

低温の亜臨界水を用いた機能性 プラスチック材料の分解・再資源化

神奈川大学 堀 久男

有機フッ素化合物(フッ素ポリマーも含む)

フッ素原子
の性質



化合物
(材料)
の性質



	H	F	Cl	Br	I
電気陰性度(ポーリング)	2.1	4.0	3.0	2.8	2.5
原子半径(ファンデルワールス)(Å)	1.10	1.47	1.75	1.85	1.98
C-X結合距離(Å)	1.09	1.35	1.77	1.93	2.13
C-X結合エネルギー(kJ/mol)	338	514	395	318	253

【出典】
CRC Handbook of
Chemistry and Physics
92nd Ed (2011)

物理化学特性

耐熱性
耐薬品性
低粘性
選択透過性

光学特性

低屈折率
耐候性

表面特性(R_f)

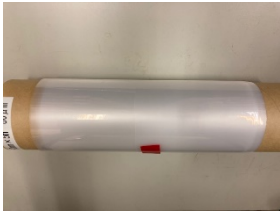
低表面張力
撥水撥油性
非粘着性

電気特性

絶縁性
高(低)誘電率

生理活性

他の化合物では実現できない特異な性質



PVDFフィルム

熱や薬品に強く、過酷な条件でも使用できる材料
多くの産業(電子、エネルギー、自動車、水処理、情報通信、化学プラント等)で利用

山辺正顕監修「トコトンやさしいフッ素の本」
日刊工業新聞社 (2012)

●高い機能性



他の化合物では実現できない性質(高安定性)

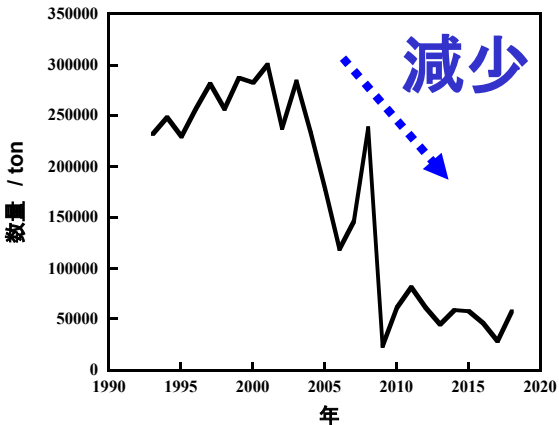


●原料(蛍石、 CaF_2 の鉱物)の確保

資源はごく一部の国に偏在

蛍石(純度>97%)の中国からの輸入量の推移

財務省貿易統計



蛍石

入手に制限がある
状況が継続

●環境負荷

①廃棄物の分解処理やリサイクルが困難

焼却: 高温が必要、HFガスが生成→焼却炉材を損傷

フッ素樹脂の焼却処分を受託できる産廃処理業者は年々減少 現在4社
日本弗素樹脂工業会web (2021), 焼却処理について

②一部の化合物には生体蓄積性がある

(PFOS, PFOA 国際的に製造、使用、輸出入が禁止)

〔 分子を急激に破壊する手法(プラズマ、電子線、アーク放電等): PFIB等の毒ガス、 CF_4 発生懸念 〕

有機フッ素化合物
(フッ素ポリマーも
含む)

穏和な条件で分解

→
(廃棄物、排水)

フッ化物イオン (F^-)



→ CaF_2 蛍石: HFの原料
Ca処理
(晶析法)

環境負荷低減のために
F-まで分解し、リサイクル
する

フッ素材料に望まれる循環利用スキーム

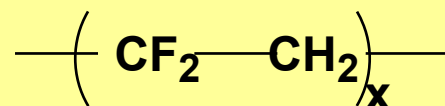
解決策 亜臨界水を用いて機能性フッ素材料を分解・再資源化 本研究の対象物質

フッ素ポリマー

PVDF Poly(vinylidene fluoride)

VDFと他のモノマーとの共重合体、ETFE--

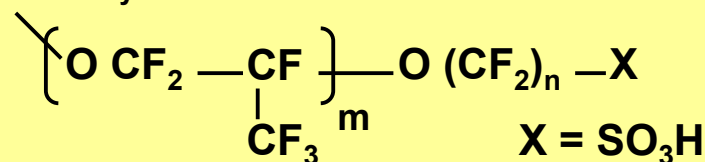
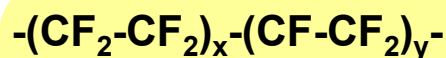
Poly(VDF-co-HFP), Poly(VDF-co-PMVE)



