

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02841

研究課題名(和文) 熱水反応に基づく産業用熱可塑性フッ素ポリマーの非焼却分解・再資源化反応システム

研究課題名(英文) Development of non-incineration and recycling system of melt-processable fluoropolymers based on subcritical water reactions

研究代表者

堀 久男 (Hori, Hisao)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：50357951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：フッ素ポリマーは耐熱性や耐薬品性等の優れた性質を持つため産業界で広く利用されている。近年は熔融成形を可能にした新しいフッ素ポリマーが開発され、普及しつつある。そのようなポリマーを「熱可塑性フッ素ポリマー」と呼び、代表的なものにポリフッ化ビニリデン(PVDF)や関連した共重合体がある。本研究では導入が進む一方で、廃棄物の分解処理方法が確立されていないこれらのポリマーを、熱水反応によりフッ化物イオンまで完全に分解することを目指した。その結果、過酸化水素水を添加した比較的低温(～300℃)の亜臨界水反応によりF⁻とCO₂まで完全に分解し、人工蛍石へ再資源化することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Fluoropolymers are used in many industrial applications owing to their high chemical and thermal stability and other specific characters. Among these polymers, poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) is most frequently used. However, PTFE cannot be processed by melt molding. To overcome this limitation, melt-processable fluoropolymers, typically, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its related copolymers, have been developed and introduced in industry. In the present work, decompositions of PVDF and related copolymers in subcritical water were investigated with the aim of developing a technique to recover the fluorine component. By use of hydrogen peroxide, these fluoropolymers can be efficiently decomposed to F⁻ and CO₂ (i.e., mineralization) at a relatively low temperature (ca. 300 degrees). Addition of stoichiometric Ca(OH)₂ to the reactions formed CaF₂ well identified by X-ray diffraction spectrometry.

研究分野：環境負荷物質の分解・無害化、再資源化

キーワード：フッ素 分解 ポリマー 亜臨界水 無機化

1. 研究開始当初の背景

フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性、低表面エネルギー等の優れた性質を持つため、産業界で広く利用されている。最も多く使用されているフッ素ポリマーはポリテトラフルオロエチレン (PTFE、 $-(CF_2CF_2)_n-$) であり、フッ素ポリマーの全需要の6割強を占めている。PTFEは熱可塑性ポリマーに分類されるものの、高温で溶融させた場合の粘度 ($10^9 \sim 10^{11}$ Pa s) は通常の熱可塑性ポリマーのそれらよりも約6桁高いため溶融成形ができない。このため CH_2 基を導入する等、骨格を変えて溶融成形 (射出、押出成形等) を可能にした新しいポリマーが開発され、普及しつつある。そのようなフッ素ポリマーを「熱可塑性フッ素ポリマー」と呼ぶ。

熱可塑性フッ素ポリマーはエネルギーデバイス (リチウムイオン電池の電極材料、電解膜材料、水素機器シール材等)、化学プラント (配管、ライニング等)、半導体製造装置 (ラインチューブ等) をはじめとする様々な産業用途へ導入が進んでいる。これらの新材料は導入が進む一方で、原料の入手難という問題を抱えている。フッ素の天然資源は螢石 (フッ化カルシウムの鉱物) であるが、その産出は特定国に偏在し、入手が困難となっている。このため廃棄物からフッ素成分を回収し、循環利用することが急務となっている。

熱可塑性フッ素ポリマーの廃棄物をフッ化物イオンまで分解できれば、カルシウムイオンの添加によりフッ化カルシウムに変換できる。フッ化カルシウムは酸処理によりフッ化水素酸となり、これは全てのフッ素材料の原料である。従ってフッ素資源を循環利用するためには廃棄物をフッ化物イオンまで分解する効果的なプロセスを作ることが重要である。しかしながらこれらは強固な炭素・フッ素結合から成り立っているため容易に分解しない。高温での焼却は可能であるが、原子レベルまで完全に分解させるためには相当な高温 ($850 \sim 1000$) を必要とするだけでなく、生成する HF ガスが焼却炉を激しく損傷するという問題がある。このため廃棄物の大半は埋め立て処分されており、抜本的な分解処理方法は存在しない。

