

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：31303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04803

研究課題名(和文) CO2塗装法における環境適合溶剤選定法開発

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

研究代表者

佐藤 善之 (Sato, Yoshiyuki)

東北工業大学・工学部・教授

研究者番号：50243598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：揮発性有機化合物の排出削減のため、CO2塗装システムが注目されている。本研究では、塗布条件の選定に重要なポリマー溶液+CO2系の粘度の推算法の開発を試みた。ポリマー溶液+CO2系のHansen溶解度パラメーターを利用して、既往の溶解度パラメータと固有粘度の関係式を基礎として、CO2添加系の粘度推算に適用できるように推算モデルを開発した。本モデルではあるポリマー溶液系を対象として、モデル中のパラメータを決定したが、他種ポリマー溶液に対しても良好に適用可能であることを確認した。CO2添加系の粘度の推算値と実験値の相対平均偏差は7.4%と良好であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

VOC(揮発性有機化合物)の環境への放出は深刻な問題である。日本の最大のVOC排出源である塗料業界は、VOC削減技術を模索してきた。このため、溶剤の一部を高圧のCO2に置き換えるCO2塗装システムが注目されている。従来は、CO2の添加による貧溶媒効果によりポリマーが析出するなどの問題があり、実用化に至らなかったが、申請者らの研究により、析出を防ぐ真溶剤の選定法が示された。塗料粘度に関しても推算可能となればVOC削減量の推定が可能となるため、CO2塗装システムの実用化を促進するために重要である。学術的にもCO2を含むポリマー溶液の粘度推算は手が付けられていない分野であり、新規性も高い。

研究成果の概要(英文)：The CO2 spray coating system is attracting much attention to reduce emissions of volatile organic compounds. In this study, the method for estimating the viscosity of a polymer solution + CO2 systems was developed, which is important for selecting coating conditions. Using the Hansen solubility parameter of the polymer solution + CO2 system, we developed the model that can be applied to the viscosity estimation of the CO2 addition system based on the existing relational expression between the solubility parameter and the intrinsic viscosity. In this model, the parameters in the model were determined from the experimental data for a certain polymer solution system, but it was confirmed that it is also applicable to other types of polymer solutions. The mean relative deviation between the estimated and experimental values for the CO2-added system was 7.4%, showing good agreement.

研究分野：化学工学

キーワード：viscosity polymer solution gas expanded liquid

1. 研究開始当初の背景

VOC (揮発性有機化合物) の環境への放出は深刻な問題である。日本の最大の VOC 排出源である塗料業界は、塗料希釈剤として大量の VOC を使用しており、代替技術を模索してきた。その代替候補として、溶剤 (希釈剤) の一部を高圧の CO₂ に置き換える CO₂ 塗装システムが VOC 排出量を削減できるとして注目されている。従来は、CO₂ の添加による貧溶媒効果によりポリマーが析出するなどの問題があり、実用化に至らなかった。近年、日本国内で CO₂ 塗装システムを見直す動きがあり、申請者らの研究で、析出を防ぐ真溶剤の選定法[1]が示された。塗料粘度に関しても推算可能となれば VOC 削減量の推定が可能となるため、今後より CO₂ 塗装システムの実用化を促進するために重要である。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂ 塗装システムの実用化に向けて、CO₂ 添加による有機溶剤/ポリマー系の粘度変化を測定し、粘度の推算法の開発を目的とした。粘度推算法には従来より高分子系の可塑性効果の推算に有用である自由体積理論 (FVT) [2]と分子間相互作用を考慮したハンセン溶解度パラメーター (HSP)[3]をベースとした方法を試み、その適用性を検討した。

3. 研究の方法

本研究では、CO₂/溶媒/ポリマー系の粘度測定を実施した。ポリマーには Poly (Bisphenol A-co-Epichlorohydrin) (PBE) (Mw= 40000) を選定し、溶媒には PBE の良溶媒 8 種を使用した。ポリマー濃度は 5 wt% および 7 wt% で調製した。CO₂ の質量分率が 0.03、0.05、0.10 になるように圧力を調整し、粘度はプロセス粘度計 (SPL372/VISCO PRO, Cambridge Viscosity 社) を使用して 40 で気液共存下で測定した。さらに、ポリマー種が異なる場合の適用性について検討するため、Polyacrylonitrile (PAN) についても溶液粘度を測定し、開発したモデルの適用性について検討した。

