



環境研究総合推進費 事後評価ヒアリング  
資源循環部会 7月24日(月)9:50~10:15

【3RF-2001】 (JPMEERF20203R01) 令和2年度~令和4年度

# 高防汚性と易原料化とを兼備する 双性イオン型PETの開発

主 重点課題：① ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発

副 重点課題：④ 環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

行政ニーズ：(3-1)持続可能な資源生産性の長期目標の設定と達成シナリオの開発に関する研究

# 提案課題の概略

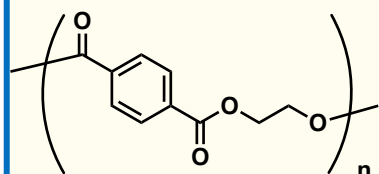
## 背景と課題

徹底した資源循環社会の実現に向けて、  
プラスチック類を再生するケミカルリサイクル技術への着目

- ✓原料ポリマーもしくはモノマーに容易に分解できること
- ✓油などの付着物を容易に洗浄・除去できること
- ✓用途に適した機械強度を有すること

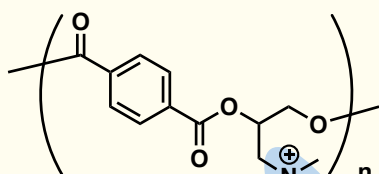
## 目的

ケミカルリサイクルが可能な新規プラスチック材料の創出  
双性イオンポリマーと汎用樹脂であるPETとを融合した  
双性イオン型ポリエステル

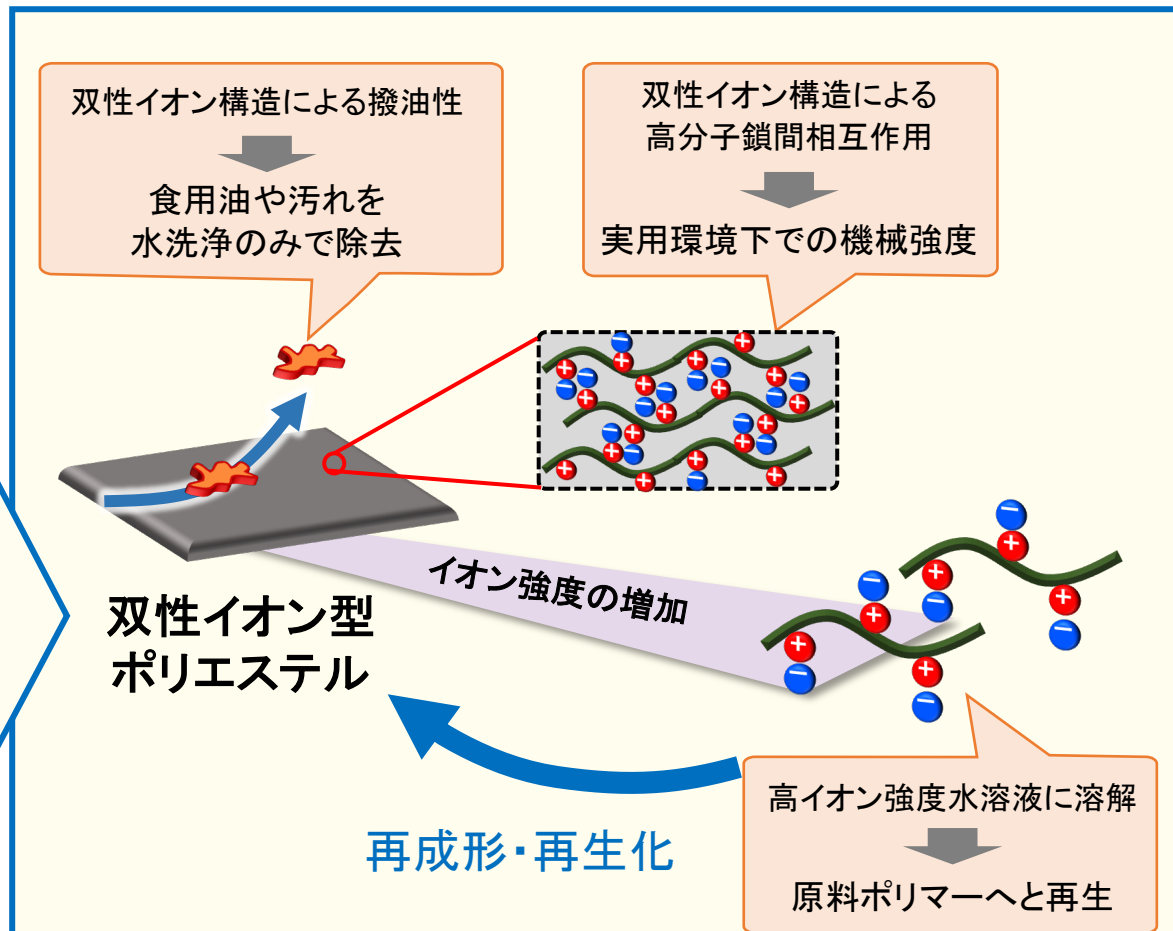


従来型PET

- 双性イオンポリマーの特徴
- ✓生体適合性
  - ✓撥油性
  - ✓イオン強度に応じた水溶性
  - ✓双性イオン間に働く相互作用



双性イオン型  
ポリエステル



## 研究項目

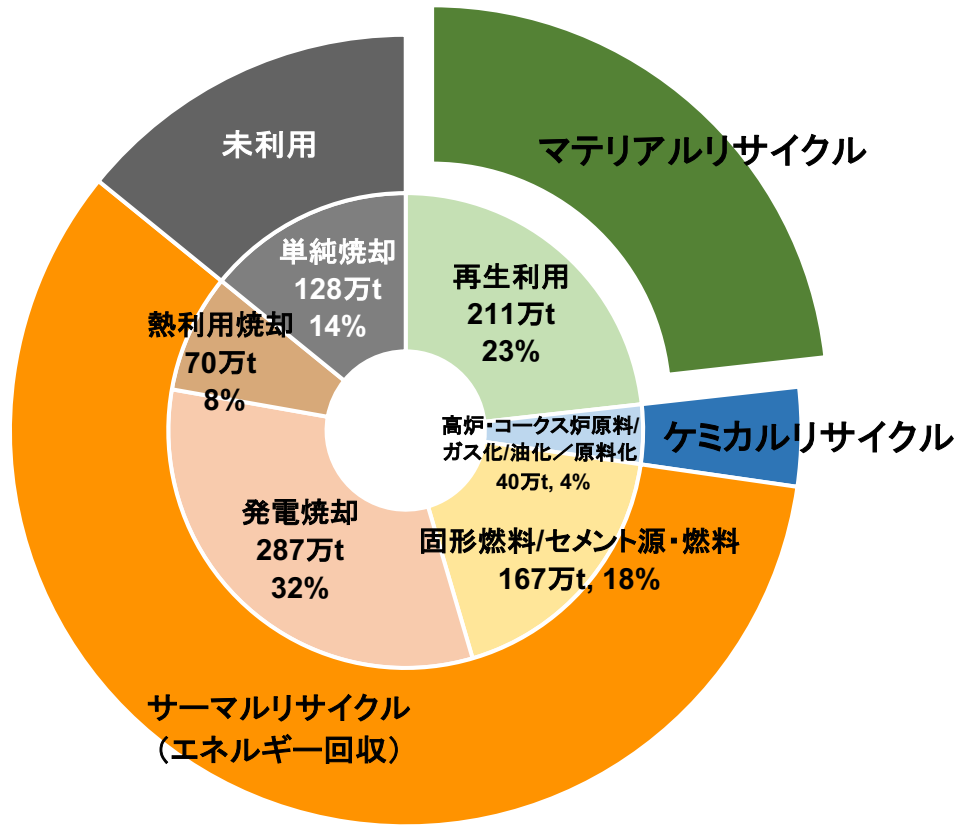
1. PET類似構造を有する双性イオン型ポリエステルの合成
2. 撥油性と高イオン強度での水溶性を兼備する双性イオン型ポリエステルの分子構造の見極め
3. 実用化を念頭に置いた双性イオン型ポリエステルの最適化と課題抽出

