

研究課題名・研究番号=ゴム・プラスチック材料廃棄物のリサイクル過程における化学構造変化の精密解析と実用プロセスの構築

国庫補助金精算所要額(円)=58,372,000

研究期間(西暦)=2004-2006

研究年度(西暦)=2004-2005

代表研究者名=大谷 肇(名古屋工業大学)

共同研究者名=石田康行(名古屋大学)

研究目的=廃棄されたゴム・プラスチック材料を、ポリマーの分子形態を保ったまま再利用するマテリアルリサイクルは、他のリサイクル法と比較して処理工程におけるエネルギー利用が格段に小さく、環境保全に最もよく合致した手法と考えられている。本研究では、その実用化の大きな阻害要因となっている、マテリアルリサイクル工程で生成し、材料物性の低下を招くマイクロ架橋構造を、超臨界流体場などにおける試料の特異な反応分解と、生成物のクロマトグラフ分析およびソフトレーザーイオン化質量分析により、分子レベルで詳細に解析し、その生成メカニズムを解明する画期的な手法を開発する。この手法により、各種ゴム・プラスチック材料の実際のマテリアルリサイクル工程において生成するマイクロ架橋構造を系統的に解析し、処理工程の諸条件との相関を明らかにして、ゴム・プラスチック廃棄物の実用的なマテリアルリサイクルプロセスを構築することを目的としている。

研究方法=

マテリアルリサイクル工程でポリマー材料中に生成する、マイクロ架橋構造解明のための新しい解析手法の開発に重点をおいて研究を進める。具体的には、ポリマー試料の特異な反応分解を誘起して、架橋高分子のハードな架橋部とソフトな連鎖双方についての情報をそれぞれ保持した分解生成物を得て、それらを高性能質量分析計や各種オンラインクロマトグラフィーなどにより精密に計測して、マイクロ架橋ネットワーク構造を解明する全く新しいアプローチによる方法論の確立を行う。特に、強固な架橋構造を形成している試料については、化学反応試薬存在下であっても単純な加熱だけでは効果的な反応が進行しないことが想定されることから、ここでは、狙いとしている試料の特異な反応分解を高効率に実現するための超臨界流体分解法を新たに導入する。さらに、こうして得られた分解生成物を精密に分析できるソフトレーザーイオン化質量分析法を新規に導入し、解析手法の能力を飛躍的に高めた、全く新しい独創的なシステムの構築を目指している。

各種ゴム・プラスチック材料をモデル的なマテリアルリサイクル工程に供し、その際に生成するマイクロゲルや架橋ネットワーク構造を、上記の開発した手法により詳細に解析し、リサイクル過程におけるそれらの生成メカニズムを、処理工程における諸パラメーターと相関させながら解明する。最終的には、これらの結果を総合して、ゴム・プラスチック廃棄物の実用的なマテリアルリサイクルプロセスの確立に結びつける。

結果と考察=

超臨界メタノール分解 - ソフトレーザーイオン化質量分析による架橋高分子の構造解析法の開発

紫外線硬化樹脂は、一旦硬化すると三次元網目構造を持つ不溶不融の架橋高分子となるため、硬化後の物性と密接に関連した化学構造の解析は十分には行われていない。そこで、本研究では、超臨界メタノール分解法を利用して、紫外線硬化樹脂中に存在すると予想される、重合反応性の官能基が比較的長くつながった連鎖を含めた、元の架橋構造を反映した分解生成物を得て、それらをソフトレーザーイオン化(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)を用いてマススペクトル上に観測し、架橋ネットワーク構造の詳細な解析を試みた。

まず、両末端に重合反応性のアクリレート基を有するネオペンチルグリコール(NPG)型二官能モノマーを、開裂型光重合開始剤存在下で、紫外線照射することにより十分に硬化した樹脂を調製した。この硬化樹脂を、密閉したステンレス管中において 300 前後の超臨界状態のメタノール中で化学分解し、得られた分解生成物を MALDI-MS 測定に供した。超臨界メタノール分解により、樹脂中のエステル結合において、エステル交換が進行する結果、架橋構造を反映したポリアクリル酸メチル(PMA)成分と

