

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：12605

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2018～2020

課題番号：17KK0103

研究課題名（和文）イオン伝導性カーボネート型共重合体の高収率合成を可能にする連続式リアクターの開発

研究課題名（英文）Development of continuous reactors for high-yield synthesis of ion-conductive carbonate-based copolymers

研究代表者

富永 洋一（Tominaga, Yoichi）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：30323786

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,000,000円

渡航期間： 5ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、イオン伝導性に優れるCO₂/エポキシド共重合体の高収率合成に必要な不可欠な未反応CO₂・モノマーの分離・回収・再利用システムの開発を行った。初年度は、海外研究機関と連携してリアクターの基本構造のモデル設計を行った。次年度は、本研究からの派生効果として、海外研究機関においてCO₂/エポキシド共重合体の持つ高いガスバリア性を詳細に分析・評価する新たな研究を行い、海外研究機関に既設の装置を用いて窒素や水素などのガス透過係数を測定した。最終年度は、海外研究機関では測定が不可能であった酸素透過係数の測定を行い、CO₂/エポキシド共重合体の優れるガスバリア機能を始めて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の派生により明らかとなったCO₂/エポキシド共重合体の特異的なガスバリア性は、その極めて低い酸素透過性を活かした食品包装フィルムなどへの応用が期待される。さらにこのポリマーは生分解性も有することから、昨今の環境問題やカーボンニュートラルの観点からは、本包装フィルムを生分解処理でき、塩素などの有害元素を含まないことから、CO₂排出削減や環境汚染対策にも貢献することが考えられることからその社会的意義も大きい。さらには、これまでにCO₂/エポキシド共重合体のガス透過性に関する研究報告はほとんど成されておらず、今後の発展が期待され、本研究成果は学術的にも意義のあるものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a system for separating, recovering, and reusing unreacted CO₂ and monomers, which are indispensable for high-yield synthesis of CO₂/epoxide copolymers with excellent ionic conductivity. In the first year, we designed a model of the basic structure of the reactor in collaboration with overseas research institutes. In the next fiscal year, as a derivative effect from this research, we will conduct a new research at overseas research institutes to analyze and evaluate the high gas barrier properties of CO₂/epoxide copolymers in detail, and use the existing equipment at overseas research institutes. The gas permeation coefficient of nitrogen, hydrogen, etc. was measured. In the final year, we measured the oxygen permeability coefficient, which was impossible to measure at overseas research institutes, and clarified for the first time the excellent gas barrier function of CO₂/epoxide copolymer.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：CO₂/エポキシド共重合体 ポリエチレンカーボネート ポリプロピレンカーボネート イオン伝導性高分子 ガスバリア 二酸化炭素 CCU リアクター

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

本研究では、基課題科研費におけるセパレーター不要のフレキシブル電池の開発に向けて必要不可欠な材料である固体高分子電解質 (SPE) の基幹物質である CO₂/エポキシド共重合体の高効率合成を目的としている。これまでに、研究代表者は CO₂/エポキシド共重合体型 SPE の優れたイオン伝導特性に着目し、カーボネート構造からなる基幹ユニットにガラス転移温度 (T_g) の低い柔軟なエーテル構造を共重合化させた新材料を開発することを目指してきた。従来の CO₂/エポキシド共重合体の合成法では、大量の液化 CO₂ をモノマー (エポキシド) と触媒が入った圧力容器中に供給するバッチ式で反応させている。反応終了後、余剰 CO₂ は大気中へ、未反応モノマーは生成物との分離操作を行って廃棄される。この合成法では、CO₂ やモノマーが浪費されるだけでなく、一定の反応時間経過後にある程度の量の反応物が反応して化学平衡状態になるため、生成物の収率向上は望めない。熱力学的観点から、ポリマー生成側への反応を進行させて収率の向上を図るためには、生成するポリマーを回収するとともに、反応物側に常に多くの CO₂ とモノマーを触媒存在下で供給する必要がある。さらに、反応による副生成物や不純物を除去しながら CO₂ とモノマーを高純度化していく必要もある。本研究の目的達成のためには、材料化学分野だけでなく化学工学分野の観点から新たな反応系構築のための知見や技術を取り入れることが重要であると考えられる。そこで本研究では、平均収率 50% 以上の高収率合成を可能にする連続式リアクターを新たに開発し、科研費研究のさらなる進展を図る。当該科研費では、Li イオン伝導性に優れたポリカーボネート型 SPE の創製および基礎物性評価を主目的としている。将来的には、研究成果をセパレーター不要のフレキシブル蓄電池の開発につなげることを目指している。実用化研究のためには、基礎研究段階の電池特性評価に多くの試料が必要であり、材料合成の高収率化やスケールアップに関わる本研究の実施は必要不可欠である。本研究は、科研費などの基礎研究と企業との共同研究などの応用研究の間にある重要な研究分野に位置し、当該科研費を担当する研究チームだけでは達成できない困難な内容を解決することができる必須研究である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、基課題科研費の基幹材料である CO₂/エポキシド共重合体の高収率合成に必要な不可欠な未反応 CO₂・モノマーの分離・回収・再利用システムを開発し、それらをリアクターとしてラボスケールで完成させ、スケールアップの可能性を見出すことである。当初の目的であるリアクターの基本構造のモデル設計までには至ったが、2020 年の新型コロナウイルス感染症の世界的な流行が大きく影響し、最終年度までに最終目的であるラボスケールでのリアクター完成には至らなかった。一方で、このような研究開始当初の目的と並行して、研究代表者は CO₂/エポキシド共重合のイオン伝導性以外の優れた特性にも当初から着目していた。CO₂/エポキシド共重合は、二酸化炭素を原料に合成され、CCU として注目されるポリマーであるだけでなく、生分解性を有し、生体適合性やガスバリア性も示すことが示唆されている。そこで本研究の派生効果として、CO₂/エポキシド共重合の特異的なガス透過性・遮蔽性に着目し、その基本的な測定に着手するに至った。本研究では、CO₂/エポキシド共重合の極めて低い酸素透過性や高い生分解性を活かした食品包装フィルムなどへの応用を目指し、CO₂/エポキシド共重合のモデルポリマーに用いて、これらの各種ガス透過係数の測定および評価を行った。

