

プレスリリース先：文部科学記者会、科学記者会、環境省記者クラブ、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7月31日

報道機関 各位

酢酸水で分解する変性アクリル樹脂を開発：「ドミノ倒し」の原理が鍵

- ▶ フッ化物イオンや酢酸に応答して、水中で分解する変性アクリル樹脂を開発
- ▶ 酢酸水溶液中、80度に加熱をすると、30分以内に大幅な分子量減少を確認
- ▶ 製品解体を促す「剥離可能な塗料や接着剤」への応用による循環型社会への貢献を期待

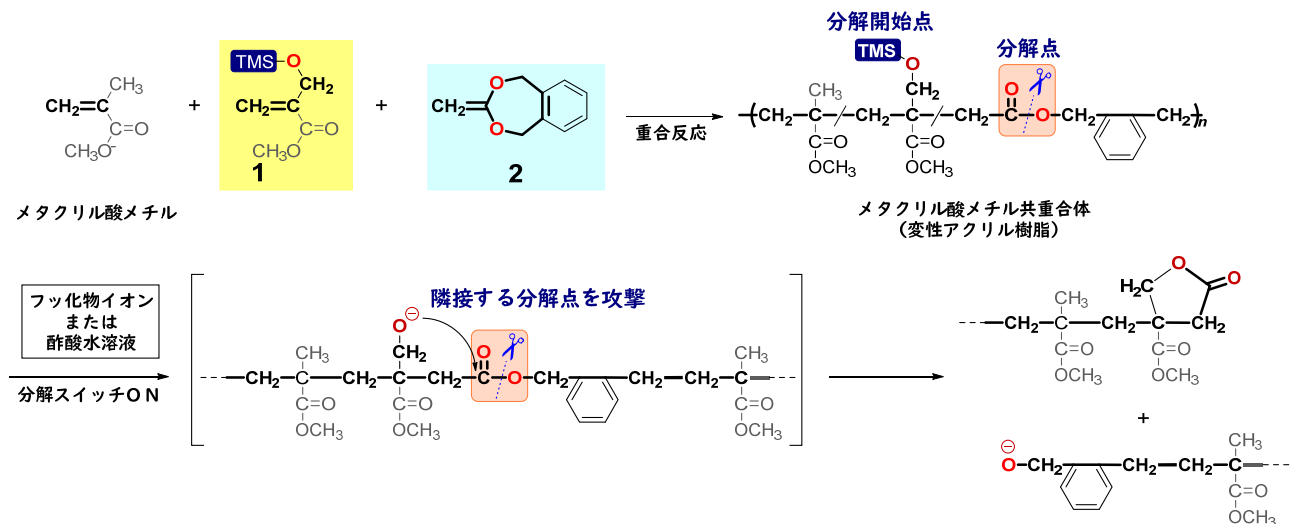


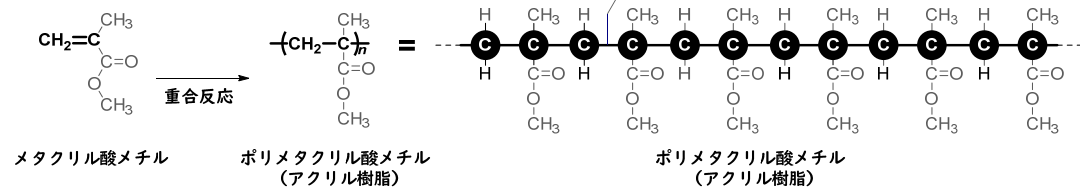
図1 開発した変性アクリル樹脂の合成・分解に関する化学反応式。詳しい説明は次頁以降を参照。

概要

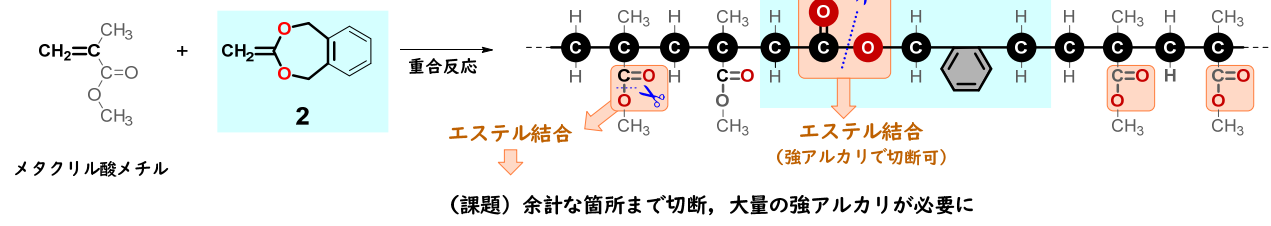
(社会的背景) 塗料や接着剤に用いられる素材の一つに、アクリル樹脂があります。アクリル樹脂は合成しやすい反面、安定で分解しにくい性質があります。近年、循環型社会を目指した要請の高まりから、通常状態では安定ながら、必要なときに簡単に剥離する塗料や接着剤が求められています。このため、特定の刺激で迅速に分解する、新しいアクリル樹脂の開発が望まれています。