4. 研究成果

FVT モデル (式 (1)) による CO₂/溶媒/PBE システムの粘度推算について検討した。溶媒として N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (ポリマー濃度: 5 wt%) を使用した。この研究では、溶媒/PBE 混合物が擬似 1 成分であるという仮定を採用し、式 (3) に示すように、基準状態からの粘度変化 (シフトファクター、 a) を推定することによって、任意の状態の粘度を予測した。SL-EoS [4] を使用して自由体積分率 f (式 (2)) を計算し、NMP/PBE 溶液の定数 B と占有比体積 V_0 は、大気圧下での粘度データの温度依存性を使用して相関することによって決定した。

$$\eta = A \exp[B(1/f)] \quad (1)$$

$$f = V_f / V = 1 - V_0 / V \quad (2)$$

$$a = \eta / \eta_0 = \exp[B(1/f(T,P)) - 1/f(T_0,P_0)] \quad (3)$$

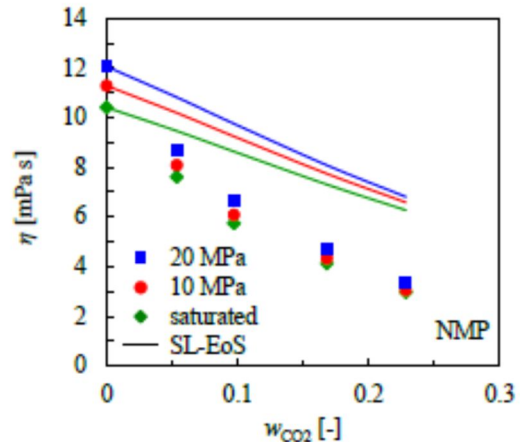


Fig. 1 Viscosity prediction Results by FVT ($T=40$ °C)

CO₂/溶媒/PBE 系の粘度の測定結果と推算結果の比較を Fig. 1 に示す。実験粘度と予測粘度の間の相対偏差の平均は 65.3 % であり、FVT ではポリマーが希薄な状態の粘度をあまり良好に推算できないことがわかった。

Hansen Solubility Parameter (HSP) に基づく粘度相関モデルによる CO₂/溶媒/PBE 系の粘度の推算を検討した。この研究では、Van Dyk ら [5] によって提案された HSP ベースの固有粘度相関モデルを 3 成分系に拡張したものであり、固有粘度相関モデルは式 (4) で表され、ポリマーと溶媒間の溶解度パラメータの距離 $|\delta_{polymer} - \delta_{solvent}|_{sphere}$ (式 (5)) の関数として 2 成分系の実験値より K_1 , K_2 が決定される。固有粘度は式 (6) より求められる。

$$[\eta] = K_1 - K_2 V_m |\delta_{polymer} - \delta_{solvent}|_{sphere}^2 \quad (4)$$

$$|\delta_{polymer} - \delta_{solvent}|_{sphere}^2 = 4(\delta_{d,polymer} - \delta_{d,solvent})^2 + (\delta_{p,polymer} - \delta_{p,solvent})^2 + (\delta_{h,polymer} - \delta_{h,solvent})^2 \quad (5)$$

$$[\eta] = \eta_{sp} / c = (\eta_{pol+sol} - \eta_{solvent}) / (\eta_{solvent} c) \quad (6)$$

式 (6) を三成分系に拡張する際に、本研究では濃度に質量分率を使用しているため、固有粘度

の代わりに粘度重量分率係数 η_w を新たに定義し、 η_w は式(4)に適用できると仮定した。また、3成分系では η_w を式(7)で定義した。

$$\eta_w^{CO_2} = \eta_{sp}^{CO_2} / w_{CO_2} = (\eta_{pol+sol} - \eta_{3-comp.}) / (\eta_{pol+sol} w_{CO_2}) \quad (7)$$

$$\eta_w^{CO_2} = K_1 - K_{II} V_m \left| \delta_{polymer} - \delta_{mixture} \right|_{sphere}^2 \quad (8)$$

以上から、 η_w モデルは拡張された [eq. (8)] を 3 成分系に当てはめ、データとのフィッティングにより K_1 と K_{II} を決定した。ここで $\delta_{mixture}$ は溶媒 + CO₂系の混合物の HSP 値であり、CO₂ 溶解度データを基に質量分率により加成性を仮定し 25 °C での混合物の HSP を求めた。さらに Williams[6]の手法により HSP 値の温度補正を実施し 40 °C での HSP 値を求めた。

Fig. 2 は、 η_w モデルを使用した CO₂/溶媒/PBE システムの相関結果を示す。この際の粘度の測定値と推算値の平均相対偏差 (ARD) は 14.3 % であった。Fig. 3 には比較のために FVT による推算値の ARD も示す。FVT モデルと η_w モデルの ARD はそれぞれ 67.9 % と 7.43 % であり、粘度推算の精度が向上した。 η_w モデルによる各 CO₂ 濃度 ($w_{CO_2}=0.03, 0.05, 0.10$) の ARD は、それぞれ 3.94、5.25、および 11.5 % であり、良好な推算が可能であった。

本モデルの他ポリマー種への適用性を検討するために、CO₂/有機溶剤/PAN 系粘度の測定および推算を行ったところ、推算値の平均偏差は 4 ~ 13% であり、 η_w モデルの適用性が示された。

