

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完了

2025年 6 月 30 日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 群馬大学

氏 名 覚知 亮平



【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

アクリルゴムの高分子反応によるアップサイクリング法の構築

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024年 4月 ～ 2025年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

本研究の成果

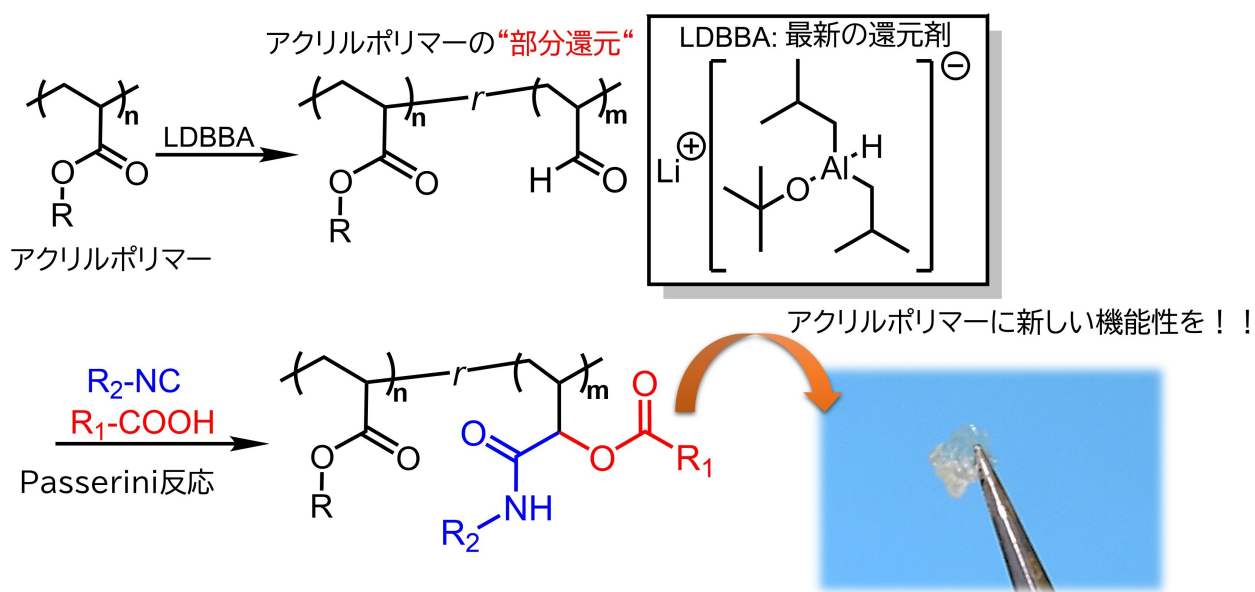
本研究は、使用済みまたは未利用のアクリルゴム材料に対して化学的価値を再付与するアップサイクリング戦略として、高分子反応を基盤とした構造変換と機能導入の方法論を確立することを目的とした。従来のアクリルゴムは、耐候性・柔軟性・耐油性に優れることから自動車部品や産業用シール材等に広く用いられてきたが、廃棄後の材料は構造的な化学安定性ゆえに再資源化が困難であり、燃焼処理または低付加価値の粉碎再利用にとどまっていた。本研究では、こうしたアクリルゴムの高分子構造を「基盤」としつつ、その側鎖構造に選択的な官能基変換を施すことで、化学的反応点を再構築するアプローチを採用した。すなわち、従来の「リサイクル」ではなく、構造修飾により高機能化を図る「アップサイクリング」戦略であり、持続可能な材料科学の観点からも意義深い。

