

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06534

研究課題名(和文) CO2塗装用塗料の溶剤選定指針の確立

研究課題名(英文) Development of a solvent selection guide for CO2 spray coating

研究代表者

佐藤 善之 (Sato, Yoshiyuki)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50243598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：CO2塗装法は塗料中の揮発性有機化合物(VOC)濃度削減のために開発された方法である。しかしながらCO2の添加により塗料中の塗膜成分であるポリマーが析出する場合があります、その対策が喫緊の課題となっている。

申請者らはこの課題に対し、塗膜形成成分(ポリマー)はそのままに、真溶剤を変更することによりポリマーの析出を防げることを示し、Hildebrandの溶解度パラメータを用いた溶剤選定指針を示した。更に高精度化・推算性の向上を目指し、Hansenの溶解度パラメータ(HSP)を用いた溶剤選定指針を提案した。

研究成果の概要(英文)：CO2 painting method was developed for reduction of volatile organic compounds emission. However, due to the addition of CO2, a polymer which is a coating film component in the paint may precipitate, and countermeasures are urgently required. To solve this problem, the applicant showed that it is possible to prevent precipitation of polymer by changing the true solvent, while keeping the film forming component (polymer) as it is, and suggesting a solvent selection guide using Hildebrand solubility parameter. In order to further improve accuracy and ease of prediction the precipitation pressure, the applicant proposed a solvent selection guide using Hansen solubility parameter (HSP).

研究分野：化学工学

キーワード：Solubility parameter Phase equilibria Polymer solution

1. 研究開始当初の背景

塗料業界はわが国最大の Volatile Organic Compound (VOC)排出源であり、VOC 排出削減が喫緊の課題となっている。CO₂ 塗装法は1990年代に Union Carbide より塗料中の VOC 濃度削減のために開発された方法[1]であり、従来法に比べレベリング性がよいこと等[2]が報告されている。最近になり Kawasaki ら[3]は CO₂ 塗装法において CO₂ を塗料に溶解分散させるためにマイクロミキサーを用いる方法を提案している。従来の塗料は、塗膜形成成分であるポリマーと真溶剤、希釈剤から構成されており、CO₂ 塗装法では希釈剤の VOC を CO₂ で代替するものである。しかしながら CO₂ のポリマーに対する溶解力はあまり高くないため、CO₂ の添加によりポリマーが塗料から析出する場合があります、課題となっている。

2. 研究の目的

本研究ではCO₂に適した塗料の溶剤成分の選定手法を確立することを目的とする。この目的を達成するために、ポリマー溶液にCO₂を添加した際の相分離圧力を測定し、Hildebrand並びにHansenの手法を用いて相分離が生じた際の溶液の溶解度パラメータを求め、相分離条件との関連を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) Hildebrand 溶解度パラメータを用いた取組

試料

試料にはアクリル樹脂塗料 (DIC 社製, アクリディック 52-666-BA, 酢酸ブチル (SP 値: 17.9 MPa^{0.5}) 50wt% 希釈品) を使用した。幅広い SP 値範囲をカバーする 8 種の溶剤を用いて塗料+溶剤+CO₂ 系の相挙動を観察した。

析出圧力観察方法

CO₂ 導入時に塗料中のポリマー濃度が 20 - 30wt% となるように、アクリル樹脂塗料に溶剤を 5:3 の重量ベースで希釈しサンプルを調整した。Fig. 1 に相挙動観察セルの概略図を示す。セルは約 3 cm³ の内容積であり、カセットメータにより相状態を観察した。サンプル約 0.3 g を test tube に充填し、CO₂ を 0.5 MPa 刻みで導入し、相分離の有無を記録した。

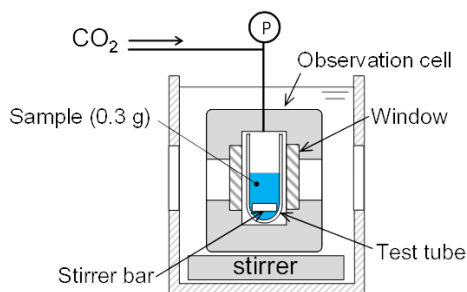


Fig. 1 Phase behavior observation apparatus.