## 達成目標

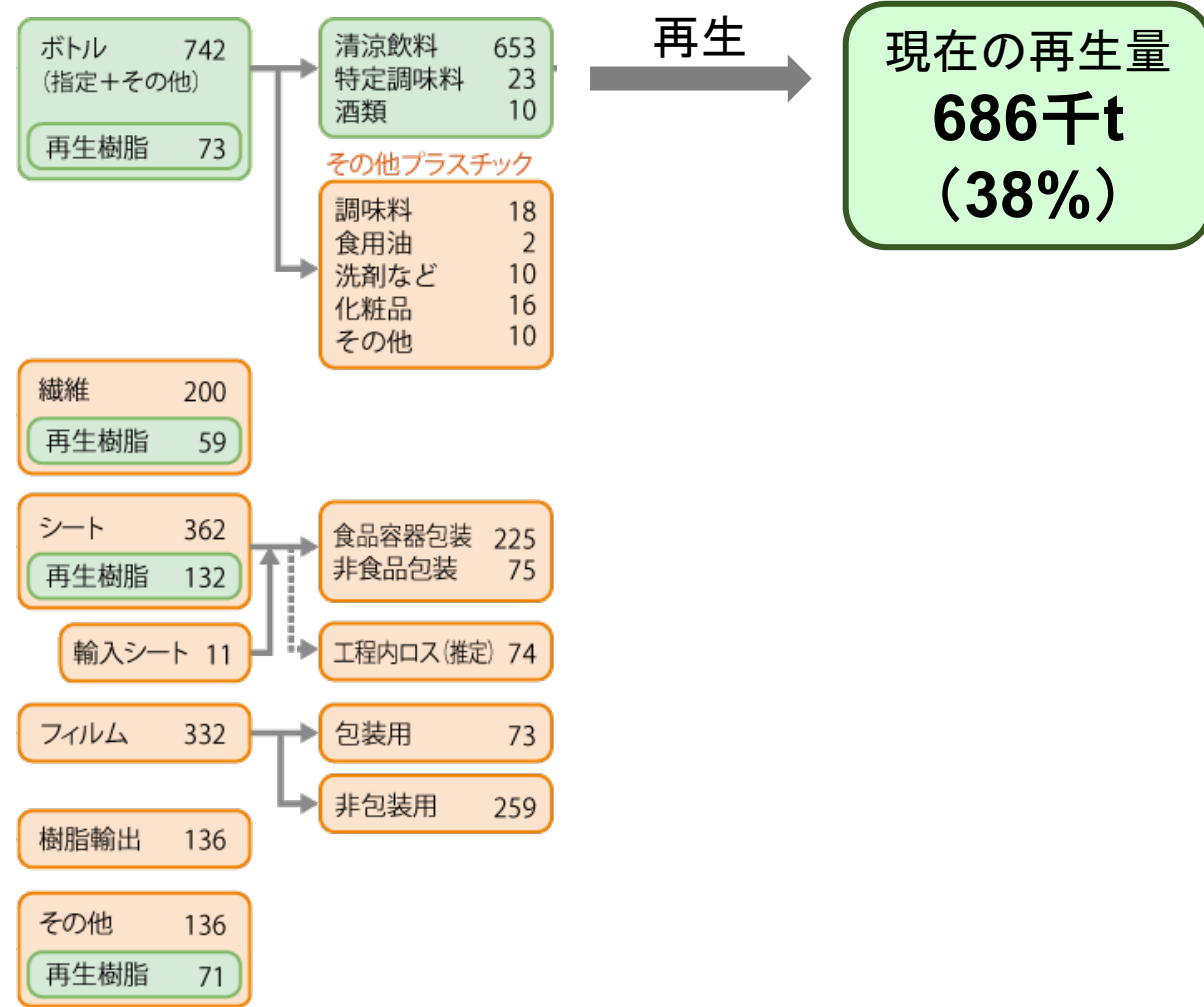
- ✓双性イオン型ポリエステル合成法の確立
- ✓高イオン強度水溶液 (>0.7M) への高い溶解性
- ✓実用環境下 (イオン強度 < 100mM) での耐久性
- ✓既存のPETと同等の機械強度

# プラスチック資源循環に関する社会的課題

## ➤プラスチック資源循環の現状



## ➤PETのリサイクル(再生)量



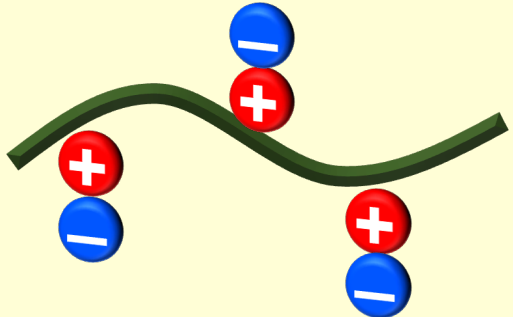
(備考)一般社団法人プラスチック循環利用協会  
「プラスチックリサイクルの基礎知識2019」により作成

