

ペプチド水溶液に浸すだけで熱硬化性プラスチックをリサイクル

～炭素繊維強化プラスチック（CFRP）再利用への新戦略～

配布日時：2021年7月29日14時
国立研究開発法人物質・材料研究機構
新構造材料技術研究組合

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）と新構造材料技術研究組合（ISMA）は、接着剤や塗料、複合材料をはじめ、身近な構造部材として使われている熱硬化性樹脂の一つであるエポキシ樹脂を、天然由来のペプチド水溶液に浸すだけで分解できるように改良し、再生樹脂を得やすくする、新しい熱硬化性プラスチックの資源循環システムを開発しました。本システムにより、炭素繊維をエポキシ樹脂で固めた炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の再利用をはじめ、リサイクル問題が顕在化している幅広い産業分野において再生プラスチック利用の促進が期待されます。
2. プラスチックの資源循環は、海洋プラスチックなど新たな問題の顕在化も伴って、地球規模で対応が急がれている環境問題です。容器包装などに使われる熱可塑性樹脂については、熱や化学分解によるリサイクル方法が確立しており、処理プラントによる実証試験も進んでいます。一方、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂については、熱による熔融や溶媒への溶解が困難なため、リサイクルへの道筋がついていません。
3. 今回、天然由来のペプチド「グルタチオン」の水溶液につけるだけで分解できるエポキシ樹脂のリサイクル法を新たに開発しました。グルタチオンは生体内で毒物を解毒する際に使われますが、その反応を参考に、エポキシ樹脂の構造にジスルフィド（-S-S-）基を導入することで、グルタチオンが持つチオール（-SH）基を用いて切断することが可能になります（図1）。実際にグルタチオンの水溶液にエポキシ樹脂を浸すと、固形成分がなくなるまで分解されました。さらに、得られた分解物から再生した樹脂は、貯蔵弾性率（硬さの指標の一つ）が、分解前とほぼ同じで、リサイクルの回数を増やしても、性能の低下はほとんど見られません。一方、グルタチオンは外界にはほとんど存在しないため、自然環境下で使用する際には勝手に分解せず、必要なタイミングでリサイクルできるのも本システムのメリットです。

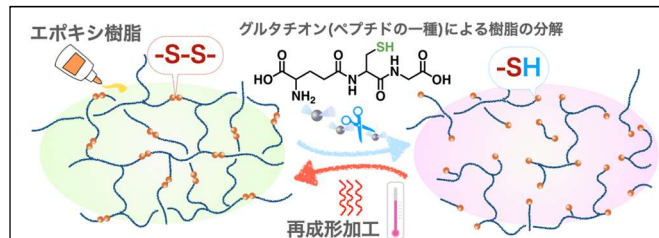


図1 今回開発したエポキシ樹脂のリサイクルシステム

4. 本成果は、炭素繊維と樹脂を分離・回収する技術が確立しておらず、しかも燃えにくいCFRPの新たなリサイクル手法としての活用が期待されます。さらに今回開発したシステムは、エポキシ樹脂に限らず、さまざまな樹脂・複合材料に適用可能であり、今後、さまざまな実用材料に応用することで、プラスチックのサーキュラーエコノミーを実現していきます。
5. 国立研究開発法人物質・材料研究機構統合型材料開発・情報基盤部門 データ駆動高分子設計グループ内藤昌信 グループリーダー、Tsai Hsing-Ying NIMS ジュニア研究員、藤田健弘 NIMS エンジニア、Wang Siqian NIMS ポスドク研究員の研究チームによって行われました。なお、本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）プロジェクト(JPNP14014: 革新的新構造材料等研究開発)の一環として行われました。
6. 本研究成果は、Science and Technology of Advanced Materials 誌に2021年7月16日（日本時間）に掲載されました。

