

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14019

研究課題名(和文) 反応熱分解分析の停滞状況を打破する新規分解反応場確立へのブレークスルー

研究課題名(英文) Breakthrough to development of new reaction field for highly effective analytical chemolysis

研究代表者

大谷 肇 (Ohtani, Hajime)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50176921

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：難分解性高分子試料の構造解析を可能にする、新しい反応熱分解GCの手法を解析するために、エポキシ樹脂硬化物を主な対象試料として、テトラリンなどの水素供与性試薬共存下での難分解性高分子試料の反応熱分解メカニズムの解明を進め、新たな構造解析手法につながる可能性を検証した。その結果、エポキシ樹脂硬化物のテトラリン分解生成物には元の構造が反映されており、テトラリンを用いた反応熱分解法を硬化樹脂の化学構造解析に利用できることが示唆された。次に、酸化チタンの高温における熱活性触媒の可能性を検証した。その結果、ゼオライト触媒などに匹敵する効果を、高温における酸化チタンの熱活性により発現できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：To develop a unique thermally assisted chemolysis technique useful for structural analyses of a wide variety of cross-linking polymers, the conversion reactions of thermocured epoxy resins in tetralin were investigated in detail. The observed products directly reflected the cross-linking structure of the cured resins, whereas they are hardly observed in the pyrogram obtained by ordinary Py-GC measurements at the comparable temperature condition. This observation suggests the potential of chemolysis with tetralin useful for the analysis of the cross-linking structure of cured resin samples. Then the catalytic effect of titanium dioxide on pyrolysis of woody biomass was investigated mainly using tandem micro reactor-GC/MS. For the catalytic pyrolysis of cellulose, various aromatic hydrocarbons were observed as main products. This fact demonstrates that titanium oxide acts as a thermal catalyst to convert the oxygenated products into hydrocarbons through its thermal excitation.

研究分野：分析化学

キーワード：反応熱分解分析 テトラリン エポキシ樹脂 水素供与 マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量
分析 酸化物半導体触媒 二段式熱分解装置 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

熱分解ガスクロマトグラフィー(GC)は、他の手法では解析困難な不溶性架橋高分子を含めた、高分子試料の分子構造情報を提供するユニークな手法として広く利用されている。しかし、熱エネルギーのみにより解析に適した分解過程を実現することはそれほど容易ではなく、肝心の構造情報が失われたり、また、強固な化学構造を有する架橋高分子などでは、分解効率が不十分で定量的な評価が難しいなどの問題があった。これに対して、分解の過程で適切な化学反応を加味することによって、分解効率を向上させると同時に反応に特異性を誘起して、解析に必要な構造情報を保持した分解物を選択的に生成させる「反応熱分解 GC」の手法が提案され、これによって熱分解分析法の適用範囲がかなり広がりをみせることになった(石田、大谷、ぶんせき 2012, 515)。

しかしながら、現在有効に利用されている反応熱分解 GC の手法は、事実上水酸化テトラメチルアンモニウムなどの有機アルカリを反応試薬に用いる方法のみである。こうしたことから、有機アルカリ以外の反応試薬により誘起される、特異な分解反応を新たに確立して、反応熱分解 GC の技術的停滞状況を打破することが、多方面から強く求められてきた。

2. 研究の目的

1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン(テトラリン)は、水素を放出して安定なナフタレンに変換しやすい性質から、水素供与性の反応試薬として知られている。この特徴を生かして、石炭の液化などに古くから利用されてきたほか、熱硬化性樹脂なども可溶化できることが報告されている(Polym. Degrad. Stab., 2005, 89, 317)。一方、光触媒としても知られる酸化チタンなどの酸化物半導体を樹脂試料とともに高温下に置くと、半導体の熱活性によりラジカルが生成し、その伝播により樹脂を効率的にフラグメント化する現象が報告されている(Mater. Trans., 2013, 54, 348)。そこで我々は、こうしたテトラリンの水素供与性や半導体の高温熱活性を効果的に利用することによって、これまで化学構造解析が十分に行われていない各種難分解性樹脂試料についても、高効率かつ反応特異的な分解反応を誘起できるのではないかと着想し、本研究を立案するに至った。

