

二酸化炭素から作る新しいプラスチック

1. 発表者：

野崎 京子（東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 教授）
伊藤 慎庫（東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 助教）
中野 遼（東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 博士課程1年）

2. 発表のポイント：

- ◆二酸化炭素を原料とする新しいプラスチックの合成に成功した。
- ◆従来のものに比べて二酸化炭素の利用率が高く、高温でも容易に変形せず、有毒ガスが発生しない利点を併せ持つ。
- ◆生産量の拡大と生産プロセスの改良次第で、将来、二酸化炭素排出量を（わずかながら）軽減できる可能性がある。

3. 発表概要：

二酸化炭素は安価で大量に入手可能な炭素資源であり、二酸化炭素を原料としたプラスチックはこれまでも合成されてきた。しかし、従来の方法で二酸化炭素から合成されたプラスチックは、それぞれ、燃焼による有毒ガス（窒素酸化物）の発生、総重量における二酸化炭素の利用率の低さ、室温付近で硬さが大きく変化するという耐熱性の低さなどの問題点があった。

今回、東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 野崎京子教授、伊藤慎庫助教、中野遼大学院生（博士課程1年生）は、従来の二酸化炭素から合成されたプラスチックが抱えていた問題点をすべて解消する新しいプラスチックを二酸化炭素とブタジエンから合成することに成功した。合成ゴムの原料として大量に生産されているブタジエンと二酸化炭素から、両者が含まれる物質を合成しようとしても、1種類の化学反応だけを利用したのでは理論的に合成が不可能である。研究グループは、2種類の化学反応を組み合わせることで、この不可能を可能にし、新しいプラスチックを開発した。

新しいプラスチックは、燃やしても窒素酸化物は発生せず、二酸化炭素の含有率は29%と高い。また、高温でも容易に変形しない一方で、分解温度は最高340℃と高いため、熔融成形が可能である。今後は、筐体、フィルムなどとして、汎用用途での利用が期待され、生産量の拡大と生産プロセスの改良次第では、将来、二酸化炭素排出量を（わずかながら）軽減できる可能性がある。

4. 発表内容：

1. 炭素資源としての二酸化炭素

国際エネルギー機関（International Energy Agency、IEA）のデータによれば燃料の燃焼による二酸化炭素の排出量は、世界全体で30.3 Gton（ギガトン）に上る。このうち、車などの輸送手段から排出される二酸化炭素は大気中に速やかに拡散してしまうが、火力発電所や一部の化学工場から排出される二酸化炭素は、濃度を高く入手できる。この意味で、二酸化炭素は安価で大量に入手可能な炭素資源である。一方で、二酸化炭素は燃焼の最終生成物であり、炭素が最も安定した状態である。したがって、二酸化炭素を他の物質に変換するためには、な

んらかのエネルギーを外部から加えることが必要である。現在、二酸化炭素の工業的な化学変換では、二酸化炭素を、他のエネルギーレベルの高い物質と反応させることでそのエネルギーレベルを上げ、反応を進みやすくしている場合が多い（図1）。例えば、二酸化炭素とアンモニアからの尿素合成、二酸化炭素とフェノールからのサリチル酸合成などが挙げられる。

