

(様式第5号)

高耐熱性燃料電池セパレータ用新規多元オレフィン系共重合自己修復性エラストマーの小角 X 線散乱測定による分子鎖凝集構造解析

Molecular Aggregation Structure Analysis of Novel Multi Olefine-Type Self-Healing Copolymers for Fuel Cell Separator with Heat Resistance Performance by Small Angle X-ray Scattering

檜垣勇次・江口康弘
Yuji Higaki, Yasuhiro Eguchi

大分大学 理工学部
Faculty of Science and Technology, Oita University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

リチウムイオン電池を構成する基幹材料であるポリオレフィン性微細多孔膜セパレータの強度、耐久性、耐熱性の改質が求められている。独自の希土類錯体触媒を用いて合成した高耐熱性／高速自己修復特性ポリオレフィン樹脂の分子鎖凝集構造を広角 X 線回折測定と小角 X 線散乱測定により研究した。*p-tert*-ブチルスチレンを共重合したポリオレフィン樹脂はスチレン共重合ポリオレフィンに対して相対的に高い結晶化度の微結晶を形成した。高融点微結晶が高速で形成されることで高耐熱性と高速自己修復特性が発現していることが示された。

(English)

The strength, durability and heat resistance of polyolefin microporous membrane separators, which are key materials for lithium-ion batteries, are required to be improved. The molecular aggregation structure of polyolefin resins with high heat resistance and fast self-healing properties synthesized using a unique rare earth catalyst was studied by wide-angle X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering measurements. Polyolefines containing *p-tert*-butylstyrene produced PtBuS microcrystals with relatively high crystallinity in comparison with the counterpart with styrene. The high heat resistance and rapid self-healing performances are attributed to the fast crystallization of high-melting-point microcrystals at the damaged points.

2. 背景と目的

リチウムイオン電池は小型・軽量な二次電池として携帯型通信機器やノート型パソコンの電源、電気自動車の車載用電池として広く用いられ、世界の通信革命に大きく貢献している。リチウムイオン電池を構成する基幹材料としてポリオレフィン性の微細多孔膜セパレータが用いられている。体積効率の向上（小型・軽量化）のためセパレータの薄膜化が求められているが、膜の薄膜化と機械強度、耐久性、耐熱性は二律背反の関係にある。そのため、ポリオレフィン樹脂自体の耐熱性、機械強度の改質が必要となる。

申請者の共同研究者である理化学研究所 侯 召民 主任研究員の研究グループは、独自に開発し

た希土類錯体触媒を用いることで安価なオレフィンの重合反応の精密制御に成功し、優れたゴム弾性と水溶液中でも機能する自己修復能を備えた超低コスト自己修復性エラストマーの創成に成功している。本研究課題では、俣らが新たに合成した高耐熱性と高速自己修復特性を両立したエラストマーの特性発現機構の探究を目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

独自のハーフサンドイッチ型メタロセン触媒を用いて合成したトリメチルシリル化アニシルプロピレン/エチレン/*p*-tert-ブチルスチレン共重合体（AP/E/*tert*-BuS，組成比：AP/E/*tert*-BuS = 25/55/20）のシート状試料（厚み：約2.0 mm）を真空熱プレス法により成形した（Figure 1）。ポリオレフィンシートをキャピラリーホルダに貼付け、サンプルホルダに設置した。X線エネルギー 8000 eV（波長 1.55 Å）のX線を試料に照射し、検出器としてPILATUS 300K（DECTRIS Co. Ltd., pixel size: 172×172 μm², total number of pixels: 487×619, frame rate: 200 Hz）を用い、散乱X線の2次元強度データを得た。カメラ長は1602 mmで実験した。解析ソフトFit2Dを用い、1次元散乱X線強度プロファイルを得た。

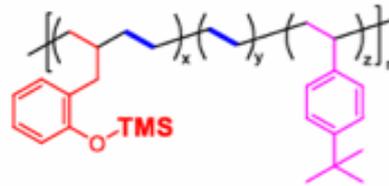


Figure 1. Chemical structure of the AP/E/*tert*-BuS copolymer (x/y/z = 25/55/20)