PETボトルリサイクル推進協議会「PETボトルリサイクル年次報告書2019」を元に作成

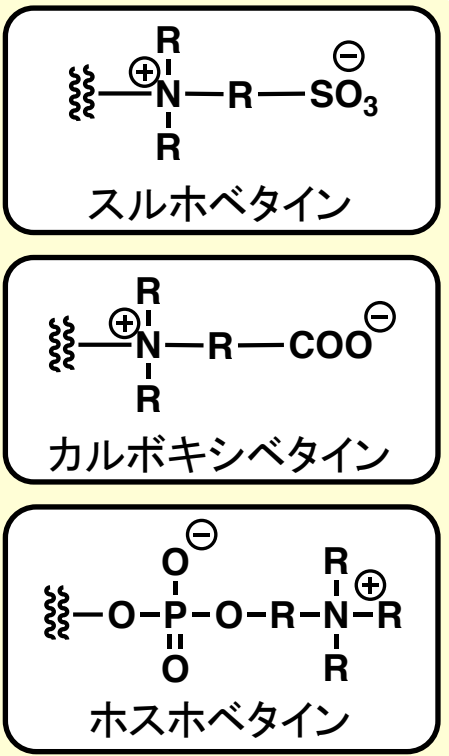
**簡単な洗浄で残存物・残香がほとんどないことが要求される**

# 提案課題のコアとなる双性イオンポリマー

## 双性イオンポリマー



1ユニットにプラスとマイナスの両方の荷電を有するポリマー



## ➤ 生体適合性・低摩擦性・高防汚性



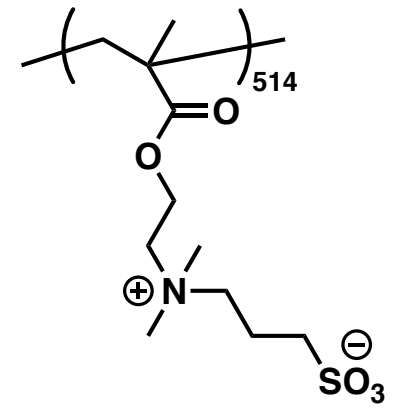
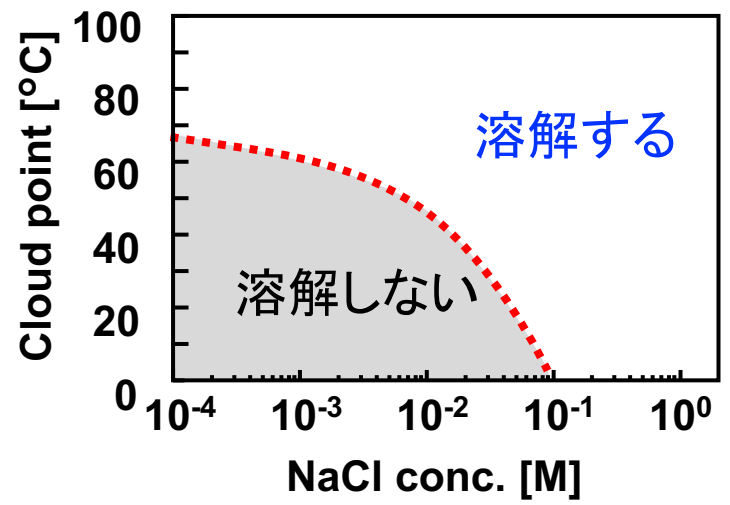
人工股関節  
(京セラメディカルHPより)



人工心臓  
(サンメディカル技術研究所HPより)

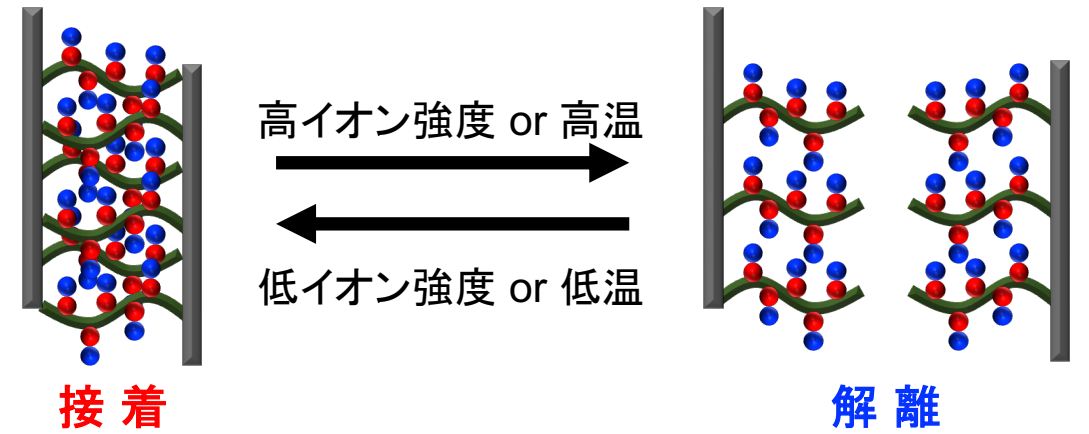
現在の研究はバイオマテリアルに集中

## ➤ イオン強度と温度に応答した水溶性の変化



Laschewskyら, *Polym. Chem.*, 2017, 8, 310.

## ➤ イオン強度と温度に応答した接着力の変化

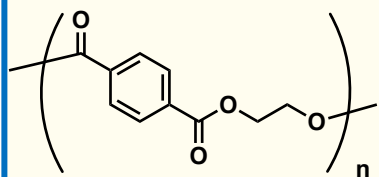


Takaharaら, *Polym. Chem.*, 2013, 4, 4987.



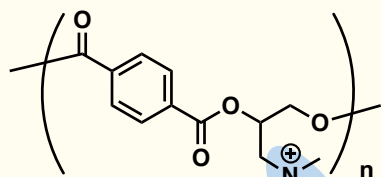
## 目的

ケミカルリサイクルが可能な新規プラスチック材料の創出  
双性イオンポリマーと汎用樹脂であるPETとを融合した  
双性イオン型PET



### 双性イオンポリマーの特徴

- ✓ 生体適合性
- ✓ 撥油性
- ✓ イオン強度に応じた水溶性
- ✓ 双性イオン間に働く相互作用



双性イオン構造による撥油性

食用油や汚れを  
水洗浄のみで除去

双性イオン構造による  
高分子鎖間相互作用

実用環境下での機械強度

高イオン強度水溶液に溶解

原料ポリマーへと再生

双性イオン型  
ポリエステル

再成形・再生化

イオン強度の増加

## 期待されるシーズ技術

- ✓ 双性イオン構造の撥油性・防汚性による容易な洗浄
- ✓ 容易な洗浄方法による処理施設の小規模化
- ✓ ケミカルリサイクルによるプラスチックの再生利用とその促進を可能にする技術シーズ
- ✓ プラスチックの再生による化石燃料の消費と燃焼によるCO<sub>2</sub>排出の削減

**10年、20年後を見据えた資源循環、環境問題の解決に資するシーズ技術の確立**

# 研究目標および研究計画

## ➤ 研究目標

### 本研究の最終目標

ケミカルリサイクルが可能な  
新規プラスチック材料の創出

- 高イオン強度水溶液処理により成形加工前のポリマー状態に再生可能
- 水洗浄のみで油などの付着物を除去可能

### 本研究で創出する双性イオン型ポリエステル<sup>®</sup>の要求性能

- ✓ 実用的なイオン強度(100 mM以下)における耐久性
- ✓ 高イオン強度(0.7 M以上)における水溶解性
- ✓ 良好な撥油性(水中接触角100°以上)
- ✓ 既存PETと同等の機械強度

*資源循環・環境問題の解決に向けたシーズ技術の確立*

## ➤ 研究計画

研究項目

1. 双性イオン構造を有する  
ポリエステル合成法の確立  
(令和2年度)

2. 撥油性と高イオン強度分解性を  
兼備するポリマー骨格の見極め  
(令和3年度)

3. 実用化に向けたポリマーの  
最適化と課題抽出  
(令和4年度)