なお、溶液中の CO₂ 溶解度に関しては Synthetic 法の装置[4]を用いて測定した。

(2) Hansen 溶解度パラメータを用いた取組

試料

ポリマーには Table 1 に示す 3 種を用いた。溶剤には 34 種の試薬の購入品をそのまま使用した。

Table 1 Polymers used in this work

Sample*	\bar{M}_w	Structure
Polymethyl methacrylate (PMMA)	15 kg/mol	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poly(Bisphenol A-epichlorohydrin) (PBE)	40 kg/mol	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \right]_n$
Polyacrylonitrile (PAN)	150 kg/mol	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$

*all chemicals were obtained from Sigma-Aldrich Co. LLC.

HSP 決定法

Hansen の手法[5]によりポリマーの溶解度パラメータ (HSP) を決定した。すなわち溶媒に対して 1.0 wt% に相当するポリマーを添加した混合物をバイアル瓶 (20 ml) に約 5 g 投入し、超音波洗浄機にて 40℃ で 10 h 処理後のサンプルを 25℃ で目視観察し溶液が濁っている、あるいはポリマーの沈殿が確認できる状態を貧溶媒とした。ここで式(1)で定義されるポリマーと溶媒の HSP の距離 R_a 並びに Hansen の溶解球の半径 R_0 とする。 $R_a \leq R_0$ のとき、良溶媒の場合 $A_i=1$ とし、貧溶媒の場合 $A_i=\exp(-|R_a-R_0|)$ とする。 $R_a > R_0$ のとき、良溶媒の場合 $A_i=1$ とし、貧溶媒の場合 $A_i=\exp(-|R_a-R_0|)$ とする。式(2)に示す評価関数 f と R_0 が最小となるように溶媒の HSP を決定した。

$$R_a^2 = 4(\delta_{a1} - \delta_{a2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \quad (1)$$

$$f = 1 - \prod_{i=1}^n A_i^{1/n} \quad (2)$$

相分離観察実験

上述の(1)と同様である。

4. 研究成果

(1) Hildebrand 溶解度パラメータを用いた取組

Fig. 2 に塗料+溶剤+CO₂ 系の相挙動観察結果を示す。横軸を溶剤の SP 値、縦軸を CO₂ 圧力とし、液相 (塗料) が一相の場合○、樹脂が析出した場合×とした。Fig. 2 から、溶剤の SP 値が 16.9~29.6 MPa^{0.5} の場合、大気圧下でアクリル樹脂塗料を溶解することができた。その中でもアクリル樹脂塗料より高い SP 値の溶剤を用いた場合、高圧 CO₂ を作用させ

ても、樹脂の析出が起こり難かった。これは、低 SP 値 (0 ~ 3.4 MPa^{0.5}) の CO₂ が溶解することで、混合溶媒の SP 値は、溶剤のみの SP 値よりも低下する。そのため、樹脂より高い SP 値の溶剤の方が、CO₂ 溶解量が増加しても樹脂の析出が起こり難かったと考える。

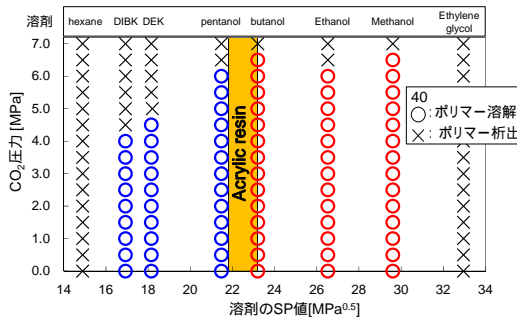


Fig. 2 Experimental results of the precipitation test for polymer (acrylic resin) + solvent (butyl acetate) + diluent + CO₂ (40 °C), ○: dissolution; ×: precipitation.

次に溶剤の中から diethyl ketone(DEK), butanol, methanol を選択してアクリル樹脂塗料中の CO₂ 溶解度を測定し、CO₂ 溶解量とアクリル樹脂を除く混合物 (酢酸ブチル + 溶剤 + CO₂) の SP 値の関係を Fig. 3 に示す。ここで混合物の SP 値は、それぞれの 25℃での純成分の SP 値と密度 (CO₂ では飽和液体) を用いた体積分率平均を使用した。図中の白抜きプロットは相分離が生じた濃度を溶解度測定の外挿により求めた点である。CO₂ の溶解により、混合物の SP 値がアクリル樹脂から離れたため相分離が生じたと考える。このため、CO₂ の溶解により相分離する SP 値の閾値が決定できれば、CO₂ 溶解度を用いて相分離圧力が推定できることになる。