研究の背景

現在の地球は、資源・エネルギー・食料需要の増大、廃棄物の増加、気候変動をはじめとする環境問題など、未曾有の危機に直面しています。この問題を解決するため、産業革命以来、人類の繁栄を支えてきた大量生産（資源を採掘し、Take）・大量消費（作り、Make）・大量廃棄（捨てる、Waste）するリニア（直線）型経済を、循環型経済（サーキュラーエコノミー）に転換していく取り組みが、地球規模で始まっています。とりわけ、プラスチックの資源循環は、海洋プラスチック（マイクロプラスチック）など新たな問題の顕在化も伴って、対応が急がれています。

プラスチックのリサイクルの取り組みは、容器包装などに使われる熱可塑性樹脂については、熱や化学分解によるリサイクル方法が確立しており、処理プラントによる実証試験も進んでいます。一方、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂については、熱による熔融や溶媒に溶解することが困難なため、リサイクルへの道筋がつかないのが現状です。

熱硬化性樹脂のリサイクルが求められている分野として、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が挙げられます。CFRPは今後、鉄よりも軽量かつ高強度なことから、輸送機からの二酸化炭素削減には欠かせない構造部材であり、航空機や自動車の素材として利用が進められています。しかし、使用済みもしくは施工不良のCFRPから炭素繊維と樹脂を分離・回収する技術が確立しておらず、結果として、リサイクルが困難という課題に直面しています。さらには、燃えにくいというCFRPの特徴が皮肉なことに、焼却処理に膨大な燃料費がかかってしまうという問題が生じています。そのため、CFRPの廃棄には、埋め立て処理しかないのが現状です。このように、熱硬化性樹脂をリサイクルする手法を確立することは、CFRPを含む幅広い産業分野から熱望されています。

