

フッ素樹脂の再資源化

研究の動機

地域との連携をとり、化学に関して私達にもできることはないかと思い、地域の科学に関する企業を探し株式会社ニチアスさんと協力することになった

株式会社ニチアスについて

熊本ニチアスではフッ素樹脂の切削、溶接などの技術を活かした加工品を主に製造している特に半導体製造に欠かせないフッ素樹脂製品を主に製造している



研究の目的

株式会社ニチアスがフッ素樹脂を使った半導体に関わる装置を作る中で、使えなくなったフッ素樹脂の再利用方法を探していることを知った

再利用方法が見つからない
↓
埋め立て
↓
資源がもったいない

* 蛍石(フッ化カルシウム)は限られた地域でしか得られない!!

更に調べていくとフッ素樹脂の原料である蛍石(フッ化カルシウム)は限られた地域でしか採掘できず、蛍石が枯渇することで半導体製造に大きな影響を与えてしまうことがわかった

この再利用方法の発見と蛍石の枯渇問題の解決をするために柳原教授の論文を参考に実験室でも扱え安全にフッ素樹脂からフッ化カルシウムを取り出す研究を行った。柳原教授が行っているPTFEの分解とは別のフッ素樹脂であるPFAで今回新たに実験を重ね、環境に配慮したフッ素樹脂の再生利用を実現させたいと思った。

柳原教授について

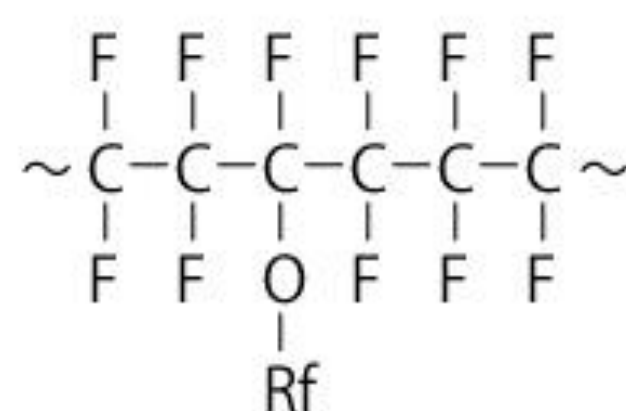
- 1979年 宇都宮大学大学院修士課程修了
- 1985年 Univ.Autonoma de Guadalajara大学院にて博士課程修了後、同大学化学科助教授、Univ.ofArizona 博士研究員に就任
- 1990年 帝京大学理工学部 所属
～バイオサイエンス学科助教授を経て～
- 2008年 帝京大学教授に就任

フッ素樹脂について

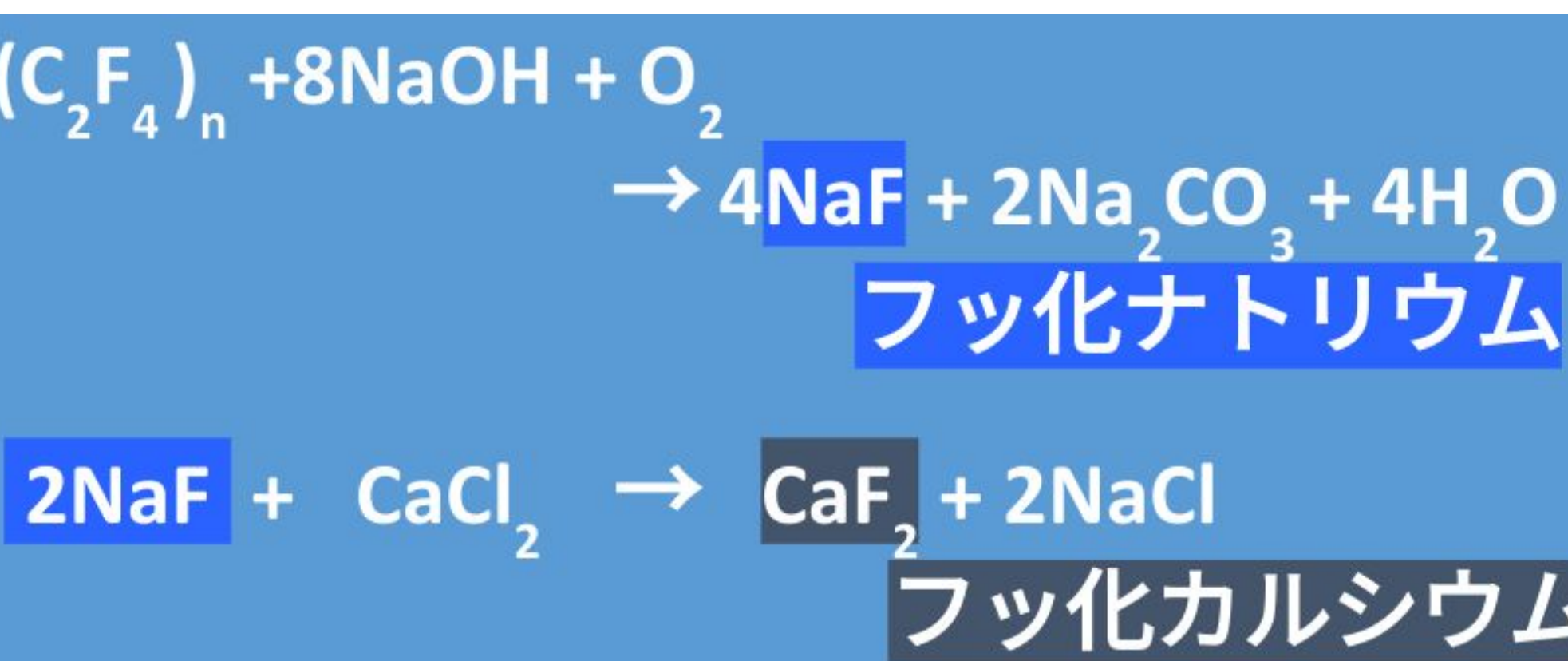
PTFE
PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)とは、フッ素樹脂の1種であり耐熱性、潤滑性が非常に優れているので、薬液容器、配管、ポンプ、などに使われている



