

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007-2008  
 課題番号：19550085  
 研究課題名（和文） 水熱プロセスを利用する高機能性ポリマー材料の新規構造解析システムの開発  
 研究課題名（英文） Study on Structural Analysis of Functional Polymer Materials by Hydrothermal Process  
 研究代表者  
 石田 康行（ISHIDA YASUYUKI）  
 中部大学・応用生物学部・准教授  
 研究者番号：70273266

## 研究成果の概要：

超（亜）臨界水を反応媒体に用いる水熱プロセスを利用して、一連の高機能性ポリマー材料の精密な分子構造を解析できる、新規の計測システムを開発した。この方法を応用して、紫外線硬化樹脂の架橋点部分の分子構造や連鎖長などを、初めて明らかにすることができた。さらに、特異な化学反応場とガスクロマトグラフィーを連結した計測手法の開発を通じて、ポリマー材料の水熱分解物を迅速かつ簡便に解析できる、実用的な分析法を構築することにも成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：水熱プロセス、超（亜）臨界水、架橋高分子、ネットワーク構造、有機アルカリ、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法、ワンステップメチル化ガスクロマトグラフィー

## 1. 研究開始当初の背景

最先端技術の諸分野では、従来の汎用高分子に比べ諸物性が飛躍的に向上した、高機能性ポリマー材料が活用され始めている。それらの高分子材料の機能向上に應えるためには、当該材料の成分組成や微細構造を解析するための精密計測法の確立が不可欠である。しかしながら、一般に高分子材料は、その性能が高くなるほど化学的に安定し、通常の溶

媒にはほとんど溶解しなくなる。特に、3次元網目構造を有する架橋ポリマーは、あらゆる溶媒に対して不溶となる。そのため、溶液試料を用いる高分解能 NMR などの分子スペクトル分析法により、それらのポリマー材料の分子構造を詳細に解析することは困難である。

一方、熱分解ガスクロマトグラフィー（熱分解 GC）は、機能性有機材料の多くを占める

不溶性高分子の実用的な構造解析手法として知られている。この方法を応用して、各種の架橋ポリマーの架橋点部位の構造を解析した研究例もいくつか報告されている。しかしながら、この分析法は、熱エネルギーによるランダムな分子鎖切断を伴う方法論である。そのため、架橋ポリマー鎖中の架橋点結合部などの、特定の結合様式のみを選択的に開裂して分析することは難しい。また、高度にネットワーク化した難分解性の架橋ポリマーの場合には、十分な熱分解反応を達成することは必ずしも容易ではない。これらの理由のため、熱分解 GC をもってしても、高機能性ポリマー全般に適用できる汎用計測法には至っていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

こうした中で申請者は、最近、超臨界水を媒体に用いる「水熱プロセス」により、廃木材などの各種バイオマスから、水素を含む燃料を効率よく獲得するシステム構築を進めてきた。さらに、反応場である超臨界水に、酸・アルカリや金属触媒などの化学種を共存させることにより、バイオマス成分中に含まれる特定の化学結合の選択分解を促進でき、ひいては燃料化効率を飛躍的に向上できることを見出した。この研究過程において、水熱プロセスがバイオマスの燃料化に威力を発揮するだけでなく、高機能性ポリマー試料中の 1) 任意の化学結合の特異的分解や 2) 高効率な誘導体化などの分析プロセスとしても有効であることに着眼した。

そこで、本研究では、水熱プロセスによる特異的な分解や反応を利用して、ポリマー試料の新しい構造キャラクタリゼーション法を開発することを目的とした。具体的には、水熱プロセスと諸クロマトグラフィーや質量分析法を組み合わせることにより、従来は詳細な解析が不可能であった、不溶不融ポリマーを含む一連の高機能性高分子のキャラクタリゼーションを初めて可能にすることを目指した。さらに、有機アルカリ共存下でのワンステップメチル化 GC を利用して、ポリマー材料の水熱分解物を迅速かつ簡便に解析できる、実用的な計測手法を構築することも目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 高機能性ポリマー試料のための水熱プロセス装置の開発と、その反応条件の適正化

まず、超臨界水あるいは亜臨界水を反応場とする水熱プロセス装置を試作する。このシステムは、1) 反応媒体 (水) や反応試薬などを導入する送液ポンプ、2) mg 単位の微量のポリマー試料を効率よく分解するためのステンレス製反応セル、3) 調圧用の背圧レギュ