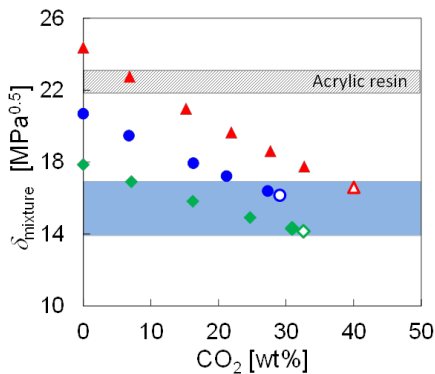


Fig. 3 Solubility parameter of mixture of CO₂ saturated liquid and shaded precipitation region for solvent selection guide for CO₂ spray coating system.

Polymer: acrylic resin; ▲: methanol; ●: butanol; ◆: diethyl ketone; open symbols: extrapolated solubility at precipitation pressure

(2) Hansen 溶解度パラメータを用いた取組
ポリマー成分の HSP

HSP の決定結果を Table 2 に示す。ポリマ

Table 2 Solubility parameter and solubility radius of polymers

Polymer	δ_d [MPa ^{0.5}]	δ_p [MPa ^{0.5}]	δ_h [MPa ^{0.5}]	R_0 [MPa ^{0.5}]	f
PMMA	17.9	14.0	5.3	12.7	0.062
PBE	19.6	10.4	10.3	8.4	0
PAN	17.3	15.0	10.5	5.3	0

ーによって HSP の値並びに溶解半径が大きく異なっていることがわかる。一例として PMMA の溶解球を Fig. 4 に示す。

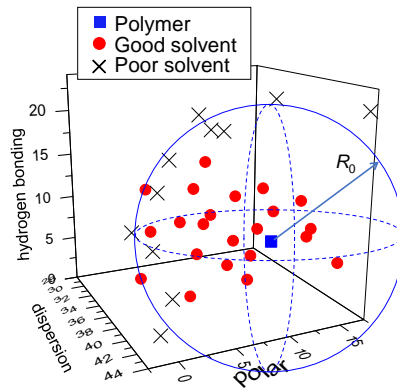


Fig. 4 Solubility sphere of PMMA.

CO₂ 添加によるポリマーの析出挙動

Tables 3-5 に各ポリマー溶液に CO₂ を添加した際の析出圧力の測定結果を示す。ポリマー種によって析出圧力が大きく異なることがわかる。

混合溶媒の HSP の検討

本研究では、CO₂ の溶解により溶媒の HSP が変化し、溶媒の HSP がポリマーの溶解球の外側になったときにポリマーの析出が生じると考えている。このため CO₂ の溶解した溶媒 (CO₂+溶媒混合系) の HSP の評価が重要

Table 3 Precipitation pressure and D_{prec} of PMMA solution at 40°C

Solvent	Prec. Press. [MPa]	D_{prec} [MPa ^{0.5}]	
		Case 1	Case 2
butyl acetate	5.0	15.1	12.6
diethyl ketone	5.5	14.6	13.2
toluene	6.5	16.1	9.4
methyl ethyl ketone	5.0	13.8	11.3
tetrahydrofuran	5.5	15.6	9.3
cyclohexanone	7.0	14.6	13.3
acetone	4.5	14.6	12.5
acetic acid	6.0	16.4	11.4
acetonitrile	5.5	14.1	10.3
dimethylformamide	7.0	14.3	12.6
dimethyl sulfoxide	8.0	13.2	8.1
average		14.7	11.6
R_0			12.7

Table 4 Precipitation pressure and D_{prec} of PBE solution at 40°C

Solvent	Prec. Press. [MPa]	D_{prec} [MPa ^{0.5}]	
		Case 1	Case 2
chloroform	2.0	10.8	10.5
dichloromethane	1.0	7.6	8.5
tetrahydrofuran	2.5	11.8	10.4
cyclohexanone	4.5	12.2	9.7
pyridine	5.0	10.9	8.2
benzaldehyde	5.5	10.4	9.1
nitrobenzene	4.5	7.6	7.3
dimethylacetamide	4.5	11.6	8.4
N-methylpyrrolidone	6.0	11.2	7.7
dimethylformamide	4.5	11.7	8.4
ϵ -caprolactone	7.0	8.8	3.8
γ -butyrolactone	5.5	10.1	11.7
dimethyl sulfoxide	6.0	11.1	7.6
average		10.4	8.6
R_0			8.4

