

論文内容要旨 (和文)

平成24年度入学 大学院博士後期課程

バイオ工学 専攻 バイオ化学 分野

氏 名 菅野 太一



論 文 題 目 超臨界処理を基盤とするフェノール系高分子化合物の分解および可溶化

第1章 緒論

現在の廃プラスチックのリサイクルは、主にサーマルリサイクルやマテリアルリサイクルに依存している。しかし、プラスチックの原材料である石油資源の枯渇や最終処分場の確保が課題視される中、化学原料へと変換できるケミカルリサイクルの重要性が高まっている。

超臨界流体は高い拡散性と溶解性を合わせ持ち、超臨界水中の反応では難分解物質を分解することができるため、高分子状物質のケミカルリサイクルの手法の1つとして注目されている。特に、ケミカルリサイクルの困難な熱硬化性樹脂において高い割合を占めるフェノール系プラスチックのリサイクル法の開発は重要である。フェノール樹脂成形材料やプリント基板、リグニンなどの一般的なフェノール系高分子化合物に対しては、既に高温流体処理の研究が行われているが、より機能的なフェノール系高分子化合物への高温流体処理の研究は行われておらず、未だに大半が焼却、埋め立て処理されている。

従って本研究では、フェノール系未活用資源の有効活用法の開発を期待し、断熱材として急速に普及しているフェノール樹脂の発泡体（発泡フェノール樹脂 S）、有機-無機複合材料である IC パッケージ、バイオマス資源でありパルプ製造工程で高度な化学的処理を施された廃リグニン材を用いて高温流体処理を試み、それらのリサイクルの検討を行った。

第2章 発泡フェノール樹脂 S に対する高温水および高温メタノール処理

高温流体としての作用が期待される水とメタノールを用いて発泡フェノール樹脂 S の分解およびリサイクルを検討した。高温水中の反応において 3.0wt% の炭酸ナトリウムを添加し 350°C で 2h 反応することで構成モノマーへ分解されることが明らかとなった。しかし、高温水中 430°C や 80wt% 炭酸ナトリウムの添加のような厳しい条件下でもモノマー収率は 12.8~15.1% であり、高温水中での高いエネルギーを要するモノマー分解はリサイクルに適さないと考えられる。一方、高温メタノール中の反応では、より低い温度である 280°C から分解が確認され、樹脂を改質した固体生成物を得ることができたが、モノマーへの分解力は劣ることがわかった。これにより高温水および高温メタノール処理によるリサイクルには限度があることが明らかとなった。

第3章 高温アルコールを用いた発泡フェノール樹脂 S の可溶化法の開発

フェノール樹脂はフェノールオリゴマーの硬化により得られるが、フェノール樹脂のオリゴマーを含む生成物への液化法はモノマー化に比べ必要なエネルギー量が少ない。そこで、発泡フェノール樹脂 S のリサイクルに液化（可溶化）法が適していると考え、可溶化法の検討を行った。*m*-クレゾール中の反応では可溶化度が 93.2%であり高い効果が示された。しかし、石油由来である *m*-クレゾールの大量利用は困難であると考えられた。一方で可溶化反応の進行において OH 基の存在が重要な一要素であると考えられ、*n*-アルコールを用いた樹脂の可溶化を検討した。その結果、可溶化反応に対して炭素数と OH 基のバランスが関係していることが明らかとなり、1-ヘプタノール中で可溶化度 93.2%を達成し、発泡フェノール樹脂 S の可溶化法を提案することができた。またこのとき、モノマー収率は 13.5%であり、*m*-クレゾールの反応に比べ 1/3 になっていることから、*n*-アルコールによるエーテル交換反応を基盤とする新たな反応機構を提案することができた。

第4章 IC パッケージ処理への応用

IC パッケージの高温水および高温アルコール中での処理を検討した。その結果、モノマー収率が 52.5%であり、SEM により金属からの樹脂の十分な剥離も観察されたことから 1-ヘプタノールによる分解および樹脂の剥離が効果的に進行することが明らかとなった。また、*n*-アルコールの高い樹脂剥離効果も示された。これらは封止材に使用されるエポキシ樹脂が熱により脱水素し、エステル構造をとるためだと考えられ、エステル交換反応を介する *n*-アルコールを用いた IC パッケージの作用機構を提案することができた。

