



報道機関 各位

配信先: 文部科学記者会、科学記者会、環境省記者クラブ、環境長野市政記者クラブ、松本市政記者クラブ、 地方新聞記者会、日刊工業新聞

2024年10月7日

国立大学法人信州大学 国立研究開発法人海洋研究開発機構

# ビニル系プラスチックから 「水」を使って炭素資源を回収

#### 【研究成果のポイント】

- ✓ 新型プラスチックを高温高圧水で5分間処理するだけで、 主成分であるフェノールが高純度・高収率で回収された。
- ✓ 「水」を鍵とする炭素資源の循環システムへの発展を期待.
- ✓ 論文はアメリカ化学会発行 ACS Sustainable Resource Management 誌にて 10月 1日付でオンライン早期公開

## 社会的背景

プラスチックによる環境汚染が社会問題となり、使用済プラスチックを回収、再利用する技術の開発が求められています。実際に、2019年11月に米国エネルギー省が発表した Plastics Innovation Challenge では、プラスチック廃棄物を分子レベルで分解し、有用な資源を回収する技術の開発が目標に定められています。2021年には我が国でも、「資源循環の実現に向けた結合・分解の精密制御」が文部科学省の開発目標として設定されました。そのもとで発足した国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業には、さきがけ「持続可能な材料設計に向けた確実な結合とやさしい分解」に髙坂 泰弘 准教授(信州大学学術研究院繊維学系;Rising Star 教員)が、CREST「分解・劣化・安定化の精密材料科学」に出口 茂(国立研究開発法人海洋研究開発機

構 生命理工学センター 長)が参画しています.高 坂,出口に長田 光正 教授 (信州大学学術研究院繊 維学系)を加えた研究チー ムは,2023年に国際科学技 術財団 (理事長 小宮山 宏)の「平成記念研究助成」 を受け,水で分解し資源再 生する新しいプラスチック 循環システムの開発研 究に着手しました (図1; 最終ページ記載の関連情 報も参照).



水のみで原料を再生できる?

図1 研究チームの体制.



#### 研究の手法と成果

炭素原子からなる主骨格を持つ<u>ビニルポリマー</u>は、プラスチックの中でも特に分解が難しいことが知られています。高坂は 2019 年に、アセチルサリチル酸 (別名:アスピリン、頭痛薬の一種)から、新しいプラスチックを合成することに成功しました (図1). このプラスチックはビニルポリマーでありながら、強酸や強アルカリにより分解し、原料を再生します。本研究では、強酸や強アルカリを使用せず、より簡単、安全にプラスチックを分解することを目指しました。

そこで、長田、出口がもつ「**高温高圧水**による処理技術」に着目しました。長田は、カニの外骨格由来のキチン、キトサンを高温高圧水で加水分解し、機能化成品を得る研究を進めています。一方、出口は、深海の極限環境や深海生物に固有の生存戦略に発想を得た「**深海インスパイアード化学**」を標榜し、高温高圧水を利用したプロセス開発を研究しています。高坂、長田、出口は2016年から、高温高圧水を用いたビニルポリマーの高速合成技術を共同開発していました。本研究では、この技術をビニルポリマーの「合成」ではなく、「分解」に応用しました(図 2)。

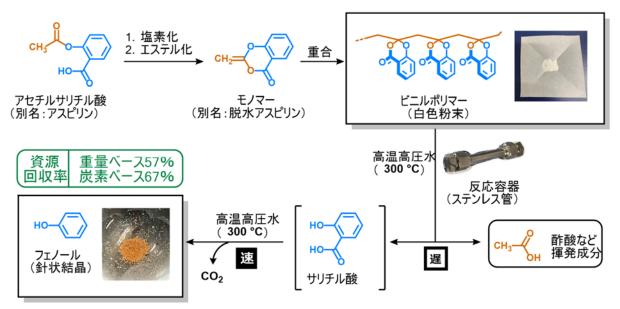


図2 アセチルサリチル酸から合成したビニルポリマーの分解・資源回収.

アセチルサリチル酸由来のビニルポリマーを粉末状にし、純水とともにステンレス製のチューブに封入して、300 °C に加熱した砂浴に5分間浸した後、水浴で急冷しました。チューブを開封し中身を取り出すと、針状結晶が観察されました。凍結乾燥により水を含む揮発成分を除去したところ、収率97%でフェノールが回収されました。加熱する温度や時間を変えて検討した結果、以下の事実が明らかになりました。

- ► ビニルポリマーの構成要素のうち、側基(図2青色部)は加水分解してサリチル酸を再生するが、直ちに脱CO<sub>2</sub>が続いてフェノールに変化する.
- ▶ 主鎖(図2橙色部)も加水分解を受けるが,反応は不完全で,酢酸を含む混合物が得られる. いずれも揮発成分であり,凍結乾燥により除去される.
- ▶ ビニルポリマーから全重量の57% (炭素原子の65%) の炭素資源が回収できる.

サリチル酸はフェノールに  $CO_2$  を反応させて製造されますが(図 3, Kolbe-Schmitt 反応),上記ではその逆反応が生じたことになります.すなわち,回収したフェノールからビニルポリマーを再生する"ケミカルリサイクル"も原理的に可能です.

図3 フェノールからのモノマー再生. アセチルサリチル酸までは工業的に確立済み.

