

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2026 年 5 月 29 日

研究課題	可逆的な高分子及び表面反応に基づくオンサイト・オンデマンド材料循環	助成金額
		300 万円
助成名	特別長期研究助成・研究助成・若手研究助成	
ふりがな	かくち りょうへい	研究助成申請年度
研究者氏名	覚知 亮平	2024 年度
所属機関	群馬大学 大学院理工学府 分子科学部門	研究期間
		2025/4 ～ 2026/3
役 職	准教授	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

1. 研究の目的と背景

プラスチックをはじめとする高分子材料の廃棄問題の解決は、持続可能な社会を構築する上で最優先課題である。特にパッケージ分野で多用される材料においては、使用後に回収・分解してモノマーに戻すケミカルリサイクルの研究が盛んである。しかし、材料の回収・選別コストや、分子を一度完全に解重合・再重合させるために多大なエネルギーを要するという根本的な課題が存在する。

これに対し本研究では、従来の「高分子主鎖をバラバラに分解する」リサイクルではなく、高分子の骨格（主鎖）を維持したまま、側鎖の官能基のみを効率的かつ可逆的に化学変換する、新しい「オンサイト・オンデマンドなマテリアル資源循環」の概念を提唱することを目的とした。必要な時に必要な場所で材料表面の機能を書き換えることができれば、プロセスの社会的負荷を激減させることが可能となる。この目的を達成するため、申請者が開発してきた、隣接する2つのフッ素原子によって高度に活性化された α,α -ジフルオロ酢酸エステル骨格に着目した。この骨格は通常脂肪族アルコールを脱離基として利用できるだけでなく、アミノリシス生成物であるアミドもまた化学的に活性化されているという特異な電子状態を持つ。これにより、条件の最適化によって通常は不可逆とされる高分子反応において「活性化エステルの再生成（逆反応）」が可能になると着想した。

本研究では、この特異な可逆的反応系を実際のパッケージ材料への応用を見据えた固相膜材料表面へと展開し、表面における可逆的高分子反応の確立、および側鎖の変換による膜材料のリサイクル性・再利用性の実証を目的とした。

2. 研究方法および結果と考察

パッケージ等での実用性を考慮し、基材にポリエチレン/ポリプロピレン（PE/PP）不織布を選択した。この固相表面に対して放射線グラフト重合（RIGP）技術を用いて α,α -ジフルオロ酢酸エステル基を導入し、得られた機能性膜材料表面でのアミノリシス（順反応）およびアルコリシス（逆反応）の反応性を評価した。

(1) α,α -ジフルオロ酢酸エステル基含有高分子膜材料の合成

200 kGy の電子線を照射した PE/PP 不織布を、脱気したエステル基含有モノマー（エチル 2,2-ジフルオロ-2-（4-ビニルフェノキシ）アセテート、以下 St-OCF₂CO₂Et と省略する）と 1,4-ジオキサンの混合溶液に浸漬させ、60 °C で一晚反応させた。反応後、不織布の FT-IR 測定において 1772 cm⁻¹ 付近にエステル基由来の明確なピークが確認され、目的の膜材料（PE/PP-g-PSt-OCF₂CO₂Et）の合成に成功した。重量変化から算出したグラフト率（GD）は 131%であり、十分な密度で高分子鎖が固相表面に導入された。

(2) 膜表面上でのアミノリシス（順反応）の評価

合成した膜材料の表面反応性を評価するため、ヘキシルアミンによるアミノリシス（60 °C、24 時間）を試みた。反応後の膜の FT-IR 測定では、エステルピークが完全に消失し、新たにアミド基由来のピーク（1695 cm⁻¹）が出現した。重量変化から算出した転化率は 100%であり、固相表面（固液界面）においてもアミノリシスが定量的に進行し、目的のアミド体へと完全に表面変換できることを突き止めた。

(3) 膜表面上でのアルコリシス（逆反応）の最適化

次に、アミド化された膜表面からエステル基を再生するアルコリシス反応を検証した。膜を酸触媒（*p*-トルエンスルホン酸, PTSA）存在下、エタノール/1,2-ジクロロエタン中で反応させた。当初、80 °C での静置反応を行ったところ、144 時間を要して転化率 98.2%でエステルへの逆変換が確認されたが、固相表面特有の拡散律速により液相に比べ反応速度が低下する課題に直面した。そこで、攪拌効果と高温条件を付与できる「還流条件」でのアルコリシスを試みた（PTSA 25 当量）。その結果、反応効率は劇的に向上し、わずか 47 時間で FT-IR におけるエステルピークの完全な再出現と、転化率 96.4%でのエステル基の再生成（リサイクル）を達成した。