ここではまず、従来不明確であった、水素供与性試薬や高温熱活性反応体により誘起される高分子の分解反応メカニズムを詳しく解明する。同時に、こうした新規分解反応場において、各種難分解性高分子試料の構造解析に適した、高効率かつ構造選択的な分解反応を実現する、マイクロ反応サンプラーの有効な使用方法などを実証的に確立する。

難分解性で通常の熱分解 GC による解析が難しく、かつ有機アルカリによる反応熱分解

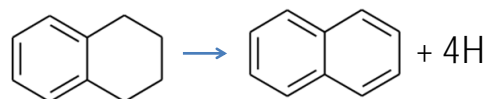
がほとんど効果を示さない対象試料は、フェノール樹脂に代表される熱硬化性樹脂やリグニンなどの天然ポリフェノール樹脂など、枚挙にいとまがない。新規反応場を用いる反応熱分解分析法が新たに確立されれば、古くから身近にありながらこれまでほとんど明らかにされていなかった、こうした対象試料の化学構造解析が飛躍的に進展するものと期待され、学術的な意義も極めて大きい。

3. 研究の方法

水素供与性を有するテトラリン、および高温熱活性を示す酸化物半導体を用いた、難分解性高分子試料の構造解析を可能にする、新しい反応熱分解 GC の手法を開発するために、以下の手順で実験的に研究を進める。

- 1) テトラリン共存下での難分解性樹脂試料の反応熱分解メカニズムの解明
- 2) 酸化物半導体の高温熱活性による樹脂試料のフラグメント化機構の解明
- 3) 開発した手法による樹脂硬化物の精密組成分析と三次元架橋構造解析

(1) テトラリンを用いる難分解性高分子の反応熱分解メカニズムの解明



テトラリン溶媒中で加熱することにより、上図に示す水素供与反応により石炭や硬化性樹脂が可溶化することは、これまで既に報告されている。しかし、その反応メカニズムについては現在でもほとんど明らかにされていない。本研究が目指す、テトラリン共存下での新規反応熱分解分析法の確立のためには、当該反応メカニズムの詳細を明らかにしておくことが求められる。

そこで、プレポリマーや硬化剤などの原料の情報から硬化後の化学構造がある程度推定しやすい、各種エポキシ樹脂硬化物を測定試料として、テトラリン共存下での反応熱分解機構を解析する。硬化したエポキシ樹脂をテトラリンとともに反応容器内に封入し、様々な加熱温度・時間・反応物量および組成条件下において熱分解装置内で処理する。さらに、白金やパラジウムなどの水素添加反応触媒を加えた系でも測定を行い、その添加効果も確認する。生成物は、GC-MS 分析するほか、MALDI-TOFMS などによる解析も必要に応じて行い、硬化樹脂の推定構造と反応熱分解生成物との相関をもとに、当該反応メカニズムを解明する。また、難分解性樹脂試料の精密組成分析や架橋ネットワーク構造解析に適した、基本的な操作方法・操作条件を確立する。

(2) 酸化物半導体の高温熱活性による樹脂試料のフラグメント化機構の解明

先端ポリマー材料としても瀕用される

光・熱硬化樹脂材料は、その強固な架橋ネットワーク構造により特に熱分解しにくく多量の固体残留物を一般に生成する。こうした樹脂を、光触媒としても知られる酸化チタンなどの酸化物半導体とともに高温下に置くと、半導体の熱活性によりラジカルが生成し、その伝播により効率的にフラグメント化する現象が報告されている。しかし、具体的な反応メカニズムの詳細はほとんど明らかにされていない。

そこで、分解機構の詳細な解析のため、二段式熱分解装置などを活用し、モデル試料などを用いて、酸化チタンなどとの混合系での熱分解生成物、あるいは熱分解生成物の逐次的な酸化チタンなどの触媒反応を進行させ、種々の温度条件等において生成する分解物を、それぞれオンラインで GC-MS 分析することにより同定・定量し、フラグメント化機構を詳細に解明する。その実験結果に基づいて、樹脂試料の構造解析に適した操作条件等確立する。

