

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560900

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を利用した無溶媒塗装の開発

研究課題名(英文) Development of solventless painting using supercritical carbon dioxide

研究代表者

佐藤 善之 (Sato, Yoshiyuki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50243598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では超臨界二酸化炭素による低分子量ポリマーを用いた溶剤レス塗装技術の開発を目指し、塗装技術のカギとなる低分子量ポリマー+CO₂系の粘度推算法の開発を行った。その結果、低分子量ポリマーの大気圧における粘度の温度依存性、低分子量ポリマー中のCO₂の溶解度が入手できれば、自由体積理論により良好に高圧状態での粘度が推算可能であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：With the aim to develop a solvent-less painting technique using a low molecular weight polymers with supercritical carbon dioxide, we have developed a viscosity prediction method of low molecular weight polymer + CO₂ system, which is the key parameter to painting technique in this study. As a result, the solubility of CO₂ in the low molecular weight polymer and the temperature dependence of the viscosity at the atmospheric pressure of the low molecular weight polymer is obtained, the viscosity of CO₂ + low molecular weight polymer at high pressure can be predicted by using the free volume theory.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：粘度 溶解度 膨潤度 希釈剤 自由体積理論

1. 研究開始当初の背景

環境省の発表した発生源別 VOC 排出量の推計によると、2005 年度において移動源、固定源を総計した大気中への VOC 排出量は約 120 万トンである。特に塗装分野は最大の VOC 発生源であり、その排出量は VOC 年間排出量全体の 1/3 を占めており、排出量の削減が急務である。

ペイントおよびコーティングを目的とした塗料は主に薄膜形成要素であるポリマー、色彩や不透明性を付与する顔料、それらを溶解し分散させる有機溶剤から構成される。ポリマー溶液である塗料は高粘性を示すため、塗布作業の効率化を目的に、溶剤・希釈剤として 60~80wt% の VOC が添加されている。このため VOC 排出量削減のためには、塗料中に含まれる希釈剤の減量化が重要である。

本研究では、低分子量ポリマーを薄膜形成要素とし、流動性改善のために超臨界二酸化炭素を利用し噴霧塗装を行うことを目的としている。低分子量ポリマーを使用することにより有機溶剤無しでも流動性を有しかつ、二酸化炭素の添加により噴霧が可能であると考えられる。しかしながら二酸化炭素が溶解した状態での粘度は不明であり、どの程度まで粘度が低下しているのか明らかにする必要があるのである。申請者は現在高分子量ポリマーに対する二酸化炭素の溶解性、粘度低減について研究を行っているが、粘度や溶解性の推算手法が低分子量ポリマーに対して適用できるかの知見は無い。

本方法が実現できれば、無溶媒であるため環境に対して優しい技術開発となる。現在までにいくつか超臨界二酸化炭素を利用した減溶媒塗装プロセスが提案されているが、いずれも溶剤を利用しており VOC 削減に繋がらないが、依然として VOC 放出プロセスである。

2. 研究の目的

塗装における VOC 削減には様々な取り組みが行われており、水性塗料、ハイソリッド型塗料、紛体塗装など VOC 成分を削減した塗料も複数提案されている。水性塗料とは水が塗料または希釈剤の中心となる塗料であり、VOC の大幅な削減が期待できるが塗装時の温度・湿度のコントロールが必要である。ハイソリッド型塗料は溶剤または希釈剤として VOC 成分を含有するが、ポリマーや顔料等の不揮発分の含有率を高めた塗料で、既存塗装設備を利用可能である。紛体塗料は固形分のみで塗料であり VOC ゼロが達成されるが、色彩再現性、多色化が困難であり、また、焼き付け温度が高く被塗装物が限られる。以上のように、各塗料はそれぞれ利点・欠点を有し、塗装の目的・対象物に応じた選択が必要である。このような中、ユニオンカーバイド社から超臨界 CO₂ を利用した塗装が提案された。超臨界 CO₂ はポリマーに対し高い可塑化効果を持ち、VOC と同様に塗料を低

粘度化することができる。本技術はこれを利用して、超臨界 CO₂ を溶剤成分として用いることで VOC の削減を狙ったものである。既に実用化をめざし、その基本原理から塗料と溶媒の供給方法に至るまで多くの特許が出願されている。しかしながら、本技術は依然として溶剤成分として VOC を用いるため、さらなる VOC の減量化が望まれる。