PFA
PFA(ペルフルオロアルコキシアルカン)とは、複雑な形状に溶融成形できる特性を持っており、半導体において重要な役割を果たしている
株式会社ニチアスではこのPFAが使われている



PTFEの反応原理



PTFEに水酸化ナトリウムと酸素を高温で反応させることでフッ化ナトリウムを作り、そのフッ化ナトリウムに塩化カルシウムを加えてフッ化カルシウムを得るという方法です。この方法で安全にフッ素樹脂を分解することができます

実験手順

①フッ素樹脂とNaOHをるつぽに入れ、電気炉を用いて高温で一定時間温める。

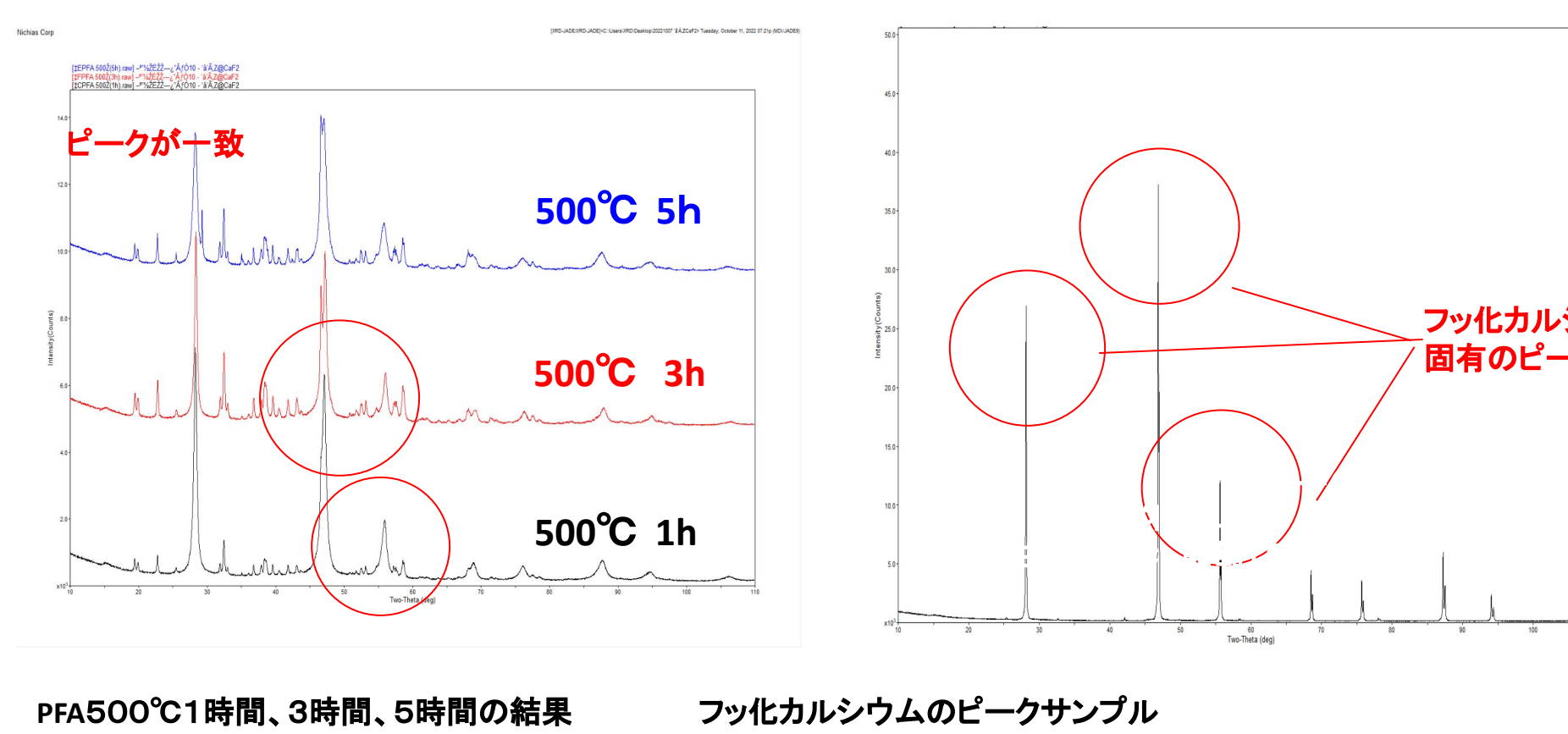


- ②反応後物質を取り出して室温まで冷ます。
- ③るつぽを純水で満たして、超音波洗浄を用いて物質を溶解する。
- ④るつぽの中身をビーカーに移しスターラーバーをいれて、pH指示薬でpHを測定しながら濃硝酸と希硝酸を用いてpHを6に下げる。
- ⑤CaCl₂水溶液を加えて沈殿させる
- ⑥ガラスフィルターを用いてろ過をして得た物質を乾燥させる。
- ⑦①～⑥の作業を電気炉1時間、3時間、5時間それぞれの場合で比較する(PFAの場合は、①の作業は分解温度が不明→電気炉は400℃ 450℃、500℃ に設定し、1時間、3時間、5時間、それぞれの場合で比較した。)
- ⑧回収物を乾燥機で完全に乾燥させ質量を量り、熊本ニチアス株式会社に分析の操作を依頼した