Table 5 Precipitation pressure and D_{prec} of PAN solution at 40°C

Solvent	Prec. Press. [MPa]	D_{prec} [MPa ^{0.5}]	
		Case 1	Case 2
dimethylacetamide	4	8.6	6.5
N-methylpyrrolidone	6	9.3	7.3
dimethylformamide	4.5	8.9	5.9
dimethyl sulfoxide	7	10.2	6.0
average		9.3	6.4
R_0			5.3

である。

混合溶媒の HSP には以下に示す体積分率平均を用いた。

$$\delta_{i,mix} = \delta_{i,CO_2}\phi_{CO_2} + \delta_{i,solvent}\phi_{solvent} \quad (3)$$

ここで δ_i は HSP を、 i は HSP の d (分散), p (極性), h (水素結合) 項を意味し、 ϕ は体積分率であり次式で算出した。

$$\phi_j = x_j v_j / (x_{CO_2} v_{CO_2} + x_{solvent} v_{solvent}) \quad (4)$$

ここで v はモル体積 (Case 1) もしくは部分モル体積 (Case 2) である。CO₂ の溶解度パラメータは 25□ の飽和液体の値を採用した。これは溶解した CO₂ は液体のような体積挙動を示すと考えたためである。HSP の値 ($\delta_d=8.9$, $\delta_p=4.1$, and $\delta_h=4.8$ MPa^{0.5}) は Williams ら [7] によって報告された値を 25□ の飽和液体密度を用いて補正することにより得た。 x_{CO_2} は CO₂ のモル分率であり、これは本来ポリマー溶液中の溶解度を使用すべきであるが、簡略化のため純溶媒中の CO₂ 溶解度の値で近

似した。これは溶液中のガス溶解度は、モル分率基準ではポリマー分率が極めて小さく、ポリマーによる影響は小さいという報告 [8] があるためである。これを確認するため、本研究では文献値の報告のない butyl acetate, cyclohexanone, dimethyl sulfoxide 中の CO₂ 溶解度を測定し、それらの PMMA30wt% 溶液中の溶解度を測定し比較したところ、溶解度の最大偏差は 6% であり、十分妥当な近似と考えた。溶解度測定結果の一例として PMMA 系の結果を Fig. 5 に示す。

Case 1 の場合、 v は溶剤の液体の 25 のモル体積を使用し、CO₂ に対しては 25 の飽和液体のモル体積を使用した。Case 2 の場合、CO₂ が溶解した場合の実質的な体積に近い部分モル体積を v として使用した。部分モル体積は PC-SAFT 状態式あるいは PR 状態式により気液平衡データを相関することにより決定した異種分子間相互作用パラメータを用いて推算した。

式 (5) で定義される析出時のポリマーと CO₂ 混合溶媒の溶解度パラメータの距離 (D_{prec}) を Tables 3-5 に示す。

$$D_{prec}^2 = 4(\delta_{d,polymer} - \delta_{d,mix})^2 + (\delta_{p,polymer} - \delta_{p,mix})^2 + (\delta_{h,polymer} - \delta_{h,mix})^2 \quad (5)$$

析出圧力は溶剤種により大きく異なったが、 D_{prec} は溶剤種によらずほぼ同様な値を示していることがわかる。 D_{prec} の平均値は R_0 と比較的近い値を示しており、これは Hansen の溶解球の考え方が、CO₂ 混合溶液に対しても適用可能であることを意味している。このことは、ポリマーの R_0 さえ入手可能なら、ポリマーの析出圧力を試算可能なことを意味している。実際に析出圧力を推定したところ、Case 1 で析出圧力の平均偏差が 1.7 MPa、Case 2 の場合 1.4 MPa であり、部分モル体積を使った Case 2 の方が若干良好であった。