第5章 廃リグニン材処理への応用

硫黄含有量の異なる 3 種のスルホン化リグニン材について、高温水および高温アルコール中での処理を検討した。スルホン化されたリグニンであっても、高温水および高温メタノール処理によりフェノール系モノマーへ分解でき、硫黄分が 1.3wt%から 3.3wt%と多くなるにつれ、塩基性化合物を添加した高温水中の反応で得られるモノマー収率が 0.56%から 1.1%へ高くなることが明らかとなった。また、極性溶媒で分解効果が高く、長鎖アルコールの分解効果が低かった。これは、リグニンが親水性であるため、極性溶媒と容易に混合し、極性溶媒の高温流体の作用を受けやすかったためだと考えられる。本研究結果で得られたモノマー回収量は低く、改善の余地がある。しかし、自然界に存在するリグニンの正確な構造については特定が困難であり、またリグニンおよび廃リグニン材の構造解析やスルホ基に対する高温流体の効果については実験データが少ないため、効果的な処理法の開発には更なる実験および解析を行う必要がある。本研究では、リグニンの構造やスルホ基の存在が廃リグニン材の高温流体処理での反応に関係することが示された。

第6章 総括

物理的、化学的に高い機能性を有するフェノール系高分子化合物への高温流体処理の効果を示すことができた。また、発泡フェノール樹脂 S および IC パッケージにおいて、1-ヘプタノールを用いる効果的な分解法を開発することができ、その作用機構を提唱できた。

本研究の成果により、未活用のフェノール系化合物のリサイクルへの活用推進が期待される。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成27年 2月16日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 多賀谷 英幸

副査 會田 忠弘

副査 落合 文吾

副査 佐藤 力哉



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	バイオ工学専攻 バイオ化学分野 氏名 菅野 太一		
論文題目	超臨界処理を基盤とするフェノール系高分子化合物の分解および可溶化		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成27年 1月28日～ 平成27年 2月16日
論文公聴会	平成27年 2月16日	場 所	工学部3号館3-2307教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成27年 2月16日

学位論文の審査結果の要旨

熱硬化性樹脂をはじめとするフェノール系材料は高い耐熱性や耐薬品性などで優れた物理的・化学的特性を有しており、化学的な再資源化はほとんどなされていない。本論文では、このような未活用資源である発泡フェノール樹脂や高耐熱性樹脂に覆われたICパッケージ、そしてバイオ資源のリグニンについて高温流体中での反応を試み、それらの再資源化について多様な視点から検討を行った。

第1章は序論である。

第2章では発泡フェノール樹脂に対する高温流体中での反応を試みている。発泡フェノール樹脂は高い断熱性を有する材料であるが、高温水および高温メタノール中での反応により、モノマー成分を生成する事を明らかにした。さらに高温水中での分解反応においてはアルカリ化合物の添加効果も確認したが、非常に厳しい反応条件でさえ30%以上の固形残渣が生じる事が明らかとなった。

第3章では高温アルコールを用いた発泡フェノール樹脂の反応を試みている。発泡フェノール樹脂の分解反応における機構の解明や、より優れた分解溶剤の明確化を目指して新規有機溶媒を用いた分解反応について検討した。その結果、溶媒の持つ水酸基の高い分解反応への寄与が示され、またn-アルコールが優れた分解溶剤である事を見出し、炭素数の影響が明らかとなった。

第4章では熱硬化性樹脂で封止されたICパッケージについて、高温流体中での反応を試みている。高温水中の反応では金属からの樹脂の剥離が不十分であったが、1-ヘプタノール中での反応では高いモノマー回収率と、樹脂の金属表面からの効果的な剥離が可能であることを見出した。

第5章ではリグニンの高温流体中での反応を試みている。リグニンは自然界に存在するフェノール系高分子で未活用資源である。リグニンの高温流体反応において、アルカリを添加した高温水処理が効果的であることを明らかにした。

最後の第6章は総括で、本研究の有用性が述べられている。

以上の様に、本論文では、物理的・化学的に高い機能性を有するフェノール系高分子への高温流体処理の効果を示す事ができ、特にこれまで全く検討例の無かった脂肪族アルコール中での発泡フェノール樹脂の効果的な分解反応を見出すなど、学術的に有意義な知見を多く含んでいる。欧文誌1報に主著者として掲載済みであり、主著者ではないが他に1件の発表論文があるほか、国際学会でも主著者として3件の発表を行っている。以上のことから、本論文は学術的にも工学的にも価値があるものと認め、博士(工学)学位論文として合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文を中心とした40分の口頭発表、ならびに関連ある科目も含めて30分程度の口頭による質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容、ならびに関連科目に関する理解度は十分にあり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。