

報道機関 各位

2025年6月11日

配信先：文部科学記者会、科学記者会、環境省記者クラブ、環境記者会、長野市政記者クラブ、松本市政記者クラブに配信しています。

国立大学法人 信州大学

国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)

分子レベルでのリサイクルを実現する変性アクリルガラスを開発

～性能維持したまま熱分解性を向上、市販品にも適用可能～

【研究成果のポイント】

- ✓ 減圧下で加熱すると、高純度で原料を再生する変性アクリルガラスを開発
- ✓ アクリルガラスとしての基本性能は低下することなく、熱分解性のみを高めることに成功
- ✓ 市販のアクリル板を易分解性ポリマーに改質し、リサイクルすることも可能

概要

信州大学大学院総合医理工学研究科博士課程3年の千葉 耀太 さん(日本学術振興会 特別研究員 DC-1)、信州大学学術研究院繊維学系の高坂 泰弘 准教授(繊維学部化学材料学科、信州大学 Rising Star 教員^{*1})らの研究チームは、熱分解性を高めた変性アクリルガラス^{*2}の開発に成功しました。開発した変性アクリルガラスを減圧下で加熱すると、原料であるメタクリル酸メチル(MMA)を高純度、高収率で再生しました。この変性により、アクリルガラスとしての性能が損なわれることもありません。さらに、変性技術を市販のアクリル板に適用することで、分子レベルでのリサイクルを実現し、高品質なアクリルガラスを再生することもできます(図1)。

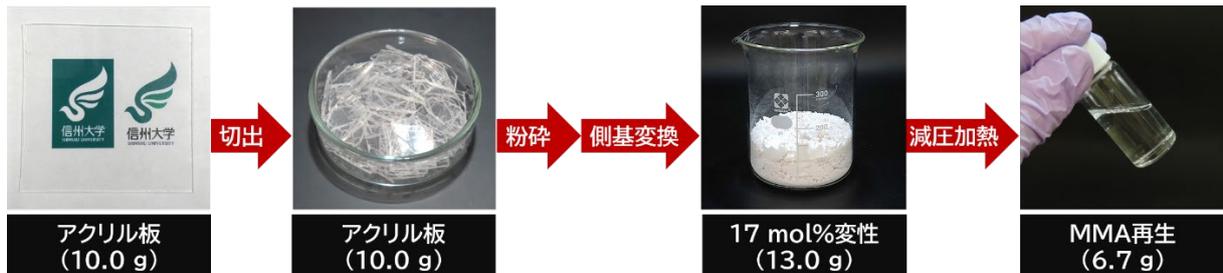


図1 開発手法を応用したアクリル板のケミカルリサイクル

研究の背景

廃プラスチックによる環境汚染や、化石資源の枯渇、カーボンニュートラル政策などを背景に、プラスチック廃棄物から炭素資源を回収する技術の開発が求められています。特に、プラスチックを原料物質に分解し、改めて高品質なプラスチックを製造する「ケミカルリサイクル^{*3}」は、分子レベルでのリサイクル技術として強く期待されています。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。日本でも、2021年に「資源循環の実現に向けた結合・分解の精密制御」が文部科学省の戦略目標として設定され、そのもとで発足したJST 戦略的創造研究推進事業 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」研究領域には、高坂准教授が参画しています。

ビニルポリマーは、プラスチックの中でも特にケミカルリサイクルが難しいことが知られています。ケミカルリサイクルの実現には、ビニルポリマーの主骨格を構成する「炭素-炭素結合」のみを狙って切断し、モノマー（プラスチックを構成する最小単位）を再生する必要があります。しかしながら、通常はより不安定な別の結合が優先して切断するため、高収率でモノマーを再生することができません。ただし、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は例外で、加熱をすると解重合^{※4}を生じ、モノマーである MMA を再生することが知られています。PMMA は、一般にはアクリルガラスとして知られています。PMMA は透明度が高く、製造コストも安価なため、照明機材や窓板、レンズ、大型水槽、光ファイバーなどに利用されています。記憶に新しいところでは、コロナ禍の最盛期に、私たちは飛沫防止用のアクリル板を介して会話していました。

PMMA の解重合に必要な温度は、一般的に 400~450°C 程度とされています。これではエネルギー負荷が大きすぎるため、より穏和な条件で解重合を実現する技術が模索されています。その一つに、分子構造の一部を熱分解しやすい構造に置き換えて、低温で解重合を誘発させる変性技術があります。2024 年には、熱分解しやすいモノマーを共重合 (2 種類以上のモノマーによる重合) し、300°C 付近での解重合を実現した論文が相次いで発表されました (図 2)。しかしながら、「特殊なモノマーを必要とする」「工業的に重要な樹脂製造法である懸濁重合^{※5}が適用できない」「市場に流通している未変性 PMMA には適用できない」といった課題も残っていました。