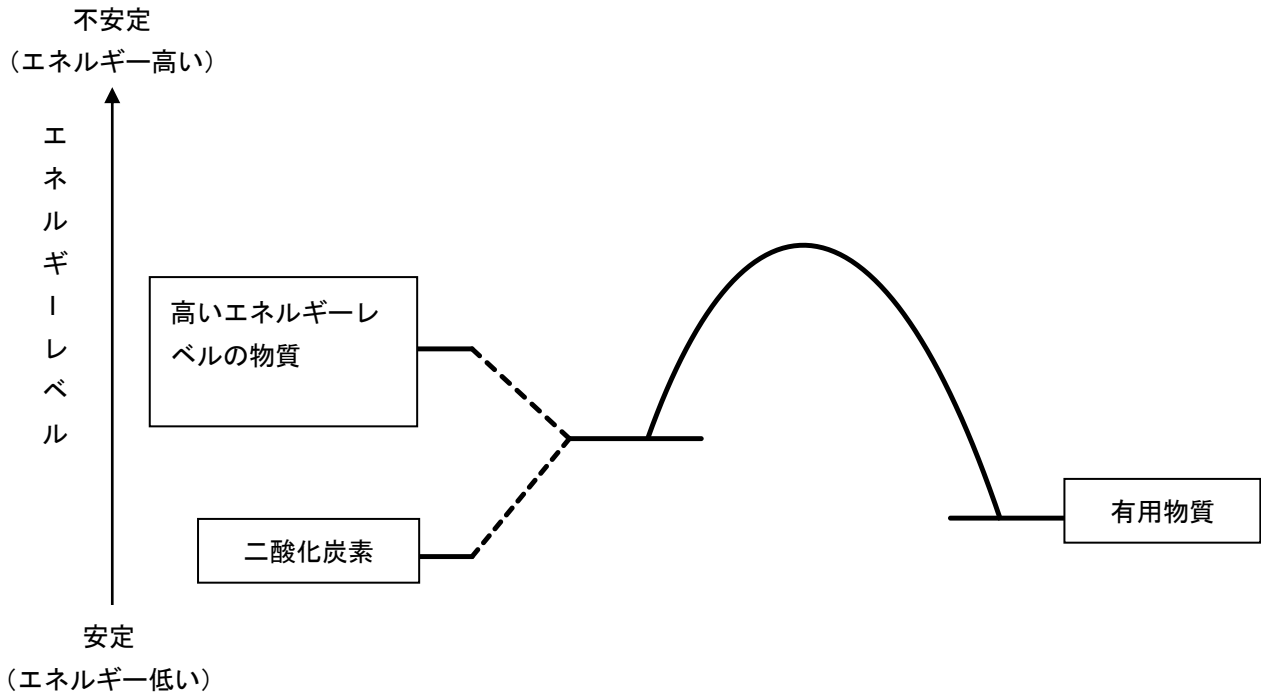


図1. 二酸化炭素から有用物質をつくるためのエネルギーバランス

2. 二酸化炭素を原料とするプラスチックの背景

二酸化炭素を原料とするプラスチック（樹脂）の合成例としては、尿素（アンモニアと二酸化炭素から得られる）からの尿素樹脂合成、あるいは尿素をメラミンに変換したのちのメラミン樹脂合成がよく知られている。これらのプラスチックは窒素を多く含むため、燃焼により有毒ガス（窒素酸化物）が発生する。これらの合成方法の他、二酸化炭素を炭酸ジメチル、次いで炭酸ジフェニルに変換したのちビスフェノールAと反応させ、プラスチック（ポリ炭酸エステル）を合成するプロセスも開発されている。このポリ炭酸エステルは「ポリカーボネート」もしくは「ポリカ」「PC」の名称で広く市場に出回っている透明性、耐衝撃性、耐熱性に優れたプラスチックであるが、原料における二酸化炭素の重量比は 16 質量%に過ぎない。一方、プロピレンオキシドと二酸化炭素を交互につなげると（重合）プラスチックの一種である、脂肪族ポリ炭酸エステル（PPC）を得られることが、1969年から知られている。PPCは、原料のなかで二酸化炭素が占める割合が 43 質量%と、他のプラスチックと比べて格段に多くの二酸化炭素を含む透明性の高い熱可塑性樹脂である。しかし、室温付近（35～40℃）で硬さが大きく変わるため取り扱いにくく、用途が限られているという問題がある（図 2）。