用途 配管、バルブ、ケーブル、シンク、エネルギーデバイスの構成材料(リチウムイオン電池のバインダー等)

フッ素系イオン交換膜

Poly(TFE-co-PMSVE)

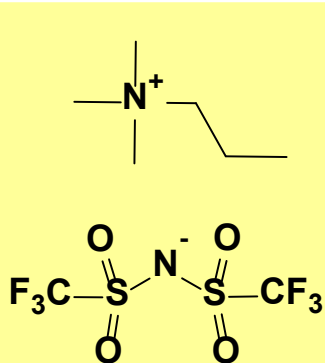


燃料電池用電解質膜・食塩電解・造水・浄水・・・

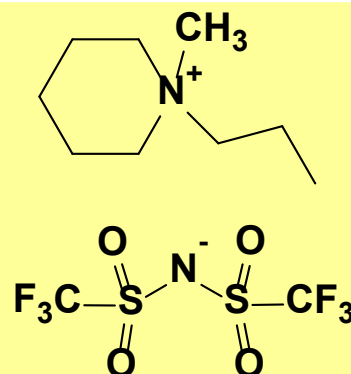
フッ素系イオン液体

エネルギーデバイス(電解質等)

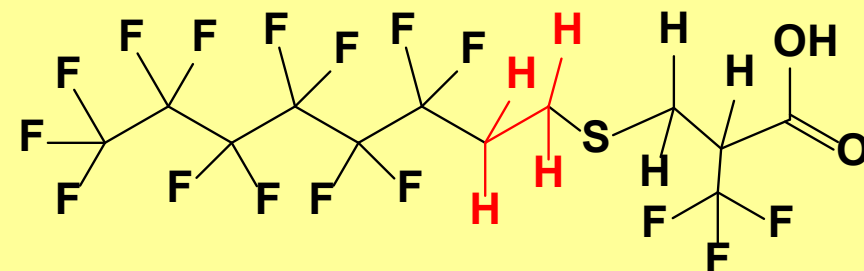
フッ素テロマー化合物



[Me₃PrN][CF₃SO₂)₂N]

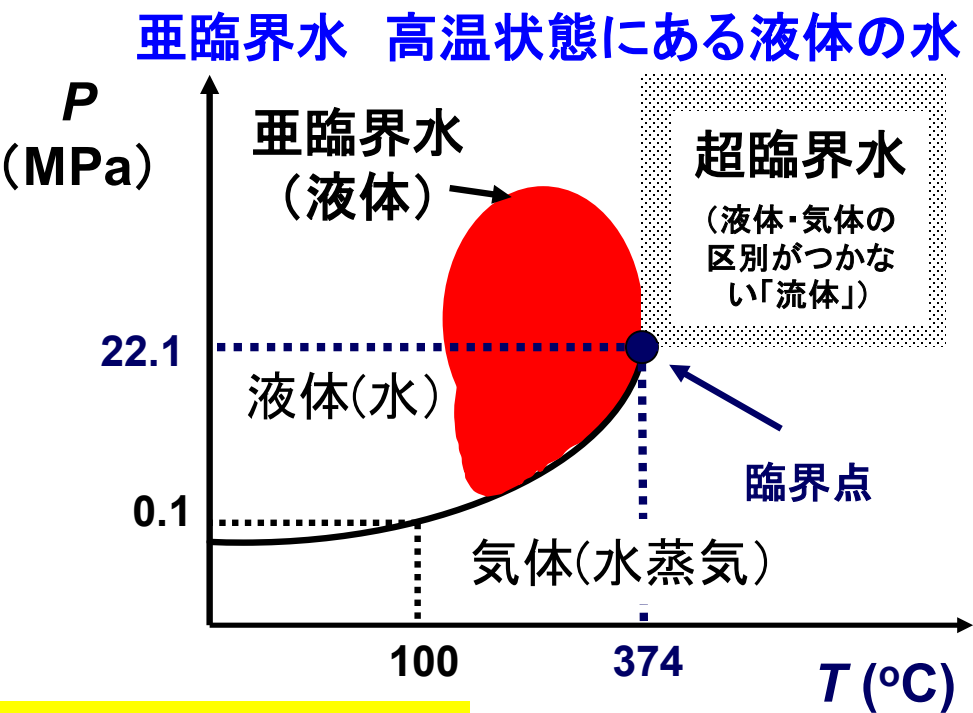


[C₃mpip][CF₃SO₂)₂N]