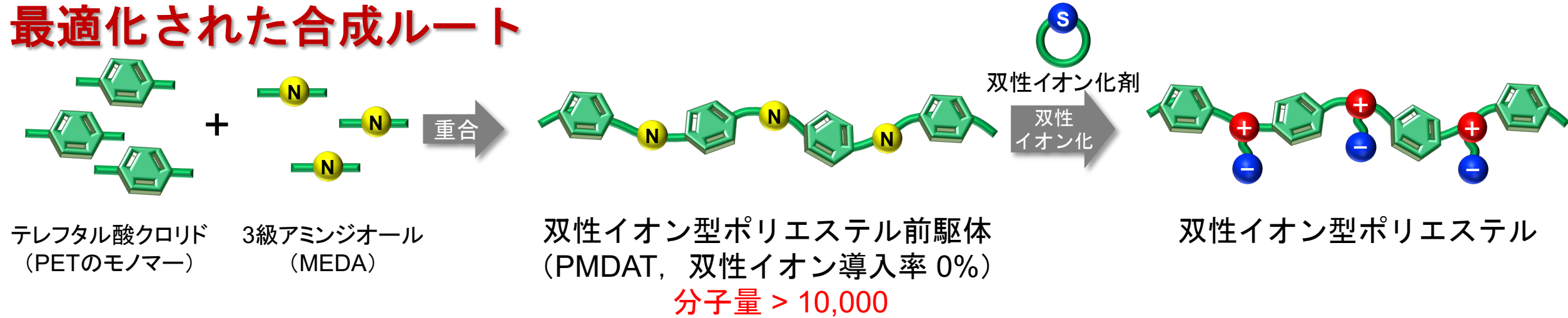
**双性イオン型ポリエステルが  
接着剤として機能することを発見**

追加  
研究  
申請

4. 双性イオン型ポリエステルの  
易解体性接着剤への応用  
(令和3年度末から令和4年度)

# 双性イオン型ポリエステル合成法の確立

## 最適化された合成ルート

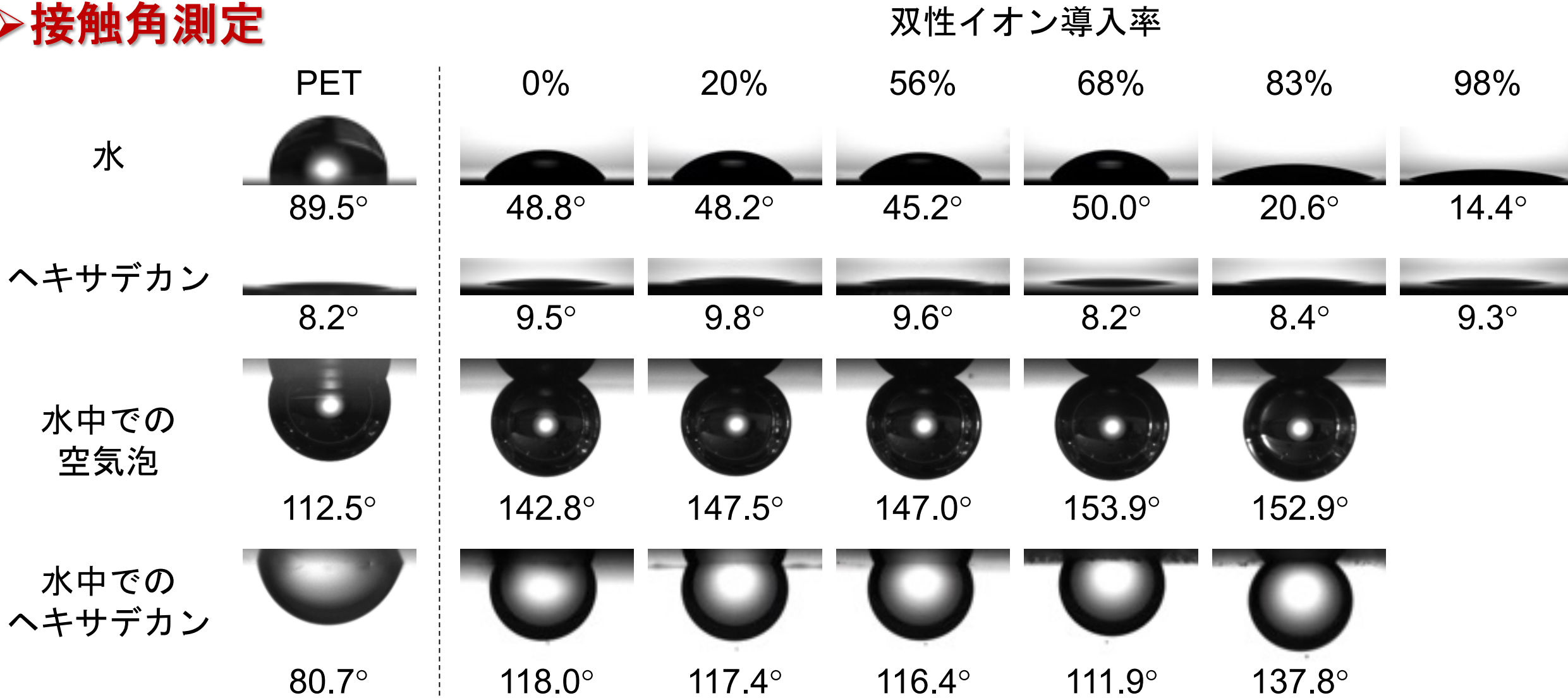


	アミノ基/双性イオン化剤 (mol/mol)	双性イオン導入率 (%)	収率 (%)	融点 (°C)	5%重量減少温度 (°C)
双性イオン型ポリエステル前駆体	—	0	79	114	245
	0.5	20	71	114	245
	1	56	61	115	235
双性イオン型ポリエステル	3	68	71	115	235
	5	83	70	115	220
	10	98	63	113	210