2. 研究の目的

本研究はこのような優れた材料としての導入が進む一方で、廃棄物の分解処理方法が確立されていない熱可塑性フッ素ポリマーについて、種々の酸化剤や還元剤を用いた熱水反応によりフッ化物イオンまでの完全分解・無機化を達成し、さらには得られたフッ化物イオンにカルシウム源を作用させて高純度のフッ化カルシウム (人工螢石) を得ることで再資源化する反応技術の開発を目的として実施された (図1)。

3. 研究の方法

我々は以前、熱可塑性フッ素ポリマーの代表例であるポリフッ化ビニリデン (PVDF、 $-(CH_2CF_2)_n-$) について、酸素ガスを共存させ

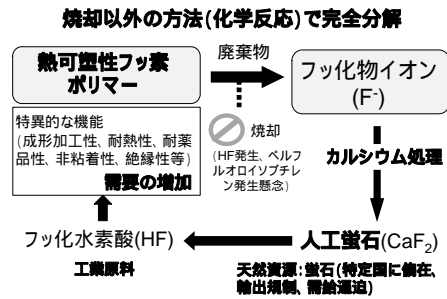


図1. 熱可塑性フッ素ポリマーの循環利用スキーム

た超臨界水中 (~ 380) で反応させることでフッ化物イオンと二酸化炭素まで完全に分解、すなわち無機化できることを報告した。本研究では PVDF や関連する共重合体 (図2) をさらに低温で分解・無機化するために過酸化水素を添加した反応系を検討した。



図2. 本研究で使用した熱可塑性フッ素ポリマー

4. 研究成果

PVDF を 300 で6時間反応させた場合、二酸化炭素の生成量は過酸化水素濃度の上昇に伴って単調に増加した。一方、フッ化物イオンの生成量は過酸化水素濃度が 1.0 M 未満では過酸化水素濃度が高くなるほど減少し、 1.0 M 以上では逆に増加するという特異な傾向が見られた。フッ化物イオンおよび二酸化炭素の収率 (それぞれ反応前の PVDF 中のフッ素原子あるいは炭素原子数を基準と

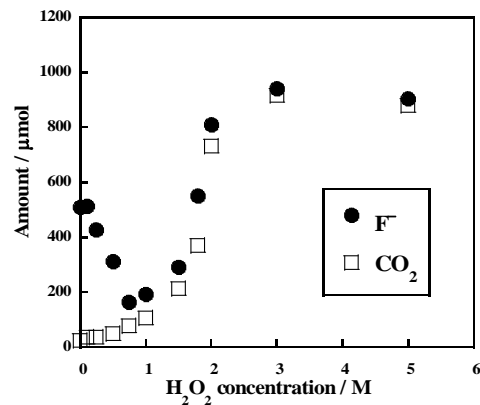


図3. PVDFの分解によって発生するフッ化物イオンと二酸化炭素の物質量の過酸化水素濃度依存性

した値)は、過酸化水素濃度が3.0 Mで共に98%に達し、PVDFは事実上完全に分解・無機化した(図3)。また、水中には微量のマロン酸が検出された。フッ化物イオン生成量の過酸化水素濃度に対する特異な依存性は、過酸化水素が低濃度(<1.0 M)の場合と高濃度の場合では分解の機構が異なることで説明できた。

次にこの反応手法をフッ化ビニリデン(VDF)とchlorotrifluoroethylene(CTFE)の共重合体Poly(VDF-co-CTFE)、およびVDFとhexafluoropropylene(HFP)との共重合体Poly(VDF-co-HFP)へも適用した。その結果、Poly(VDF-co-CTFE)は3.0 Mの過酸化水素水を用いて300で6時間反応させることでフッ化物イオン、二酸化炭素、および塩化物イオンの収率がそれぞれ98%、95%、97%に達し、事実上完全に無機化した(図4)。