# 波及効果と今後の展開

本成果の真価は、フェノールと二酸化炭素、酢酸から、炭素資源の再生/循環を可能にするビニルポリマーが製造できるという発見にあります。近年、フェノールやサリチル酸と類似の構造を持つ物質を、木質バイオマスの分解により得る手法が相次いで開発されています。本成果をこれらバイオマス由来の物質に応用することで、天然の炭素資源からプラスチックを製造しつつ、それらの廃棄物から炭素資源を回収する、持続可能な物質戦略が期待されます。研究チームでは、バイオマス由来の炭素資源を活用した、新しい分子骨格の探索を進めています。

ところで、図2の最終段階では、サリチル酸からフェノールが生成していますが、図3では逆にフェノールからサリチル酸を合成しています。分解をサリチル酸で留めることができれば、より短工程でのケミカルリサイクルが実現します。研究チームでは、脱 $CO_2$ 反応を抑制する反応条件を探索し、ビニルポリマーからサリチル酸を高収率で再生する手法への改良も進めています。

# 用語解説

- ► **信州大学 Rising Star 教員** |新進気鋭の若手研究者を真の星(スーパースター研究者)に 養成することを目的とする信州大学独自の認定制度
- **ビニルポリマー** | ビニル基 ( $CH_2$ = $CH_-$ ) もしくはビニリデン基 ( $CH_2$ =C<) の付加重合反応により合成される高分子の総称. ポリ塩化ビニル (消しゴム) やポリスチレン (発泡スチロール), ポリメタクリル酸メチル (アクリルガラス) などが有名. プラスチック総生産の7割以上を占める. 安定な炭素 炭素結合で構成されるため, 分解やケミカルリサイクルが困難.
- ► 高温高圧水 | 高圧下で 100 °C 以上に加熱した水で、加水分解を促したり、逆に脱水反応を 促進させたりする効果があります.
- ▶ 深海インスパイアード化学 | 出口が提唱する考え方で、深海の極限環境から着想した反応プロセスや物質変換技術を研究する学問. 例えば熱水噴出孔では、水圧とマグマにより高温に温められた水が吹き出しつつ、深海水で瞬間的に冷却される"しゃぶしゃぶ"の熱プロセスが存在する. 研究チームではこの熱プロセスを応用し、長時間煮込む"鍋料理"とは異なり、短時間でビニルポリマーを合成する技術を開発した.
- ► **ケミカルリサイクル** | プラスチックなど高分子化合物(重合体;ポリマー)を化学分解し,得られた原料物質(単量体;モノマー)から高分子化合物を再合成する資源循環方法. モノマーの純度を十分に高めることができれば,分子レベルで高品質な高分子化合物を再生できる.

# 研究チーム

- ▶ **髙坂 泰弘** │ 信州大学学術研究院繊維学系 准教授,信州大学 Rising Star 教員 (勤務地:先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所および繊維学部化学・材料学科)
- ▶ 風間 茜 | 信州大学大学院総合医理工学研究科 博士課程 修了(2023 年 3 月卒)
- ▶ 松尾 圭吾 │ 信州大学繊維学部化学·材料学科 卒業(2023 年 9 月卒)
- ▶ 出口 茂 | 国立研究開発法人海洋研究開発機構 生命理工学センター長
- ▶ 長田 光正 | 信州大学学術研究院繊維学系 教授(勤務地:繊維学部化学·材料学科)

#### 研究支援

本研究は日本学術振興会 科学研究費 基盤研究 B(22H02129),日本学術振興会 特別研究員奨励費(21J12927),ならびに国際科学技術財団 平成記念研究助成の支援で実施されました.

#### 論文情報

雑誌名: ACS Sustainable Resource Managiment (アメリカ化学会発行)

論文タイトル: Carbon-Resource Recovery from Vinyl Polymers of Cyclic Ketene Acetal Esters Using High-Temperature Water

著者: Yasuhiro Kohsaka, Akane Kazama, Keigo Matsuo, Shigeru Deguchi, Mitsumasa Osada

公開日: 2024年 10 月 1 日

DOI: 10.1021/acssusresmgt.4c00260

URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssusresmgt.4c00260

# 関連情報

髙坂,長田それぞれの研究室の紹介と、本研究計画時における構想説明に関する動画が、国際科学技術財団の YouTube チャンネル「Japan Prize」にて、第344回 やさしい科学技術セミナーとして公開されています。

https://youtu.be/-dqFF9o 7dg?feature=shared

## 【問い合わせ先】

## 〈研究内容に関する問い合わせ先〉

信州大学繊維学部/先鋭材料研究所 髙坂泰弘 准教授

Tel: 0268-21-5488 E-mail: kohsaka@shinshu-u.ac.jp

信州大学繊維学部 長田 光正 教授

Tel: 0268-21-5458 E-mail: osadam@shinshu-u.ac.jp

海洋研究開発機構 海洋機能利用部門 生命理工学センター長 出口 茂

Tel: 046-867-9679 E-mail: shigeru.deguchi@jamstec.go.jp

#### 〈報道に関する問い合わせ先〉

国立大学法人信州大学 総務部総務課広報室

Tel: 0263-37-3056 E-mail: shinhp@shinshu-u.ac.jp

海洋研究開発機構 海洋科学技術戦略部報道室

Tel: 045-778-5690 (直通) E-mail: press@jamstec.go.jp