多くの合成ルートから、最適解を発見。双性イオン構造の導入率も制御可能

# 双性イオン型ポリエステルの表面特性

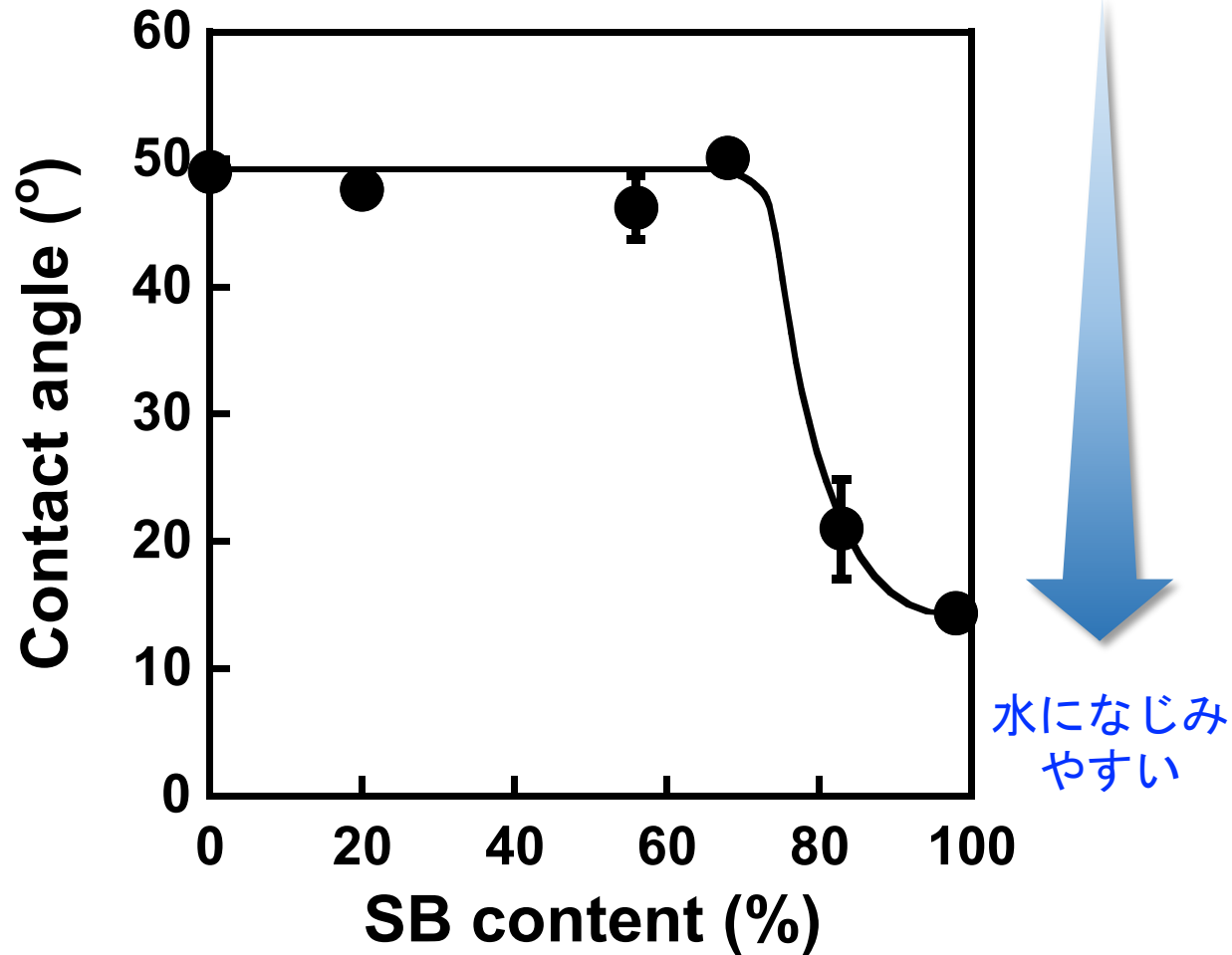
## 接触角測定



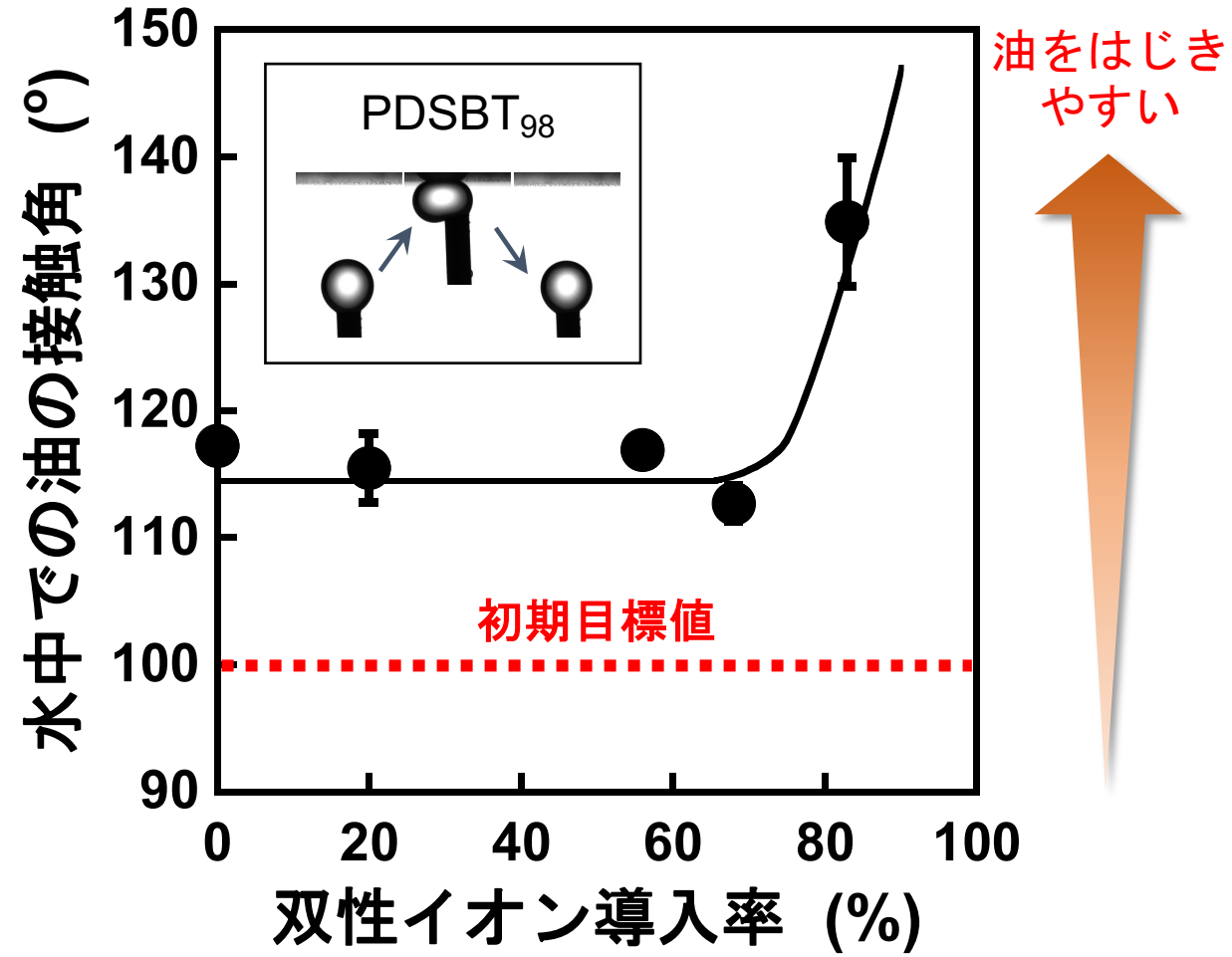
**PETと比較して、水になじみやすく水中で油をはじきやすいプラスチック**

# 双性イオン型ポリエステル薄膜の撥油性

## ➤水中はつ油性



## ➤水中撥油性



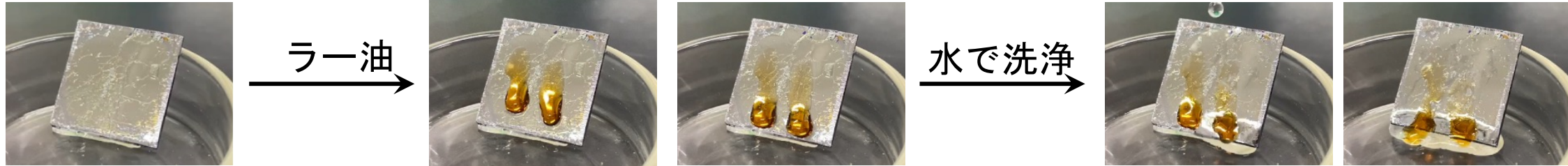
双性イオン導入率83%以上で特に優れた親水性・撥油性を示す