レーター、および 4) 精密な圧力計測を可能にするひずみ計などから構成され、各種の高分子試料を任意の温度および圧力下で水熱分解反応に供することができる。次に、この装置を用いて、水熱反応場での機能性高分子材料の選択分解や誘導体化といった、各種分析プロセスの基本特性を検討する。具体的には、温度、圧力やモディファイヤー (無機酸や固体酸などの酸類、四級アンモニウムを含むアルカリ類、及び各種金属触媒等) の有無やその濃度といった反応諸条件を検討する。それらのパラメーターが、高分子試料の 1) 特定の結合部位のみを開裂する特異的分解反応、及び 2) 測定に適した分子構造に変換する誘導体化反応などの様々な分析プロセスに及ぼす影響を詳細に解析する。得られた反応・分解生成物をここではオフラインで GC、LC や質量分析計 (MS) などの既存の分析法で計測することにより、上記の一連の分析プロセスを瞬時にかつ効率よく達成しうる最適条件を決定する。

### (2) 実際の各種高機能性ポリマー材料への応用

種々の実用的な現場にて実際に活用されている、各種の高機能性高分子材料の計測に上記システムを応用する。ここでは、試料として、紫外線硬化樹脂を用い、そのネットワーク構造に注目して、構造解析を行う。また、分析法としては、上記の水熱分解システムと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) を組み合わせた手法を構築し、それにより、当該試料の架橋点連鎖長などのネットワーク構造を初めて明らかにすることを旨とする。

### (3) ポリマーの水熱分解物中に含まれるモノマー成分のワンステップ精密分析

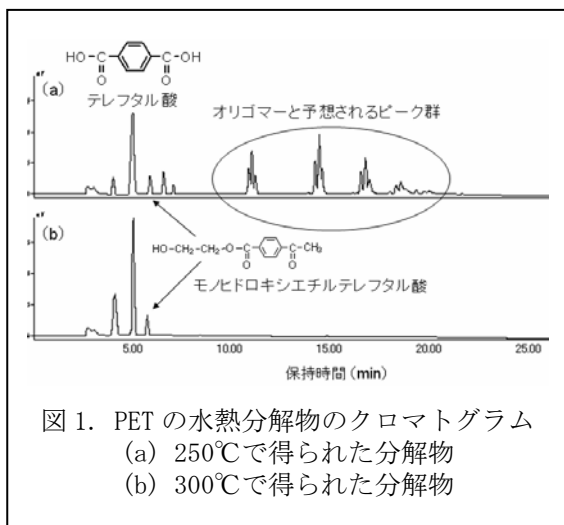
まず、化学反応場とガスクロマトグラフィー (GC) を連結した測定システムを構築する。まず、化学反応場に関する試薬種、試薬濃度、反応温度や pH などの様々なパラメータを最適化する。これにより、試料成分の煩雑な前処理操作を全く用いずに、高効率にメチル誘導体化できる化学反応場を構築する。さらに、この化学反応場を採用した GC システムを利用して、実際のポリマー材料の水熱分解物を測定する。得られたクロマトグラムを基にして、一連の分解物成分の濃度を迅速かつ簡便に解析することを試みる。

## 4. 研究成果

### (1) 高機能性ポリマー試料のための水熱プロセス装置の開発と、その反応条件の適正化

まず、反応セルや圧力計測用ひずみ計などからなる、水熱分解装置を試作した。このシステムにより、様々なポリマー試料を、任意の温度および圧力下で水熱プロセスに供することが可能になった。

次に、この水熱システムを用いて、代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリエチレンテレフタレート (PET) を試料として、その水熱分解挙動を詳細に解明することを試みた。まず、結粉砕して微粉末にした PET 試料 (100 mg) と蒸留水 (3 ml) を、本装置内のステンレス製反応管 (容量 10 ml, SUS316 製) に導入し、窒素バージを行った後、反応管内の試料を 200 から 300°C までの温度範囲で加熱処理した。その後、生じた分解物を DMSO に溶解した後、高速液体クロマトグ



