



頭痛薬からリサイクルできるビニール

風間茜さん（大学院総合理工学研究科 修士課程 2 年）、高坂泰弘 准教授（先鋭材料研究所／繊維学部）は頭痛薬の主成分であるアセチルサリチル酸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。このプラスチックは俗にビニールと称される高分子の一種で、原料となる化学物質へのリサイクルが可能であることがわかりました。この成果は 2019 年 5 月 7 日付で Polymer Chemistry 誌（Royal Society of Chemistry; 英国王立化学協会）web 版に速報として早期公開されました。

概要

- 頭痛薬として広く使用されている **アスピリン（アセチルサリチル酸）** を原料に、**ビニルポリマー（いわゆるビニール）** を合成する手法を開発した（図 1）。
- このビニルポリマーを酸触媒で加水分解すると、アスピリンの原料であるアセチルサリチル酸と酢酸に分解した。**熱的に安定で、かつ原理的にリサイクル可能なビニルポリマーは、世界初である。**
- アスピリン誘導体と酢酸ビニルの共重合体に対して同様の分解反応を試みたところ、アスピリン由来の骨格はアセチルサリチル酸と酢酸に分解した。この結果から、**アスピリン誘導体を用いて、既存のビニルポリマーに分解性を賦与できる**ことがわかった。
- 近年、マイクロプラスチックが引き起こす海洋汚染が、社会問題となっている。また、石油資源の枯渇から、原料にリサイクルできる高分子材料への要請が高まっている。今回の成果がこれらの課題に対する直接的な解法とはならないが、**ビニールに分解性・リサイクル性を賦与できる点は、今後の研究開発において重要なヒントとなる。**

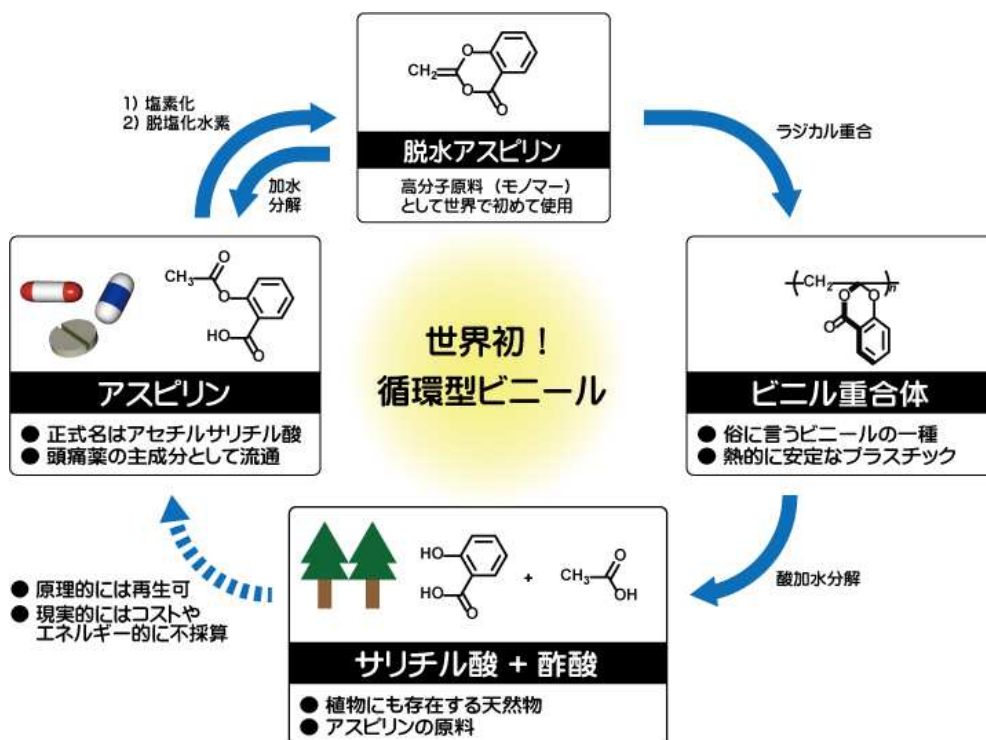


図 1 本研究の概略図：頭痛薬アスピリンから循環可能なビニールを実現

研究背景

リサイクル可能なプラスチックの需要と現状

石油資源の枯渇が目前に迫る現代において、持続的な開発を実現する、循環型材料の需要が高まっている。合成高分子は石油化学の賜物だが、プラスチック、繊維、ゴム、塗料、接着剤など日常生活の様々な場面で欠かせない存在になっており、持続的な生産方法の開発が急務となっている。有効な解決手段として、バイオマスを用いた非石油由来の合成高分子の利用や、原料へのリサイクルが可能な合成高分子の開発が検討されている。本研究は、後者のアプローチに属する内容で、ビニルポリマーとしては世界初の例である。

