

## 高分子微粒子を活用した新たなマテリアルリサイクルを実現

～材料の劣化がなく高品質、安定性と分解性を両立～

### 1. 本研究のポイント

- リサイクル前後で高分子材料の特性が劣化しないリサイクル方法（クローズドループリサイクル<sup>(注1)</sup>）の確立が望まれています。
- 一般的に、高分子材料の力学特性を向上させると分解性は低下する関係にあるため、力学特性に優れた高分子材料のリサイクルは難しく、解決方法が求められています。
- 本研究では、高分子の鎖を数十から数百ナノメートル程度のサイズに微粒子化し、それらを集積して高分子フィルムを形成することで、フィルムの強靱性と優れた分解性の両立が可能であることを発見しました。
- 微粒子から成るフィルムは、特別な化学反応を必要とせず、溶媒に浸すだけで元の微粒子まで分解することができ、さらに繰り返し使用することができます。微粒子を活用することで、品質劣化の無い理想的なクローズドループリサイクルを簡便に実現することができます。

### 2. 発表概要

科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST において、信州大学学術研究院(繊維学系)の鈴木大介准教授らの研究グループは、高分子微粒子を活用したマテリアルリサイクル手法を開発しました。本手法は、高分子を分解するときに特別な化学試薬や高圧／高熱などの過酷な分解条件を必要とせず、使用済みの高分子材料を溶媒に浸すだけで元の微粒子まで分解可能です。微粒子材料は機能性材料として何度も再利用でき、使用用途に合わせてフィルムの色や力学特性を調整することができるため、幅広い用途で使用されている高分子材料への適用が期待されています。高分子材料をその原料であるモノマーまで分解する既存の高分子リサイクル手法では、リサイクル後の高分子の特性の劣化や、厳しい化学反応条件を必要とすることが課題でしたが、本手法では、高分子材料をモノマーまで分解することなく、高分子“微粒子”までの分解で留めるというアイデアにより、化学反応を要さず、また再利用時の材料の劣化もなくリサイクルが可能になりました（図1）。本発見は、高分子材料のリサイクルに関する世界的な課題を解決する可能性を秘め、既存の高分子マテリアルリサイクルの概念を変える新しい低エネルギーかつ高品質・高効率なリサイクル方法であると言えます。

本成果は英国化学会 Green Chemistry 誌へ日本時間 3 月 22 日 2 時(英国時間 3 月 21 日 17 時)に掲載されます。

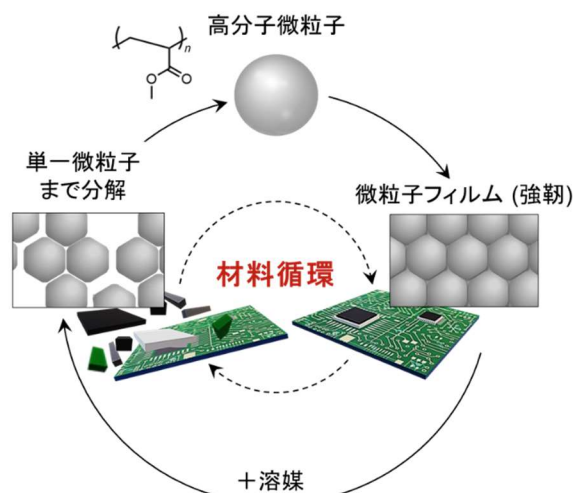


図1. 本研究の概要。高分子微粒子を用いた強靱なフィルムの作製とそのリサイクル。

### 3. 研究背景

スマートフォンやパソコン、車載製品や衣類等、私たちの生活の至る所で使用されるようになった高分子材料は、生活を便利に豊かにする一方で、近年、環境汚染や資源の枯渇などの社会問題として取り上げられます。そのため、持続可能な開発目標（SDGs）にも定められているように、材料の使う責任、作る責任が問われ、品質の高い製品をより長く使うだけでなく、効率的にリサイクルし、再利用することが求められています。