ラフィー (HPLC) 測定して、分解生成物の分析を行った。

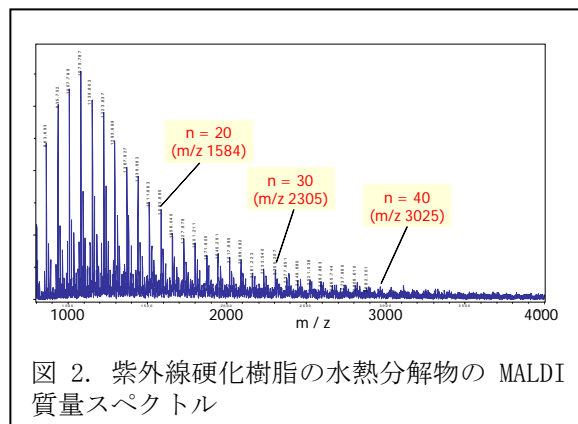
ここでは、例として、250 および 300°C 下で PET 試料を水熱処理して得られた分解物のクロマトグラムを図 1 に示す。まず、(a) に示した、250°C で得られた水熱分解物のクロマトグラム上には、テレフタル酸のみならず、一連のオリゴマーに由来するピーク群もはっきりと認められた。さらに、テレフタル酸のピーク強度からその回収率を算出したところ、約 50% という値が得られ、当該温度下では PET 試料のモノマーへの分解は十分には進行しないことが示唆された。これに対して、(b) の 300°C において水熱分解した試料のクロマトグラムでは、テレフタル酸のピークがかなり強い強度で観測され、さらに、250°C の分解物の場合に見られたオリゴマー類のピークも全く検出されなかった。また、ピーク強度からテレフタル酸の回収率を算出したところ、約 70% という比較的高い値が得られた。これらの結果から、300°C 下での水熱プロセスでは、PET 中のエステル結合が選択的に開裂し、モノマー成分であるテレフタル酸へと高効率に分解反応が進行することが分かった。

従って、この水熱プロセスを、エステル結合を含有する難溶および難分解性の架橋ポリマーの分解処理に応用することにより、当該結合のみを選択的に開裂できることが示された。

## (2) 実際の各種高機能性ポリマー材料への応用

前節で述べた水熱分解システムを応用して、従来、詳細な解析が困難であった、架橋高分子のネットワーク構造を明らかにすることを試みた。ここでは試料として、アクリル系モノマーのネオペンチルグリコールジアクリレートと光開始剤の混合系に、紫外線を照射して重合および硬化させた紫外線硬化樹脂を用いた。まず、この樹脂中に含有される架橋部分を、その構造を維持したまま、選択的かつ高効率に切り出すことが可能な水熱分解条件の検討を行った。具体的には、分解温度、圧力、時間や添加剤の種類などの様々な水熱パラメータを適正化した。その結果、添加剤として有機アルカリの一種である水酸化テトラメチルアンモニウム [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH; Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)] を共存させ、260°C において樹脂試料を水熱分解することにより、樹脂中の架橋部分をアクリル酸単位の連鎖として、効率よく切り出すことが可能になった。

次に、こうして得られた水熱分解物試料を、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) 測定により分析した。ここでは、ポリアクリル酸標準試料を用いて測定諸条件を適正化した結果、マトリックス試薬およびイオン化助剤として、それぞれジスラノールおよびヨウ化ナトリウムを用いることにした。この条件下で得られた MALDI 質量スペクトルを図 2 に示す。この図に示すように、質量スペクトル上には、紫外線硬化樹脂における架橋点を反映した、ポリアクリル酸のピーク群が、m/z 2700 の領域まで明瞭に観測された。さらに、これらのピークの m/z 値から、当該樹脂試料における架橋点の連鎖長は最長で 40 単位に達することが初めて明



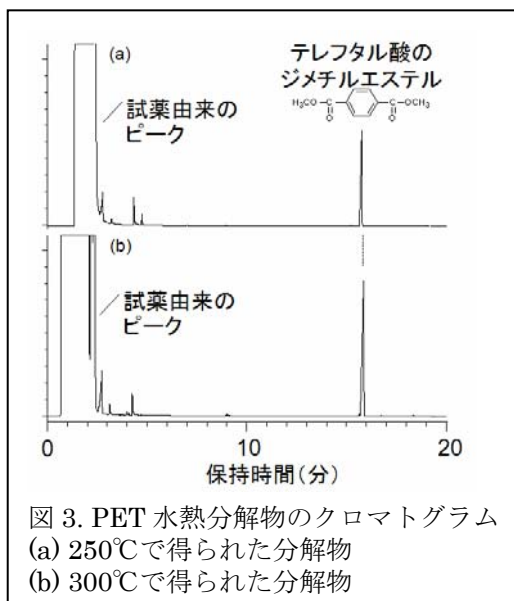
らかになった。

以上のように、水熱プロセスと MALDI-MS を組み合わせた方法により、従来はほとんど不可能であった、架橋高分子の架橋構造を解析することが可能になった。今後、本法を様々なネットワークポリマーの構造キャラクター化に応用することにより、ポリマーの物性や機能性解明に欠かせない、架橋部の分子構造に関する情報が容易に得られることが期待される。