これに関して本研究室では、塗料の溶剤成分として超臨界 CO₂ のみを用いる無溶剤噴霧塗装法を検討している。造膜成分として一般に用いられるポリマーは粘度が高く、CO₂ の添加のみでは粘度を噴霧塗装に適した値まで低下させることは困難である。そこで、本技術では従来のポリマーに比べ分子量の小さいポリマーに着目した。ポリマーの粘度は分子量に大きく依存し、分子量が小さいほど分子鎖の絡み合いが少なく低粘度となる。常温で液体であり、CO₂ と高い親和性を持つポリマーを用いることで溶剤として VOC 成分を用いる必要がなくなると考えている。分子量の小さいポリマーは塗膜性能が低く、特に液体状態のポリマーは塗膜としての機能はない。これは塗料にあらかじめ硬化剤を添加し、塗装後に硬化処理を行うことで解決できると考えている。本技術の開発においては、良好な噴霧を得るための粘度測定や噴霧試験、硬化剤による塗膜の硬化試験および評価、試験結果に基づくポリマーの調整が必要である。中でも、塗料の粘度は噴霧後の微粒化状態や塗膜の仕上がり品質に影響を与える重要な因子である。したがって、CO₂ の粘度低減効果を定量的に把握・予測することが研究の効率化のために重要である。

当研究室では、前述の条件に当てはまる比較的分子量の小さなポリマー（今後、これを低分子量ポリマーと呼ぶ）に対する CO₂ の可塑化効果を検討した事例が皆無であることから、Polybutadiene (PBD) + CO₂ 系を対象に粘度測定および推算の検討を行った。CO₂ の添加により最大 80% 程度の大規模な粘度低下が確認され、また、粘度推算においては Free volume theory が有用であることが報告されている。しかしながら、検討対象は PBD 一種類のみであり、分子量が変化した場合や他のポリマーへの適用性は不明である。本研究では、さらなる低分子量ポリマー + CO₂ 系の粘度データの獲得を目的とする。まず、分子量の異なる PBD を用い粘度の測定を行うことで、粘度および CO₂ の可塑化効果に対する分子量の影響を検討した。また、塗料として利用されるポリウレタンの原料となる Poly(hexamethylene diisocyanate) (PHDI) を用い、PBD との比較を行った。さらに、FVT による粘度推算の適用性についても検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 試料

低分子量ポリマーには3種類のPBDを採用した。GPCによる分子量測定結果は $M_n = 1660$, $M_w = 4710$, $M_n = 2670$, $M_w = 11600$ 並びに $M_n = 6630$, $M_w = 7550$ であった。PBDは低粘度、非揮発性といったオリゴマーとして具備すべき性質を有する。また、PBDは重合サイトを複数もつため、塗装後に重合させて硬化させる方法をとやすい。さらに、重合後のPBDは耐候性、耐熱性、耐摩耗性が高く、塗膜としての優れた機能を有する。また、比較としてPHDI(viscosity 1300-2200 cP at 25 °C) に関して測定対象とした。

(2)オリゴマーに対するCO₂の溶解度測定

Magnetic Suspension Balance (MSB) を用いた重量法により低分子量ポリマーに対するCO₂の溶解度の測定を行った。Fig. 1に装置の概略図を示す。本装置では、試料への二酸化炭素への溶解度を重量変化として検出するものであり、二酸化炭素の浮力の影響は、高精度な温度・圧力の測定値並びに高精度状態式により補正する。