本研究のキーポイント材料である大きさ数十から数百ナノメートル程度の高分子微粒子は、高分子鎖の球状集合体であり、水溶媒中に分散するコロイド<sup>(注2)</sup>です。一粒一粒は小さく、肉眼では見ることはできませんが、化粧品や塗料、紙加工などに使用されている身近なナノマテリアルです。この小さな微粒子を含む微粒子分散液を乾燥させるだけで、微粒子同士が互いに融着し、微粒子フィルムを形成できることが知られています。そのため、接着剤や塗料などの用途において一般的に使用されていますが、微粒子フィルム内に存在する微粒子同士の界面（微粒子間の接着面）が破断点<sup>(注3)</sup>となりやすく、材料の脆弱性が課題となっていました。

一方、微粒子フィルムの破断点となりうる微粒子同士の界面を補強することで、微粒子も力学材料として使用できることが知られています。工業的用途でも使用される可塑剤<sup>(注4)</sup>の活用に始まり、様々な化学反応を微粒子界面で生じさせることで、微粒子間を強固に結合させることができます。例えば、ゴム手袋などで知られる天然ゴム材料も広義には高分子微粒子の集積体であり、粒子界面が物理結合や化学結合で連結されることで、優れた力学特性を発現できます。このように、微粒子間の界面を補強することで、伸縮性のフィルムが得られることは知られていましたが、一度化学結合で連結した界面を、再び切断することは容易ではなく、無理に切断しようとすると望まぬ場所での破壊や劣化が生じ、再利用できる状態で回収することは困難でした。また、回収できたとしても、再利用後の材料品質は低下してしまうため、微粒子フィルムの高品質な再利用は困難であると考えられてきました。これは微粒子材料のみの問題ではなく、高分子材料全般における課題であり、高強度の高分子材料を如何にして劣化させずに再利用するかが化学分野全体の課題です。

そのような中、本研究では、特殊な化学原料を用いることなく、工業的にも接着剤や塗料に多く使用される高分子材料の原料であるアクリレート系モノマーのメチルメタクリレートから成る合成高分子微粒子を用いた強靱な微粒子フィルムが得られることを発見しました。溶媒を乾燥させるだけで得られるこの微粒子フィルムは、驚くべきことに、同化学種から成る均一なフィルムや、粒子界面を補強した天然ゴムフィルムに匹敵する強度を示しました。X線散乱法<sup>(注5)</sup>や、高速原子間力顕微鏡法<sup>(注6)</sup>などの最新の評価技術を駆使し、フィルムのナノ構造を調べると、高分子微粒子は乾燥時に粒子界面が深く融着していることが明らかとなり、これが強靱性発現の鍵であると特定できました。

さらに、その強靱な微粒子フィルムは、溶媒に浸すだけで単一微粒子まで分解可能です。一般的に高分子材料を化学原料であるモノマーまで分解するためには、酸や塩基などの有害な化学物質や高熱などの厳しい反応条件を必要としますが、本研究で開発したマテリアルリサイクルは、手などの消毒剤の主成分であるエタノールと水のみの混合溶媒を用いて実現可能であり、毒性は低く、環境に優しいという特徴も有します。また、エタノールは沸点も低く、揮発性も高いため、低エネルギーかつ簡便な操作で水との分離が可能です。そのため、微粒子フィルムを分解させた溶液からエタノールを除去すると、フィルムを形成させる前の状態の、高分子微粒子分散液に戻すことができます（図2）。このとき、リサイクル後の材料回収率は約99%と高く、また分解時に高分子鎖の破断を伴わないため、再利用後のフィルムの力学特性は元のフィルムに遜色なく、クローズドループリサイクルであることがわかりました（図1）。

高分子微粒子のみからなるフィルムだけではなく、添加物をあえて含んだ微粒子フィルムのリサイクルも検討しました。世の中で使われている接着剤や塗料、高強度フィルムなどの微粒子フィルムの多くは、機能性を高めるために添加物が含まれています。その結果、微粒子の特徴を活用することで、添加物を含有した機能性微粒子フィルムも同様にマテリアルリサイクルが可能であることがわかりました。先ほどの高分子微粒子分散液に対し、工業的にも使用されている無機顔料<sup>(注7)</sup>を混合し、自然乾燥により製膜すると、青、赤、黄色の鮮やかな伸縮性