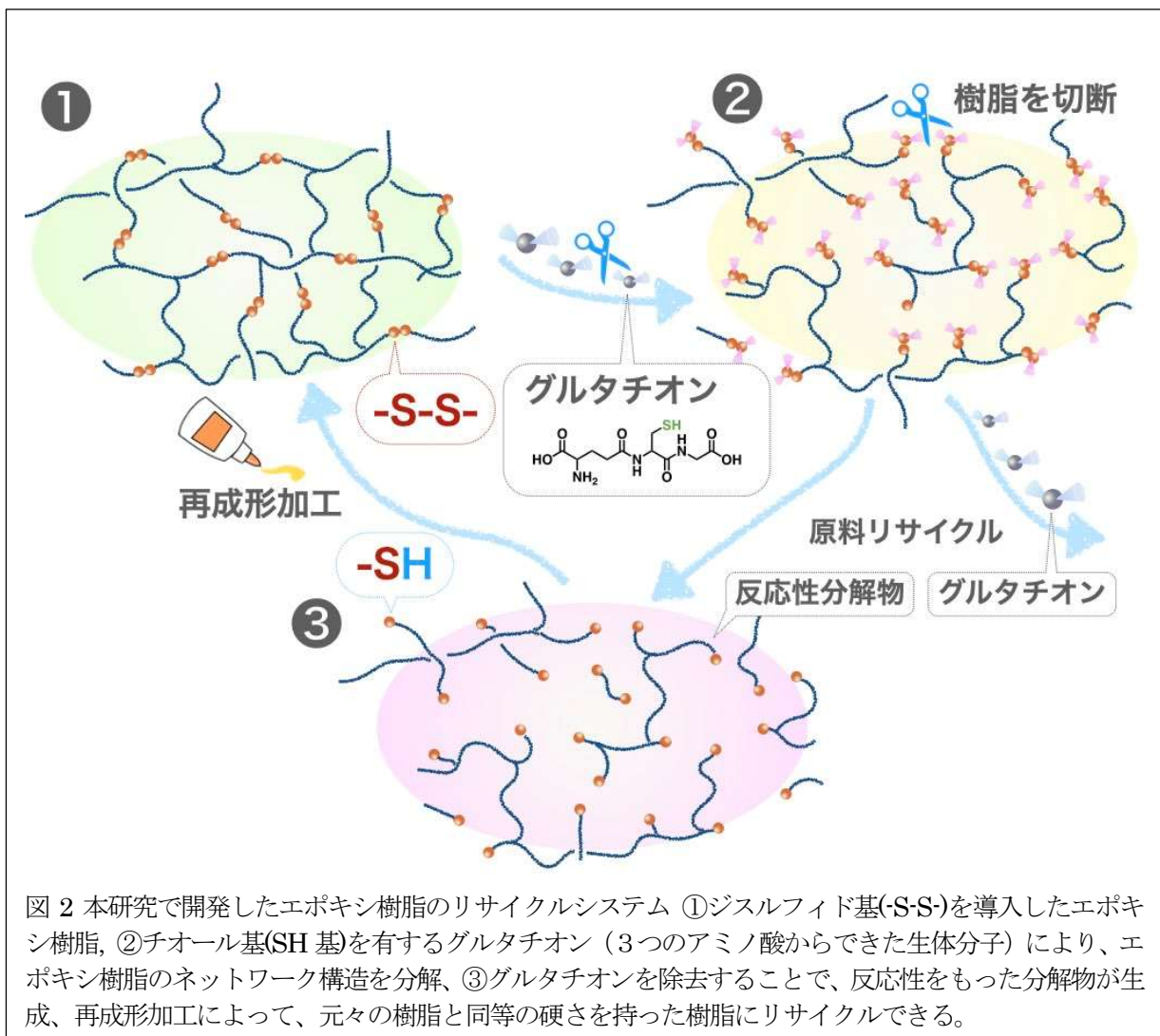


図 2 本研究で開発したエポキシ樹脂のリサイクルシステム ①ジスルフィド基(-S-S-)を導入したエポキシ樹脂, ②チオール基(SH 基)を有するグルタチオン (3つのアミノ酸からできた生体分子) により、エポキシ樹脂のネットワーク構造を分解, ③グルタチオンを除去することで、反応性をもった分解物が生成、再成形加工によって、元々の樹脂と同等の硬さを持った樹脂にリサイクルできる。