4. 実験結果と考察

ポリ (*p*-tert-ブチルスチレン) (PtBuS) 単独重合体シート試料の広角 X 線回折 (WAXD) プロファイルに明瞭な回折ピークが観測された。高結晶化度となっており、立体規則性制御されていると推測される。配向繊維試料の調製を試みたものの融点が高く非常に脆いため繊維が得られなかった。そのため結晶格子と回折ピークの帰属には至らなかった。共重合ポリオレフィン試料の WAXD プロファイルには明瞭な回折ピークが観測された。PtBuS 結晶で観測される回折ピークの散乱ベクトルと一致しており、PtBuS 微結晶が分散したモルフォロジーが形成されていると推測される。共重合体にはポリエチレン連鎖も含まれていることが想定されるが、ポリエチレン結晶に帰属される回折ピークは観測されなかった。AP ユニットと E ユニットの交互連鎖構造が優先して形成されているためであると推測される。結晶由来回折ピークと非晶由来の散漫なピークの積分比から結晶化度を算出したところ、6.0%であった。ポリオレフィン試料の二次元 SAXS データを円環平均した一次元散乱強度プロファイルを Figure 2 に示す。電子密度の不均一性に起因する散漫な散乱が 0.1-0.3 nm⁻¹ に観測されたものの、周期構造に起因する明瞭な散乱ピークは観測されなかった。結晶のサイズや結晶間距離に周期性が低いためであると考えられる。SAXS 強度プロファイルの一次元自己相関関数解析により二相構造のドメインサイズと長周期を算出を試みたものの、周期構造は認められなかった[1]。

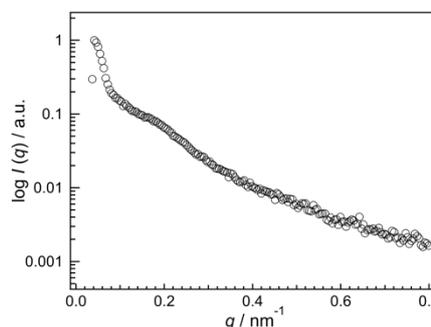


Figure 2. SAXS profiles of the AP/E/*tert*-BuS copolymer film.

以上の結果より、新規高耐熱自己修復性ポリオレフィン AP/E/*tert*-BuS の耐熱性は高融点 PtBuS 微結晶の形成に起因しており、その結晶化度が極めて低く微結晶がネットワーク構造の物理架橋点となるため高靱性を示していると考えられる。さらに、*tert*-BuS は St と比較して相対的に高結晶化度となっていることから、結晶化速度が速いため高速自己修復特性を発現していると考えられる。

5. 今後の課題

今回の実験結果より、新規立体規則性制御三元系ポリオレフィンエラストマー AP/E/*tert*-BuS の高耐熱性/高速自己修復特性の分子機構を明らかにすることができた。AP/E/*tert*-BuS の組成比に応じて、結晶構造、結晶化度、メソスコピックなモルフォロジー（海島構造、共連続構造など）が変化するため、その分子鎖凝集構造と力学物性との相関を解明することで理想の力学特性を実現する共重合体組成の指針が得られると考えられる。

6. 参考文献

1. Vonk, C. G.; Kortleve, G. X-Ray Small-Angle Scattering of Bulk Polyethylene. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 1967, 220, 19-24.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

1. H. Zhang, L. Huang, X. Wu, M. Chi, H. Wang, M. Nishiura, Y. Higaki, T. Murahashi, Z. Hou, *Macromolecules*, **57**, 7219–7226 (2024)
2. H. Wang, Y. Yang, M. Nishiura, Y.L. Hong, Y. Nishiyama, Y. Higaki, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**(42), e202210023 (2022)
3. Y. Yang, H. Wang, L. Huang, M. Nishiura, Y. Higaki, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 26192-26198 (2021)
4. H. Wang, Y. Yang, M. Nishiura, Y. Higaki, A. Takahara, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **141**(7), 3249-3257 (2019)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

小角 X 線散乱, ポリオレフィンエラストマー, ミクロ相分離

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|-------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期： 2025年 12月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： 年 月) |