フィルムが得られます。この色鮮やかな着色フィルムを水とエタノールの混合溶媒に浸漬し、40℃で攪拌するだけで、フィルムを単一微粒子サイズまで分解できることを明らかにしました。さらに、溶媒中において、微粒子の沈降速度はサイズと密度に依存するという特性を活かし、遠心力などを上手く活用することで、顔料と高分子微粒子を分離することが可能です。すなわち、本マテリアルリサイクルは、高分子微粒子だけでなく、顔料やその他のフィルム内部に組み込まれた機能性物質までも、回収し、再利用できる可能性を秘めています。実際に、本研究では、良く伸びる伸縮性の着色フィルムを青、透明、赤、黄色へと再利用可能であることを実験的に示しています。このように、微粒子を用いたマテリアルリサイクルは、特殊顔料や貴金属などの希少材料を再利用するという観点からも、高い有用性が認められます。

本研究により、高分子微粒子を活用し、我々の身の回りの高分子材料を構築することで、力学的な安定性（製品の安全性）を維持しながらも効率よく再利用し、かつ持続的に使用可能な循環型高分子材料を実現できる可能性が示唆されました。

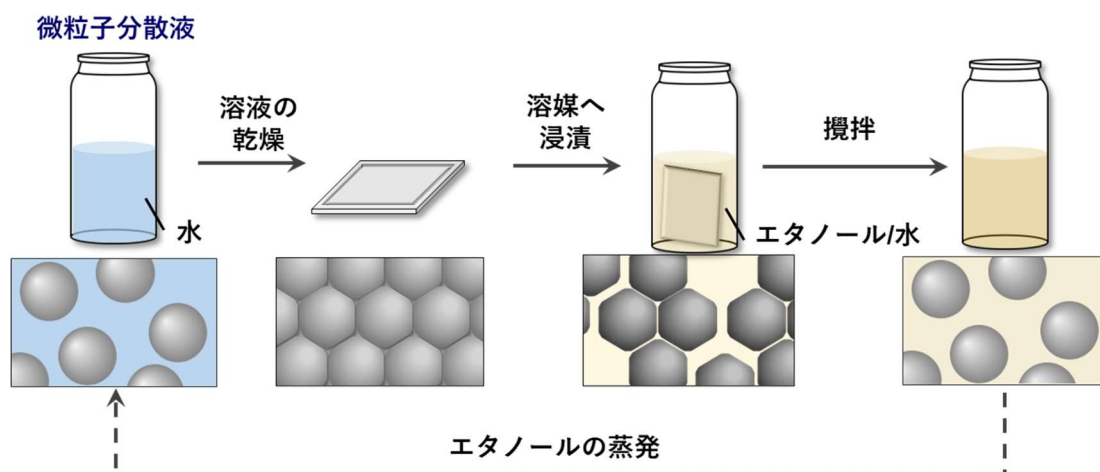


図2. 力学的に安定な微粒子フィルムの分解方法の概略。

溶媒に浸すだけで分解可能であり、劣化なく再利用可能。

#### 4. 成果の意義・波及効果

高分子材料の高機能化が進み、我々の身の回りに広く使われるようになったことで、高分子の生産量は世界的に見ても劇的に増大しています。その結果、廃棄量が激増し、さらには環境汚染や生態系への悪影響なども指摘されており、高分子を長く使用し、かつ安全に再利用する手法が今まさに求められています。年間に海洋に流出する高分子ゴミだけでも数百万トンに上るといわれ、その数字の大きさからも再利用の必要性は明確です。

従来のマテリアルリサイクルの方法は、ペットボトルの再利用のように熱処理などによる再加工や、化学反応を活用し高分子をモノマー単位まで分解することが主流です。しかし、前者はマテリアルリサイクルの過程で高分子の特性の劣化が生じやすく、後者は分解過程での有害な化学物質の生成、有機溶媒の使用量の増加など、複雑な工程を含むため工業規模で実現が難しいなどの課題が残っています。一部の最新研究では、高分子をモノマーまで化学反応により切断する仕組みを導入し、リサイクル後も材料の劣化の無いマテリアルリサイクルを実現しています。しかしながらこれらの手法は、特殊なモノマー設計を必要とし、適用できる高分子の種類に制限があるため、より簡便なマテリアルリサイクル法の提案が望まれています。