(技術的背景) アクリル樹脂は、たくさんの炭素原子が連結した骨格からなる分子構造をしています(次頁, 図2A)。アクリル樹脂を分解するためには、この炭素骨格を切断する必要があります。しかしながら、炭素-炭素結合は強力なため、その切断には高温(~400℃)での加熱が必要でした。そこで、アクリル樹脂に分解が容易なエステル結合を導入する技術が注目されています(次頁, 図2B)。アクリル樹脂を合成する際に、2を共存させると、主骨格にエステル結合を組み込むことができます。エステル結合は強アルカリで切断できるので、この方法で合成した変性アクリル樹脂は、強アルカリ処理によって分解します。ただ、エステル結合は主骨格以外にも含まれます。主骨格のエステル結合のみを狙って切断することはできないので、変性アクリル樹脂の分解には、大量のアルカリを使用する必要がありました。

A. 一般的なアクリル樹脂



B. (従来法) 分解性を高めた変性アクリル樹脂



C. (本研究) 穏和に&高速に分解できる変性アクリル樹脂

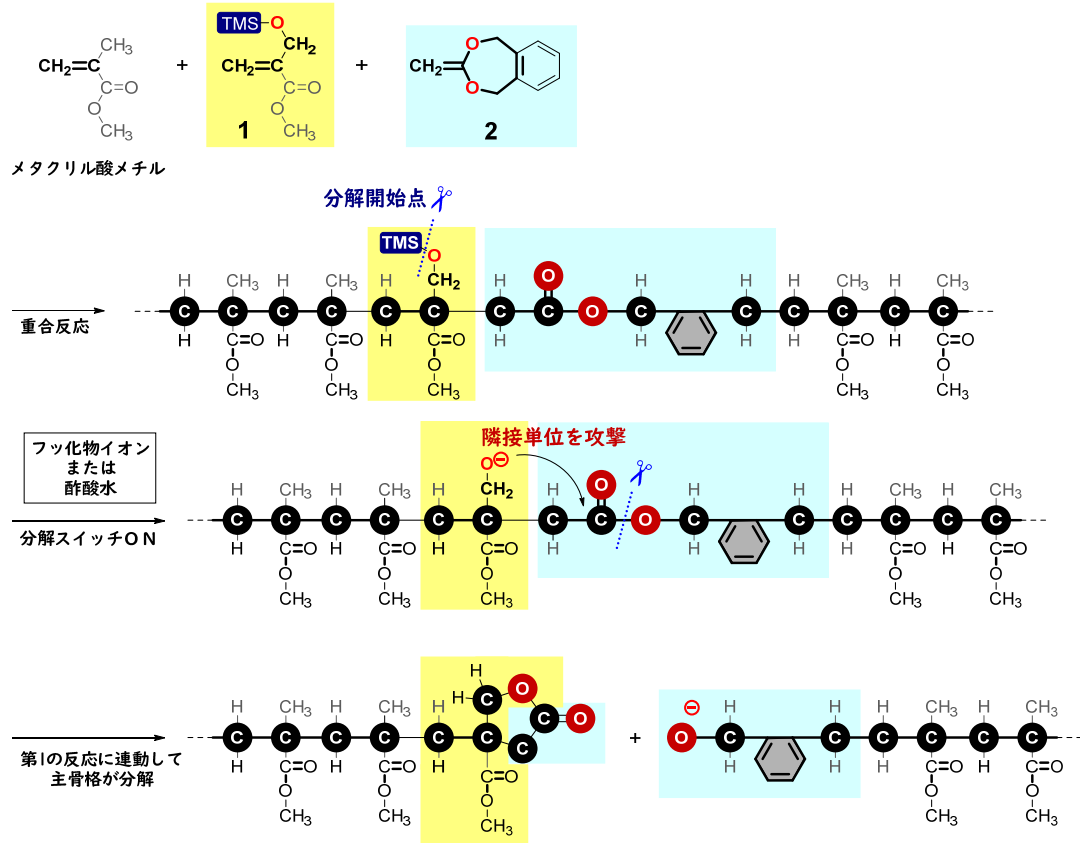


図2 (A) 一般的なアクリル樹脂の合成と化学構造. (B) 分解性を高めた変性アクリル樹脂. (C) 本研究で開発した変性アクリル樹脂. 1由来の分解開始点が狙った箇所での高速な分解を誘導.