NPG 成分の分解生成物がそれぞれ得られる。それらを解析することにより、架橋点における連鎖長を始めとしたネットワーク構造の様々な情報を得ることが可能になる。実際に、NPG 型紫外線硬化樹脂の適正化した条件における超臨界メタノール分解物の、典型的な MALDI マススペクトル上には、アクリル酸メチル(MA)モノマー単位に相当する $m/z = 86$ 間隔で出現する一連のピークが、MA の 60 量体程度に相当する $m/z = 5,000$ 付近の領域まで観測されている。このように、当該試料では、少なくとも 60 連子のアクリレート単位からなる架橋部を有するネットワーク構造の形成が確認された。

次に、やや複雑な系として、複数のモノマーを共重合して調製した樹脂を試料として検討を行った。具体的には、三官能モノマーであるペンタエリトリトールトリアクリレートと単官能モノマーの 1-ビニル-2-ピロリドンとを混合して、開裂型光重合開始剤存在下で、紫外線照射することにより十分に硬化した共重合型樹脂を調製した。この硬化樹脂を、密閉したステンレス管中において、実験的に最適化した 290 の超臨界状態のメタノール中で 6 時間化学分解し、得られた分解生成物を MALDI-MS 測定に供した。当該共重合型紫外線硬化樹脂の超臨界メタノール分解物の、典型的な MALDI マススペクトル上には、モノマー単位の組み合わせから考え得るすべてのオリゴマー成分のピークが、35 量体程度に相当する $m/z = 3,000$ 付近の領域まで観測された。このように、当該試料では、少なくとも 30 連子以上のモノマー成分からなる架橋部が、かなりランダムな共重合メカニズムにより形成されることが確認された。

ポリエステル樹脂の混練処理過程で生成する架橋構造の高感度解析

ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリブチレンテレフタレート (PBT) に着目し、そのリサイクリング工程を想定して混練処理を施したモデル試料を調製し、その課程で生ずるマイクロ化学構造変化の解析を行った。試料の混練には、東洋精機製のラボプラストミル μ を用い、樹脂ペレットの約 4 g を 270、100 rpm で 30 分間混練する操作を 2 回繰り返して行った。また、解析には主として、反応試薬に強い有機アルカリである水酸化テトラメチルアンモニウムを用いる、反応熱分解ガスクロマトグラフィー (GC) の手法を用いた。また、混練処理を行ったモデル試料に加えて、長時間加熱処理して、意図的に異常構造を多く生成させたモデル試料も調製し、比較測定に用いた。その結果、加熱処理した PET および PBT 試料のパイログラム上には共通して、もとの試料のパイログラムには観測されない特性ピークがはっきり観測され、同じピークが極微小ながら混練処理した試料のパイログラムにも観測された。このピーク成分の化学構造を、当該成分のオンライン質量分析および赤外分光分析により詳細に解析した結果、PET および PBT の両者とも全く同一の成分であり、熱処理や混練処理の過程で酸素の影響により生ずるフェニルラジカルが、別の高分子鎖の芳香環に結合して、ビフェニル型の架橋構造を形成することが明らかになった。

結論=試料の超臨界メタノール分解と MALDI-MS 測定を組み合わせることにより、不溶性高分子中の架橋ネットワーク構造をかなり詳細に解明することができる、全く新しい方法論を開発することができた。一方、PET および PBT のリサイクリング工程をシミュレートして混練処理した試料中の架橋ネットワーク構造について、反応 Py-GC 測定による解析を行った。その結果、いずれの場合も混練処理により、ビフェニル型の架橋構造が極わずかながら形成されることが実証された。