そのような中、本研究では、すでに合成技術が確立されている高分子微粒子を用いることで、単一微粒子にまで分解できる新たなマテリアルリサイクル手法を提案しました。分解に化学反応を要さないため、分解過程で有害物質を発生させることはありません。高分子微粒子自体は、年間数百万トン規模で生産されている大量生産可能なナノマテリアルであり、また本マテリアルリサイクルは使用済みフィルムを溶媒中で攪拌するという比較的簡単なプロセスであるため、工業スケールへの知見の拡大も見込めます。

今回はポリメチルメタクリレート微粒子を用いてコンセプトを立証しましたが、原理的には固体フィルムやゲ

ル材料など様々な高分子材料への適用も可能であると考えられます。さらにフィラー<sup>(注 8)</sup>や顔料などの機能性ナノマテリアルを含むフィルムへの適用が可能であることから、その適用範囲の広さは多様な高分子材料をカバーすることが期待されます。今後、研究が進めば、接着剤や塗料だけでなく、買い物袋や食品包装、車のタイヤや車材製品、スマートフォン等の電子デバイスのカバー、水族館のガラスやロボットなどの骨格等、身の回りの高機能製品を微粒子材料に代替でき、再利用できる理想的な循環型社会が実現します。高分子微粒子、すなわちマイクロプラスチックを活用することで、世界的な課題である資源の枯渇や高分子廃棄量の増加などの深刻な課題を打破できる可能性があります。

## 5. 研究支援

本研究は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST「分解・劣化・安定化の精密材料科学」(JPMJCR21L2)(研究代表者：鈴木大介)の支援のもと行われました。

## 6. 発表雑誌

雑誌名：Green Chemistry

論文タイトル：Closed-loop Recycling of Microparticle-based Polymers

著者：Takumi Watanabe, Haruka Minato, Yuma Sasaki, Seina Hiroshige, Hayato Suzuki, Nahomi Matsuki, Koki Sano, Takeshi Wakiya, Yuichiro Nishizawa, Takayuki Uchihashi, Takuma Kureha, Mitsuhiro Shibayama, Toshikazu Takata, and Daisuke Suzuki\*

DOI: <https://doi.org/10.1039/d3gc00090g>

## 7. 用語の説明

(注 1) クローズドループリサイクル：材料循環、マテリアルリサイクルの前後で材料の特性が劣化しないリサイクル方法。

(注 2) コロイド：高分子微粒子などの微小な物質が液体や固体、気体に分散している材料の総称。ここで用いているコロイドは微粒子が水に分散した水系コロイドを意図する。

(注 3) 破断点：力が加わった際に、物体が破断（破壊）される点。

(注 4) 可塑剤：高分子材料に柔軟性を与えられる添加物の総称。人体に有害な揮発性物質であることが多く使用の削減が求められている。

(注 5) X線散乱法：高分子材料にX線を入射することで得られる散乱プロファイルから材料のナノ構造の情報が得られる評価方法。SPring-8が所有する大型放射光施設で実験可能となる。

(注 6) 高速原子間力顕微鏡法：非侵襲で高い空間時間分解能(～1 nm、～50 ms/フレーム)を有する原子間力顕微鏡。表面の凹凸が数十 nm 程度まで潰れた微粒子フィルムの表面や断面のナノ構造評価が可能となる。

(注 7) 顔料：水に不溶性色素物質。高分子微粒子から成る材料において、フィルムの色付けを主な目的とし、工業的に使用されている。

(注 8) フィラー：ここでは、材料の高強度化、高機能化を目的に樹脂や高分子材料に加える充てん剤の総称を意図する。例えば、タイヤ等に使われるゴムは、高強度化を目的に多量のカーボンブラックを含有する。

## 8. お問い合わせ先

<研究に関すること>

信州大学 学術研究院(繊維学系) 化学・材料学科/先鋭材料研究所

准教授 鈴木大介

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

E-mail : d\_suzuki@shinshu-u.ac.jp

<報道に関すること>

信州大学 繊維学部広報室

Tel : 0268-21-5305

E-mail : tex\_koho @ shinshu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

嶋林ゆう子

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

Tel : 03-3512-3531 Fax : 03-3222-2066

E-mail : crest@jst.go.jp