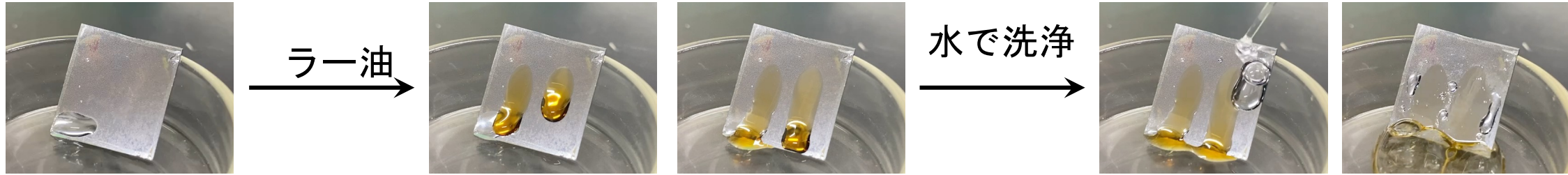
# 双性イオン型ポリエステルへの撥油性

双性イオン  
導入率

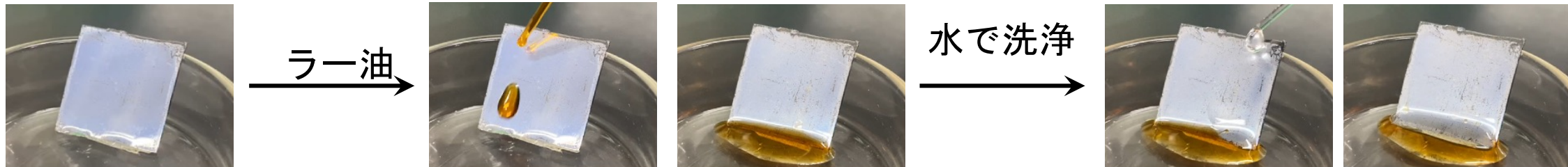
0%



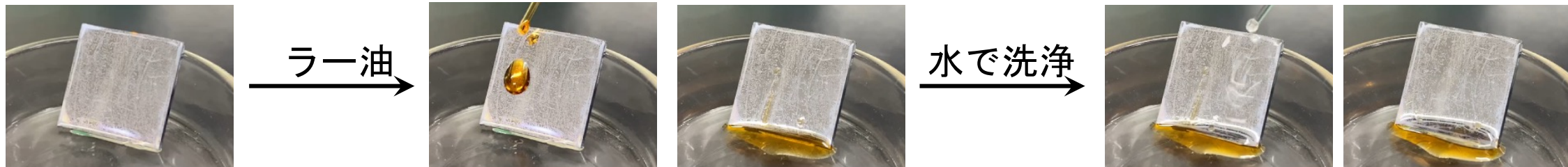
68%



83%



98%



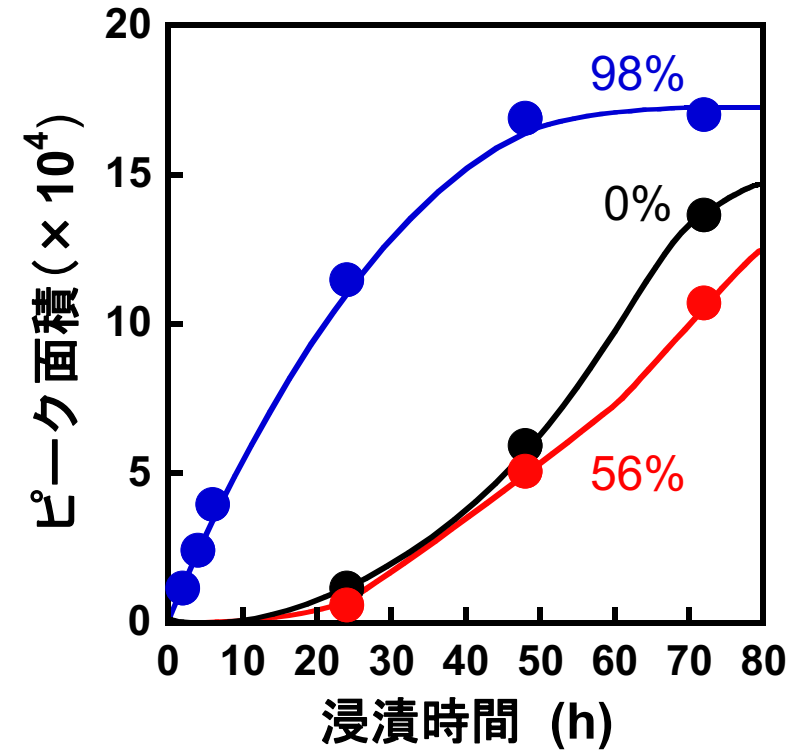
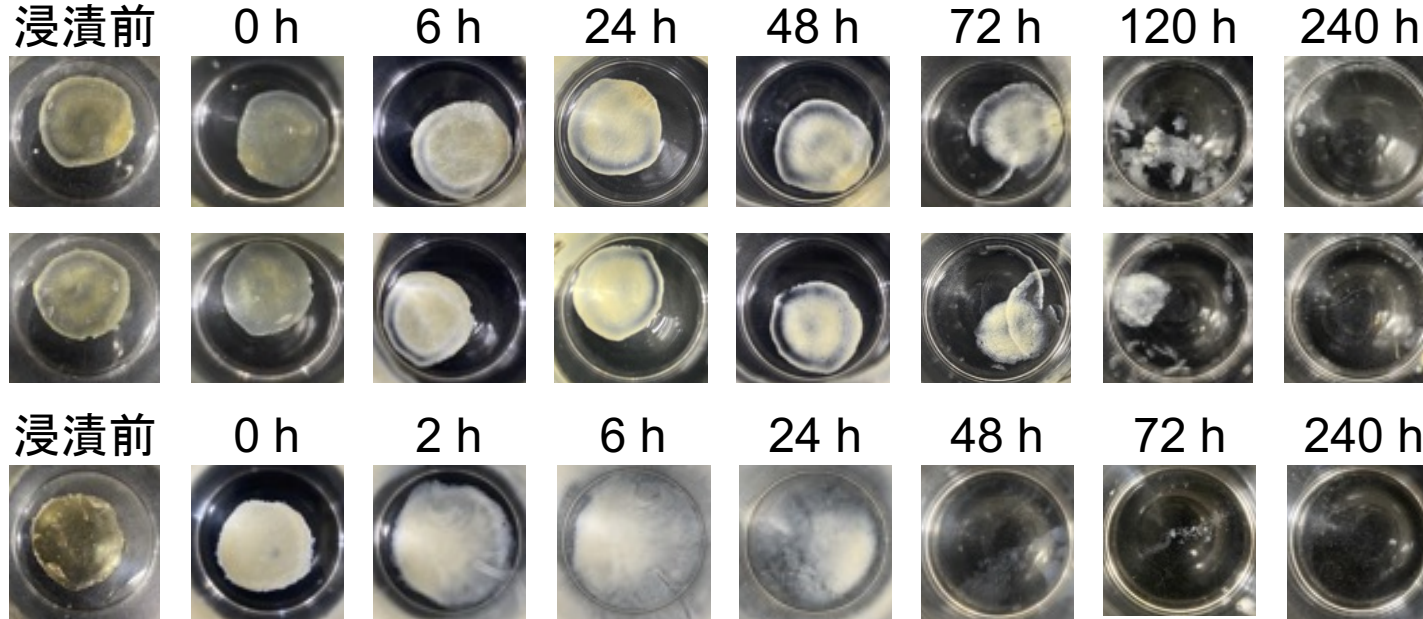
双性イオン導入率83%以上のポリマーが水のみでの洗浄で油汚れを除去可能