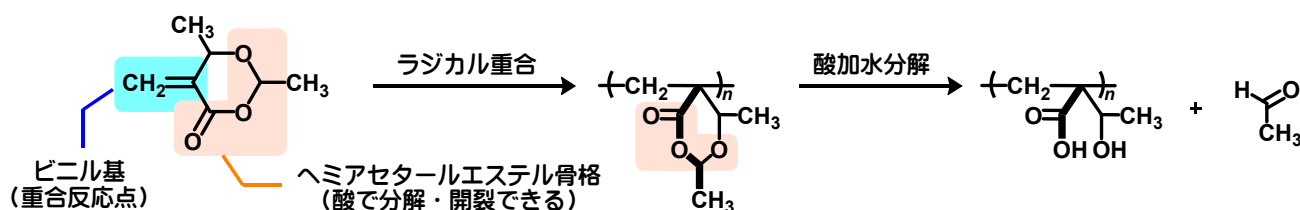
分解が可能なプラスチックの需要と現状

最近、マイクロプラスチックが引き起こす海洋汚染が大きくクローズアップされている。これは、化粧品のスクラブや工業用の研磨剤として製造されたプラスチック微粒子や、自然界に投棄されたプラスチックが風化や浸食を受け微粒子となって水環境、特に海洋を汚染している問題である。これらを海洋生物摂取すると生体機能に問題が生じるほか、食物連鎖の上位にある高等動物や人間への影響も懸念されている。

このような中で、分解性を有する高分子材料の開発が注目されるようになった。ポリエステルなど様々な分解性プラスチックが開発されているが、これらは縮合系高分子に属する。現在流通している高分子材料の大半は主鎖に炭素原子のみを有するビニルポリマーであるが、分解可能なポリマーはほとんど報告されていない。

本研究の手法と成果および波及効果

● 先行研究：ヘミアセタールエステルが重合前から存在



● 本研究：ヘミアセタールエステルが重合後に出現

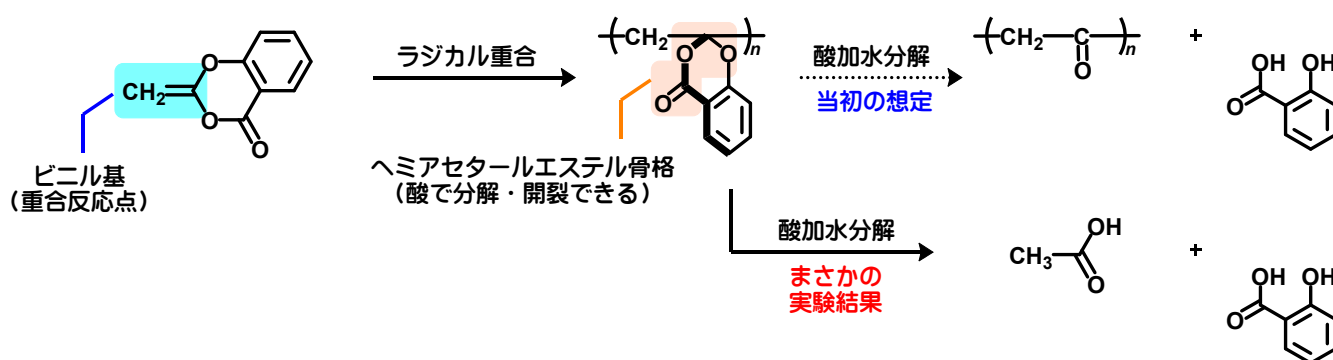


図2 本研究の経緯と進展状況。全く違う目的で立案した研究が、思いも寄らぬ発見に繋がった。

- [1] 本研究に先行して、ヘミアセタールエステル骨格を持つビニルポリマーの開発を進めていたが、分解しやすいヘミアセタールエステル骨格を含むモノマーの取り扱いに難渋していた(図2)。そこで、重合に伴い二重結合が単結合に変化すると同時に、ヘミアセタールエステル骨格が出現するモノマー設計を着想し、合成が容易な2-methylene-4H-benzo[d][1,3]dioxin-4-one(通称：脱水アスピリン)を選定した。
- [2] 脱水アスピリンはアスピリンから簡単に誘導可能な物質で、水を吸収してアスピリンに戻ることから、この通称で呼ばれる。脱水アスピリンをラジカル重合したところ、期待通りにヘミアセタールエステル骨格を含むビニルポリマーが生成した。この単独重合体は有機溶剤への溶解性が芳しくなかったため、酢酸ビニルとの共重合を実施し、優れた溶解性を示すポリマーを得た。一連の実験から、脱水アスピリンは酢酸ビニルより高い重合性を示すことも明らかになった。