### (3) ポリマーの水熱分解物中に含まれるモノマー成分のワンステップ精密分析

これまで述べてきたような、水熱プロセスによるポリマーの試料分解を効率的に行うためには、様々な条件下で水熱処理した際の、ポリマーの分解効率を迅速に精査することが欠かせない。そのため、水熱分解物中に含有されるモノマー成分などの、一連の分解物の簡便な定量法の開発が重要である。ここでは、共存下でのワンステップメチル化ガスクロマトグラフィー（ワンステップメチル化 GC）を利用して、ポリエステルの水熱分解物中に含まれるモノマー成分を、精密定量するための実用性を開発することを試みた。

まず、PET 試料を水熱分解した後、分解物を含む水溶液を減圧下で遠心乾燥して乾固し、得られた固体試料 (25  $\mu$ g) をワンステップメチル化 GC 測定に供した。なお、メチル化試薬の種類を広範に検討した結果、酢酸テトラメチルアンモニウム [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; tetramethylammonium acetate (TMAAc)] を用いた際に、最も効率よくワンステップ操作で試料成分をメチル化できることが分かった。また、TMAAc 試薬の添加量および反応温度については、適正化を行った結果、それぞれ 8  $\mu$ l (25 wt%) および 300°C に設定して、



測定を実施した。

図 3 に、250°C および 300°C で水熱処理して得られた分解物のクロマトグラムを示す。いずれのクロマトグラム上にも、試薬由来のピークが溶出した後に、PET 試料のモノマー単位に由来するテレフタル酸がそのジメチル誘導体としてはっきりと観測された。このピーク強度を基に、検量線法を利用して、水熱分解物中のテレフタル酸含有量を算出したところ、250°C および 300°C での分解物について、それぞれ 49.7 wt% および 85.2 wt% という定量値が得られ、これらの値は HPLC により求めた参照値とかなり良く一致した。また、ワンステップメチル化 GC による測定値の再現性は、相対標準偏差で 2 % 以下という極めて良好な値になり、本法により PET 試料の水熱分解物中に含有されるテレフタル酸量を、試料前処理操作を一切要しないワンステップ操作で、迅速かつ高精度に定量することができた。今後、本法を用いて、様々な水熱分解条件で得られた分解物を、迅速かつ簡便にスクリーニングできることが期待される。

### 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 6 件)

① Kim, J. K., Nagaoka, T., Ishida, Y., Hasegawa, T., Kitagawa, K., Lee, S. C., Subcritical Water Extraction of Nutraceutical Compounds from Citrus Pomaces, Separation Science and Technology, in press, 2009, 査読有。

② Ishida, Y., Kumabe, K., Hata, K., Tanifuji, K., Hasegawa, T., Kitagawa, K., Isu, N., Funahashi, Y., Asai, T., Selective hydrogen generation from real biomass through hydrothermal reaction at relatively low temperatures. Biomass and Bionergy, Vol. 58, 1050-1061, 2009, 査読有。

③ Ishida, Y., Katagiri, M., Ohtani, H., Reaction efficiency of organic alkalis with various classes of lipids during thermally assisted hydrolysis and methylation. Journal of Chromatography A, Vol. 1216, 3296-3299, 2009, 査読有。

④ Ishida, Y., Goto, K., Yokoi, H., Tsuge, S., Ohtani, H., Sonoda, T., Ona, T., Direct determination of phenolic extractives in wood by thermochemolysis-gas chromatography in the presence of tetrabutylammonium hydroxide. J. Anal.

Appl. Pyrolysis, Vol. 78, 200-206, 2007, 査読有.

⑤ Ikeya, K., Ishida, Y., Ohtani, H., Yamamoto, S., Watanabe A., Analysis of polynuclear aromatic and aliphatic components in soil humic acids using ruthenium tetroxide oxidation., Euro. J. Soil Sci., Vol. 58, 1050-1061, 2007, 査読有.

⑥ 大谷 肇, 石田康行、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法による高分子及び生体試料中の微量有機成分の直接分析、分析化学、Vol. 56、299-315、2007、査読有

[学会発表] (計 17 件)

発表者 (代表) 名、発表標題、学会等名、発表年月日、発表場

① 石田康行、大杉 圭、谷口康平、PETの水熱分解物のキャラクタリゼーション、高分子の崩壊と安定化研究会グリーンケミストリー研究会合同講演会、2009年3月12日、日本大学.