4. 研究成果

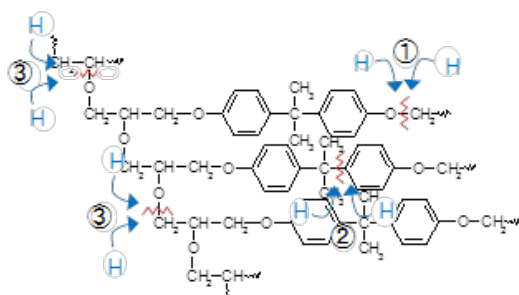
(1) テトラリンを用いる難分解性高分子の反応分解メカニズムの解明

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA) を主成分とするエポキシ樹脂原料 1 g をアセトン 5 ml に溶解し、硬化開始剤として 2-ウンデシルイミダゾールを 14.3 または 129.8 mg 加えアルミホイルシャーレ中で混合した。これを 50 °C, 24 h → 140 °C, 24 h の条件で加熱し、硬化物試料を調製した。これらの硬化物試料約 15 mg とテトラリン 0.5 ml を 1/4 インチ径のステンレス製反応管(長さ 7 cm, 内容量 1 mL)内に密閉し、GC オープン内で 400 °C, 1 時間加熱し、硬化物試料のテトラリン分解を行った。その後、分解物溶液をマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS)により解析した。

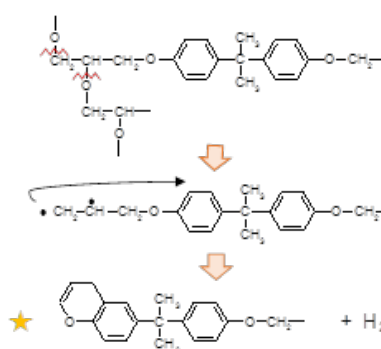
まず、エポキシ樹脂の基本的な開裂挙動を確認するために、オリゴマー型プレポリマーのテトラリン分解を行った。観測された生成物の MALDI マススペクトルに観測される主ピークの精密質量値から、分解生成物が同定された。これらは、プレポリマーの主骨格が特異的に開裂し、水素供与されて安定化することにより、生成したものであると考えられる。このことからエポキシ樹脂のテトラリン分解では、 CH_2-O 結合と $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}$ 結合が優先的に開裂することが示唆された。また、副反応として脱水と環化を伴う分解反応も並行して進行することが分かった。

次に、エポキシ樹脂硬化物試料(硬化剤濃度 0.53 phr)のテトラリン分解生成物について観測された MALDI マススペクトル上の主ピークの精密質量値から同定した生成物の構造から、エポキシ樹脂硬化物の CH_2-O 結合()、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}$ 結合()及び架橋部の $\text{C}-\text{O}$ 結合()で優先的に開裂し、水素供与により安定化されていることが分かった。さ

らに、環化を伴う分解反応も並行して進行することが確認された。これらの反応メカニズムを以下に図示した。



推定されるエポキシ樹脂硬化物の構造とテトラリン分解における開裂位置



エポキシ樹脂硬化物中での環化を伴う分解反応機構

(2) 酸化物半導体の高温熱活性による樹脂試料のフラグメント化機構の解明

二段式熱分解装置の使用により基礎的な検討を行った。具体的には、酸化物半導体としては今日一般的に光触媒として使用されている酸化チタンに着目し、その高温における熱活性触媒の可能性を、セルロースやリグニンなどのバイオマスの熱分解・触媒分解のメカニズムを解析を通じて検証した。

タンデム型パイロライザー(フロティアラボ社製タンデムマイクロリアクター Rx-3050TR) を装着した GC/MS (Agilent 5973MSD) を用い、セルロースと触媒が共存する反応条件 (in-situ) とセルロースの熱分解後に触媒が作用する反応条件 (ex-situ) の二通りの方法で測定を行った。触媒には酸化チタンとゼオライト (HZSM-5) を用い、両者の結果を比較した。

a. in-situ 測定

セルロースと触媒の混合物を試料カップに採取し、タンデム型パイロライザーの上段で熱分解した。下段の石英管内を空にすることで、上段の生成物をそのまま GC/MS で測定した。