3. 研究の方法

CO₂/エポキシド共重合のモデルポリマーとして、市販のポリエチレンカーボネート（PEC, Mw=138,000, Empower Materials）およびポリプロピレンカーボネート（PPC, Mw=30,000, Aldrich）を用いた。構造を図1に示す。PECおよびPPCそれぞれをアセトニトリルに溶解させ、溶液をシャーレ上にキャストして風乾後に60℃で加熱真空乾燥を24時間以上行い、気泡の無い均一な透明膜を得た。得られたPEC・PPCフィルムについて、海外研究機関に既設のオリジナルシステムを用いたガス透過率測定

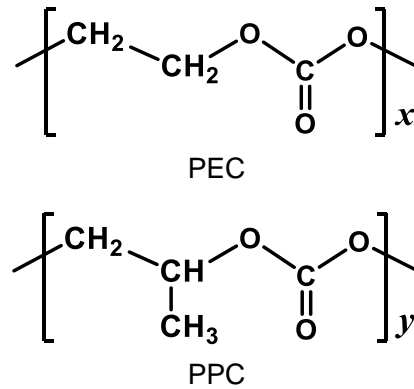


図1 PECおよびPPCの構造

を行った。サンプルフィルムを直径32mmサイズにカットし、セルフホルダーにセットした後、35℃のオープン中で一定温度かつ真空に保持した。N₂、CO₂、He、H₂、CH₄、の5種の純ガスをセルフホルダーに流し、デジタル圧力計（PR4000B, mks）を用いた差圧法により各ガス透過係数を見積もった。各数値はそれぞれのガスで3セット測定を行ってその平均値とした。O₂およびH₂Oに関しては、海外研究機関のシステムでは下限値を下回るため測定が不可能であったため、外部委託（化学研究評価機構）により測定を行った。O₂測定は35℃・0%RHで電解センサ法（等圧法）により、透湿測定は35℃・90%RHでカップ法により行った。これらの測定におけるサンプルの平均膜厚は、それぞれPEC=200μm、PPC=202μmとした。

4. 研究成果

PECおよびPPCのガス透過係数*P*（Barrer: 10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/(cm²・s・cmHg)）の測定結果を表1にまとめた。海外研究機関のオリジナルシステムを用いて測定を行った結果、O₂、N₂、CH₄の3種のガスは膜を透過

表1 PEC・PPCフィルムのガス・水蒸気透過係数

Barrer (gas)	PEC (66 μm)	PPC (67 μm)	PS (40 μm)
<i>P</i> (He), 500 kPa	2.20	6.52	19.6
<i>P</i> (H ₂), 500 kPa	1.24	3.88	23.3
<i>P</i> (CO ₂), 500 kPa	0.34	1.50	9.80
<i>P</i> (N ₂), 500 kPa	-	-	-
<i>P</i> (CH ₄), 500 kPa	-	-	-
<i>P</i> (O ₂)	5.36×10 ⁻²	2.52×10 ⁻¹	2.40
<i>P</i> (H ₂ O), g/m ² ・day	20	29	-