その鍵となったのが、ポリアクリレート系ゴムの側鎖に存在するエステル基を温和かつ選択的にアルデヒド基へ変換する高分子反応プロトコルの開発である。既知の方法では、強い還元剤を用いると主鎖の分解や過還元（アルコール化）を引き起こす問題があったが、本研究では LDBBA (lithium diisobutyl-*tert*-butoxyaluminum hydride) を用いた穏和な還元反応を適用することで、主鎖構造を損なわず、反応性の高いアルデヒド基をポリマー中に導入することに成功した。具体的には、hexyl acrylate、diethylene glycol acrylate (DEGA) といったアクリレート系モノマーをラジカル重合によりホモポリマー化した後、それらに対して 0.1～0.25 当量の LDBBA を適用することで、可溶性を維持したまま 1～2%程度の転化率で選択的にアルデヒド基を導入できる条件を確立した。これにより、従来は化学的活性を失っていたポリマー骨格に新たな官能基活性点を創出する「分子の再生」が達成された。

さらに、このアルデヒド含有高分子は、新たな高機能性材料への前駆体としての有用性を示した。特に Passerini 三成分縮合反応 (Passerini-3CR) に適用したところ、芳香族カルボン酸および脂肪族イソシアニドとの反応により、新規官能基を高分子中に定量的に導入することが可能であることが示された。反応後の高分子については、¹H NMR による構造解析、SEC による分子量評価の両面から、主鎖骨格の劣化がないこと、副反応が抑制されていることが確認され、構造的な安定性と反応選択性が両立した化学変換であることが示された。これは、アクリルゴムという化学的に不活性な材料を、機能性ポリマーとして再構築

可能であるという前例のない実証結果であり、使用済みゴムの新規機能化や、構造的に活性点を喪失したポリマーの再利用という観点において画期的な技術基盤となる。また、LDBBA の還元反応がポリマー構造に対して立体的選択性を示すことも明らかになり、例えば poly(methyl methacrylate) や poly(t-butyl acrylate) のような立体障害の大きなポリマーでは反応が進行しないことから、反応点導入の位置・密度を構造設計によって精密制御できる可能性も示唆された。

このように、下図に示したように、本研究では、アクリルゴムという化学的に安定した材料を「反応点を持つプラットフォーム」として再活性化し、それに続く多様な化学反応によって高機能性を付与する方法論を体系的に確立した。これは、使用後の材料を単なる廃棄物としてではなく、「再設計可能な高分子基盤」と捉え直す思考の転換であり、持続可能な資源循環社会の実現に向けた材料化学の新しいビジョンを提示するものである。反応選択性、構造安定性、修飾の多様性、そして反応後の可溶性や加工性の維持といった複数の設計条件を同時に満たすこの手法は、**高分子反応によるアップサイクリングという新領域の中核技術**として発展し得るものであり、既存材料の再活用から新機能材料の創出に至るまで、幅広い応用が期待される。

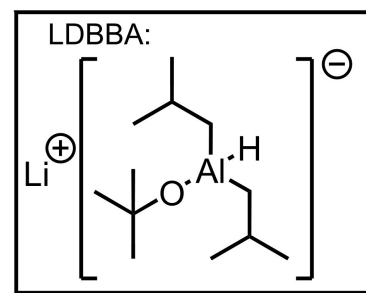
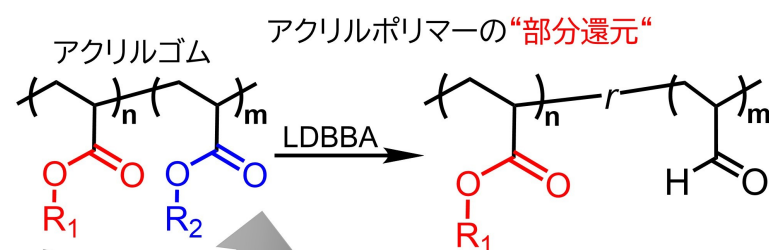