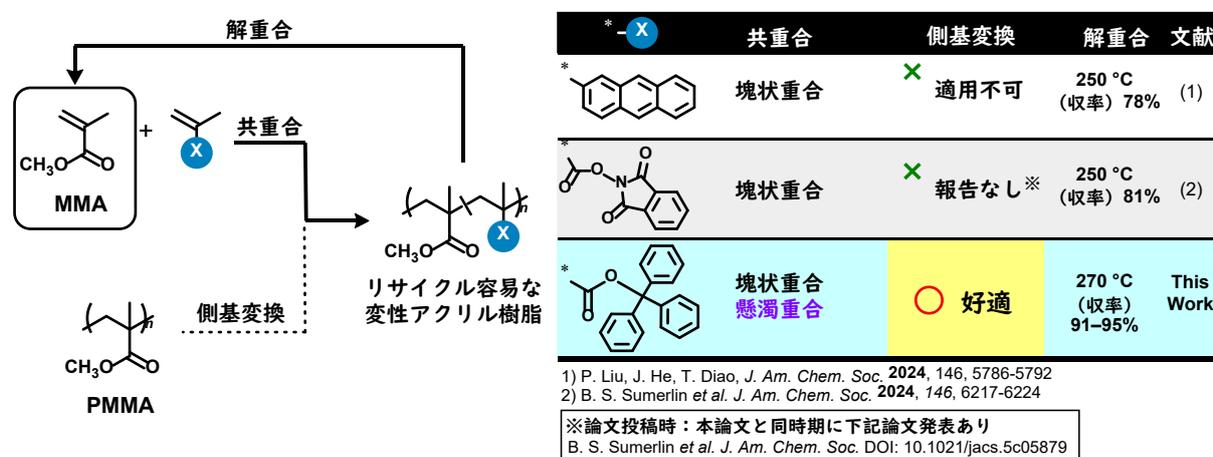


図 2 変性ポリメタクリル酸メチルを用いた低温でのケミカルリサイクル

研究成果の内容

トリフェニルメチルエステル (別名:トリチルエステル) は 300 °C 以上の高温加熱で熱分解し、二酸化炭素とラジカル (不対電子を持つ原子や分子) を生成する性質があります。千葉さんは、このとき発生したラジカルを開始点として、PMMA の解重合を誘導する戦略を考案しました。原料となるメタクリル酸トリチル (TMA) は、キラルラム^{※6}の固定相の原料として、工業的に生産されているモノマーです。

PMMA は、工業的には塊状重合^{※7}、もしくは懸濁重合で製造されます。そこで、MMA (95mol%; 全モノマーの 95% が MMA という意味) と TMA (5 mol%) の共重合を同様の手法で実施したところ、いずれの場合も高重合度のポリマー (変性 PMMA) が生成しました。変性 PMMA は PMMA と同程度の透明度を示す一方、機械強度が向上したことがわかりました。つまり、変性によるアクリルガラスとしての性能低下はありません。一方で、熱分解性は大幅に改善し、300°C までにほぼ完全に解重合することがわかりました。そこ

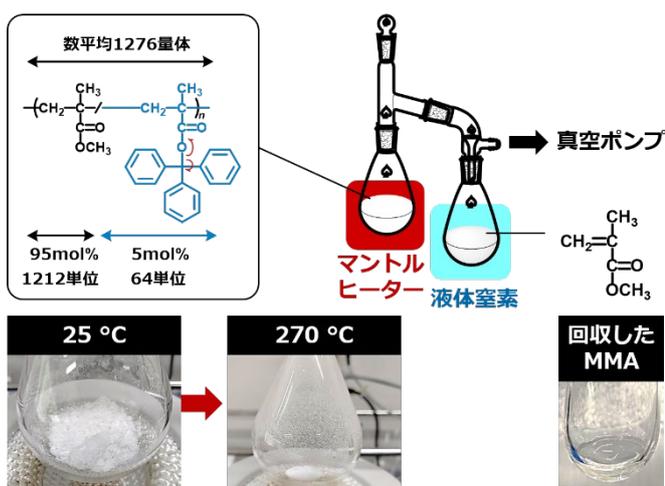


図 3 変性 PMMA のケミカルリサイクル

で、変性 PMMA を 15 分間かけて 25℃から 270℃まで減圧加熱すると、反応容器内にあった変性 PMMA が消失しました(図 3)。このとき、反応容器は液体窒素で冷却したフラスコに接続されています。圧力を常圧に戻して、このフラスコを室温まで温めたところ、MMA が無色透明液体として高純度で回収されました(収率 95%)。以上から、TMA による変性により、PMMA のリサイクル性を改善できることが確認されました。