- [3] ヘミアセタールエステルは熱や酸で分解することが知られている。脱水アスピリンの単独重合体を加熱したが、230 °C でもヘミアセタールエステル骨格は分解せず、熱的に安定な高分子であることがわかった。一方、酸による加水分解を試みたところ、ヘミアセタールエステル骨格の分解だけでなく、それに連動する形で炭素骨格の分解が生じ、酢酸とサリチル酸が生成した。これらはアスピリンの原料であることから、結果的に**ビニルポリマーが脱水アスピリンの出発原料まで分解した**ことになる。すなわち、**(原理的には)原料へのリサイクルが可能でビニルポリマーの開発に成功した**と解釈できる。当初、ビニルポリマーを加水分解すると、ポリケトンという全く違う高分子に構造変換できると考えていたため、この発見は極めて意外な結果であった。
- [4] **実用的には、酢酸とサリチル酸、あるいはアスピリンは非常に安価に入手可能であるため、エネルギーとコストを掛けてわざわざビニルポリマーを分解し、リサイクルするメリットはない。**しかしながら、これまで困難とされてきた、ビニルポリマーの炭素骨格を簡単な化学反応で分解できたことは、高分子化学にとって大きな進歩である。現時点では分解のメカニズムは推定の域を出ないが、**今後の研究で原理の解明ができれば、原料が高価でリサイクルする価値の高い材料に同技術を応用できるだろう。**
- [5] 脱水アスピリンと酢酸ビニルの共重合体に対して酸加水分解を試みたところ、脱水アスピリン由来の単位は期待通りにサリチル酸と酢酸に分解した。このことから、**脱水アスピリンは既存のビニルポリマーに分解点を導入する試薬としても利用可能である。**
- [6] ビニールが容易に分解できること自体が特筆すべき成果であり、前述の環境問題解決への布石になるほか、フォトリソグラフィ（微細加工技術）など他の用途に応用できる可能性がある。

研究者紹介

● 高坂泰弘 准教授（先鋭材料研究所／繊維学部化学・材料学科）

高分子化学を専門とし、新しい分子設計に基づく重合反応・機能高分子材料の開発を追求している。信州大学には2015年に弱冠30歳で着任し、独自に研究室を主宰。

アクリル酸誘導体に関する研究を軸としながらも、従来の枠に囚われない切り口で幅広い高分子を研究中。この姿勢・実績が評価され、2019年に高分子研究奨励賞（高分子学会）、繊維学会奨励賞をダブル受賞。2018年にはPolymer Chemistry 誌（Royal Society of Chemistry, UK）が特集するEmerging Investigator（新進気鋭の研究者）世界33傑に選出されている。

● 風間茜（大学院総合理工学研究科繊維学専攻 修士課程2年）

高坂研究室で脱水アスピリン関係の研究に従事する大学院生。本研究テーマで、2018年に日本化学会東海支部長賞、東海高分子研究会学生研究奨励賞をダブル受賞。

論文情報

掲載誌：Polymer Chemistry (Royal Society of Chemistry, UK; Impact factor 4.927)

※高分子科学では最高峰の国際誌です。

論文題目：Radical Polymerization of ‘Dehydroaspirin’ with a Formation of Hemiacetal Ester Skeleton: A Hint for Recyclable Vinyl Polymers (ヘミアセタールエステル結合形成を伴う‘脱水アスピリン’のラジカル重合：リサイクル可能なビニルポリマーへのヒント)

デジタルオブジェクト識別子 (DOI): 10.1039/C9PY00474B

本論文は2019年5月1日に受理され、5月7日にオンライン版で投稿原稿が早期公開されています。今後、編集・校正を経て正式版がオンライン版で先行公開され、順次印刷媒体に採録されます。印刷媒体では、当該号の表紙ないし内表紙への採用が内定しています。

お問い合わせ先

信州大学先鋭材料研究所／繊維学部化学・材料学科機能高分子学コース

准教授 高坂 泰弘（こうさか やすひろ）

〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1 信州大学上田キャンパス G507号室

TEL: 0268-21-5488 e-mail: kohsaka@shinshu-u.ac.jp