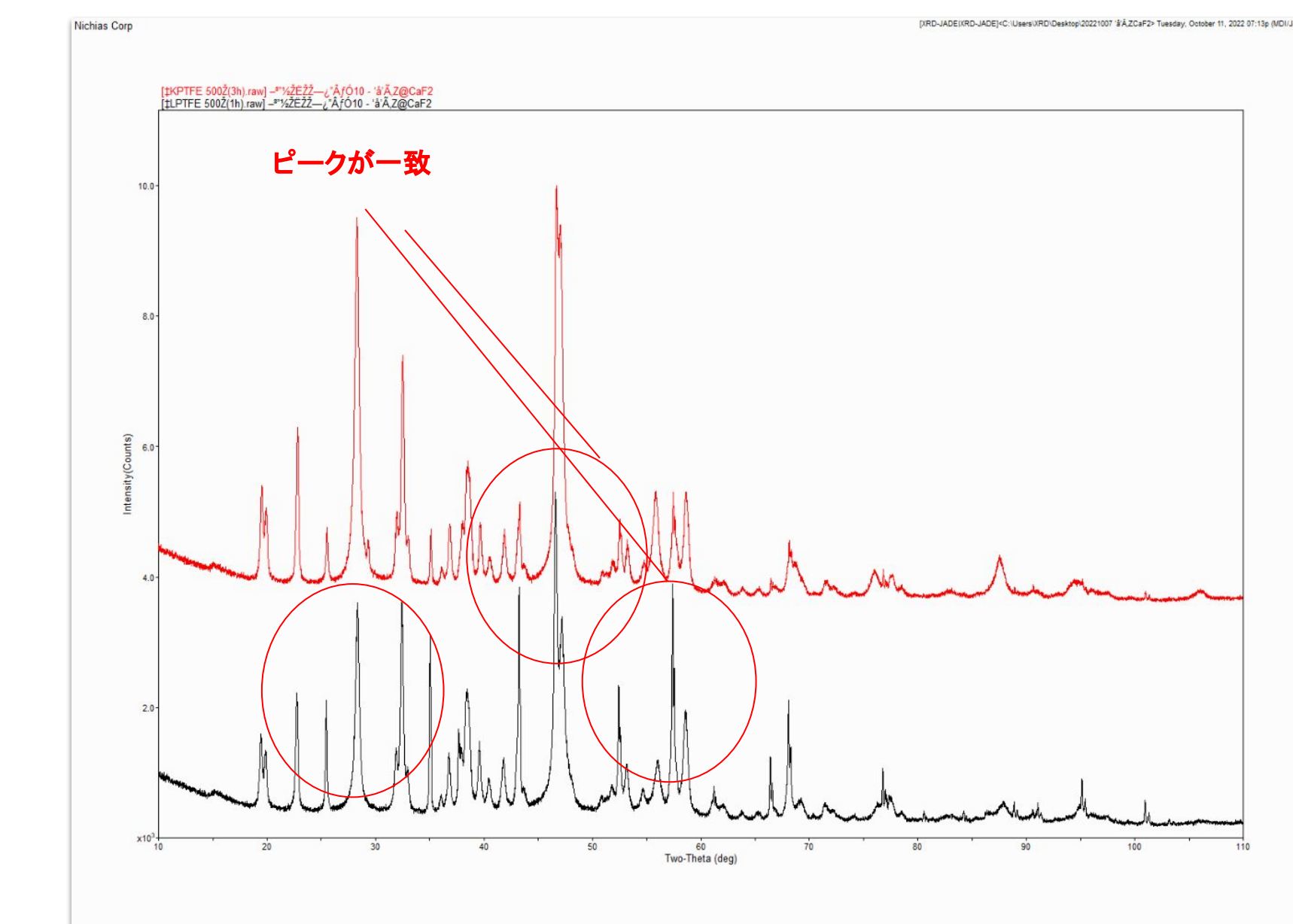
実験結果・考察

| サンプル | 温度(℃) | 時間(h) | 検出物質 | | | 備考 |
|-------|-------|-------|------------------|--------------------|---|-------------------|
| ②PFA | 400 | 1 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | BaSO ₄ | 電気炉に以前の物質が混入していたか |
| ③PFA | 450 | 1 | 非晶質 | | | ガラスフィルターの可能性がある |
| ④PFA | 500 | 1 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | | |
| ⑥PFA | 500 | 5 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | Na ₂ CO ₃ ・10H ₂ O | 洗い残しの可能性 |
| ⑦PFA | 500 | 3 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | | |
| ⑧PFA | 450 | 5 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | Na ₂ CO ₃ ・10H ₂ O | 洗い残しの可能性 |
| ⑨PFA | 450 | 3 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | | |
