima-Osonoi, H. Iwase, S. Takata, K. Ohuchi, S. Kasai, T. Miyazaki, T. Morita, M. Shibayama, A high-temperature high-pressure small-angle neutron scattering cell for studying hydrothermal reactions in supercritical water, *J. Appl. Crystallogr.* 57 (2024) 306–313. <https://doi.org/10.1107/S1600576724000700>.
- [2] M. Shibata, Y. Nakanishi, J. Abe, H. Arima-Osonoi, H. Iwase, M. Shibayama, R. Motokawa, T. Kumada, S. Takata,

[R6-1]

- K. Yamamoto, M. Takenaka, T. Miyazaki, Structural changes of polystyrene particles in subcritical and supercritical water revealed by in situ small-angle neutron scattering, *Polym. J.* 55 (2023) 1165–1170. <https://doi.org/10.1038/s41428-023-00817-1>.
- [3] T. Kumada, R. Motokawa, Y. Oba, H. Nakagawa, Y. Sekine, C. Micheau, Y. Ueda, T. Sugita, A. Birumachi, M. Sasaki, K. Hiroi, H. Iwase, Upgrade of the small-angle neutron scattering diffractometer SANS-J at JRR-3, *J. Appl. Crystallogr.* 56 (2023) 1776–1783. <https://doi.org/10.1107/S1600576723009731>.
- [4] T. Kumada, R. Motokawa, H. Iwase, Low-background ultrahigh-purity aluminium window for small-angle neutron scattering using monochromatic cold neutrons, *J. Appl. Crystallogr.* 57 (2024) 728–733. <https://doi.org/10.1107/S160057672400373X>.
- [5] I.H. Bell, J. Wronski, S. Quoilin, V. Lemort, Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2498–2508. <https://doi.org/10.1021/ie4033999>.
- [6] P. Zoller, D.J. Walsh, Standard pressure-volume-temperature data for polymers, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA, 1995.
- [7] R. Koningsveld, W.H. Stockmayer, E. Nies, Polymer phase diagrams: a textbook, Oxford University Press, New York, 2001.
- [8] C.M. Hansen, Hansen solubility parameters: a user's handbook, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.