表面処理剤 (PFOS/PFOA代替品)

亜臨界水を用いて分解、再資源化



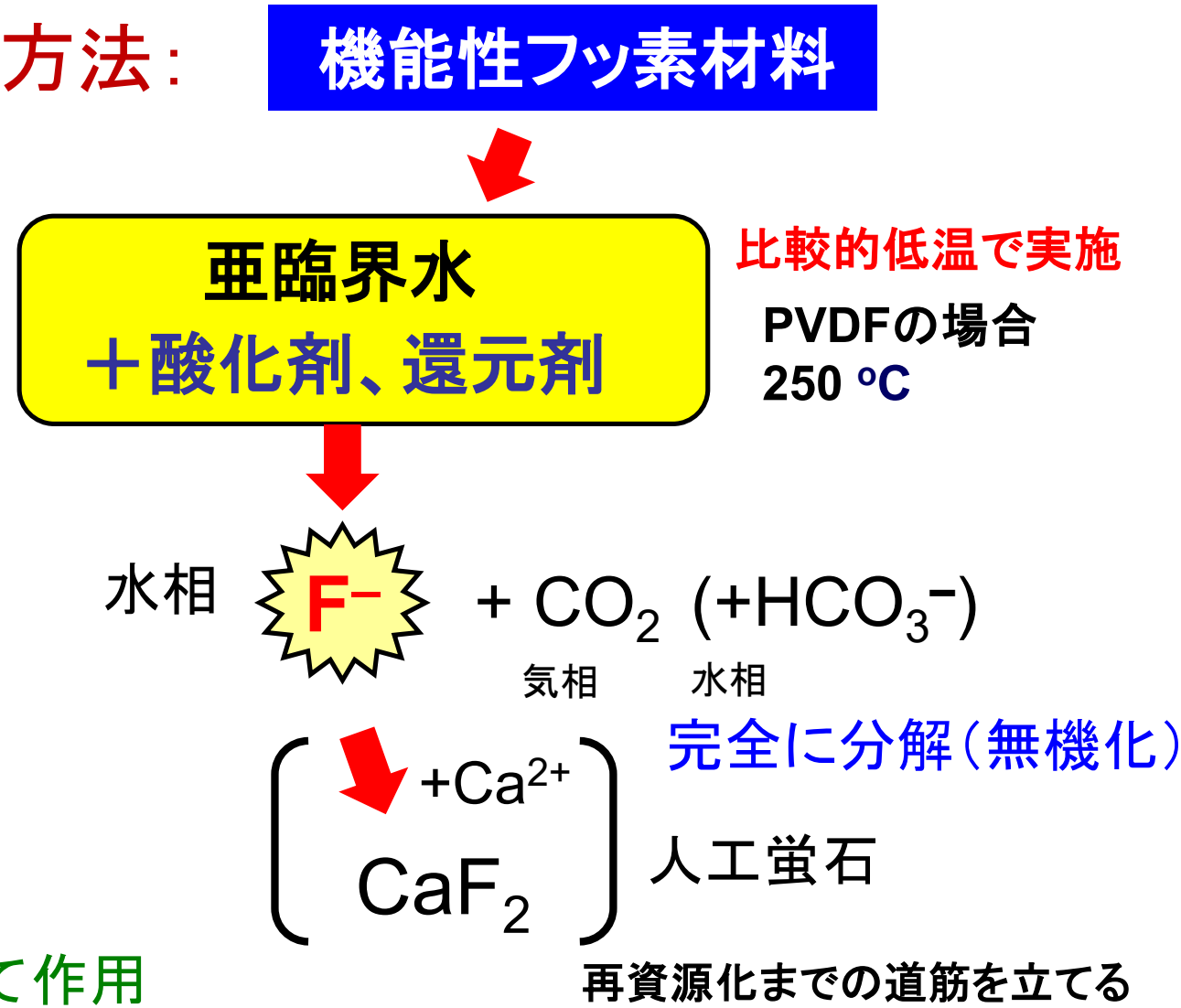
亜臨界水の特徴

比誘電率 高 300 °C付近では20以下

無極性の有機化合物を溶解

水のイオン積 高 300 °C付近では $10^{-11} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$