# 双性イオン型ポリエステルの分解特性

## ➤ アルカリ加水分解の挙動

## ➤ クロマトグラフィー

双性イオン  
導入率

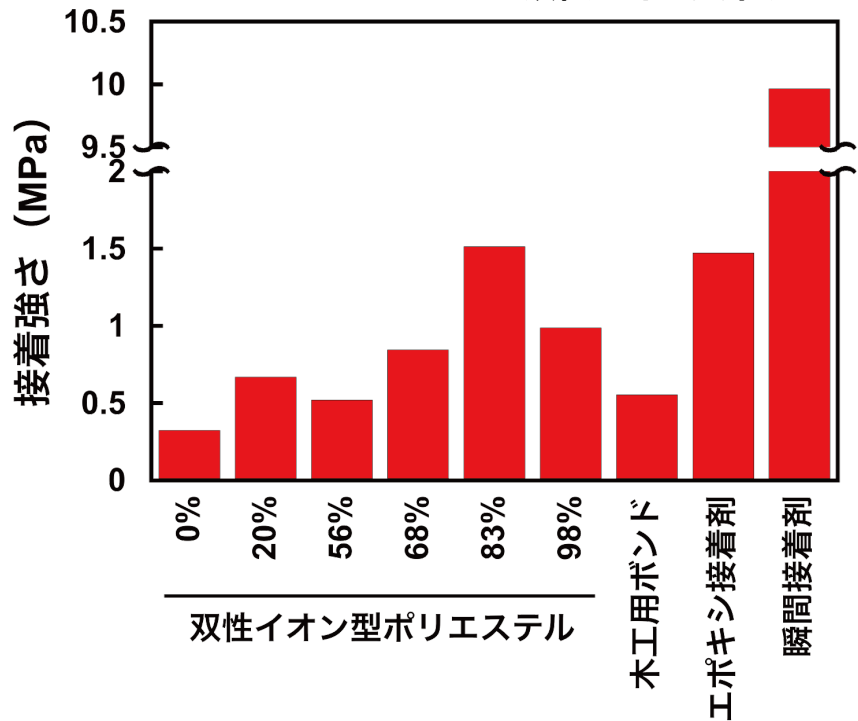
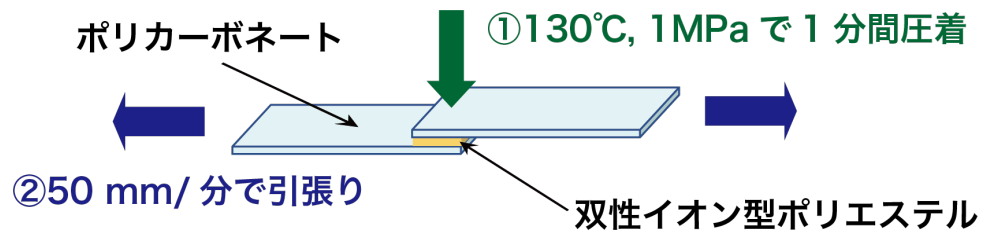


	アルカリの濃度	溶媒	反応温度
双性イオン型ポリエステル	0.1 M	水溶液	室温
PET (浅野仁, 化学と教育, 47, 270-271 (1999))	2.5 M	メタノール溶液	65 °C

**PETと比較してかなり温和な条件で分解させることに成功**



## ➤ 接着強さ



市販のエポキシ接着剤と同等の接着強度

## ➤ 酸処理による接着基材の剥離

双性イオン0%	超純水	0h	10h	20h	31h
	0.1M 塩酸				
双性イオン83%	超純水	0h	5h	10h	12.1h
	0.1M 塩酸				

望んだときに接着して、望んだときに剥がせる構造材に適用可能な接着剤

第5次環境基本計画(平成30年4月17日)の重点戦略5「持続可能性を支える技術の開発・普及」に貢献できる

## ➤ 双性イオン型ポリエステルの特徴

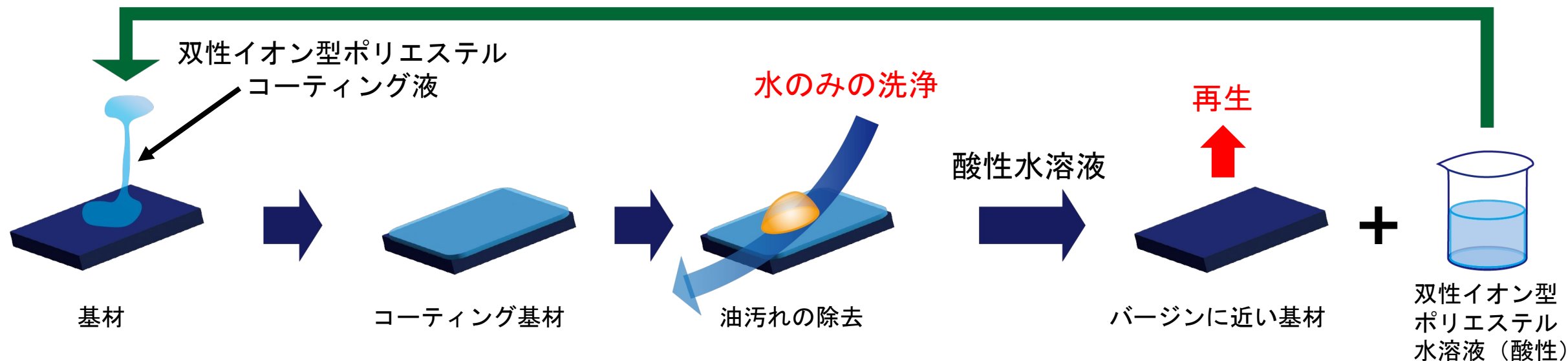
- ✓ 油をはじき，水で洗い流すことができる
- ✓ プラスチックなどの基材に接着する
- ✓ 酸性水溶液に溶解する
- ✓ 塩基性にすると沈殿して単離できる

基材と双性イオン型ポリエステルの両者を繰り返し使用可能な

## リサイクル型 耐油汚染用コーティング剤

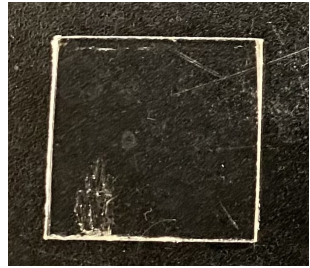
への展開が期待

炭酸水素ナトリウムで中和。双性イオン型ポリエステルを沈殿させて固体として回収・再利用

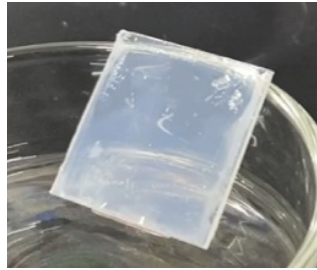


# 社会実装に向けたコンセプト実証

PET基材に双性イオン型  
ポリエステルをコーティング

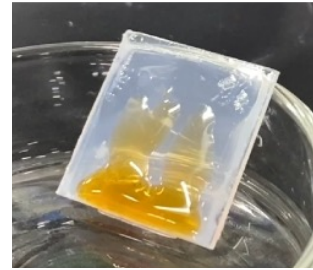


使用した  
PET基材

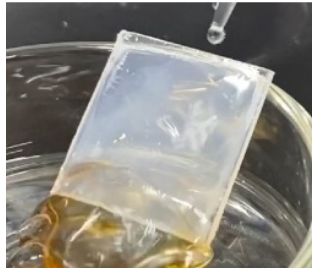
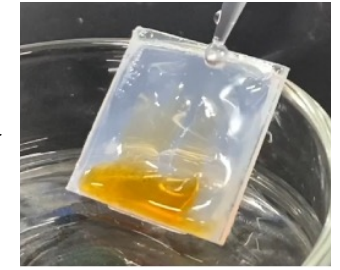