するガスの圧力変化が極めて小さく、経時的にもほとんど変化しないことから、測定限界により正確な数値を得ることができなかった。一方のHe、H₂、CO₂の3種はガス透過係数を得ることができたが、一般的な高分子膜（ポリスチレン膜）と比較して非常に

数値が低く、おおよそ0.3~2.2 Barrerであり、ガスバリア性に優れた高分子であることが示唆された。この傾向はPPCにおいても同様であり、PECの方がよりガスバリア性に優れた高分子であることも分かった。外部委託により得られたデータに関しては、O₂透過係数が1を大きく下回っており、非常に低い透過性を示すことが分かった。これらの値は酸素バリア性に優れたPETやナイロンなどに匹敵する。一方の透湿度に関しては、テフロン値よりも低く、これまでの中で最も低い値を示す高分子に分類されることが分かった。各ガス分子の熱力学的半径と*P*値との関係を図2に示す。一般的に、小さいガス分子ほど透過係数が大きくなる傾向にあり、図2からも標準的なPSだけでなくPECやPPCも同様の傾向であるが、全体的な*P*値はPSより

も低いことが分かる。

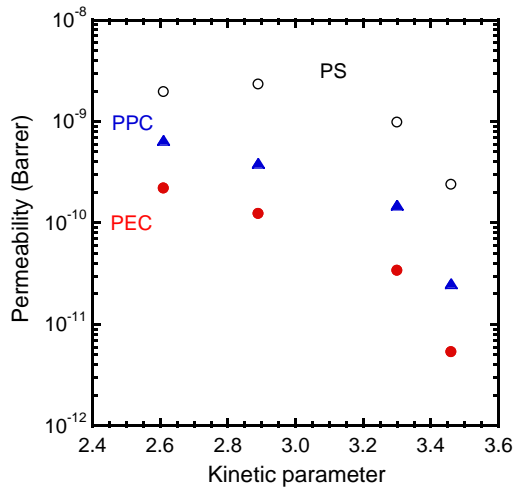


図2 ガス分子の熱力学的半径と P 値の関係

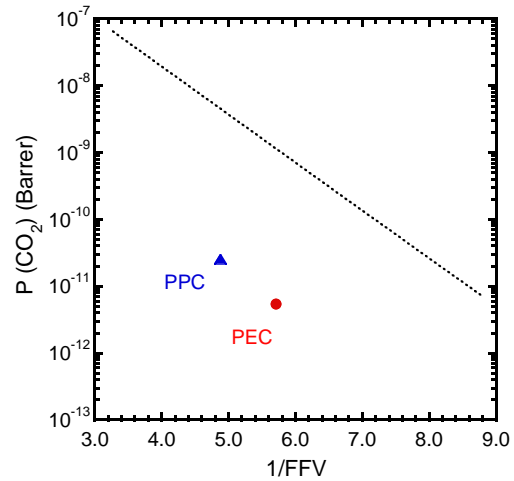


図3 自由体積分率と $P(\text{CO}_2)$ の関係

これらのガスの中で、 CO_2 の PEC と PPC に対する挙動が他とは異なり、膜の表裏での圧力変化が不連続に変化することも明らかとなった。PEC および PPC の自由体積分率 (FFV) と $P(\text{CO}_2)$ 値の関係を図 3 に示す。一般的な非晶性高分子の FFV と $P(\text{CO}_2)$ 値の関係は図中の点線で示す付近におおよそ集まることが知られており (*J. Membr. Sci.*, 253, 117 (2005))、FFV 増加と共に $P(\text{CO}_2)$ 値は増加する傾向にある。本研究の PEC および PPC は、この点線で示す傾向からは大きく外れており、二桁以上低い値を示している。このことから、本研究で測定を行った PEC・PPC はガスバリア性に優れる高分子であることが分かった。PEC と PPC の $P(\text{CO}_2)$ 値の違いは、これら高分子と CO_2 分子との関係にあると考えられる。これらの高分子中に CO_2 が浸透し、カーボネート構造 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) と CO_2 による相互作用が起こっている可能性が示唆され、特に PPC においてその作用が顕著に表れた結果であると推測される。以上の成果は国際共著論文として現在原稿を作成準備中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂東太雅、富永洋一
2. 発表標題 末端修飾エチレンオキシド/エチレンカーボネート共重合体の合成と電解質特性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂東太雅、富永洋一
2. 発表標題 末端修飾ポリカーボネート共重合体の合成と電解質特性
3. 学会等名 令和2年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ケンティッシュ サンドラ (Kentish Sandra)	メルボルン大学・School of Chemical and Biomedical Engineering・Professor	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストラリア	The University of Melbourne			