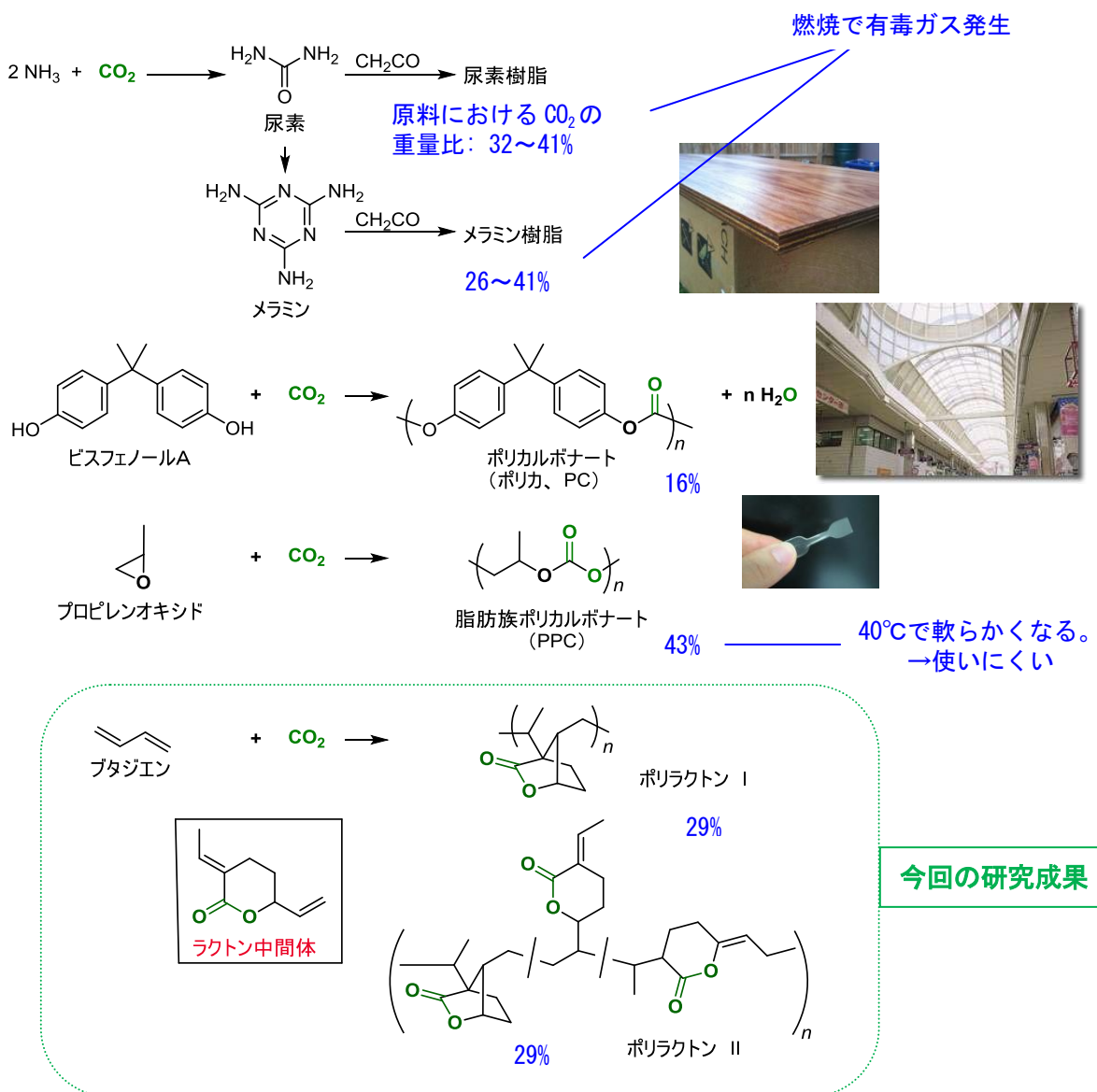


図 2. 二酸化炭素から合成される種々のプラスチック

3. ブタジエンと二酸化炭素から作る新しいプラスチック

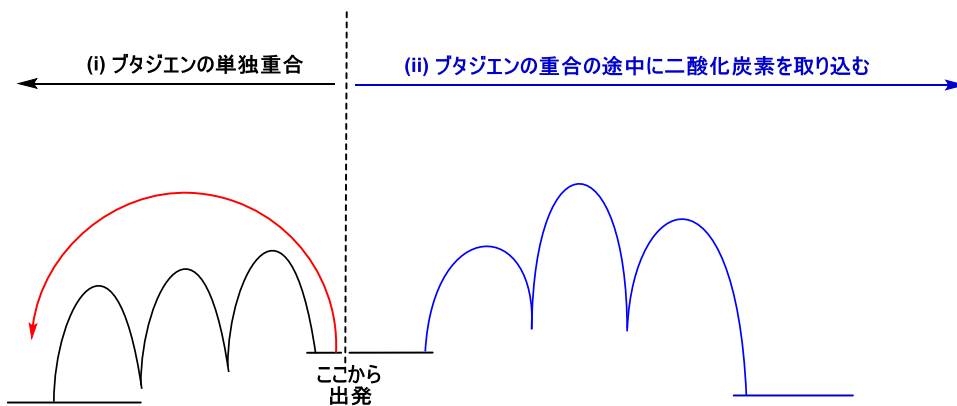
今回、東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 野崎京子教授、伊藤慎庫助教、中野遼大学院生（博士課程1年生）の研究グループは、従来の二酸化炭素から合成されたプラスチックが抱えていた問題点をすべて解消する新しいプラスチックを、二酸化炭素と合成ゴム原料として大量に生産されているブタジエンから合成することに成功した。

ブタジエンを単独でつなげる（重合する）場合に比べ、途中で二酸化炭素を取り込むと、外部からより多くのエネルギーを与えなくては反応が進まない（化学では、この反応が進む様子を山登りに例えて、「越えなくてはならない山が高くなる」、と表現する）。このため、ブタジエンと二酸化炭素を混合して重合反応をおこなっても、低い山を越える反応（ブタジエンの単独重合）だけが進み、高い山を越える反応（＝二酸化炭素を取り込む反応）は進まない。したがって、この反応は、通常の1段階反応では理論的に不可能である。研究グループは、この困難を「ラクトン中間体」を経る2段階のルートをとることにより克服した（詳細は以下の補足）。

得られたプラスチック（ポリラクトン）は非晶性で熱可塑性があり、ガラス転移点（注1）が120～190℃以上と高く、高温まで硬さを維持できる。分解温度も最高340℃と高温であり、熔融成形が可能である。またこのプラスチックは透明性があり（ヘイズ値1.6%、注2）、硬度も高い（マルテンズ硬さ206N/mm²、注3）。今後は、筐体、フィルムなどとして、汎用途での利用が期待され、生産量の拡大と生産プロセスの改良次第では、将来、二酸化炭素排出量を（わずかながら）軽減できる可能性がある。

補足

(i)ブタジエンだけがつながるブタジエンの単独重合と(ii)ブタジエンがつながる際に二酸化炭素を取りこんでつながる共重合の二つの反応を比較すると、ブタジエンの単独重合の方が越えるべき山が低いのでそちらの反応だけが進み、二酸化炭素の取り込みは困難である（下図赤矢印の方向に進む）