研究内容と成果

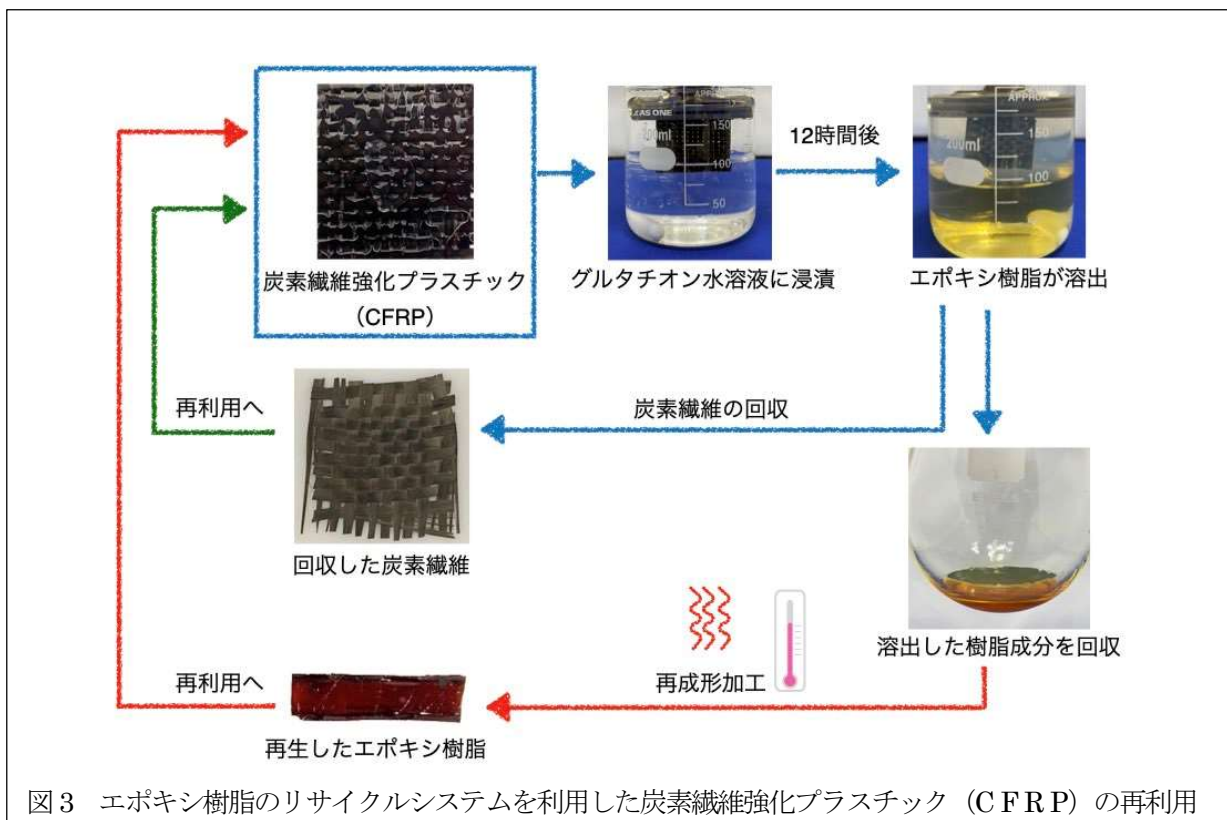
エポキシ樹脂は、接着剤や塗料、複合材料、3Dプリンタをはじめ、構造部材として汎用的に使われている熱硬化性樹脂の一種です。その国内生産量は、熱硬化性樹脂の全生産量の約12%にあたる約116万トンにもなります(2019年、日本プラスチック工業連盟調べ)。また、CFRPの母材や、インフラ補修、電装品など、需要は年々高まっており、世界のエポキシ樹脂市場は2027年までに103億ドルに達すると予想されています。一方で、他の熱硬化性樹脂と同様に、リサイクルが困難であるという問題がありました。

今回開発したエポキシ樹脂のリサイクルシステムでは、エポキシ樹脂のネットワーク構造の中に、ジスルフィド(-S-S-)基を導入しました(図2)。また、生体内還元物質であるグルタチオンを、エポキシ樹脂を分解するための触媒として用いました。グルタチオンとは、チオール基(-SH)を側鎖にもつシステインを含む3つのアミノ酸から構成された生体分子です。生体内では、活性酸素種を除去し、生体異物(毒物)の解毒の際には最前線に立つ極めて重要な分子です。

今回開発したリサイクルシステムは、グルタチオンの水溶液にジスルフィド基を導入したエポキシ樹脂を浸すだけで機能します。具体的には、グルタチオンのチオール基とエポキシ樹脂のジスルフィド基の間で交換反応が起こることで、ジスルフィド基の部分でエポキシ樹脂のネットワークが切断され、最終的には固形成分がなくなるまで分解されました。また、グルタチオンの酸化還元機能を利用することで、エポキシ分解物に反応性官能基であるチオール基を残すことができるようになりました。結果として、回収した分解物を加熱加工すると、チオール間で酸化反応が起こり、ジスルフィド基を含むエポキシ樹脂のネットワークを再び得ることができます。この手法で得られた再生エポキシ樹脂は、硬さの指標の一つである貯蔵弾性率が、分解前のエポキシ樹脂とほぼ同等の値を示し、リサイクルの回数を増やしても、大きな変化は見られませんでした。

これまでもジスルフィド基を含むエポキシ樹脂を、チオールを含む化合物で化学分解させる試みはなされてきましたが、従来の方法では一旦分解してしまったエポキシ樹脂から分解に用いたチオール化合物が取り除けず、加熱しても分解物の中でジスルフィド化が起こらないために再成形加工ができず、結果としてリサイクルができないという課題がありました。また、メルカプトエタノールのような異臭を放つ有毒物質を分解試薬として用いるために、実用化には向かないという欠点もありました。