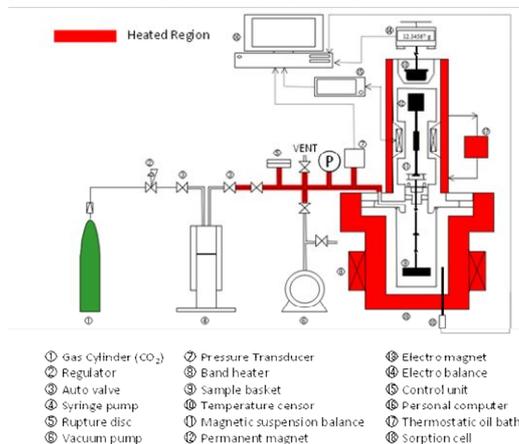


Fig. 1 ガス溶解度測定装置概略図

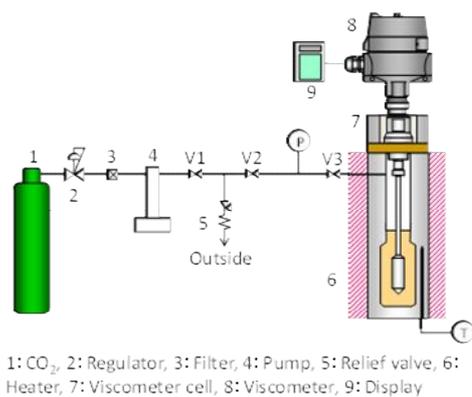


Fig. 2 粘度測定装置概略図

(3) 低分子量ポリマー + CO₂系の粘度測定

回転振動粘度計 (Hydramation 製, XL/7-100N) に高圧セルを組み合わせた装置 (Fig. 2) を用い、高圧下における低分子量ポリマー + CO₂系の粘度測定を行った。なお、

本装置では飽和 (気液共存) 状態で測定を行う。

4. 研究成果

(1)低分子量ポリマーに対するCO₂溶解度の測定結果

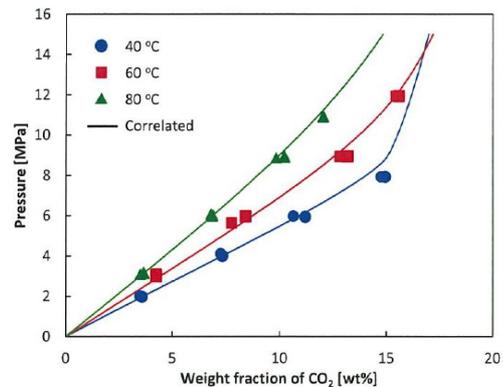


Fig. 3 PBD中のCO₂溶解度

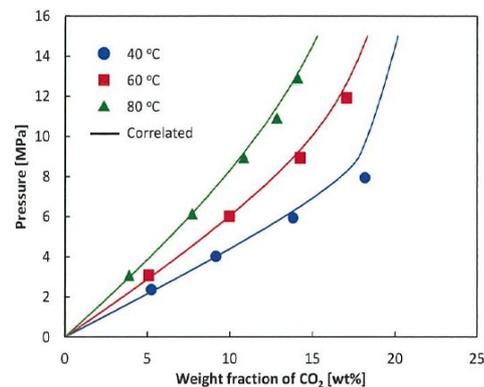


Fig. 4 PHDI中のCO₂溶解度

Figs. 3, 4 に低分子量ポリマーに対するCO₂溶解度の測定結果を示す。PBDはPBD1660とPBD6630の2種類を測定したが、溶解度の差は最大5%程度であり有意な差はみられなかったためPBDについてCO₂溶解度の分子量依存性はないと判断した。CO₂溶解度はいずれのポリマーでも温度の増加に伴い減少する凝縮性ガスの挙動を示した。40 °C, 8 MPaにおいてPBDは15wt%程度、PHDIは18wt%程度CO₂が溶解しており、いずれのポリマーもCO₂と高い親和性を持つことがわかる。また、PHDIはPBDに比べCO₂溶解度が大きい傾向を示した。これは溶解量の多い40 °Cで特に顕著に現れている。RindfleischらはCO₂の極性は非常に弱いため、溶解の際にはCO₂の四重極子が支配的な役割を果たすことを報告している。また、CO₂は弱い極性を持つポリマーとよく溶解することが知られている。特にカルボニル基についてはCO₂とルイス酸-塩基相互作用が働くことがフーリエ変換赤外分光 (FTIR) により確認されており、カルボニル基の存在によりCO₂との親和性が高まることも報告

されている。したがって、カルボニル基を持つ PHDI は CO₂ との親和性が高く、CO₂ 溶解度も大きいと考える。

(2) 高圧二酸化炭素存在下における低分子量ポリマーの粘性挙動の考察

CO₂ による可塑化効果を考察するにあたり、大気圧下における粘度は温度により変化するため、 $a = \eta(T, P) / \eta(T, P, 0)$ で示す大気圧を基準としたシフトファクター a を用いて考察を行う。