高分子反応によるアップサイクリング

今後の課題

このように、本研究ではアクリルゴムを基盤とした高分子の構造修飾により、未利用・使用済み材料を新たな機能性ポリマーへと変換するアップサイクリング技術の基本枠組みを確立したが、より実用的かつ産業的スケールでの展開に向けては、なお解決すべき課題が複数存在する。第一に挙げられるのは、アルデヒド基の導入量の制御性である。現在の最適条件下では、アルデヒド導入率は約 1~2%と限定的であるが、これは可溶性や材料安定性を保持するためには適切な範囲である一方、高密度の反応点が必要な応用（例：センサー、触媒担体、バイオ界面材料など）においては、より高転化率の制御技術が求められる。これには、LDBBA の濃度・添加速度・温度制御に加え、官能基の配置を予め設計したブロックコポリマー、あるいはグラフトポリマー構造の導入といった構造工学的戦略が有効であると考えられる。

第二に、アルデヒド導入反応における「立体障害に対する高い選択性」は、反応点周辺の空間構造に対する感受性の高さを示しており、今後の立体選択的な高分子修飾反応への応用展開に向けた重要な手がかりとなる。この特性は、たとえば methyl methacrylate や t-butyl acrylate のような嵩高い置換基を有するモノマーでは反応が進行しないことから明らかであり、反応の進行が分子設計に基づいて制御できることを示唆している。こうした構造選択性を活かすことで、アクリルゴム中の特定部位にのみ反応を誘導する部位選択的・立体選択的改質技術へと発展させることが可能であり、機械特性や界面機能の局所制御といった高次構造設計にも資する。さらに、求核剤がアクセスしやすい反応場の構築（ミセル系や界面場の利用）、エステル基の保護・脱保護戦略の導入、あるいはより立体的に小さな還元剤の開発によって、反応適用範囲の拡張も期待される。これにより、下図に示すように、本反応系はアクリルゴムの精密かつ選択的な改質法として大きな展開可能性を持つ技術基盤となり得る。



アクリルゴムの
選択的な反応！

立体障害による反
応性の制御！！

選択的アップサイクリング
への展開！！

第三に、アップサイクルされた高分子の長期的な構造安定性および物性信頼性に関する検証も重要である。導入されたアルデヒド基は、空気中の酸素や湿度と反応しやすいため、反応点の安定性、長期保存中の変質リスク、熱履歴下での安定性、紫外線照射による分解性など、実使用条件下での構造保持性についての詳細な評価が必要である。これに対しては、アルデヒド基の保護基化、疎水性ポリマーのマトリクス内分散、あるいはアルデヒド基を即時に縮合反応へ供する連続合成プロトコルの構築などが有効であろう。

さらに、スケールアップに向けた課題として、LDBBA の取り扱いの煩雑さとコスト、反応スケールの制約、安全性への配慮がある。LDBBA は極めて空気・水分に敏感なため、現時点では実験室レベルでの利用にとどまっている。将来的な応用を見据える場合、フロー合成技術の導入、固相還元系の開発、あるいはグリーンケミストリーの視点に立脚した新しい還元剤の設計が求められる。また、還元反応後に導入されたアルデヒド基を活用した縮合反応も、より多様な反応系（Ugi 反応、Mannich 反応、Knoevenagel 縮合、酵素反応など）への展開が可能であり、修飾構造の多様性を確保することで、機能性ポリマーとしての設計自由度は格段に向上する。

加えて、アップサイクリングの社会実装という観点では、単に高分子の化学変換を成功させるだけでは不十分であり、材料物性評価、成形加工性、コストパフォーマンス、ライフサイクルアセスメント（LCA）などの多角的検討が必須である。具体的には、アップサイクルによって得られた高分子が、従来のアクリルゴムと同等あるいはそれ以上の機械特性や耐候性を有すること、さらには再加工・二次修飾の容易さなども含めた評価軸が必要となる。こうした課題を一つひとつ丁寧に解決し、反応設計・構造解析・材料評価・応用実証の各ステージを接続していくことで、アクリルゴムの高分子反応によるアップサイクリング技術は、産業的・社会的インパクトの大きい次世代材料技術へと進化していくことが期待される。

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

特記事項無し

(5) 本研究の成果の公表先

特記事項無し

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。