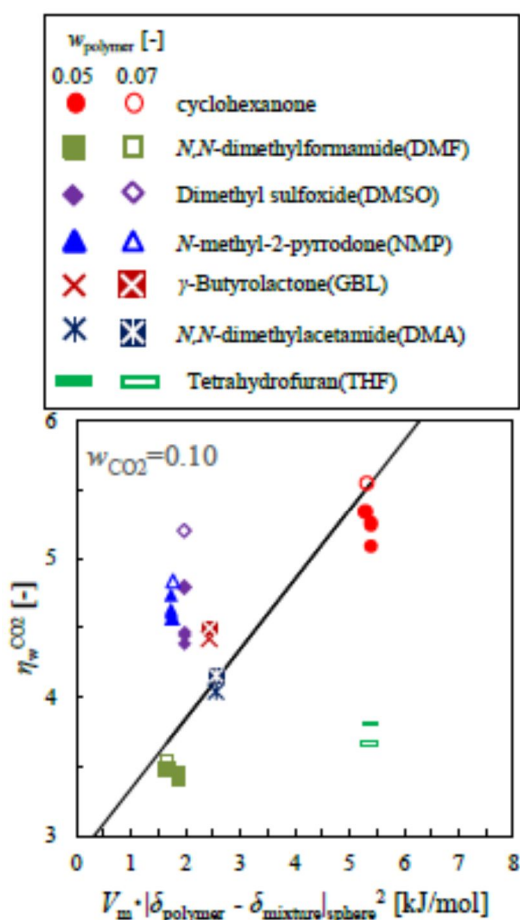


Fig. 2 η_w correlation results by η_w model ($T=40$ °C)

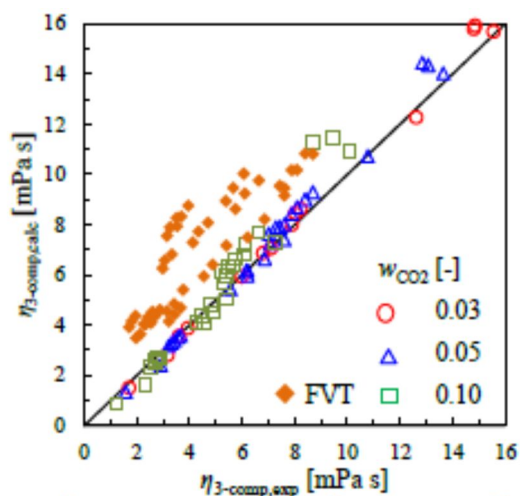


Fig. 3 Comparison of accuracy of each model prediction

<引用文献>

- [1] Y. Sato, T. Shimada, K. Abe, H. Inomata, S. Kawasaki, J. Supercritical Fluids, 130, 172 (2017)
- [2] A.K. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471(1951)
- [3] C.M. Hansen, Hansen Solubility parameter: A user 's handbook 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton (2007)
- [4] I.C. Sanchez, R.H. Lacombe, J. Phys. Chem., 80,2352(1976)
- [5] J.W. Van Dyk, H.R. Frisch, D.T. Wu, Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Dev., 24, 473(1985)
- [6] L.L. Williams, J.B. Rubin, H.W. Edwards, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 4967 (2004)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshiyuki Sato, Hiroki Baba, Chisato Yoneyama, Hiroshi Inomata	4. 巻 487
2. 論文標題 Development of a rolling ball viscometer for simultaneous measurement of viscosity, density, bubble-point pressure of CO ₂ -expanded liquids	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 71-75
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fluid.2019.01.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 米山 知里, 佐藤 善之, 猪股 宏
2. 発表標題 CO ₂ 塗装法に向けたCO ₂ 膨張液体の粘度測定
3. 学会等名 第40回 日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chisato Yoneyama, Yoshiyuki Sato, Hiroshi Inomata
2. 発表標題 Measurements of viscosity, density, and bubble-point pressure of CO ₂ + methanol system
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshiyuki Sato, Hiroki Baba, Chisato Yoneyama, Hiroshi Inomata
2. 発表標題 Development a new rolling ball viscometer for CO ₂ expanded liquids
3. 学会等名 8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤善之, 米山知里, 馬場啓生, 猪股宏
2. 発表標題 ガス膨張液体用転落球型粘度計の開発
3. 学会等名 第39回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 善之, 米山 知里, 猪股 宏
2. 発表標題 ガス膨張液体用粘度計の開発とCO2+メタノール系の粘度・密度・沸点圧力の測定
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎌田睦大, 大田昌樹, 佐藤善之, 猪股宏
2. 発表標題 CO2塗装法における溶剤選定法の開発: CO2+有機溶剤+ポリマー系粘度に関する検討
3. 学会等名 成形加工シンポジア '21
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------