b. ex-situ 測定

上段でセルロースを熱分解し、下段で触媒を充填した石英管に熱分解生成物を通過させて、触媒により改質した分解生成物をオンラインで GC/MS 測定した。

セルロースの通常の熱分解では、レボグルコサンを始めとする含酸素化合物が主に生

成することが知られているが、セルロースを酸化チタン共存下 500 で熱分解すると、レボグルコサンのピークが消失し、代わりにトルエン、ナフタレンなど芳香族炭化水素が新たに確認された。しかし、主な生成物としてフルフラールなど含酸素化合物が依然として観測された。これに対して、同じ 500 でセルロースの熱分解後に酸化チタンを段階的に作用させると、含酸素成分の生成はほとんど確認されず、主要生成物として様々な芳香族炭化水素が観測された。一方、ゼオライト触媒を用いて同様の条件で測定を行った場合には、触媒の作用方法に関わらず、芳香族炭化水素が主成分として生成することが分かった。さらに各リアクターの温度や触媒量等を変化させて、酸化チタンの触媒効果を詳細に調べた結果、セルロースの熱分解後に触媒を段階的に作用させる方法においては、酸化チタンはゼオライト触媒よりも酸素原子を含まない成分の生成量が多くなる傾向が確認された。酸素原子を含まない生成物はエネルギー的により有利であるため、熱分解と触媒改質を段階的に行う場合には、酸化チタン触媒はゼオライト触媒よりも、バイオオイルの改質に効果的であることが示唆された。

以上のように、バイオマス分解の改質に一般に使用されているゼオライト触媒などにほぼ匹敵する効果を、高温における酸化チタンの熱活性により発現できることを実証した。

5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

Watanabe, A.; Kim, Y.-M; Hosaka, A.; Watanabe, C.; Teramae, N.; Ohtani, H.; Kim, S.; Park, Y.-K.; Wang, K.; Freeman, R. R, On-line analysis of catalytic reaction products using a high-pressure tandem micro-reactor GC/MS, Analytical Sciences, 査読有, 33 巻, 2,017, 1085-1089
DOI: 10.2116/analsci.33.1085

〔学会発表〕(計9件)

21th International Symposium on Analytical & Applied Pyrolysis (PYRO2016)
2016.5.9-12, Nancy, France
Thermally assisted chemolysis using hydrogen donor reagent for structural analysis of intractable cross-linking polymers
S. Sakai, R. Kano, H. Ohtani

9th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2016)
2016.9.4-8, Cracow, Poland
Detailed thermal decomposition

mechanisms of thermosetting resins in tetralin studied by MALDI-MS and pyrolysis-GC-MS

S. Sakai, R. Kano, H. Ohtani

マテリアルライフ学会第21回春季研究発表会

2017.2.24, 横浜

MALDI-MS を用いたエポキシ樹脂硬化物のテトラリン分解メカニズムの解明

酒井 駿, 大谷 肇

17th Symposium on Analytic and Applied Pyrolysis of China

2017.5.25-26, 天津, 中国

Thermally assisted chemolysis using hydrogen donor reagent for structural analysis of intractable cross-linking polymers

H. Ohtani, R. Kano, S. Sakai

日本分析化学会第66年会

2017.9.9-12, 東京

タンデム型パイロライザー-GC/MS を用いたセルロースの熱分解に対する酸化チタン触媒効果の解析

井田寛人, 大谷 肇

同上

エポキシ樹脂硬化物の化学構造解析のためのテトラリンによる反応熱分解分析法の基礎検討

酒井 駿, 大谷 肇

第22回高分子分析討論会

2017.10.12-13, つくば

エポキシ樹脂硬化物の化学構造解析のためのテトラリンによる反応熱分解分析法の基礎検討

酒井 駿, 大谷 肇

第67回ネットワークポリマー講演討論会

2017.10.25-27, 東大阪

樹脂硬化物のテトラリン分解メカニズムの解明と架橋ネットワーク構造解析への適用可能性

大谷 肇, 加納稜大, 酒井 駿

2nd FRIMS International Symposium on Frontier Materials

2018.2.1-2, 名古屋

Catalytic pyrolysis of cellulose over titanium dioxide studied by tandem micro reactor-GC/MS

H. Ida, H. Ohtani

6. 研究組織

(1)研究代表者

大谷 肇 (OHTANI, Hajime)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50176921