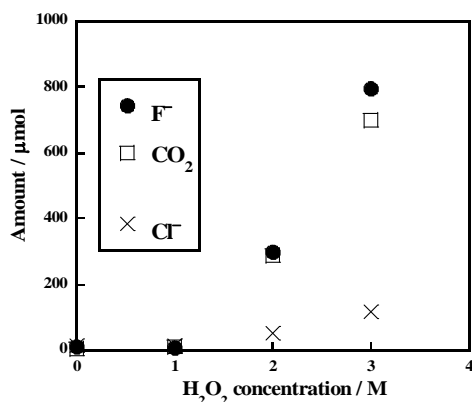


図4. Poly(VDF-co-CTFE)共重合体の分解により発生するフッ化物イオンと二酸化炭素の物質量の過酸化水素濃度依存性

Poly(VDF-co-HFP)の場合も2.0 Mの過酸化水素水を用いて反応させることでフッ化物イオンが96%、二酸化炭素が92%の収率で得られた。

これらのポリマーについては反応系にあらかじめ化学量論量、すなわち用いたポリマー中のフッ素原子の物質量の1/2の物質量の水酸化カルシウムを加えることでX線回折的に純粋な人工蛍石(CaF₂)を得ることができ、その収率はPVDF、Poly(VDF-co-CTFE)、Poly(VDF-co-HFP)の場合でそれぞれ77%、58%、80%であった。Poly(VDF-co-CTFE)の場合に低いのは塩化カルシウムが副生するためであるが、それは水洗により分離・除去できた。

さらにフッ素ゴム状の代表的な存在であるPoly(VDF-co-HFP-co-TFE)三元共重合体(TFE = tetrafluoroethylene)の熱水分解について検討した。これは上記のポリマー類よりも難分解性であったが、4.0 Mの過酸化水素水(三元共重合体中のフッ素原子および炭素原子数に対して38倍と54倍の物質量に相当する)を用いて350で6時間反応させる

ことで、フッ化物イオンと二酸化炭素まで事実上完全に分解できた(フッ化物イオンと二酸化炭素収率は共に95%)。さらに反応時にあらかじめ化学量論量の水酸化カルシウムを導入することでX線回折的に純粋なフッ化カルシウム(図5)を84%の収率で得ることができた。

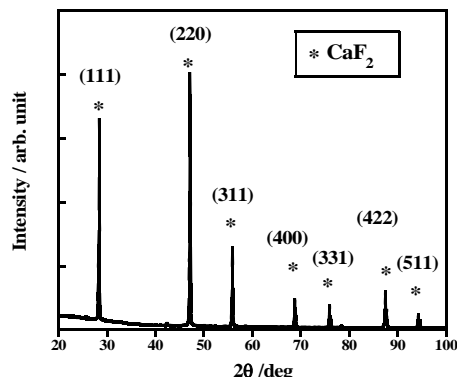


図5. Poly(VDF-co-HFP-co-TFE)の熱水反応より得られた白色沈殿物のXRDパターン。純粋なCaF₂であることが分かる。

以上のようにして本研究では熱可塑性フッ素ポリマーの代表的な存在であるPVDF並びに関連する共重合体を、従来必要とされていた反応温度(380)よりも低温の300程度でフッ化物イオンと二酸化炭素まで事実上完全に分解・無機化し、さらには人工蛍石まで変換することに成功した。また、本研究ではフッ素系イオン液体や過塩素酸、有機硫黄化合物等の難分解性物質の分解・無害化反応の開発にも取り組み、高効率な分解反応を見出すことに成功している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

Hisao Hori, Ayae Kamijo, Miki Inoue, Asako Chino, Qian Wu, Kurunthachalam Kannan, Efficient decomposition of perchlorate to chloride ions in subcritical water by use of steel slag, Environmental Science and Pollution Research, 査読有, 2018, 25(8), 7262-7270. DOI:10.1007/s11356-016-7332-7

Hisao Hori, Shohei Wachi, Kentaro Iwamura, Taizo Sano, Visible light-induced decomposition of monoethanolamine in water using graphitic carbon nitride as a photocatalyst, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 査読有, 2018, 351, 162-169. DOI:10.1016/jphotochem.2017.10.015

Hisao Hori, Hirotaka Tanaka, Takahiro Tsuge, Ryo Honma, Sanjib Banerjee, Bruno Ameduri, Decomposition of fluoroelastomer: poly(vinylidene fluoride-*ter*-hexafluoropropylene-*ter*-tetrafluoroethylene)terpolymer in subcritical water, *European Polymer Journal*, 査読有, 2017, 94, 322-331. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.05.042

堀 久男、亜臨界水を用いた機能性フッ素材料の分解・再資源化反応の開発、スマートプロセス学会誌、査読有, 2017, 6(6), 211-216.