→ H^+ と OH^- 濃度が増加 酸触媒や塩基触媒として作用

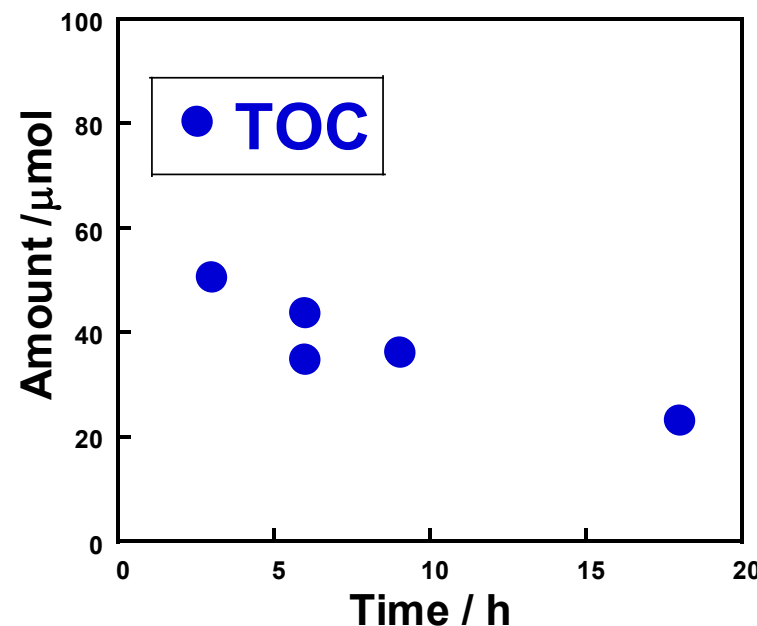
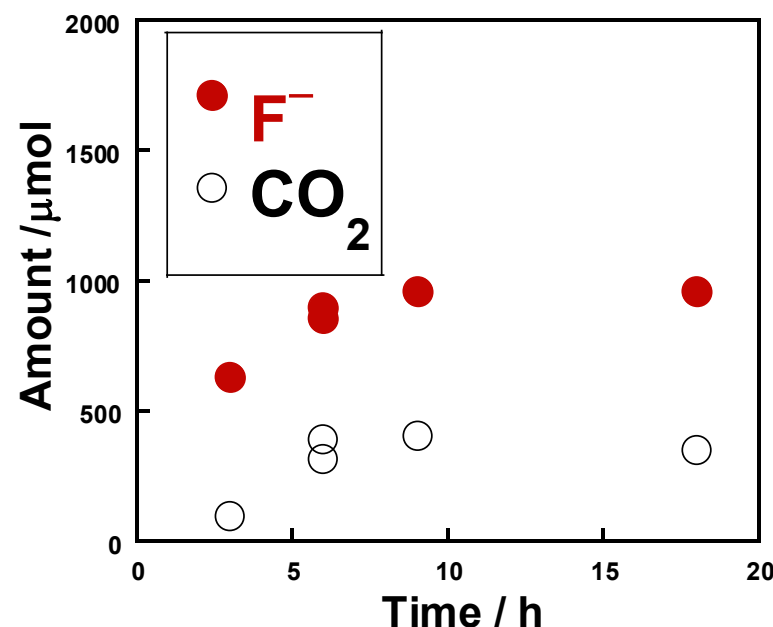


実証例 **PVDF** KMnO_4 を用いた亜臨界水分解

250 °C、 KMnO_4 濃度 158 mM

Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 13030–13040.

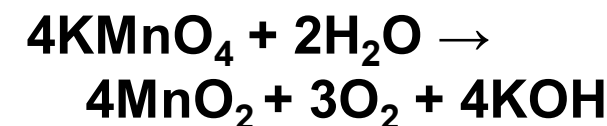
生成物の物質量の反応時間依存性



- PVDF中のフッ素原子は全て F^- イオンに変換
- 炭素原子も大半(~98%)が無機化

↓
気相中の CO_2 (+水相中の HCO_3^-)

反応液の pH 8.0



18 h **F-収率 100%**

TOC(有機炭素) 残存率 2%

250 °Cで事実上完全な無機化を達成