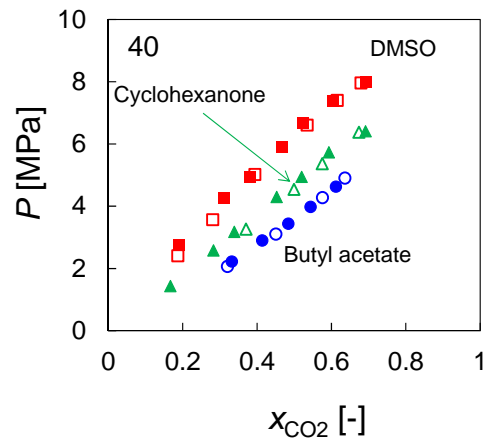


Fig. 5 CO₂ solubility in solvents and 30wt% PMMA solutions at 40°C. Open symbols; polymer solutions, Solid symbols; pure solvents

<参考文献>

- [1] H. F. Bok, K.L. Hoy, K.A. Nielsen, "Methods and apparatus for obtaining a feathered spray when spraying liquids by airless techniques", Patent US 5 057 342 (1989)
- [2] J. Lewis, J.N. Argyropoulos, K.A. Nielson, "Supercritical Carbon Dioxide Spray Systems", Metal Finishing, 98(2000) 254.
- [3] S.-I. Kawasaki, K. Ishida, Y. Sakurai, T. Fujita, A. Suzuki, "CO₂ atomizing technology "CAT" for green coating process using high pressure micromixer", 14th European Meeting on Supercritical Fluids, MS21, Marseilles(2014)
- [4] Y. Sato, T. Shimada, K. Abe, H. Inomata, "Development of a Solvent Selection Guide for CO₂ Spray Coating", J. Supercrit. Fluids, 130 (2017) 172.
- [5] C.M. Hansen, "Hansen solubility parameters: A user's handbook", 2nd edn., CRC Press, Boca Raton(2007)
- [6] Y. Sato, N. Hosaka, K. Yamamoto, H. Inomata, "Compact apparatus for rapid measurement of high-pressure phase equilibria of carbon dioxide expanded liquids", Fluid Phase Equilib., 296 (2010), 25.
- [7] L.L. Williams, J.B. Rubin, H.W. Edwards, "Calculation of Hansen Solubility parameter Values for a Range of Pressure and Temperature Conditions, Including the Supercritical Fluid Region", Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2004), 4967.
- [8] Y. Sato, N. Hosaka, H. Inomata, K. Kanaka, "Solubility of ethylene in norbornene + toluene + cyclic olefin copolymer systems", Fluid Phase Equilib., 352(2013), 80.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yoshiyuki Sato, Tomoki Shimada, Kohei Abe, Hiroshi Inomata, Shin-ichiro Kawasaki, Development of a solvent selection guide for CO₂ spray coating, J. Supercritical Fluids, 査読有, Vol.130, 172-175 (2017)
DOI: 10.1016/j.supflu.2017.07.041

〔学会発表〕(計 6 件)

Yoshiyuki Sato, Kohei Abe, Hiroshi Inomata, Precipitation Behavior of Polymer Solutions for CO₂ Spray Painting : Phase Separation Analysis with the Solubility Parameter, The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17), 2017 年 11 月 9-11 日, 釜山市, 韓国

佐藤善之, 阿部光平, 猪股宏, CO₂ 塗装法におけるポリマー溶液の相分離の予測, 第 38 回日本熱物性シンポジウム, 2017 年 11 月 7-9 日, つくば市産総研

阿部光平, 佐藤善之, 猪股宏, CO₂ 塗装におけるポリマー析出挙動の溶解度パラメータに基づく考察, 化学工学会第 82 年会, 2017

年 3 月 6-8 日, 芝浦工大

Yoshiyuki Sato, Tomoki Shimada, Kohei Abe, Hiroshi Inomata and Shin-ichiro Kawasaki, Development of Solvent Selection Guide for CO₂ Spray Coating System, 2016 AIChE Annual Meeting, November 13-18, 2016, San Francisco

阿部光平, 佐藤善之, 猪股宏, 高圧 CO₂ によるポリマー溶液の析出挙動:CO₂ + solvent 二成分系 VLE に基づく考察, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月 6-8 日, 徳島大学

佐藤善之, 島田友輝, 阿部光平, 猪股宏, 川崎慎一郎, 早坂宜晃, 高圧 CO₂ によるポリマー溶液の析出挙動:SP 値に基づく考察, 化学工学会第 48 回秋季大会, 2016 年 9 月 6-8 日, 徳島大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 善之 (SATO, YOSIYUKI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50243598

(3)連携研究者

川崎慎一郎 (KAWASAKI, SHIN-ICHIRO)
独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員
研究者番号: 80443183