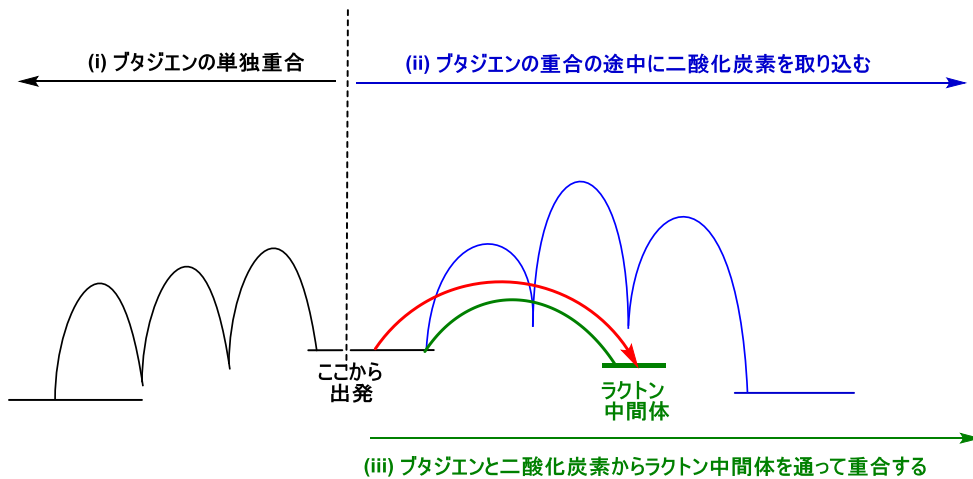


では、いかにして、不可能を可能にしたのか？

反応が進むために分子が越えなくてはならない山の高さは、反応の条件によって異なる。そこで研究グループは条件の異なる二つの反応を組み合わせた。

第一段階

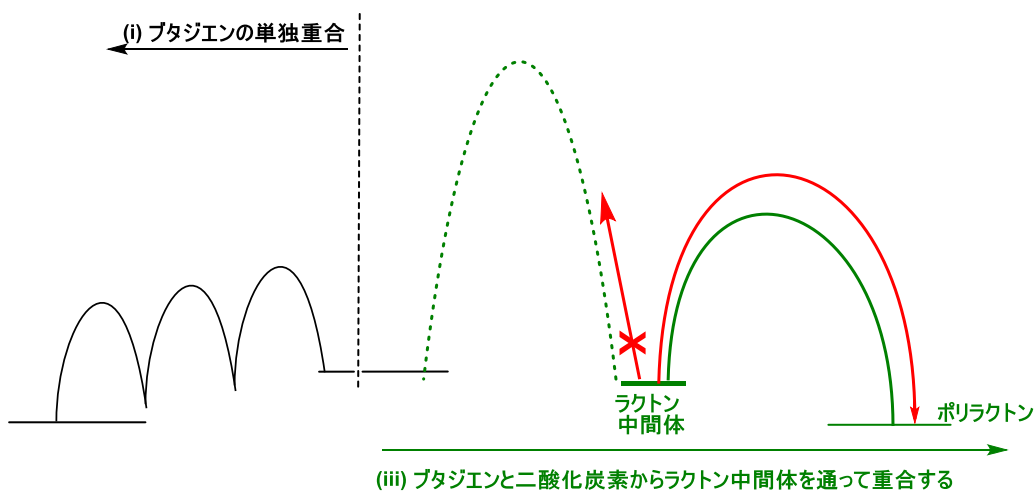
ブタジエンの単独重合（反応(i)）よりも、ブタジエンと二酸化炭素は組み合わせることができる「ラクトン中間体」のみを生成する条件を選択した。これにより、赤い矢印の反応が優先し、ラクトン中間体ができる。



↓ 反応条件を変える

第二段階

反応条件を変えて、ラクトン中間体から、もとに戻る道（退路）を断つ。ラクトンは、もし戻れたらもっと楽な反応(i)をとれるにも関わらず、仕方なくポリラクトンになる反応(iii)へと進む。このポリラクトンへの反応（右向きの赤い曲がり矢印）についても、従来は不可能と考えられていたが、今回は適切な反応条件を選び、この反応を可能にした。



5. 発表雑誌：

雑誌名：Nature Chemistry （3月9日号）

論文タイトル：Copolymerization of Carbon Dioxide and Butadiene via a Lactone Intermediate

著者：Ryo NAKANO, Shingo ITO, Kyoko NOZAKI

DOI 番号：10.1038/nchem.1882

6. 問い合わせ先：

東京大学大学院工学系研究科 化学生命工学専攻

野崎京子（ノザキ キョウコ）教授

7. 用語解説：

（注1）ガラス転移点：ガラス状態のプラスチックを加熱したとき、流動性が増す温度。ガラス転移点以下では硬いガラス状態、それ以上ではゴム状態になる。

（注2）ヘイズ値：フィルムの透明性に関する指標で、濁度（曇度）を表す。拡散透過光の全光線透過光に対する割合を指す。

（注3）マンテル硬さ：物質の硬さ（硬度）の示し方の一つ。引っ掻きに対する硬さの指標。