(4) 再生成膜材料の再アミノリシス（再利用性）の実証

アルコリシスにより再生した膜材料が、初期状態と同様の機能修飾能を保持しているかを実証するため、再度ヘキシルアミンによるアミノリシス（60 °C、一晚）に供した。FT-IR 測定の結果、1 回目と同様に 1772 cm⁻¹ のエステルピークの消失と 1695 cm⁻¹ のアミドピークの再出現が明瞭に確認され、転化率 99.1%で反応が進行した。これにより、再生された活性化エステル基が極めて高い反応性を保持しており、主鎖を一切破壊することなく、側鎖の「エステルとアミド」の可逆的な循環・書き換えが可能であることを実証した。

3. 今後の展望

本研究において、不織布表面における可逆的高分子反応の確立に成功した。今後は、この可逆的官能基変換をマルチサイクルで行った際に、グラフト高分子鎖の脱離や、不織布基材そのものの構造・物性に与える経時的影響を精査する必要がある。具体的には、再生を繰り返した膜材料表面の走査型電子顕微鏡（SEM）による微細構造観察、X 線光電子分光法（XPS）等による厳密な化学状態分析、および引張試験による機械的強度（耐久性）の評価を進め、パッケージ材料としての社会実装に向けたデータ基盤を構築していく。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究で得られた成果は、申請時に掲げた目標に対して極めて高い水準で達成されており、以下の2点において多大な波及効果をもたらす。

● パッケージ分野への貢献・社会的効果：

実用的な PE/PP 不織布表面において、高効率な側鎖のリサイクル（転化率 96～100%）を達成したことは、未来のパッケージ材料の在り方に一石を投じるものである。使用済みのパッケージフィルムや容器を巨大なリサイクル工場へ集約して分子レベルで壊す必要がなく、オンサイトで表面をアルコール洗浄・アミン処理するだけで、全く異なる機能（例えば、疎水性から親水性、あるいは特定のガスバリア性や抗菌性など）を持つ新しいパッケージへと、材料の形を保ったままオンデマンドにアップサイクルできる道を切り拓いた。これにより、リサイクルに要するエネルギーと CO₂ 排出量を劇的に低減できる。

● 学術的意義：

高分子合成化学の分野において、近年のトレンドである「クリック反応」は一方方向性の強固な結合を作るものが大半であり、反応後の逆変換（可逆性の付与）は極めて困難とされてきた。本研究は、 α,α -ジフルオロ酢酸エステルの特異な電子吸引効果を巧みに制御することで、固相材料という制約条件下において「高度に制御された可逆的高分子反応系」という新しい学術的パラダイムを確立した。サステイナブルケミストリーと精密有機合成化学の双方に強い衝撃を与える成果である。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

- 1) The alchemy of fluorine: α,α -difluoroacetates unlocking regenerable post-polymerization modification. Kakuchi, R.*, Kasai, K., Matsubara, K. & Amii, H., *Polym. Chem.* **17**, 511-517 (2026).
- 2) 松原希宝, 宇佐美敦志, 網井秀樹, 覚知亮平, “GFN2-xTB を活用したジフルオロ酢酸エステルに基づく高分子反応解析”, 第 48 回フッ素化学討論会, (豊橋, 穂の国とよはし芸術劇場 PLAT), 2025 年 11 月 13 日 (ポスター発表)
- 3) 宇佐美敦志, 笠井公輝, 松原希宝, 網井秀樹, 覚知亮平, “高分子環境下における α,α -ジフルオロ酢酸エステルアミノリシスの反応性評価”, 第 48 回フッ素化学討論会, (豊橋, 穂の国とよはし芸術劇場 PLAT), 2025 年 11 月 13 日 (ポスター発表)
- 4) 笠井公輝, 網井秀樹, 覚知亮平, “ジフルオロ酢酸エステル基含有高分子の可逆的官能基変換”, 第 48 回フッ素化学討論会, (豊橋, 穂の国とよはし芸術劇場 PLAT), 2025 年 11 月 13 日 (ポスター発表)