次に、市販の亚克力板への応用を検討しました(図 1)。亚克力板をカッターで切り出し、側基メチルエステルをトリチルエステルに変換しました。これを減圧加熱すると、MMA が高純度で回収されました(収率 92%;亚克力ガラス基準で再生率 69%)。

波及効果と今後の展開

変性 PMMA は PMMA と同様の工業的製法で合成でき、成形加工性や樹脂特性を維持したまま、低温でのケミカルリサイクルを実現します。PMMA の世界的な需要は 300 万トン以上に上るため、そのケミカルリサイクルを実現する手段として期待されます。

用語解説

- ※1. **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。
- ※2. **亚克力ガラス**| ポリメタクリル酸メチル(PMMA;物質名)の材料としての名称、高い透明度と耐衝撃性から、窓材、照明器具、大型水槽、光ファイバーなど様々な用途で使用されている。プラスチックとしての生産量が多いが、これらの機能のため五大「汎用」樹脂には含まれない。
- ※3. **ケミカルリサイクル**| プラスチックなどの高分子を分解し、モノマーなど原料物質を再生した上で、新たに高分子を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、新造品と同等の品質の高分子材料を再生することができる。プラスチックは使用に伴い劣化する上、製品ごとに異なる様々な添加剤が含まれているため、廃プラスチックを回収して再成形しても、新造品と同等の性能を引き出すことはできない。このため、再成形によるリサイクル(メカニカルリサイクル)は数回が限界とされる。ケミカルリサイクルは分子レベルで資源を再生するため、リサイクルに伴う製品の劣化が起こらないことから、メカニカルリサイクルに変わる手法として期待されている。
- ※4. **解重合**| モノマーからポリマーを合成する重合反応の逆で、ポリマーからモノマーが生成する。解重合反応ではモノマーが確実に再生できる一方で、副反応を十分に抑える必要がある。例えばラジカルが失活する停止反応が起こると、それ以上の解重合は起こらない。図 3 では 1 分子あたり 1212 個の MMA が連結したポリマーを使用しているが、ここから MMA を高収率で回収するためには、副反応なく 1212 回の解重合が進行する必要がある。
- ※5. **懸濁重合**| 水に非水溶性モノマーを分散させて油滴を形成し、油滴内で重合反応を実施して高分子微粒子を合成する手法。
- ※6. **キラリカラム**| 一部の有機化合物には、自身と鏡写しの構造を持つ鏡像異性体が存在する。鏡像異性関係にある化合物は沸点や溶解度が同じであるため、蒸留や再結晶で分離することはできない。キラリカラムを用いたクロマトグラフィーは、鏡像異性体の分離(光学分割)を行うための有効な手段で、医薬品の製造などで利用されている。
- ※7. **塊状重合**| 溶媒等を用いずに、液状モノマーをそのまま重合する手法。瞬間接着剤は、塊状重合の一種。

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 さきがけ(JPMJPR22N4)、日本学術振興会 科研費 基盤研究 B(JP22H02129, JP23K23397)、日本学術振興会 特別研究員奨励費(JP23KJ1042)の助成を受けて実施されました。

研究チーム

- ▶ **千葉耀太** | 信州大学大学院総合医理工学研究科 博士課程 在学中、日本学術振興会 特別研究員 DC-1
- ▶ **平林 章司** | 信州大学大学院総合理工学研究科 修士課程修了(2024年3月)
- ▶ **高坂 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:繊維学部化学・材料学科)

論文情報

雑誌名: Chemical Science

論文タイトル: Enhanced Recyclability of Methacrylic Resins by Copolymerization or Pendant Modification Using Trityl Esters

著者名: Yota Chiba, Shoji Hirabayashi, Yasuhiro Kohsaka

公開日: 2025年6月10日

DOI: 10.1039/D5SC03190G

URL: <https://doi.org/10.1039/D5SC03190G>

【問い合わせ先】

〈研究内容に関する問い合わせ先〉

信州大学繊維学部化学材料学科 高坂 泰弘 准教授

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

国立研究開発法人科学技術振興機構 広報課

Tel: 03-5214-8404, E-mail: jstkoho@jst.go.jp

〈JST 事業に関する問い合わせ先〉

国立研究開発法人科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔

Tel: 03-3512-3526, E-mail: presto@jst.go.jp