| ⑩PFA | 400 | 5 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | Na ₂ CO ₃ ・10H ₂ O | 洗い残しの可能性 |
| ⑪PTFE | 500 | 3 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | | |
| ⑫PTFE | 500 | 1 | CaF ₂ | NaAlF ₆ | | |

- ③以外のすべての試料からCaF₂が検出された。
- ③の試料は非晶質であった。
- ③以外のすべての試料からNa₃AlF₆が検出された。



・回折強度はPFA500℃、1時間のものが純度1番高いことが分かった。
・PFAでもフッ化カルシウムを得ることができた
⇒時間がながければ長いほどフッ化カルシウムが多く含まれており、ピークの形より、PFA450℃3時間、5時間500℃1時間のはフッ化カルシウムの結晶性が他のものより高いと考えた。



・PTFEは500℃3時間のほうが500℃1時間よりも回折強度が高くピークの形が鋭いことが分かった。

また、分析結果より、PFA450℃1時間のものはガラスフィルターの目が荒かったことが原因で非晶物が検出され、PFA400℃1時間の硫酸バリウムは電気炉に以前の実験のものがのこっていたと考えた。

今後の展望

- 最適温度、最適時間を探す。
- 違う種類のフッ素樹脂からフッ化カルシウムを取り出す。
- コストを軽減した実験方法を探す。

参考文献

- Mineralization of poly(tetrafluoroethylene) and other fluoropolymers using molten sodium hydroxide†
- テフロン™実用ハンドブック 三井・ケマースフロプロダクツ株式会社
- ダイキン フッ素樹脂ハンドブック ダイキン工業株式会社