一方、グルタチオンは大気、土壌、海洋などの自然環境の中に偏在することはないことから、使用環境下で勝手に分解が進行してしまう心配はありません。すなわち、リサイクルのタイミングを、使用者が決め



られるというのも本リサイクルシステムのメリットです。

エポキシ樹脂のリサイクルが期待されている分野として、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) があります。CFRP は、航空機や自動車の軽量化に欠かせない構造材料として注目を集めていますが、リサイクルが困難であることが問題となっていました。今回開発したエポキシ樹脂のリサイクルシステムを CFRP に適用したところ、炭素繊維とエポキシ樹脂をグルタチオン水溶液中という穏和な条件下で分離させることができました。回収した炭素繊維は、再び CFRP の原料としてリサイクルすることができます。また、分解したエポキシ樹脂の成分は、再成形加工することで、樹脂として利用できることを実証しました (図 3)。

今後の展開

本研究では、生体分子の酸化還元反応を利用することで、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂のリサイクルに成功しました。今回開発したリサイクルシステムは、エポキシ樹脂に限らず、さまざまな樹脂・複合材料に適用することができます。今後、この成果をさまざまな実用材料に取り入れていくことで、樹脂からの“サーキュラーエコノミー”を実現していきます。

掲載論文

題目：Environmentally friendly recycling system for epoxy resin with dynamic covalent bonding

著者：Hsing-Ying Tsai, Takehiro Fujita, Siqian Wang & Masanobu Naito

雑誌：Science and Technology of Advanced Materials

掲載日時：2021年7月16日（日本時間）掲載

用語解説

・サーキュラーエコノミー：

修理やリユースを通じて消費者が長期間製品を活用したり、製品を分解して新しい製品や素材の一部としたりするなど、循環して利用することを促進し、その結果、廃棄物の発生や資源の採掘を抑えることを目指す、循環型経済システムのこと。環境と調和するだけでなく、持続可能な経済成長や新たな雇用の創出も見据えた新しい産業モデルのことを示します。

・熱硬化性樹脂：

原料を加熱することで化学反応が進行し、架橋構造になる高分子材料のこと。熱硬化性樹脂は、再び加熱しても熔融せず、溶剤にも溶けません。そのため、これまで再生利用ができないとされてきました。熱硬化性樹脂は、このような性質を持つため、接着剤や塗料をはじめとする構造部材として利用されています。

・炭素繊維強化プラスチック (CFRP)：

プラスチック (樹脂) の母材に炭素繊維を強化材として加えた複合材料のこと。プラスチックが持つ軽量で高い成形加工性に加え、炭素繊維の高剛性・高強度という特性を併せ持ちます。その特徴を活かし、飛行機や自動車などでの利用が進んでいます。

・ペプチド：

アミノ酸がペプチド結合で鎖状につながった分子のこと。アミノ酸が3つで構成されるペプチドのことをトリペプチドといいます。

・グルタチオン：

グルタミン酸、システイン、グリシンから成るトリペプチドをいいます。抗酸化物質としての性質を有しており、フリーラジカルや過酸化物質といった活性酸素種から細胞を保護する補助的役割を担っています。体内では、解毒作用や細胞内チオール環境の維持を司っています。抗酸化剤として、サプリメントとして服用もされています。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 データ駆動高分子設計グループ
グループリーダー 内藤昌信 (ないとうまさのぶ)

E-mail: NAITO.Masanobu@nims.go.jp

TEL: 029-860-4783

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/naito_masanobu?locale=ja

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

(革新的新構造材料等研究開発事業に関すること)

新構造材料技術研究組合 (ISMA) 技術企画部広報室 担当: 兵藤

TEL : 03-6213-5655

E-mail : pr@isma.jp

URL: <https://isma.jp/>