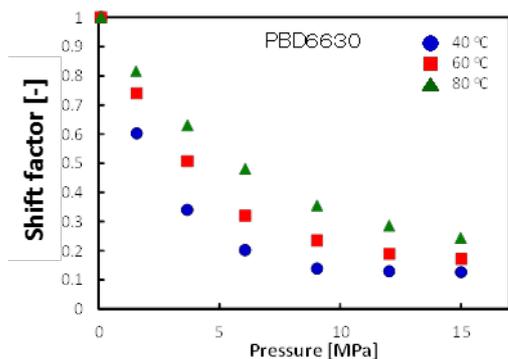


Fig. 5 シフトファクターの圧力依存性

Fig. 5 に PBD6630 のシフトファクターの圧力依存性を示す。粘度そのものは高温ほど低いが、シフトファクターは低温ほど小さくなり、粘度が大きく減少していることがわかる。これは CO₂ 溶解度測定結果 (Fig. 3) からわかるように、低温ほど CO₂ 溶解度が大きいためと考える。また、40 °C では 9 MPa 以上の高圧領域で粘度がほぼ一定値を示している。Fig. 3 からわかるように、CO₂ の溶解が進まなかったため、粘度が低下しなかったと考える。

(3) 粘度の推算

粘度の推算には Free volume theory (FVT) を用いた。FVT を次式に示す。

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{1-f}\right]$$

ここで η は粘度、 f は自由体積分率 ($= (V - V_0)/V$)、 V は比容積、 V_0 は占有比体積である。定数 A 、 B は大気圧における粘度の温度依存性測定値より決定した。また比容積 V は Sanchez-Lacombe 状態式 (SL EOS) により求めた。SL EOS を次式に示す。

$$\tilde{P} = -\tilde{\rho}^2 - \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}]$$

SL EOS 中の純成分パラメータはポリマーに関しては PVT 関係より決定した。CO₂ に関しては蒸気圧から決定された文献値を用いた。CO₂ と低分子量ポリマー間の異種分子間相互作用パラメータはポリマー中の CO₂ の溶解度データを相関 (Figs. 3, 4) することにより決定した。以上のパラメータを用いることにより CO₂ が溶解した低分子量ポリマーの PVT を推算し自由体積を決定した。なお、占有体積の算出には Gerhardt の提案した方法を用いた。

Figs. 6, 7 に CO₂ 存在下における低分子量ポリマーの粘度推算結果を示す。PBD6630 では粘度が 1/10 近くまで低下しており、その

挙動を良好に推算できていることがわかる。他の分子量の PBD についても同様に、良好に粘度推算が可能であった。更に PHDI では

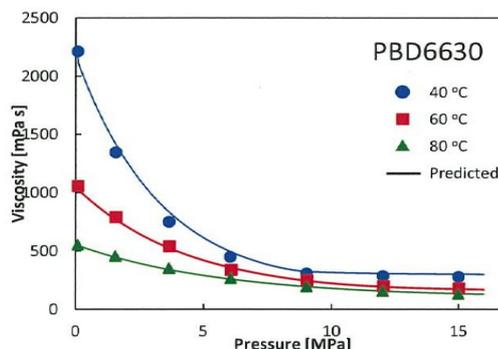


Fig. 6 粘度の推算結果 (CO₂+PBD6630)

1/50 近くまで粘度が低下している。これは CO₂ の溶解度が PBD 中よりも PHDI 中の方が高いためであると考えられる。このような大きな粘度低下に関しても、良好に粘度推算可能であった。

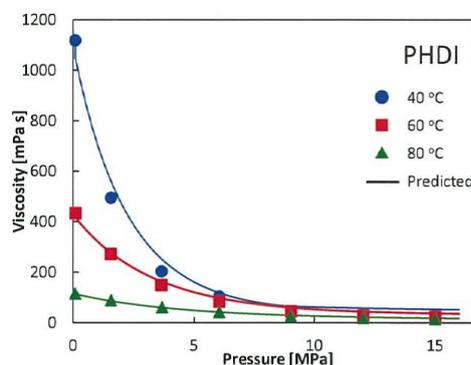


Fig. 7 粘度の推算結果 (CO₂+PHDI)

以上の様に、本研究では大気圧での低分子量ポリマーの粘度のデータと低分子量ポリマー中の CO₂ の溶解度を用いることにより、CO₂ の溶解による低分子量ポリマーの粘度変化を良好に推算可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

村井 瑞季・前田 雄也・佐藤 善之・猪股 宏、高圧二酸化炭素存在下における低分子量ポリマーの粘度の測定および推算、化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 18-20 日、岐阜大学

佐藤善之、超臨界流体を用いたポリマーの可塑化とその応用、プラスチック成形加工学会東北・北海道支部第 7 回講演会、2014 年 3 月 11 日、山形大学

Mizuki Murai, Yuya Maeta, Yoshiyuki

Sato, Hiroshi Inomata , Viscosity measurement and prediction of liquid polymer + CO2 mixture, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年9月28-30日, Tohoku Univ.

〔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, YOSHIYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50243598