② Maki, A., Ogimoto, K., Ohtome, T., Ishida, Y., Ohtani, H., Hasegawa, T., Kitagawa, K., Characterization of condensed tannins extracted from wasted wood by hydrothermal process, The 4th International Symposium on Material Cycling Engineering, 2009.3.10, Osaka.

③ Taniguchi, K., Ohsugi, K., Ishida, Y., Rapid determination of monomer components in hydrothermal degradatives from polyethylene terephthalate, The 4th International Symposium on Material Cycling Engineering, 2009.3.10, Osaka.

④ Ishida, Y., Kitagawa, K., Hasegawa, T., Study on Hydrothermal Extraction of Condensed Tannins from Wasted Wood, The Third International Workshop for Studies on Extracting Resources from Bio-wastes by the Refinery Technology, 2009.2.23, Nagoya.

⑤ 石田康行、水熱プロセスによるバイオマス有効利用とその分析化学的研究、日本分析化学会中部支部三重地区講演会、2009年11月29日、三重大学.

⑥ 谷口康平・大杉 圭・石田康行、化学反応

を加味したGCによるポリエステルの水熱分解物のキャラクタリゼーション、第13回高分子分析討論会、2009年11月26日、名古屋国際会議場.

⑦ 大杉 圭・石田康行、ワンステップメチル化GCによるPETの水熱分解効率の簡易評価法の開発、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第8回高山フォーラム、2008年11月22日、高山.

⑧ 荻本健一郎・大留達也・石田康行、廃棄木材中の有用ポリフェノールの高効率水熱抽出とキャラクタリゼーション、「分析中部・ゆめ21」若手交流会 第8回高山フォーラム、2008年11月22日、高山.

⑨ Ishida, Y., Mizuno, T., Ohtani, H., Highly Sensitive Analysis of Fatty Acid Composition of Human Serum by Reactive Pyrolysis-Gas Chromatography in the Presence of Organic Alkali, Tokyo Conference 2008 (Asia Young Analytical Chemist Session 2008), 2008.9.4, Chiba.

⑩ 牧 瑛、石田康行、大谷 肇、長谷川達也・北川邦行、水熱プロセスにより得られた廃木材由来タンニンのMALDI-MS分析、第69回分析化学討論会、2008年5月15日、名古屋国際会議場.

⑪ Ishida, Y., Maki, A., Ohtani, H., Kitagawa, K., Hasegawa, T., Study on effective extraction of condensed tannins from wasted wood by hydrothermal process, The 3rd International Symposium on Material Cycling Engineering, 2008.3.14, Osaka.

⑫ Kamoshita, F., Ishida, Y., Hasegawa, T., Matsumoto, K., Kitagawa, K., Suppression effect of various alkaline additives on hydrogen sulfide generated through hydrothermal reaction, International Symposium on EcoTopia Science 2007, 2007.11.24, Nagoya.

⑬ Ishida, Y., Nakamura, Y., Nagaoka, T., Kitagawa, K., Hasegawa, T., Characterization of condensed tannins extracted from wasted wood through hydrothermal process, International Symposium on EcoTopia Science 2007, 2007.11.23, Nagoya.

⑭ 谷口康平、石田康行、水熱プロセスを利用した高分子材料の新規試料分解法の開発、

「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第7回高山フォーラム、2007年11月22日、高山.

⑮牧 瑛、石田康行、廃木材から水熱抽出して得られた縮合型タンニンのMALDI-MSによる構造解析、「分析中部・ゆめ 21」若手交流会 第7回高山フォーラム、2007年11月22日、高山.

⑯石田康行、長岡達也、中村裕紀、北川邦行、長谷川達也、大谷 肇、本馬洋子、稲井淳文、廃木材に由来する縮合型タンニンの構造解析と抗酸化性試験、第12回高分子分析討論会、2007年11月7日、工学院大学.

⑰石田康行、長岡達也、中村裕紀、長谷川達也、北川邦行、大谷 肇、本馬洋子、稲井淳文、廃木材から抽出したポリフェノール類の構造解析と抗酸化性試験、第68回分析化学討論会、2007年5月19日、宇都宮大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石田 康行 (ISHIDA YASUYUKI)  
中部大学・応用生物学部・准教授  
研究者番号：70273266

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

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