Hisao Hori, Ryo Manita, Kenta Yamamoto, Shuzo Kutsuna, Masaaki Kato, Efficient photochemical decomposition of trifluoroacetic acid and its analogues with electrolyzed sulfuric acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 査読有, 2017, 332, 167-173. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.08.021

Hisao Hori, Akihiro Takahashi, Takaaki Ito, Efficient FeO-induced decomposition of the fluorinated room-temperature ionic liquid [Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N] to fluoride ions in subcritical and supercritical water, *Journal of Fluorine Chemistry*, 査読有, 2016, 186, 60-65. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.04.007

Hisao Hori, Hirotaka Tanaka, Kengo Watanabe, Takahiro Tsuge, Takehiko Sakamoto, Abdellatif Manseri, Bruno Ameduri, Hydrogen peroxide induced efficient mineralization of poly(vinylidene fluoride) and related copolymers in subcritical water *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 査読有, 2015, 54, 8650-8658. DOI:10.1021/acs.iecr.5b01716

Hisao Hori, Hiroki Saito, Hidenori Sakai, Toshiyuki Kitahara, Takehiko Sakamoto, Efficient decomposition of a new fluorochemical surfactant: perfluoroalkane disulfonate to fluoride ions in subcritical and supercritical water, *Chemosphere*, 査読有, 2015, 129, 27-32. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.06.052

〔学会発表〕(計 32 件)

堀 久男、機能性フッ素材料の分解・再資源化反応の開発と水中からのレニウム成分の高効率回収、産業環境管理協会環境浄化光触媒研究会(招待講演) 2018.

Ryo Honma, Hisao Hori, Efficient decomposition of poly(vinylidene fluoride) in low-temperature subcritical water in the presence of potassium permanganate, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.

Takuma Asai, Hisao Hori, Sanjib Banerjee, Bruno Ameduri, Decomposition of 3-Hydroxy-2-(trifluoromethyl)propanoic acid (MAF-OH) in subcritical water, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.

Hisao Hori, Ryo Honma, Hydrogen-peroxide induced efficient mineralization of melt-processable fluoropolymers in subcritical water, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.

Yuya Fujita, Keisuke Ogi, Yusuke Matsuki, Kenji Nomiya, Hisao Hori, Room-temperature oxidative removal of dibenzothiophene derivatives in fuel oil by use of decaying catalyst, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.

堀 久男、和地翔平、岩村健太郎、佐野泰三、グラフアイト状窒化炭素を用いた水中モノエタノールアミンの可視光分解、第 53 回日本水環境学会年会, 2018.

本間 諒、堀 久男、低温の亜臨界水を用いたポリフッ化ビニリデンの分解・無機化反応、第 40 回フッ素化学討論会, 2017.

藤田裕也、荻 圭佑、松木悠介、野宮健司、堀 久男、デカタングステート錯体を用いた油中ジベンゾチオフェンの室温酸化除去、第 7 回 CSJ 化学フェスタ, 2017.

Hisao Hori, Hirotaka Tanaka, Takahiro Tsuge, Ryo Honma, Sanjib Banerjee, Abdellatif Manseri, Bruno Ameduri, Efficient mineralization of PVDF-related fluoropolymers using subcritical water: An essential step in recover of fluorine element from the fluoropolymer waste, *The 10th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry*, 2017.

Takuma Asai, Hisao Hori, Sanjib Banerjee, Bruno Ameduri, Decomposition of 3-Hydroxy-2-(trifluoromethyl)propanoic acid (MAF-OH) in subcritical water, *The 10th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry*, 2017.

堀 久男、和地翔平、佐野泰三、グラフアイト状窒化炭素を光触媒として用いた水中モノエタノールアミンの可視光照射下で

の分解反応、2017年光化学討論会、2017.

Hisao Hori, Hirotaka Tanaka, Kengo Watanabe, Abdellatif Manseri, Bruno Ameduri, Efficient mineralization of fluoropolymers: poly(vinylidene fluoride) and related copolymers using subcritical water in the presence of hydrogen peroxide, 8th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC8), 2017.

Hisao Hori, Ryo Manita, Kenta Yamamoto, Shuzo Kutsuna, Masaaki Kato, Efficient photochemical decomposition of trifluoroacetic acid and its analogues with electrolyzed sulfuric acid, 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5), 2017.

堀 久男、和地翔平、佐野泰三、グラファイト状窒化炭素を用いた水中モノエタノールアミンの可視光分解、第26回環境化学討論会、2017.

Ryo Honma, Hisao Hori, Decomposition of fluororubber in subcritical water, 日本化学会第97春季年会、2017.