コーティング  
PET基材

コーティング膜にラー油を滴下

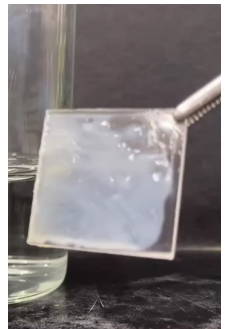


水によるラー油の洗浄

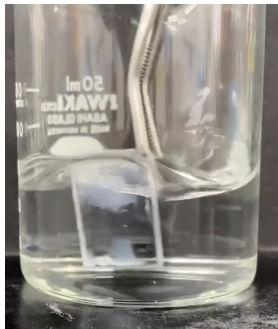


ラー油を洗い流すことができる

塩酸によりPET基材から  
双性イオン型ポリエステルを除去

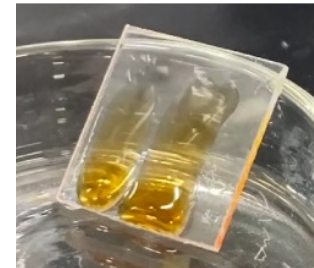
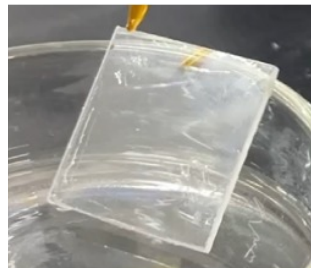


双性イオン型  
ポリエステルが溶解



PETが露出

コーティングを除去した  
PET基材にラー油を滴下



水による  
ラー油の洗浄



ラー油を  
洗い流せない

基材の再利用・リサイクルが可能な撥油性コーティング



炭酸水素ナトリウムで中和。双性イオン型ポリエステルを沈殿させて固体として回収・再利用



## ➤ 想定される応用展開

### 化粧品や洗剤などのボトル内壁にディップコーティング

水洗浄によって残渣を除去できる。

省エネルギーでのボトルおよびコーティング剤の再生が可能

### 衣服などにスプレーコーティング

油染みや油汚れの防止および除去。

特殊な洗剤を用いず簡単に洗浄できる。

**資源循環を可能にする  
材料シーズを創出した**

# 研究目標の達成状況

## 『目標を大きく上回る成果をあげた』

✓ 研究当初に設定した目標を達成

✓ 研究当初に想定していなかった、環境調和型の易解体性接着剤としての展開を発見

目標	達成の可否・備考
双性イオン型ポリエステル合成法の確立	○ 比較的高い収率でさまざまな双性イオン導入率のポリマーを得ることに成功
実用的な環境では安定で、使用環境外にて溶解する ・イオン強度100 mM (0.6%NaCl) 以下での不溶性 ・イオン強度0.7 M (4.0%) 以上での可溶性	○ 使用条件において水や塩化ナトリウム水溶液には溶解せず、水溶液を酸性にすることにより溶解させることに成功
水中接触角100° 以上の撥油性	○ 水中接触角100° 以上を達成し、油をはじく双性イオン導入率を明らかにした。
引っ張り強さ：1200 kg/cm <sup>2</sup> 引張弾性率：3.2~4.2 × 10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup>	○ PET基材に双性イオン型ポリエステルをコーティングすることにより、材料としての強度を確保
双性イオン型ポリエステルの選択的溶出による単離	○ 酸性水溶液に溶解させて、炭酸水素ナトリウムによる中和で固体として回収できる
成形加工性や耐久性、着色、コストなどの課題抽出	○ 耐油汚染用コーティング材料および易解体性接着剤としての展開を見出した。

## 【知的財産権】

河村暁文, 糸満璃香, 宮田隆志; 「ポリマー」, 特願2022-062375, 令和4年4月4日

## 【口頭発表】

糸満璃香, 河村暁文, 宮田隆志; 「双性イオン構造を有するポリエステル合成とその機能評価」  
日本接着学会関西支部第17回若手の会, 2021年12月

河村暁文, 糸満璃香, 宮田隆志; 「スルホベタイン構造を有する芳香族ポリエステルの合成とその表面特性」  
日本化学会第103春季大会, 2023年3月  
他2件, 計4件

## 【ポスター発表】

糸満璃香, 河村暁文, 宮田隆志; 「双性イオン構造を有するポリエステルの合成と物性評価」第67回高分子研究発表会(神戸)、2021年7月9日  
Rika Itomitsu, Akifumi Kawamura, Takashi Miyata; "Synthesis of polyester having zwitterion structure and evaluations of the physical properties" The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021)、2021年12月16-21日  
他7件, 計9件(内 国際学会3件)

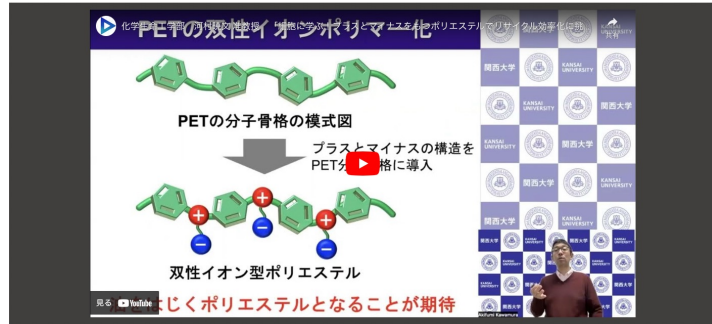
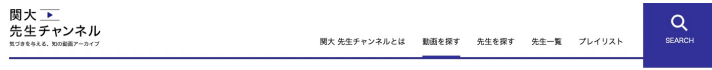
## 【国民との対話】

高槻市夏休みこども大学, 「生活を豊かにするプラスチック～その機能とリサイクルの最前線～」, 2022年7月  
第15回川崎国際環境技術展, 「細胞に学ぶ! プラスとマイナスをもつポリエステルでリサイクル効率化に挑戦」, 2022年11月  
エコプロ2022, 「細胞に学ぶ! プラスとマイナスをもつポリエステルでリサイクル効率化に挑戦」, 2022年12月

## 【報道】

日刊工業新聞, 「川崎市など, 国際環境技術展を開催 脱炭素化テーマに114企業・団体出展」, 2022年11月21日

## 関大先生チャンネルでの研究紹介



<https://www.sensei-ch.rd.kansai-u.ac.jp/movies/670/>

## 高槻市夏休みこども大学での成果紹介 (2022. 7.30)



関西大学社会連携部HPより

## 日刊工業新聞での報道 (2022.11.21)



ERCA環境研究総合推進費 Twitterより

## エコプロ2022での研究成果の展示 (2022.12.6-8)



ERCA環境研究総合推進費 Twitterより