

2024 年度年次報告書

分解・劣化・安定化の精密材料科学

2021 年度採択研究代表者

柴田 哲男

名古屋工業大学 大学院工学研究科
教授

フッ素循環社会を実現するフッ素材料の精密分解

主たる共同研究者：

網井 秀樹（群馬大学 大学院理工学府 教授）

堀 久男（神奈川大学 理学部 教授）

前川 康成（量子科学技術研究開発機構 高崎量子技術基盤研究所 所長）

研究成果の概要

フッ素化合物は、私たちの生活に欠かせない重要な物質である一方で、ひとたび環境中に排出されると分解されにくく、蓄積によって地球環境に深刻な影響を及ぼす可能性がある。本研究課題では、フッ素化合物の分解メカニズムを解明し、それに基づいた再資源化技術の確立を目指す。2024年度は分解原理の理解に重点を置いた研究を実施し、以下の成果を得た。

柴田グループは、従来法では精密な構造制御が困難であるペルフルオロアルキルエーテルの合成手法の開発を行い、1つ目にジフルオロアルケンに対するヨードペルフルオロアルコキシ化反応の開発、2つ目にラジカル型および求核型ペルフルオロアルコキシ化試薬の開発、3つ目にラジカルトリフルオロメトキシ化試薬からトリフルオロメキシラジカル($\bullet\text{OCF}_3$)を生成させ、ジフルオロアルケンに付加させて CF_2OCF_3 基を効率よく導入する手法を確立させることに成功した。

網井グループは、フッ素活性種ストレージ法として、 CF_3 化カルビノール部位を有するスチレン/*p*-ベンゾイルスチレン共重合体が、銅触媒芳香族 CF_3 化剤として機能することを見出した。さらにフルオロホルム(HCF_3)を用いて高分子型 CF_3 化剤の再生を実施した。またイミダゾールケトンを経由する部分的脱フッ素化反応は、長鎖ペルフルオロカルボン酸類にも適用可能であることがわかった。

前川グループでは、フッ素系高分子の高効率分解を目的とし、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の空气中高温における電子線照射を検討した。PTFE に空气中 370 °C で 5MGy まで電子線を照射した結果、100%ガス化分解できることを明らかにした。また完全分解に要するエネルギー消費量を試算した結果、従来の熱分解法の約 50%となり、従来の 2 倍の効率で PTFE を分解する技術を確立した。

堀グループでは、炭素原子とフッ素原子のみから構成される難分解性のパーフルオロ樹脂であるテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロペン共重合体(FEP)について、亜臨界水中を用いて分解することを検討した。その結果、KOH を添加して 360 °C で反応させることで FEP が分解してそのフッ素原子を水中にフッ化物イオンとして完全に溶出できること、反応の途中で低分子量の PFAS 類は生成しないことを明らかにした。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Hori, H. Saito, H., Manseri, A., Ameduri, B. Hydroxide-ion Induced Complete Mineralization of Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) Copolymer (FEP) in Subcritical Water. *European Polymer Journal*, **221**, 113575 (2024).
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113575.
- 2) Takano, A., Saito, F., Murata, H., Sugiishi, T., Amii, H. Controlled Nucleophilic Aromatic Substitution of Hexafluorobenzene Using a Flow Microreactor, *Journal of Fluorine Chemistry*, **280**, 110366 (2024).
DOI: 10.1016/j.jfluchem.2024.110366.
- 3) Kawai, K., Kato, Y., Araki, Y., Ikawa, S., Usui, M., Hoshiya, N., Kishikawa, Y., Escorihuela, J., Shibata, N. Halo-perfluoroalkoxylation of *gem*-Difluoroalkenes with Short-lived Alkali Metal Perfluoroalkoxides in Triglyme, *Chemical Science*, **15**, 9574-9581 (2024).

DOI: 10.1039/D4SC02084G.

- 4) Kawai, K., Usui, M., Ikawa, S., Hoshiya, N., Kishikawa, Y., Shibata, N. Radical Trifluoromethoxylation of Fluorinated Alkenes for Accessing Difluoro(trifluoromethoxy)methyl Groups, *Chemical Science*, **16**, 2830-2836. (2025).

DOI: 10.1039/D4SC07788A.

- 5) Kawai, K., Usui, M., Ikawa, S., Hoshiya, N., Kishikawa, Y., Shibata, N. Radical Trifluoromethoxylation of Fluorinated Alkenes for Accessing Difluoro(trifluoromethoxy)methyl Groups. *Chemical Science*. **16**, 2830-2836. (2025).

DOI: 10.1039/D4SC07788A