栗山夏美、堀井勇一、堀 久男、環状メチルシロキサン類の亜臨界水分解反応と生成物の解明、第51回日本水環境学会年会、2017.

堀 久男、田中浩貴、柘植貴洋、本間 諒 フッ素ゴムの亜臨界水分解反応、第39回フッ素化学討論会、2016.

荻 圭佑、山本佳苗、賀来祐介、小嶋啓喬、保田裕太、長嶋江里、松木悠介、野宮健司、堀 久男、デカタンゲストを用いた油中のジベンゾチオフェン誘導体の室温酸化除去、錯体化学会第66回討論会、2016.

Hisao Hori, Akihiro Takahashi, Takaaki Ito, FeO-induced efficient decomposition of fluorinated room-temperature ionic liquid to fluoride ions in subcritical and supercritical water, 18th European Symposium on Fluorine Chemistry, 2016.

堀 久男、機能性フッ素材料の分解・再資源化反応の開発、第44回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール(招待講演) 2016.

②① 堀 久男、田中 浩貴、渡辺 健吾、堀 久男、田中 浩貴、渡辺 健吾、過酸化水素と亜臨界水を用いたフッ素ポリマーPVDF および

関連物質の高効率分解・無機化、第25回環境化学討論会、2016.

②② 堀 久男、有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの分解・再資源化反応の開発、第13回フッ素相模セミナー(招待講演) 2016.

②③ Hisao Hori, Hiroki Saito, Efficient Decomposition of a new fluorochemical surfactant: perfluoroalkyl disulfonate to fluoride ions in subcritical and supercritical water, 日本化学会第96春季年会、2016.

②④ Yuki Furusawa, Hisao Hori, Oxidative decomposition of fluoropolymer PCTFE using supercritical and subcritical water, 日本化学会第96春季年会、2016.

②⑤ 堀 久男、高橋明弘、伊藤昂光、フッ素系室温イオン液体の亜臨界水分解、第50回日本水環境学会年会、2016.

②⑥ Hisao Hori, Akihiro Takahashi, Efficient decomposition of perfluorinated ionic liquid anions to fluoride ions in subcritical and supercritical water, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015.

②⑦ 堀 久男、坂本峻彦、渡壁 淳、森澤義富、亜臨界水を用いた有機フッ素化合物の官能基変換: ペルフルオロアルキルスルホン酸ポリマーの合成、第38回フッ素化学討論会、2015.

②⑧ 伊藤昂光、高橋明弘、堀 久男、フッ素系イオン液体[Me₃PrN][(CF₃SO₂)₂N]の亜臨界水分解、第38回フッ素化学討論会、2015.

②⑨ 古澤 佑樹、堀 久男、PCTFEの熱水分解処理の検討、第38回フッ素化学討論会、2015.

③⑩ Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Kenta Ohmura, Haruka Yoshikawa, Tomohisa Seita, Tomoyuki Fujita, Yoshitomi Morizawa, Efficient-oxygen induced decomposition of melt-processable fluoropolymers in subcritical and supercritical water, 21st International Conference on Fluorine Chemistry, 2015.

③⑪ 堀 久男、機能性有機フッ素化合物およびフッ素ポリマーの分解・再資源化反応の開発、日本学術振興会フッ素化学第155委員会第101回研究会(招待講演) 2015.

③⑫ Hisao Hori, Takehiko Sakamoto, Kenta Ohmura, Haruka Yoshikawa, Tomohisa Seita,

Tomoyuki Fujita, Yoshitomi Morizawa,
Efficient-oxygen induced decomposition of
melt-processable fluoropolymers in
subcritical and supercritical water, 7th
International Conference on Green and
Sustainable Chemistry(GSC-7),2015.

〔図書〕(計 1 件)

堀 久男、フッ素化合物の分解と環境化学、
共立出版、2017、114

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：フッ素原子含有ポリマーの分解方法及
びフッ素原子含有ポリマーの分解装置

発明者：堀 久男

権利者：神奈川大学

種類：特許

番号：特願 2016-253254

出願年月日：2016 年 12 月 27 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

堀 久男 (HORI, Hisao)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：5 0 3 5 7 9 5 1

(2)研究分担者

永長 久寛 (EINAGA, Hisahiro)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・

教授

研究者番号：9 0 3 5 6 5 9 3