(研究の手法と成果)

信州大学学術研究院繊維学系・高坂 泰弘 准教授(信州大学 Rising Star 教員, JST さきがけ研究者)らの研究チームは, 有機合成化学の分野で用いられる「ドミノ反応」の概念に着目しました. ドミノ反応とは, 第1の化学反応に連動して, 第2の化学反応が誘発される現象です. 本研究では, 切断対象となる2単位の手前に,

分解開始点となる **1** 単位を配置し、ドミノ反応によって分解を誘導する戦略を考えました(図2C)。**1** 由来の単位に含まれる TMS基(トリメチルシリル基) をフッ化物イオンや酢酸水溶液で除去すると(図2C; 2~3段目), 隣接する **2** 単位のエステル基が直ちに攻撃され, 主骨格が切断しました。従来法(図1B)と比べて, 本研究の手法では穏和な条件下で, 短時間での分解が実現しました。

(研究のポイント)

- 樹脂の分解性を高める場合, 通常は「弱い結合」を主骨格に導入する戦略を開発します。これに対し, 本研究では「分解開始点となる結合」を主骨格の周辺に配置する, 新しいアプローチを提案しました。
- 分解開始点が狙い通りに分解を誘導するために, **1** と **2** が連続して繋がった「交互連鎖」を利用しました。これにより, 従来法を少しアレンジするだけ(樹脂合成時に, 第3の原料として **1** を加えるだけ)で, 分解性が飛躍的に改善しました。
- 本研究では, 分解効率(導入した分解点がどれだけ作用したか)は重視せず, 分解反応の初速, すなわち最初の5分間でどこまで分解が生じるか, に焦点を絞っています。基礎研究としては大胆な視点ですが, 結果として材料開発に繋がる成果に辿り着きました。

(波及効果と今後の展開)

- 製品解体による材料回収を促す, 剥離容易な接着剤や塗料への応用が期待されます。
- **2** は吸湿分解しやすい性質があり, 空気中での取扱いが課題になっていました。研究チームでは, この課題を解決する手法を開発し, それらが本論文の成果にも適用できることを確認した上で, 特許出願しています。今後, 本成果の実用化に向けた, 産学連携での研究を期待しています。
- 本研究では, 合成樹脂の基本骨格に, 「分解開始点」と「分解点」をセットで内蔵する考え方を提示しました。「分解開始点」「分解点」を構築可能な原料は **1, 2** に限ったものではありません。実際, 研究チームでは生産性や安定性/分解性を考慮した, さらなる改良案を研究しています。

用語解説

- ▶ **アクリル樹脂** | メタクリル酸メチルに代表される, メタクリル酸エステル類の重合反応により合成される高分子。アクリルガラスやUVレジンが有名。
- ▶ **エステル結合** | $-C(=O)-O-$ で表される化学結合で, アルコールとカルボン酸の脱水縮合により合成される。エステル結合は強酸や強アルカリで分解することができる。例えば, 油脂(高級脂肪酸エステル)のエステル結合を強アルカリ(水酸化ナトリウム)で切断する反応は, 石けんの製造で用いられる。
- ▶ **変性アクリル樹脂** | メタクリル酸メチルに加えて, 特殊な原料を共重合させて製造したアクリル樹脂。
- ▶ **ドミノ反応** | 第一の反応により生じた化学構造が, 同一分子内で第二の反応を誘発する現象。タンデム反応, カスケード反応とも呼ばれる。
- ▶ 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

研究チーム

- ▶ **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: 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)
- ▶ **外山 果歩** | 信州大学大学院総合理工学研究科繊維学専攻 修士課程 修了(2024年3月修了)
- ▶ **永沼 亘貴** | 信州大学大学院総合理工学研究科繊維学専攻 修士課程 在学中(2年生)
- ▶ **川内 萌恵** | 信州大学繊維学部化学・材料学科 卒業(2021年3月卒)

研究支援

本研究は国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST) さきがけ JPMJPR22N4 の支援で実施されました。

論文情報

雑誌名: *ACS Macro Letters*, <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.4c00295> (アメリカ化学会発行)
論文タイトル: Fast and Selective Main-Chain Scission of Vinyl Polymers using the Domino Reaction in the Alternating Sequence for Trans-esterification
著者: Yasuhiro Kohsaka, Kaho Toyama, Moe Kawauchi, Koki Naganuma

【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／先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 准教授 高坂泰弘
Tel: 0268-21-5488

〈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